



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 10 794 T2 2005.10.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 297 067 B1**

(51) Int Cl.7: **C08L 23/16**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 10 794.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/17119**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 937 753.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/092403**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.10.2005**

(30) Unionspriorität:

207511 P 26.05.2000 US

208507 P 31.05.2000 US

246303 P 06.11.2000 US

257514 P 22.12.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

TAU, Li-Min, Lake Jackson, US; VAN

VOLKENBURGH, R., William, Lake Jackson, US;

HOENIG, D., Wendy, Lake Jackson, US; CHUM, S.,

Pak-Wing, Lake Jackson, US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(54) Bezeichnung: **PELYETHYLENE-REICHE MISCHUNGEN MIT POLYPROPYLENE 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

BEREICH DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Polymergemisch und daraus hergestellte Gegenstände, einschließlich Folienstrukturen, die daraus hergestellt sind. Im Spezielleren betrifft diese Erfindung Gemische aus einem Hauptteil Polyethylen und einem kleineren Teil gekoppeltes Polypropylen.

HINTERGRUND

[0002] Kunststofffolien mit verbesserten Eigenschaften werden von der Industrie ständig erfordert. Zum Einsparen von Kosten und zum Verringern der Materialmenge, die recycliert werden muss oder in eine Deponie einzulagern ist, sind z. B. Folien mit verringerter Foliendicke (d. h. dünner) gewünscht. Erfolgreiches Verringern der Foliendicke bzw. Dünnermachen erfordert die Verwendung eines Harzes mit einem relativ hohen Modul, um die Verringerung der Foliendicke ohne einen wesentlichen Verlust der Produktivität in den Arbeitsschritten und Akzeptanz durch den Verbraucher zu erreichen. Wie hier verwendet, betrifft "Modul" die Steifheit der Folie, welche durch den 2%-Sekantenmodul, gemäß Messung durch ASTM D 882, angezeigt wird. Ähnlich wünschenden Folienhersteller Harze, die mit hohen Produktionsraten verarbeitet werden können. Solche Harze erfordern relativ hohe Schmelzfestigkeit, um Gewebe- oder Blasen-Stabilität vor dem Quenchen bereitzustellen. Darüber hinaus erfordern viele Anwendungen, dass die Folie gute Zähigkeit aufweist (d. h. hohe Elmendorf-Reißfestigkeit-, Fallbolzenschlagfestigkeit- und/oder Durchschlagfestigkeitswerte). Zusätzlich sollte für Schrumpffolienanwendungen die Folie einen hohen Schrumpfungsgrad (40–80%) in Maschinenrichtung und eine positive Schrumpfung (10–30%) in der Querrichtung aufweisen.

[0003] Blasfolien werden typischerweise hergestellt aus Ethylenpolymeren (ebenfalls bekannt als Polyethylen (PE)). Verschiedene Klassen von Ethylenpolymeren liefern verschiedene Folieneigenschaften. Im Allgemeinen ein Weg zum Auswählen einer optimalen Leistung das Abwägen einer Eigenschaft gegenüber einer anderen, z. B. verringert zunehmender Modul die Zähigkeit. Zum Beispiel liefern lineare Polyethylene mit geringer Dichte (LLDPE) gute Zähigkeit und andere wünschenswerte Eigenschaften, jedoch nehmen diese Eigenschaften ab wenn der Modul (Modul ist proportional zur Dichte für Polyethylene) des LLDPE zunimmt. Als solcher begrenzt der relativ geringe Modul von LLDPE die Möglichkeiten des Dünnermachens der Folie. Darüber hinaus kann LLDPE schwierig mit hohen Raten zu verarbeiten sein, insbesondere wenn es in Substanz verarbeitet wird, aufgrund unzureichender Schmelzefestigkeit. Ebenfalls besitzen LLDPE-Folien im Allgemeinen eine geringe Schrumpfung in Querrichtung in herkömmlichen Blasfolien. Während die Zugabe von Polyethylen mit geringer Dichte (LDPE) zu dem LLDPE verbesserte Verarbeitbarkeit (durch Erhöhen der Schmelzefestigkeit) und Schrumpfung in Querrichtung liefert, kann das Vorliegen von LDPE die physikalischen Eigenschaften des LLDPE verschlechtern. LDPE-Harze liefern bessere Verarbeitbarkeit, verschlechtern jedoch im Allgemeinen andere Eigenschaften, wie etwa Zähigkeit, und verbessern nicht den Modul. Diese verringerte Zähigkeit begrenzt die Möglichkeit des Dünnermachens der Folie.

[0004] Polyethylen mit hohem Molekulargewicht (z. B. $MI < 0,1$) (HMWPE), welches typischerweise ein Polymer mit hoher Dichte ($> 0,945 \text{ g/cm}^3$) ist, zeigt hohe Schmelzfestigkeit und hohen Modul in Blasfolien. Jedoch erzeugt ein solches HMWPE mit hoher Schmelzfestigkeit eine Folie mit sehr geringer Reißfestigkeit. Während die Schlagfestigkeit dieser HMWPE-Folien durch spezifische Verarbeitungsbedingungen verbessert werden kann, wie etwa Verwendung eines hohen Aufblasverhältnisses, bleibt die Reißfestigkeit schlecht. Mischen von LLDPE wird häufig durchgeführt, um Verschweißbarkeit und Reißfestigkeit von HMW HDPE zu verbessern, jedoch sind solche Gemische praktisch auf untergeordnete Mengen LLDPE begrenzt. Umgekehrt wird HMW HDPE manchmal in LLDPE-Folien eingemischt, um Kriechfestigkeit zu verbessern, jedoch die Schmelzestischqualität und resultierende Schmelzeorientierungseigenschaften des Gemischs auf einer LLDPE-Blasfolienausstattung können anspruchsvoll sein.

[0005] Im Gegensatz zu Polyethylenharzen besitzen Polypropylen (PP)-Harze einen relativ hohen Modul. Jedoch besitzen PP-Harze geringe Verarbeitbarkeit aufgrund geringer Schmelzefestigkeit und weisen ebenfalls schlechte Folienzähigkeitseigenschaften auf. Zusätzlich sind Polypropylen und Polyethylen nicht mischbar und werden als solche allgemein als inkompatibel miteinander zum Folienbilden erachtet. Die Kompatibilität von PP-Harzen und PE-Harzen kann etwas verbessert werden durch die Verwendung von schlagfesten PP-Copolymeren (ICP) als das PP-Harz. Jedoch sind sogar ICPs nicht vollständig mit PE-Harzen mischbar. Es würde zu erwarten sein, dass diese inhärente Inkompatibilität drastisch die physikalischen Eigenschaften eines Gemischs aus PE und PP begrenzt. Darüber hinaus besitzt ein ICP-Harz im Allgemeinen keine wesentlich verbesserte Schmelzefestigkeit gegenüber anderen PP-Harzen.

[0006] WO-A-97/20888 beschreibt Polyolefinzusammensetzungen und erhaltene Blasfolien, die daraus erhalten werden durch Mischen: (A) einer heterogenen Polyolefinzusammensetzung, die an sich eine Fraktion (A1), die in Xylol unlöslich ist, und einer Fraktion (A2), die in Xylol löslich ist, enthält; (B) einer Polyolefinzusammensetzung, umfassend ein Ethylencopolymer mit geringer Dichte (B1) und ein Propylencopolymer (B2) mit relativ hoher Unlöslichkeit in Xylol; und optional (C) eines verzweigten Propylenpolymers.

[0007] Daher besteht weiterhin Bedarf für ein Harz, das gute Verarbeitbarkeit von LDPE und den hohen Modul eines PP-Harzes bereitstellt, während die wünschenswerten physikalischen Eigenschaften eines LLDPE-Harzes bereitgestellt werden. Überraschenderweise haben die Anmelder gefunden, dass Mischen eines untergeordneten Anteils eines Rheologie-modifizierten (ebenfalls bekannt als "gekoppelt") PP-Harzes in einen Hauptanteil eines LLDPE-Harzes zu einer Folie mit hohem Modul führt, und welche ebenfalls gute Zähigkeit beibehält.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung umfasst eine Gemischzusammensetzung, umfassend

(a) mindestens ein schlagfestes Propylencopolymer, gekoppelt durch Reaktion mit einer koppelnden Menge eines Kopplungsmittels, vorzugsweise einem Poly(sulfonylazid). Das schlagfeste Propylencopolymer umfasst ein heterophasiges Gemisch mit einer kontinuierlichen Polypropylenphase und einer dispergierten elastomeren Phase. Vorzugsweise ist das Propylenpolymer gekoppelt mit einer ausreichenden Menge Kopplungsmittel, um die Schmelzfestigkeit des gekoppelten Propylenpolymers um das mindestens 1,5-, vorzugsweise mindestens 2,0-, bevorzugter mindestens 3-, in manchen Fällen mindestens 11-fache des Propylenpolymers vor dem Koppeln zu erhöhen; und

(b) mehr als 55 Gewichtsprozent, bevorzugter mindestens 60 Gewichtsprozent, basierend auf dem kombinierten Gewicht der Komponenten (a) und (b) mindestens eines Ethylenpolymers. Das Ethylenpolymer ist vorzugsweise nicht elastomer (d. h. kein Elastomer). Vorzugsweise wird (werden) das (die) Ethylenpolymer(e), das (die) in der Erfindung verwendet wird (werden) zumindestens teilweise unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators hergestellt. Die Erfindung umfasst auch Folien, die hergestellt sind aus der Zusammensetzung und das Verfahren zum Herstellen einer Folie, vorzugsweise einer Blasfolie. Besondere Ausführungsformen umfassen wärmeschrumpfbare Folien, Mäntel für gewerbliche Anwendung, Mäntel für Gebrauchsgüter, Hochleistungstransportsäcke, Produktionssäcke, Chargenaufnahmesäcke, Taschen, Lebensmittelbeutel, Einkaufsbeutel, Verpackung, Getreideverpackung, Weichpapierverpackung, mehrwandige Beutel, Laminierung oder eine Kombination davon, einschließlich mehrwandige oder mehrschichtige Konfigurationen davon. Andere Ausführungsformen umfassen geformte oder gegossene Gegenstände, die aus einem solchen Gemisch hergestellt sind.

[0009] In einer Hinsicht der Erfindung: (i) ist der Modul einer Folie, die hergestellt ist aus der Gemischzusammensetzung, höher als der Modul einer Folie, die aus obiger Komponente (b) hergestellt ist; und (ii) besitzt eine Folie, die hergestellt ist aus der Gemischzusammensetzung, bessere Filmzähigkeitseigenschaften, verglichen mit einer Folie, die auf ungefähr die gleiche Art aus einem vergleichbaren Ethylenpolymer hergestellt ist mit einem 2% Sekantenmodul, das äquivalent zu der Gemischzusammensetzung ist und das gleiche Comonomer wie das Ethylenpolymer von (b) aufweist, mindestens eines aus: Reißfestigkeit in entweder der Maschinenrichtung (MD) oder Querrichtung (CD), gemäß Messung durch das Elmendorf-Reißfestigkeitsverfahren (Elmendorf Tear method) (ASTM D-1922); Fallbolzenschlagfestigkeit, gemäß Messung durch das Verfahren von ASTM D-1709 oder einem modifizierten Verfahren davon, worin die Höhe, aus welcher der Bolzen fallengelassen wird, von 26 Zoll (0,66 m) auf 10,5 Zoll (0,27 m) erniedrigt ist; oder Durchschlagfestigkeit. Um vergleichbar zu sein, sollte ein Ethylenpolymer ungefähr den gleichen Schmelzindex wie das Ethylenpolymer des Gemischs aufweisen. Typischerweise sollte der Schmelzindex des vergleichbaren Ethylenpolymers innerhalb 25% des Schmelzindex des Ethylenpolymers des Gemischs sein. Zusätzlich, um direkt vergleichbar zu sein, sollte das vergleichbare Ethylenpolymer hergestellt sein durch einen ähnlichen Katalysatortyp und ein ähnliches Verfahren wie das Ethylenpolymer des Gemischs.

[0010] In einer zweiten Hinsicht der Erfindung besteht obige Komponente (b) aus mehr als einem Ethylenpolymer und: (i) ist der Modul einer Folie, die aus der Gemischzusammensetzung hergestellt ist, höher als der Modul einer Folie, die aus obiger Komponente (b) hergestellt ist; und (ii) besitzt eine Folie, die aus der Gemischzusammensetzung hergestellt ist, bessere Filmzähigkeitseigenschaften, verglichen mit einer Folie, die auf ungefähr die gleiche Art aus einem vergleichbaren Ethylenpolymerharz mit einem 2% Sekantenmodul gebildet ist, das äquivalent der Gemischzusammensetzung ist, und das gleiche Comonomer aufweist wie das Ethylenpolymer, das den Hauptteil von Komponente (b) bildet, mindestens eines aus: (1) Reißfestigkeit in entweder Maschinenrichtung (MD) oder Querrichtung (CD), gemäß Messung durch das Elmendorf-Reißfestig-

keitsverfahren (ASTM D-1922); (2) Fallbolzenschlagfestigkeit, gemäß Messung durch das Verfahren von ASTM D-1709 oder ein modifiziertes Verfahren davon, worin die Höhe, aus welcher der Fallbolzen fallengelassen wird, verringert ist von 0,66 m auf 0,27 m (26 Zoll auf 10,5 Zoll), oder (3) Durchstoß- bzw. Durchschlagfestigkeit.

[0011] In einer dritten Hinsicht der Erfindung besteht Komponente (b) aus mehr als einem Ethylenpolymer und: (i) ist der Modul einer Folie, die hergestellt ist aus der Gemischzusammensetzung, entweder in der Maschinenrichtung oder in Querrichtung, mindestens 25% höher als der äquivalente Modul einer Folie, die hergestellt ist aus obiger Komponente (b), vorzugsweise um mindestens 50% höher, bevorzugter mindestens 75% höher, in manchen Fällen mindestens 100% höher als der äquivalente Modul einer Folie, die hergestellt ist aus Komponente (b); und (ii) zeigt eine Blasfolie, die hergestellt ist aus der Gemischzusammensetzung eine Ausgewogenheit mechanischer Eigenschaften. Vorzugsweise ist in dieser Hinsicht Komponente (a) zwischen 15 Gew.-% und 40 Gew.-% des kombinierten Gewichts von (a) und (b).

[0012] Die vorliegende Erfindung umfasst eine Gemischzusammensetzung für Blasfolien, umfassend: (a) mindestens ein schlagfestes Propylencopolymer mit einer Schmelzefestigkeit (gemäß Messung bei 190°C) von mindestens 20 cN, wobei das schlagfeste Propylencopolymer ein heterophasiges Gemisch umfasst, mit einer kontinuierlichen Polypropylenphase und einer dispergierten elastomeren Phase, vorzugsweise mindestens 40 cN, am bevorzugtesten mindestens 50 cN und in manchen Fällen mindestens 60 cN; und (b) mehr als 55 Gew.-%, bevorzugter mindestens 60 Gew.-%, basierend auf dem kombinierten Gewicht von Komponente (a) und Komponente (b), mindestens eines Ethylenpolymers mit einer Dichte von 0,90–0,94 g/cm³, am bevorzugtesten von 0,905–0,925 g/cm³ und mit einem Schmelzindex (gemäß Messung entsprechend ASTM D 1238, bei einer Temperatur von 190°C, unter einer Belastung von 2,16 kg) von vorzugsweise mindestens 0,1 g/10 min, bevorzugter mindestens 0,3 g/10 min, am bevorzugtesten mindestens 0,5 g/10 min. In dieser Ausführungsform zeigt die Gemischzusammensetzung eine Ausgewogenheit mechanischer Eigenschaften wenn sie zu einer Blasfolie verarbeitet wird und ein 2%-Sekantenmodul einer aus dem Gemisch hergestellten Blasfolie ist, gemessen entweder in Querrichtung oder Maschinenrichtung, mindestens 25% größer als der äquivalente Modul einer Blasfolie, die hergestellt ist aus Komponente (b) alleine, vorzugsweise mindestens 50% größer, bevorzugter mindestens 75% größer und in einigen Fällen mindestens 100% größer als der äquivalente Modul einer Blasfolie, die hergestellt ist aus Komponente (b) alleine. In dieser Ausführungsform ist Komponente (a) vorzugsweise ein schlagfestes Propylencopolymer, das umgesetzt worden ist mit einem Bis(sulfonylazid)-Kopplungsmittel und Komponente (b) ist vorzugsweise 85 Gew.-% oder weniger des Gemischs, basierend auf dem kombinierten Gewicht der Komponenten (a) und (b). In dieser Ausführungsform wird Komponente (b) vorzugsweise hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs und ist vorzugsweise ein Copolymer von Ethylen und 1-Octen, 1-Hexen oder 1-Buten, bevorzugter Ethylen und 1-Octen oder 1-Hexen.

[0013] Die aus dem erfindungsgemäßen Gemisch hergestellten Gegenstände weisen einen Modul auf, der höher ist als bei Gegenständen, die aus der Polyethylenkomponente des Gemischs hergestellt sind. Im Spezielleren besitzen Blasfolien, die hergestellt sind aus dem erfindungsgemäßen Gemisch, vorteilhafterweise einen ausreichend hohen Modul, um ein Dünnermachen zu erlauben, während sie gleichzeitig mindestens eine Folienzähigkeitseigenschaft aufweisen (Elmendorf-Reißfestigkeit, Durchschlagfestigkeit oder Fallbolzenschlagfestigkeit), die besser ist als bei einer Blasfolie, die aus einem Polyethylenharz (oder einem Polyethylenmisch davon) mit gleichem Modul hergestellt ist. Andere Vorteile der vorliegenden Zusammensetzung umfassen: (a) Verarbeitbarkeit, die mindestens äquivalent zu derzeitigenkommerziellen Blasfolienharzen mit äquivalentem Modul ist; (b) Aufrechterhaltung von Formstabilität bei höheren Temperaturen als Polyethylene mit einem äquivalenten Modul; und (c) verbesserte Blockleistungsfähigkeit gegenüber einer Folie, die aus der Polyethylenkomponente des Gemischs hergestellt ist.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0014] [Fig. 1](#) zeigt ein Liniendiagramm der Elmendorf-Reißfestigkeit in Maschinenrichtung gegenüber dem 2%-Sekantenmodul für Folien, die hergestellt sind aus Gemischen Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymere/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren alleine. Die Ethylen/1-Octen-Copolymere, die für [Fig. 1](#) verwendet werden, hatten einen Schmelzindex von 1.

[0015] [Fig. 2](#) zeigt ein Liniendiagramm der Elmendorf-Reißfestigkeit in Querrichtung gegenüber dem 2%-Sekantenmodul für Folien, die hergestellt sind Gemischen von Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymere/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren alleine. Die Ethylen/1-Octen-Copolymere, die für [Fig. 2](#) verwendet werden, hatten einen Schmelzindex von 1.

[0016] [Fig. 3](#) zeigt ein Liniendiagramm der Fallbolzenschlagfestigkeit gegenüber dem 2%-Sekantenmodul für Folien, die hergestellt sind aus Gemischen von Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren alleine. Die für [Fig. 3](#) verwendeten Ethylen/1-Octen-Copolymere hatten einen Schmelzindex von 1.

[0017] [Fig. 4](#) zeigt ein Liniendiagramm der Durchschlagfestigkeit gegenüber dem 2%-Sekantenmodul für Folien, die hergestellt sind aus Gemischen von Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren alleine. Die Ethylen/1-Octen-Copolymere, die für [Fig. 4](#) verwendet werden, hatten einen Schmelzindex von 1.

[0018] [Fig. 5](#) zeigt ein Liniendiagramm der Schrumpfung in Maschinenrichtung gegenüber der Temperatur für Folien, die hergestellt sind aus Gemischen aus Ethylen/1-Octen LLDPE/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus dem modifizierten schlagfesten Copolymerpolypropylen alleine.

[0019] [Fig. 6](#) zeigt ein Liniendiagramm der Schrumpfung in Querrichtung gegenüber der Temperatur für Folien, die hergestellt sind aus Ethylen/1-Octen LLDPE/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus dem modifizierten schlagfesten Copolymerpolypropylen alleine.

[0020] [Fig. 7](#) ist ein Diagramm der Maximalbelastung (Verschweißungsfestigkeit) gegenüber der Verschweißungstemperatur für Folien, die hergestellt sind aus Gemischen von Ethylen/1-Octen LLDPE/LDPE und Gemischen von Ethylen/1-Octen LLDPE/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP.

[0021] [Fig. 8](#) ist ein Diagramm der Heißklebefestigkeit gegenüber der Verschweißungstemperatur für Folien, die hergestellt sind aus Gemischen von Ethylen/1-Octen LLDPE/LDPE und Gemischen aus Ethylen/1-Octen LLDPE/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP.

[0022] [Fig. 9](#) zeigt ein Liniendiagramm der Elmendorf-Reißfestigkeit in Maschinenrichtung gegenüber dem 2%-Sekantenmodul für Folien, die hergestellt sind aus Gemischen von Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren alleine. Die Ethylen/1-Octen-Copolymere, die in [Fig. 9](#) verwendet werden, hatten einen Schmelzindex von 1.

[0023] [Fig. 10](#) zeigt ein Liniendiagramm der Fallbolzenfestigkeit gegenüber dem 2%-Sekantenmodul für Folien, die hergestellt sind aus Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren alleine. Die Ethylen/1-Octen-Copolymere, die in [Fig. 10](#) verwendet werden, hatten einen Schmelzindex von 1.

[0024] [Fig. 11](#) zeigt ein Liniendiagramm der Durchschlagsfestigkeit gegenüber dem 2%-Sekantenmodul für Folien, die hergestellt sind aus Gemischen von Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren/modifiziertes schlagfestes Copolymer PP und aus Ethylen/1-Octen LLDPE-Copolymeren alleine. Die Ethylen/1-Octen-Copolymere, die für [Fig. 11](#) verwendet werden, hatten einen Schmelzindex von 1.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0025] Wie hier verwendet, betrifft "Koppeln" Modifizieren der Rheologie eines Polymers durch Umsetzen des Polymers mit einem geeigneten Kopplungsmittel. Ein "gekoppeltes Polymer" ist ein Rheologie-modifiziertes Polymer, das aus einer Kopplungsreaktion resultiert. Gekoppelte Polymere werden hier auch als "modifizierte Polymere" oder "Rheologie-modifizierte Polymere" bezeichnet. Ein gekoppeltes Polymer ist gekennzeichnet durch eine Erhöhung der Schmelzefestigkeit von mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 100% und einer Erniedrigung der Schmelzflussrate (MFR), verglichen mit dem Polymer vor Kopplung. Ein gekoppeltes Polymer unterscheidet sich von einem quervernetzten Polymer dahingehend, dass das gekoppelte Polymer thermoplastisch ist und einen niederen Gelgehalt aufweist. Im Gegensatz hierzu führt das Quervernetzen (auch bekannt als "Vulkanisieren") zu einem thermogehärteten Polymer, das durch hohe Gelgehalte gekennzeichnet ist.

[0026] Quervernetzung wird typischerweise durch Gelbildung nachgewiesen, welche im Falle von Polypropylen durch Xylolunlöslichkeit gemessen wird, oder im Falle von Folien durch optisch nachweisbare Gele in einer Folie, z. B. gemäß Analyse mit einem Lasergelzähler, der kommerziell erhältlich ist von Optical Control System, Inc., unter der Handelsbezeichnung FS-3.

[0027] Der Ausdruck "eine koppelnde Menge" eines Kopplungsmittels, wie etwa Poly(sulfonylazid), wird hier

verwendet, um anzugeben, dass die Menge des Kopplungsmittels wirkungsvoll ist, um zu einer messbaren Erhöhung der Schmelzfestigkeit des Polymers, mit welchem es reagiert, zu führen, sodass das gewünschte oder vorbestimmte Ausmaß der Modifizierung verwirklicht wird.

[0028] Der Ausdruck "Schmelzfestigkeit" betrifft die Festigkeit des Polymers, gemessen in centiNewton, bei 190°C, gemäß dem Verfahren, das unten in den Beispielen beschrieben ist.

[0029] Der Ausdruck "Ausgewogenheit mechanischer Eigenschaften" wird verwendet, um gute Zähigkeit, gemäß Messung durch Elmendorf-Reißfestigkeit, von gleich oder größer als 2 g/µm (50 g/Mil) in Maschinenrichtung (MD) und 3,9 g/µm (100 g/Mil) in Querrichtung (CD), zusammen mit einem 2%-Sekantenmodul, in entweder Querrichtung oder Maschinenrichtung, von gleich oder mehr als 280 MPa (40.000 psig) mit einer Durchschlagfestigkeit von gleich oder größer als 89.000 kN/m² (100 ft-lb/in³) zu bedeuten. Die 50,8 µm (zwei (2) Mil) dicken Folien werden verwendet bei der Bestimmung ob ein Gemisch eine Folie mit ausgewogenen mechanischen Eigenschaften erzeugt.

[0030] Ein schlagfestes Propylencopolymer (ebenfalls bezeichnet als Polypropylen) ist ein Polymer, das mehr als fünfundsechzig (65) Gewichtsprozent -CHCH₃CH₂- Wiederholungseinheiten aufweist, wie von einem Propylenmonomer abgeleitet. Solche Polymere umfassen Terpolymere, Tetrapolymere und Polymere von Ethylen, Propylen und anderen Olefinen höherer Ordnung, optional Diene und andere Polymere.

[0031] Ein Ethylenpolymer (ebenfalls als Polyethylen bezeichnet) ist ein Polymer, das mehr als fünfzig Gewichtsprozent -CH₂CH₂- Wiederholungseinheiten umfasst, die von einem Ethylenmonomer abstammen. Ethylenpolymere umfassen Homopolymere von Ethylen als auch statistische und Blockcopolymere von Ethylen. Solche Polymere umfassen Terpolymere, Tetrapolymere und Polymere höherer Ordnung von Ethylen, Propylen und anderen Olefinen, optional Diene und andere Polymere.

[0032] Der Ausdruck "Temperaturprofil" wird hier verwendet, um eine Reihe von Temperaturen anzugeben, welchen das Polymer ausgesetzt wird.

PROPYLENPOLYMERE

[0033] Propylenpolymere, die in dieser Erfindung verwendbar sind, sind schlagfeste Copolymere. Das Propylen wird geeigneterweise mit einem oder mehreren Monomeren copolymerisiert, die damit copolymerisierbar sind, jedoch vorzugsweise mit mindestens einem anderen Olefin oder Alpha-Olefin. Olefine umfassen Ethylen und alpha-Olefine, welche Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen als auch 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, 5-Methyl-1-hexen, Vinylcyclohexan, Styrol umfassen. Bevorzugte Olefine und alpha-Olefine zur Copolymerisation mit Propylen umfassen Ethylen, 1-Buten und andere höhere alpha-Olefine, d. h. alpha-Olefine mit mindestens 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugter Ethylen oder Butylen, und höhere alpha-Olefine, am bevorzugtesten Ethylen. Die Comonomere oder eine Kombination von Comonomeren werden in relativen Mengen innerhalb der Definitionen des Polymers verwendet. Für Propylenpolymere ist der Comonomergehalt vorzugsweise weniger als 35, bevorzugter 2–30, am bevorzugtesten 5–20 Gewichtsprozent.

[0034] Die Propylenpolymere sind bevorzugt isotaktische oder syndiotaktische, bevorzugter isotaktische, am bevorzugtesten mit einer Isotaktizität, gemäß Messung durch ¹³C-NMR, von mindestens 50 Prozent.

[0035] Die Schmelzflussrate des gekoppelten Propylenpolymers wird gemessen durch ASTM D1238L bei 230°C/2,16 kg. Die Schmelzflussrate des gekoppelten Propylenpolymers ist vorzugsweise mindestens 0,1, bevorzugter mindestens 0,2, am bevorzugtesten mindestens 0,3 g/10 min, typischerweise bis 20, vorzugsweise bis zu 10, bevorzugter bis zu 4, am bevorzugtesten bis zu 0,95 g/10 min, um gute Verarbeitbarkeit und Ausgewogenheit mechanischer Eigenschaften zu erreichen. Man erkennt gute Verarbeitbarkeit an hohen Durchsatzraten (0,397 g/s/cm (> 6 Pound pro Stunde pro Zoll) des Düsenumfangs).

[0036] Die Polymerausgangsmaterialien sind in jeder Molekulargewichtsverteilung (MWD) geeignet. Die MWD wird berechnet als das Verhältnis M_w/M_n , worin M_w das Molekulargewicht im Gewichtsmittel und M_n das Molekulargewicht im Zahlenmittel ist. Dem Fachmann in der Technik ist bekannt, dass Polymere mit einer MWD von weniger als 3 herkömmlicherweise hergestellt werden unter Verwendung eines Metallocenkatalysators oder eines Katalysators mit gespannter Geometrie (insbesondere im Falle von Ethylenpolymeren) oder unter Verwendung von Elektronendonoverbindungen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren (insbesondere im Falle von Polypropylen). In der Praxis der Erfindung ist die MWD vorzugsweise mindestens 2 und bevorzugter bis

zu 8, am bevorzugtesten bis zu 5.

[0037] Das Propylenpolymer ist vorteilhafterweise ein Homopolymer im Hinblick auf leichte Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials und zum Erreichen eines wettbewerbsfähigen Preises. Jedoch sind Polypropylen und Polyethylen nicht mischbar und daher in Gemischen inkompatibel. Schlagfeste Copolymere werden zur Kompatibilität von Propylen- und Ethylenpolymeren verwendet. Höhere Kompatibilität führt zu verbesserten physikalischen und mechanischen Eigenschaften für die resultierenden Gegenstände (wie etwa verbesserte Reißfestigkeit, Fallbolzenschlagfestigkeit oder Durchschlagfestigkeit von Folien) im Vergleich mit dem Grundpolypropylenharz der Copolymere. Schlagfeste Copolymere werden ebenfalls verwendet, da sie relativ kompatibel mit Ethylenpolymeren sind.

[0038] Schlagfeste Propylenkopopolymere sind kommerziell erhältlich und sind in der Technik gut bekannt, z. B. wie von E. P. Moore, Jr in Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, 1996, Seite 220 und in den U.S. Patenten 3,893,989 und 4,113,802 beschrieben. Der Ausdruck "schlagfestes Copolymer" wird hier verwendet, um heterophasige Propylenkopopolymere zu bezeichnen, worin Polypropylen die kontinuierliche Phase ist und eine elastomere Phase darin gleichmäßig verteilt ist. Die schlagfesten Copolymere resultieren eher aus einem In-Reaktor-Verfahren als aus physikalischem Mischen. Üblicherweise werden die Copolymere in einem Doppel- oder Mehrstufenverfahren gebildet, das optional einen einzelnen Reaktor mit mindestens zwei Verfahrensstufen, die darin stattfinden, oder optional mehrere Reaktoren umfasst. Vorteilhafterweise enthalten die schlagfesten Copolymere mindestens 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise mindestens 6, bevorzugter mindestens 7, vorzugsweise bis zu 35, bevorzugter bis zu 15 Gewichtsprozent und am bevorzugtesten bis zu 9 Gewichtsprozent Ethylencomonomer. Beispielhafte schlagfeste Copolymerpropylenpolymere umfassen diejenigen, die kommerziell erhältlich sind von The Dow Chemical Company unter den Handelsbezeichnungen INSPiRE C104-01, INSPiRE C105-02, DC111 und INSPiRE C107-04, schlagfeste Propylenkopopolymere mit Schmelzflussraten von 1, 2, 0,8 bzw. 4 g/10 min, unter einer Belastung von 2,16 kg bei einer Temperatur von 230°C und einem Biege-Modul, gemäß Messung durch die Verfahren von ASTM D 790A, von 1.241.056; 965.266; 1.150.000 und 1.172.109 kPa (80.000, 140.000, 166.800 bzw. 170.000 psi).

KOPPLUNGSMITTEL

[0039] Das Propylenpolymerharz wird mit einer polyfunktionellen Verbindung umgesetzt, die zu Insertionsreaktionen in C-H-Bindungen in der Lage ist. Solche polyfunktionellen Verbindungen weisen mindestens zwei, vorzugsweise 2, funktionelle Gruppen auf, die in der Lage sind zum Bilden reaktiver Gruppen, welche zu C-H-Insertionsreaktionen fähig sind. Der Fachmann in der Technik kennt C-H-Insertionsreaktionen und reaktive Gruppen, die zu solchen Reaktionen in der Lage sind. Zum Beispiel Carbene, wie sie aus Diazoverbindungen erzeugt werden, wie aufgeführt in Mathur, N. C.; Snow, M. S.; Young, K. M. und Pincock, J. A.; Tetrahedron (1985), 41 (8), Seiten 1509–1516, und Nitrene, wie sie aus Aziden erzeugt werden, wie aufgeführt in Abramovitch, R. A.; Chellathurai, T.; Holcomb, W. D.; McMaster, I. T.; und Vanderpool, D. P.; J. Org. Chem. (1977), 42 (17), 2920–2926 und Abramovitch, R. A., Knaus, G. N., J. Org. Chem. (1975), 40 (7), 883–889.

[0040] Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, die in der Lage sind zum Bilden reaktiver Gruppen, welche C-H-Insertion unter Reaktionsbedingungen ausführen können, werden hier als "Kopplungsmittel" bezeichnet. Derartige Kopplungsmittel umfassen Alkyl- und Arylazide ($R-N_3$), Acylazide ($R-C(O)N_3$), Azidoformiate ($R-O-C(O)N_3$), Phosphorylazide ($(RO)_2-(PO)N_3$), Phosphinazide ($R_2-P(O)N_3$) und Silylazide (R_3-Si-N_3). Vorzugsweise ist das Kopplungsmittel ein Poly(sulfonylazid). Die U.S. Patentanmeldung 09/133,576, eingereicht am 13. August 1998, und WO 99/10424, veröffentlicht am 4. März 1999, enthalten zusätzliche Lehren in Bezug auf Azide und ihre Verwendung zum Modifizieren von Polymeren.

[0041] Wenn das Poly(sulfonylazid) mit dem Propylenpolymerharz reagiert, werden vorteilhafterweise mindestens zwei getrennte Propylenpolymerketten verbunden und das Molekulargewicht der Polymerkette wird erhöht. Im bevorzugten Fall, wenn das Poly(sulfonylazid) ein Bis(sulfonylazid) (hier nachfolgend "BSA") ist, werden, vorteilhafterweise zwei Propylenpolymerketten verbunden. Wenn das Kopplungsmittel mit einem schlagfesten Copolymer reagiert, wird angenommen, dass das Kopplungsmittel mindestens teilweise Propylenpolymerketten der kontinuierlichen Phase an Ethylenpolymerketten der elastomeren Phase koppelt, wobei ein Kompatibilisierungsmittel gebildet wird, von welchem angenommen wird, dass es die Kompatibilität der Polymere des Gemischs füreinander und für das Polyethylen verbessert.

[0042] Das Poly(sulfonylazid) ist eine Verbindung mit mindestens zwei Sulfonylazidgruppen ($-SO_2N_3$), die reaktiv mit dem Propylenpolymer sind. Vorzugsweise besitzen die Poly(sulfonylazide) eine Struktur X-R-X, worin jedes X SO_2N_3 ist und R eine unsubstituierte oder inert substituierte Kohlenwasserstoff-, Kohlenwasserstoffe-

ther- oder Silicium-enthaltende Gruppe ist, vorzugsweise mit ausreichend Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Silicium-, vorzugsweise Kohlenstoffatomen, um die Sulfonylazidgruppen ausreichend zu trennen, um eine leichte Reaktion zwischen dem Propylenpolymer und dem Sulfonylazid, bevorzugter mindestens 1, bevorzugter mindestens 2, am bevorzugtesten mindestens 3 Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Silicium-, vorzugsweise Kohlenstoffatome, zwischen funktionellen Gruppen zu erlauben. Während es keine kritische Grenze der Länge von R gibt, weist jedes R vorteilhafterweise mindestens ein Kohlenstoff- oder Siliciumatom zwischen Xs auf und vorzugsweise weist es weniger als 50, bevorzugter weniger als 20, am bevorzugtesten weniger als 15 Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Siliciumatome auf. Silicium-enthaltende Gruppen umfassen Silane und Siloxane, vorzugsweise Siloxane. Der Ausdruck inert substituiert betrifft Substitutionen mit Atomen oder Gruppen, welche nicht ungewünscht unter Kopplungsreaktionsbedingungen mit der (den) gewünschten Reaktionen) oder gewünschten Eigenschaften des resultierenden gekoppelten Polymers wechselwirken. Solche Gruppen umfassen Fluor, aliphatische oder aromatische Ether-, Siloxan- als auch Sulfonylazidgruppen wenn mehr als zwei Propylenpolymerketten zu verbinden sind. R ist geeigneterweise Aryl-, Alkyl-, Arylalkaryl-, Arylalkylsilan-, Siloxan- oder heterocyclische Gruppen und andere Gruppen, welche inert sind und die Sulfonylazidgruppen wie beschrieben trennen. Bevorzugter umfasst R mindestens eine Arylgruppe zwischen den Sulfonylgruppen, am bevorzugtesten mindestens zwei Arylgruppen (wie etwa wenn R 4,4'-Diphenylether oder 4,4'-Biphenyl ist). Wenn R eine Arylgruppe ist, ist es bevorzugt, dass die Gruppe mehr als einen Ring aufweist, wie im Falle von Naphthalinbis(sulfonylaziden). Poly(sulfonyl)azide umfassen solche Verbindungen wie 1,5-Pentan-bis(sulfonylazid), 1,8-Octan-bis(sulfonylazid), 1,10-Decan-bis(sulfonylazid), 1,10-Octadecan-bis(sulfonylazid), 1-Octyl-2,4,6-benzoltris(sulfonylazid), 4,4'-Diphenylether-bis(sulfonylazid), 1,6-bis(4'-sulfonazidphenyl)hexan, 2,7-Naphthalin-bis(sulfonylazid) und gemischte Sulfonylazide chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die im Mittel von 1 bis 8 Chloratome und von 2 bis 5 Sulfonylazidgruppen pro Molekül enthalten, und Gemische davon. Bevorzugte Poly(sulfonylazide) umfassen Oxy-bis(4-sulfonylazidobenzol), 2,7-Naphthalin-bis(sulfonylazid), 4,4'-Bis(sulfonylazido)biphenyl, 4,4'-Diphenylether-bis(sulfonylazid) und Bis-(4-Sulfonylazidophenyl)methan und Gemische davon.

[0043] Sulfonylazide sind kommerziell erhältlich oder werden herkömmlich hergestellt durch die Reaktion von Natriumazid mit dem entsprechenden Sulfonylchlorid, wengleich Oxidation von Sulfonylhydrazinen mit verschiedenen Reagenzien (Salpetersäure, Distickstofftetroxid, Nitrosoniumtetrafluorborat) verwendet worden ist.

[0044] Der Hauptgegenstand dieser Erfindung hängt nicht von den Reaktionsmechanismen ab. Die folgende Diskussion in Bezug auf den Kopplungsreaktionsmechanismus zeigt die momentanen Theorien der Erfinder auf, soll jedoch nicht den Bereich dieser Erfindung begrenzen. Sulfonylazide zersetzen sich auf mehreren Wegen, jedoch für die Praxis der Erfindung wird angenommen, dass die reaktive Spezies das Singulettnitren ist, wie durch gewünschte Insertion in C-H-Bindungen nachgewiesen wird. Es wird angegeben, dass thermische Zersetzung ein Zwischenproduktsingulett-Sulfonylnitren ergibt, welches leicht durch Insertion in Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen reagieren wird. Die hohen erforderlichen Temperaturen, die erforderlich sind für wirkungsvolle Bildung des Sulfonylnitrens, sind üblicherweise größer als 150°C. Wenn BSA, wie etwa 4,4'-Oxydibenzolsulfonylazid (DPO-BSA) als das Kopplungsmittel verwendet wird, werden Polymerstromtemperaturen von größer als 250°C vorzugsweise vermieden, während wesentlich nichtumgesetztes Azid in dem Reaktionsgemisch vorliegt.

[0045] Das Poly(sulfonylazid) wird vorzugsweise mit dem Propylenpolymer gemischt bevor das resultierende Gemisch auf Zersetzungstemperatur des Poly(sulfonylazids) erhitzt wird. Unter Zersetzungstemperatur des Poly(sulfonylazids) versteht sich die Temperatur, bei welcher ein wesentlicher Prozentanteil des Azids in das Sulfonylnitren übergeführt wird, unter Eliminierung von Stickstoff und mehr Wärme in dem Verfahren. Die Zersetzungstemperatur kann durch Differenzialscanningkalorimetrie (DSC) bestimmt werden. Zum Beispiel zeigt ein Differenzialscanningkalorimeter (DSC)-Thermogramm des DPO-BSA keine Veränderung im Wärmefluss bis ein scharfes endothermes Schmelzsignal bei 100°C beobachtet wird. Die Grundlinie ist wieder flach (kein Wärmefluss) bis ein breites exothermes Signal beobachtet wird, das bei 150°C beginnt, bei 185°C sein Maximum erreicht (hier als die maximale Zersetzungstemperatur bezeichnet) und bei 210°C abgeschlossen ist. Die Gesamtenergiemenge, die aufgrund der Zersetzung der Sulfonylazidgruppen freigesetzt wird, ist 1500 Joule/Gramm. Vorzugsweise wird das Poly(sulfonylazid) auf mindestens die maximale Zersetzungstemperatur erhitzt. Die verwendeten Poly(sulfonylazide) weisen vorzugsweise eine maximale Zersetzungstemperatur von größer als 150°C auf, vorzugsweise größer als 160°C, bevorzugter größer als 180°C.

[0046] Der Fachmann in der Technik wird erkennen, dass das Poly(sulfonyl)azid, die Reaktivität des Azids und die gewünschte oder vorbestimmte Menge Kettenkopplung die Menge Poly(sulfonyl)azid, das zu verwenden ist, bestimmen. In den Zusammensetzungen der Erfindung wird das gewünschte Kopplungsausmaß optional bestimmt aus der gewünschten Schmelzfestigkeit in dem gekoppelten Propylenpolymer. Die Schmelze-

festigkeit des gekoppelten Propylenpolymers ist vorteilhafterweise ausreichend, dass das Ethylenpolymer/Propylenpolymer-Gemisch eine ausreichend stabile Blase auf einer Folienblasausstattung bildet und beibehält, um bei kommerziellen Durchsatzraten (größer als 0,397 g/s/cm (6 lb/h/Zoll) des Düsenumfangs) zu arbeiten. Für Blasformungs- und Thermoformungsanwendungen ist die Schmelzefestigkeit des gekoppelten Propylenpolymers vorzugsweise ausreichend, um übermäßiges Zusammensinken in dem zu bildenden Gegenstand zu minimieren. Für Extrusionsbeschichtungsanwendung ist die Schmelzefestigkeit des gekoppelten Propylenpolymers vorteilhafterweise ausreichend, um einen Randeinzug des Polymergemischs, das die Düse verlässt, zu minimieren.

[0047] Vorzugsweise ist die Schmelzefestigkeit des gekoppelten Propylenpolymers mindestens 5 cN, bevorzugter mindestens 10 cN. Um Blasfolienblaseninstabilitäten zu vermeiden, ist die Schmelzefestigkeit bevorzugt bis zu 100 cN, bevorzugter bis zu 75 cN. Das Bestimmen der Menge Poly(sulfonylazid), die diese Ergebnisse ergibt, ist im Bereich des Fachwissens. Die Menge ist vorzugsweise mindestens 50 Teile pro Million bezüglich des Gewichts (ppm), bevorzugter mindestens 75 ppm, am bevorzugtesten mindestens 100 ppm und in manchen Fällen vorzugsweise mindestens 150 ppm.

[0048] In der Praxis der Erfindung ist die Bildung von quervernetzten Netzwerken zu einem Ausmaß, das zu einem unbearbeitbaren Propylenpolymer führt, zu vermeiden; daher wird Poly(sulfonylazid) vorzugsweise auf die Menge begrenzt, welche zu Ketten-gekoppeltem oder Rheologie-modifiziertem (jedoch nicht wesentlich quervernetztem) Propylenpolymer führt, vorzugsweise weniger als 1000 ppm, bevorzugter weniger als 600 ppm, am bevorzugtesten weniger als 500 ppm Poly(sulfonylazid), basierend auf dem Gesamtgewicht von Propylenpolymer oder schlagfestem Polypropylen/Ethylencopolymer. Wesentliches Quervernetzen ist gekennzeichnet durch das Vorliegen von Gelen mit ausreichender Größe oder Gewichtsanteil, sodass das Verarbeiten der Folien nachteilig beeinflusst wird. Solche nachteilige Wirkungen umfassen erhöhte Arbeitsstromstärke, Diskontinuitäten in der Folie oder in undispergierten Materialien, erhöhten Rückdruck und/oder partielles Düsenverstopfen aufgrund von Gelen oder schwarzen Flecken.

[0049] Für Folienanwendungen ist die Schmelzflussrate (gemessen gemäß ASTM D 1238 bei einer Temperatur von 230°C unter einer Belastung von 2,16 kg) des gekoppelten Propylenpolymers vorzugsweise mindestens 0,1 g/10 min, bevorzugter mindestens 0,15 g/10 min, am bevorzugtesten mindestens 0,2 g/10 min. Für Folienanwendungen ist die Schmelzflussrate des gekoppelten Propylenpolymers vorzugsweise 10 g/10 min oder weniger, bevorzugter 4 g/10 min oder weniger, am bevorzugtesten 2 g/10 min oder weniger. Für Blasfolienanwendungen ist die Schmelzflussrate des gekoppelten Propylenpolymers sogar bevorzugter 1 g/10 min oder weniger.

HERSTELLUNG VON MODIFIZIERTEM POLYPROPYLEN

[0050] Das (die) Propylenpolymer(e) und Kopplungsmittel werden geeigneterweise auf eine Art kombiniert, welche zu der gewünschten Reaktion davon führt, vorzugsweise durch Mischen des Kopplungsmittels mit dem Polymer unter Bedingungen, welche ausreichendes Mischen vor oder während der Reaktion erlauben, um unnötige oder ungewünschte ungleiche Ausmaße lokaler Reaktionen zu vermeiden. Ein nicht wünschenswertes Ausmaß ist ein Ausmaß, das das Ziel hinsichtlich des Endprodukts beeinträchtigt. In einer bevorzugten Ausführungsform findet das Verfahren der vorliegenden Erfindung in einem einzelnen Behältnis statt, d. h. das Mischen des Kopplungsmittels und Polymers findet in dem gleichen Behältnis statt wie das Erhitzen auf die Zersetzungstemperatur des Kopplungsmittels. Das Behältnis ist am bevorzugtesten ein Doppelschneckenextruder, jedoch vorzugsweise ein Einschneckenextruder oder vorteilhafterweise ein Schmelzmischer, einschließlich eines Chargenmischers. Das Reaktionsbehältnis hat bevorzugter mindestens zwei Zonen mit verschiedenen Temperaturen, in welche ein Reaktionsgemisch geführt würde.

[0051] In der bevorzugtesten Ausführungsform werden das Propylenpolymer und das Kopplungsmittel physikalisch bei einer Temperatur gemischt, welche gering genug ist, um die Reaktion zwischen dem Kopplungsmittel und dem Polymer zu minimieren. Ein solches physikalisches Mischen kann in jeder Ausstattung erfolgen, wie in V-Mischern, Band- oder Paddelmischern, Taumeltrommeln oder Extrudern, welche das Kopplungsmittel und das Propylenpolymer mischen werden. Der Ausdruck Extruder wird in seiner umfassendsten Bedeutung verwendet, um solche Vorrichtungen zu umfassen, wie etwa eine Vorrichtung, die Pellets extrudiert als auch einen Extruder, welcher das Extrudat zum Formen in Gegenstände, wie etwa eine Folie, erzeugt.

[0052] Vorzugsweise findet dieses physikalische Mischen in frühen Stufen eines Extruders statt, am bevorzugtesten in einem Doppelschneckenextruder. Im Besonderen kann diese Ausführungsform durchgeführt werden durch gleichzeitiges Einbringen des Propylenpolymerharzes und des Kopplungsmittels in den Einspei-

sungsabschnitts eines Extruders. Der Extruder ist so konfiguriert, dass er einen ersten Abschnitt aufweist, der physikalisch mischt und das Kopplungsmittel und das Polymer auf eine Art befördert, die die Reaktion zwischen dem Kopplungsmittel und dem Polymer minimiert. Der befördernde erste Abschnitt ist gefolgt durch mindestens einen zweiten Abschnitt, worin das Kopplungsmittel und das Polymer rasch weitergemischt werden und ausreichend Wärme bzw. Hitze zugeführt wird, um eine wesentliche Reaktion zwischen dem Kopplungsmittel und dem Polymer zu bewirken.

[0053] In einer anderen Ausführungsform wird das Mischen vorzugsweise mit dem Polymer in einem geschmolzenen oder zumindest teilweise geschmolzenen Zustand erreicht, d. h. überhalb der Erweichungstemperatur des Polymers, oder in einem gelösten oder fein dispergierten Zustand, eher als in einer festen Masse- oder teilchenförmigen Form. Jede Mischausstattung wird in dieser Ausführungsform geeigneterweise verwendet, vorzugsweise eine Ausstattung, welche für ein ausreichendes Mischen und ausreichende Temperatursteuerung in der gleichen Ausstattung sorgt, jedoch vorteilhafterweise findet die Praxis dieser Ausführungsform in solchen Ausstattungen statt, wie in einem Extruder, Schmelzmischer, Pumpenförderer oder einer Polymermischausstattung, wie etwa einem Brabender-Schmelzmischer. Wenngleich es in dem Bereich dieser Ausführungsform ist, dass die Reaktion in einem Lösungsmittel oder in einem anderen Medium stattfindet, ist es bevorzugt, dass die Reaktion in einer Massephase durchgeführt wird, um spätere Schritte zum Entfernen des Lösungsmittels oder eines anderen Mediums zu vermeiden.

[0054] Schmelzphasenmischen ist vorteilhaft zum Bilden eines im Wesentlichen einheitlichen Gemischs von Kopplungsmittel und Polymer vor dem Aussetzen unter Bedingungen, worin Kettenkopplung stattfindet. Herkömmlicherweise tritt für diese Ausführungsformen die Bildung eines im Wesentlichen einheitlichen Gemischs entlang eines Temperaturprofils innerhalb der Ausstattung eines solchen Extrudes auf. Die erste Zone ist vorteilhafterweise bei einer Temperatur von mindestens der Erweichungstemperatur des (der) Polymer(e) und vorzugsweise kleiner als die Zersetzungstemperatur der Kopplungsmittel und die zweite Zone ist bei einer Temperatur, die ausreichend ist zur Zersetzung des Kopplungsmittels. Im Besonderen werden im Falle von Propylenpolymer am bevorzugtesten das (die) Propylenpolymer(e) und das Kopplungsmittel einem Profil von Schmelzstromtemperaturen im Bereich von 160°C bis 250°C ausgesetzt.

[0055] Der Fachmann in der Technik erkennt, dass ein Polymer oder Gemische davon typischerweise eher über einen Bereich von Temperaturen schmilzt (schmelzen) als scharf bei einer Temperatur zu schmelzen. Für die Praxis dieser Erfindung ist es ausreichend, dass das Polymer in einem teilweise geschmolzenen Zustand ist. Aus praktischen Gründen kann die Temperatur dieses Schmelzgrades abgeschätzt werden aus der Differenzialscanningkalorimeter (DSC)-Kurve des zu behandelnden Polymers oder des Gemischs davon.

[0056] Praktischerweise findet mindestens ein Schritt des Verfahrens der Erfindung in dem Schmelzextrusionsschritt statt wenn ein Schmelzextrusionsschritt zwischen der Herstellung des Polymers und seiner Anwendung liegt. Die Wärme, die während des Extrusionsschritts erzeugt wird, liefert die Energie, die erforderlich ist, um die Reaktion zwischen dem Kopplungsmittel und dem Zielpolymer zu bewirken.

[0057] Für alle Ausführungsformen wird eine Temperatur von mindestens der Zersetzungstemperatur des Kopplungsmittels vorzugsweise aufrechterhalten für eine Zeit, die ausreichend ist, um zu einer Zersetzung von mindestens ausreichend Kopplungsmittel zu führen, um spätere ungewünschte Reaktion zu vermeiden, vorzugsweise mindestens 80, bevorzugter mindestens 90, am bevorzugtesten mindestens 95 Gewichtsprozent des Kopplungsmittels werden umgesetzt. Der Fachmann in der Technik erkennt, dass diese Zeit abhängig ist davon, ob die Temperatur eine solche ist, bei welcher das Kopplungsmittel sich langsam zersetzt, oder eine bei welcher es sich sehr rasch zersetzt. Vorzugsweise wird die Zeit mindestens 5 Sekunden sein, bevorzugter mindestens 10 Sekunden, um nicht umgesetztes Kopplungsmittel und nachfolgende ungewünschte Reaktionen zu vermeiden, oder um die Notwendigkeit unüblicher, möglicherweise nachteilig hoher Temperaturen zu vermeiden. Üblicherweise ist die Reaktionszeit 20 Sekunden.

[0058] Wie früher diskutiert, wird die Schmelzefestigkeit des Propylenpolymers vorteilhafterweise durch diese Kopplungsreaktion erhöht. Vorzugsweise wird die Schmelzefestigkeit auf mindestens das 1,5-, bevorzugter 2,0-fache der Schmelzefestigkeit des Polypropylens vor Kopplung erhöht, vorzugsweise mindestens soweit dass sie ausreichend ist, um eine stabile Blase bei Durchsatzraten von 0,397 g/s/cm (6 lb/h/Zoll) des Düsenumfangs bei 50 µm (2 Mil) Dicke zu erreichen, mindestens das 3-fache dessen des Polymers vor Kopplung und in manchen Fällen mindestens das 11-fache dessen des Polymers vor Kopplung. Vorzugsweise ist für Folienanwendungen die Schmelzefestigkeit von modifiziertem Propylenpolymer das bis zu 20-fache derjenigen des Polymers vor Kopplung, bevorzugter 12 oder weniger. Wenn übermäßige Gehalte von Kopplungsmitteln verwendet werden, können Gele, schlechte Ziehbarkeit (nicht ausreichend, um die Folie auf Foliendicken zu

ziehen, die maximal 15 µm (0,6 Mil) sind), Abreißen an der Düse und schlechtere als gewünschte mechanische Eigenschaften, wie etwa Fallbolzen- und Reißfestigkeit, auftreten. Für einige Anwendungen wie etwa Blasformen oder Schäumen, kann es wünschenswert sein, die Schmelzefestigkeit des modifizierten Propylenpolymers um mehr als das 20-fache der Schmelzefestigkeit des ungekoppelten Polypropylens zu erhöhen.

ETHYLENPOLYMERE

[0059] Sowohl Ethylenhomopolymere als auch -copolymere, vorzugsweise Copolymere, sind in dieser Erfindung geeignet. Bevorzugter werden in der Erfindung Ethylen-alpha-Olefin-Copolymere verwendet. Das Ethylen wird geeigneterweise mit einem oder mehreren Monomeren copolymerisiert, die damit copolymerisierbar sind, jedoch vorzugsweise mit mindestens einem anderen Olefin bevorzugter einem alpha-Olefin mit von 3 bis 20, am bevorzugtesten 3 bis 8 Kohlenstoffatomen. Olefine umfassen Ethylen und alpha-Olefine, welche Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen als auch 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, 5-Methyl-1-hexen, Vinylcylohexan, Styrol umfassen. Bevorzugte alpha-Olefine zur Copolymerisation mit Ethylen umfassen Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen, bevorzugter 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen.

[0060] Optional, jedoch nicht in der bevorzugtesten Ausführungsform, weisen die Ethylenpolymere Comonomere auf mit mindestens zwei Doppelbindungen, welche vorzugsweise Diene oder Triene sind. Geeignete Diene- und Triencomonomere umfassen 7-Methyl-1,6-octadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien, 5,7-Dimethyl-1,6-octadien, 3,7,11-Trimethyl-1,6,10-octatrien, 6-Methyl-1,5-heptadien, 1,3-Butadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 1,10-Undecadien, Norbornen, Tetracyclododecadien oder Gemische davon, vorzugsweise Butadien, Hexadien und Octadiene, am bevorzugtesten 1,4-Hexadien, 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, Dicyclopentadien und 5-Ethyliden-2-norbornen. Diese Monomere werden optional verwendet mit Ethylen alleine oder vorzugsweise mit Ethylen oder mindestens einem zusätzlichen Monomer, das damit polymerisierbar ist, am bevorzugtesten Propylen, wie im Falle von Ethylen/Propylen/Dien-Gummi (EPDM).

[0061] Die Comonomere oder Kombination von Comonomeren wird in beliebigen relativen Mengen innerhalb der Definition der Polymere verwendet. Für Ethylenpolymere ist der Comonomergehalt vorzugsweise kleiner als 50, vorzugsweise 2–30, bevorzugter 5–20 Gewichtsprozent.

[0062] Das Ethylenpolymer ist vorzugsweise ein lineares Polyethylen mit geringer Dichte (LLDPE), ein homogen verzweigtes lineares Polyethylen oder ein im Wesentlichen lineares Polyethylen, um verbesserte mechanische Eigenschaften bereitzustellen. Im Wesentlichen lineares Polyethylen ist das Polyethylen, wie es in den U.S. Patenten 5,272,236 und 5,278,272 beschrieben wird. Beispiele eines homogen verzweigten linearen Polyethylens sind Polyethylene mit einem CDBI von größer als 50% gemäß Messung entsprechend WO 93/04486 unter Verwendung der Ausstattung und der Verfahren, die in dem U.S. Patent Nr. 5,008,204 beschrieben werden, wie etwa Polyethylene, die von der Exxon Chemical Company unter den Handelsbezeichnungen EXCEED und EXACT erhältlich sind. Herkömmliches Polyethylen mit geringer Dichte, gebildet in dem Hochdruckverfahren (LDPE), Ethylenelastomere oder Plastomere und HDPE sind ebenfalls in dieser Erfindung verwendbar, wenn die Eigenschaften, die durch diese Ethylenpolymere eingebracht werden, gewünscht sind. Zusätzlich können Gemische verschiedener Polyethylene verwendet werden, um die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des resultierenden PE/PP-Gemischs zu verbessern. Zum Beispiel kann ein Copolymergemisch aus einem LLDPE und im Wesentlichen linearen Polyethylen verwendet werden, um die resultierende Folienzähigkeitseigenschaften des resultierenden PE/PP-Gemischs zu verbessern.

[0063] Die Ethylenpolymere haben eine Dichte von mindestens 0,865, vorzugsweise mindestens 0,880, bevorzugter mindestens 0,900, am bevorzugtesten mindestens 0,910 g/cm³. Die Dichte der Ethylenpolymere ist nicht höher als 0,962, vorzugsweise bis zu 0,945, bevorzugter bis zu 0,930, am bevorzugtesten bis zu 0,925 g/cm³. Ethylenpolymerdichten werden gemäß Messung durch ASTM D 792 bestimmt.

[0064] Die Polymerausgangsmaterialien sind in jeder Molekulargewichtsverteilung (MWD) geeignet. Die MWD wird berechnet als das Verhältnis M_w/M_n , worin M_w das Molekulargewicht im Gewichtsmittel ist und M_n das Molekulargewicht im Zahlenmittel ist. Der Fachmann in der Technik weiß, dass Polymere mit einer MWD von kleiner als 3 herkömmlicherweise hergestellt werden unter Verwendung eines Metallocenkatalysators oder eines Katalysators mit gespannter Geometrie (CGC) oder unter Verwendung von Elektronendonoverbindungen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren. In der Praxis der Erfindung ist die MWD vorzugsweise mindestens 2 und bevorzugter bis zu 8, am bevorzugtesten bis zu 5. Die MWD des Ethylenpolymers, das in der Erfindung verwendet wird, wird ausgewählt werden auf der Basis der gewünschten Eigenschaften. Zum Beispiel kann ein

Polymer mit breiterer MWD ausgewählt werden wenn gute Verarbeitbarkeit, insbesondere Blasenstabilität in Blasfolien, gewünscht ist. Umgekehrt, kann ein Polymer mit engerer MWD ausgewählt werden, wenn höhere Reißfestigkeit oder Zähigkeit gewünscht ist.

[0065] Die Ethylenpolymere haben vorzugsweise einen Schmelzindex (MI) gemäß Messung durch ASTM D-1238, Bedingung 190°C/2,16 kg (früher bekannt als Bedingung E), von vorzugsweise mindestens 0,1 g/10 min. bevorzugter mindestens 0,3 g/10 min, am bevorzugtesten mindestens 0,5 g/10 min. Der MI ist vorzugsweise kleiner als 15, bevorzugter kleiner als 10, am bevorzugtesten kleiner als 6 g/10 min. Für Blasfolienanwendungen ist der MI sogar vorzugsweise kleiner als 3,0 g/10 min, noch bevorzugter kleiner als 2,0 g/10 min. Für Blasfolienanwendungen ist in einer weiteren bevorzugtesten Hinsicht der MI zwischen 0,5 g/10 min und 1,5 g/10 min, einschließlich. Es wird angenommen, dass die Propylenharze mit hoher Schmelzfestigkeit, die in dem Gemisch verwendet werden, dazu neigen werden das Auftreten von Schmelzebruch während der Herstellung einer Blasfolie zu minimieren und daher es erlauben, dass Ethylenpolymere mit geringerem MI verwendet werden.

[0066] Ethylenpolymere, die für die Praxis der Erfindung geeignet sind, umfassen Polymere, wie etwa diejenigen, die kommerziell erhältlich sind von der The Dow Chemical Company unter den Handelsbezeichnungen DOWLEX-, ATTANA-, AFFINITY- und ELITE-Polyethylene; Polymere, die kommerziell erhältlich sind von der Exxon Chemical Corporation unter den Handelsbezeichnungen EXCEED und EXACT und Polymere, die kommerziell erhältlich sind von Mitsui Petrochemical Industries, unter der Handelsbezeichnung TAFMER; Polyethylen, das kommerziell erhältlich ist von Equistar, Inc., unter der Handelsbezeichnung Petrothene GA501020-Polymer; Polyethylen, das kommerziell erhältlich ist von Nova Chemicals Corporation, unter der Handelsbezeichnung Novapol TF-0119-FP; und Polyethylen, das kommerziell erhältlich ist von der Union Carbide Corporation unter den Handelsbezeichnungen Unipol DFDA-7441-Polymer oder Tuffin HS-7028-Polymer.

[0067] In einer alternativen Ausführungsform ist das Polyethylen vorzugsweise ein Polyethylen mit hoher Dichte, bevorzugter mit einer Dichte von mindestens 0,945 g/cm³. Am bevorzugtesten ist die Dichte zwischen 0,945 und 0,962 g/cm³, einschließlich. Das Polyethylen mit hoher Dichte hat vorzugsweise ein Molekulargewicht im Gewichtsmittel (Mw) von mindestens 100.000 und ist von dem Typ, der in der Technik als Polyethylen mit hohem Molekulargewicht und hoher Dichte (HMW HDPE) bezeichnet wird. Bevorzugter ist das Molekulargewicht im Gewichtsmittel zwischen 150.000–300.000, einschließlich. Solche Polyethylene sind im Bereich des Fachwissens, z. B. sind sie kommerziell erhältlich von Equistar, Inc. unter der Handelsbezeichnung Alathon 5005-Polymer oder von The Dow Chemical Company unter der Handelsbezeichnung High Density Polyethylene 53050E.

ADDITIVE

[0068] Additive sind optional in den Zusammensetzungen der Erfindung enthalten. Additive sind in der Technik allgemein bekannt. Solche Additive umfassen z. B. Stabilisierungsmittel, einschließlich Radikalinhibitoren und Ultraviolett (UV)-Stabilisatoren, Neutralisationsmittel, Keimbildungsmittel, Gleitmittel, Antiblockmittel, Pigmente, Antistatikmittel, Aufklärungsmittel, Wachse, Harze, Füllstoffe, wie etwa Silika und Kohleschwarz, und andere Additive innerhalb des Fachwissens, die in Kombination oder alleine verwendet werden. Wirkungsvolle Mengen sind in der Technik bekannt und hängen von Parametern der Polymere in der Zusammensetzung und Bedingungen, welchen sie ausgesetzt sind, ab.

GEMISCHE

[0069] Schmelz- oder Trockenmischen, z. B. am Aufgabetrichter des Extruders oder in einem Off-line-Tau-melmischschritt, ist geeignet zum Erhalten der Gemische der Erfindung. Vorzugsweise wird das modifizierte Polypropylen in das Polyethylen vor oder während des Pelletisierungsschritts am Ende des Polyethylenherstellungsverfahrens gemischt. Vorzugsweise ist die Menge Polyethylenpolymer mindestens 55 Prozent, bevorzugter mindestens 60 Prozent, am bevorzugtesten mindestens 65 Prozent, bis zu 90 Prozent, bevorzugter bis zu 85 Prozent des resultierenden Gemischs aus gekoppeltem Polypropylen und Polyethylen.

[0070] Der Fachmann in der Technik wird erkennen, dass mehr als ein Ethylenpolymer optional verwendet werden kann, insbesondere wenn jedes Polymer zu einer wünschenswerten Charakteristik des Gemischs oder der resultierenden Folie oder des anderen Gegenstands beiträgt. Beispielhaft ist die Verwendung von sowohl LDPE als auch LLDPE, oder die Verwendung von sowohl einem im Wesentlichen linearen Polyethylen als auch HDPE oder LLDPE. Die Polyethylengemische können gemischt werden oder können ein In-Reaktor-Gemisch sein. Ein Beispiel eines In-Reaktor-Polyethylen-Gemischs, das bevorzugt für die Polyethylen-reiche Phase des

derzeitigen PE/PP-Gemischs verwendet wird, ist in dem U.S. Patent Nr. 5,844,045 von Kolthammer et al. und im U.S. Patent Nr. 5,869,575 von Kolthammer et al. in ihren Lehren in Bezug auf In-Reaktor-Gemische offenbart.

[0071] Ähnlich ist mehr als ein Propylenpolymer optional in einem Gemisch der Erfindung enthalten. Mindestens eines der Propylenpolymere wird in der Praxis der Erfindung gekoppelt; jedoch ist Kopplung eines oder mehrerer anderer Polymere in dem Gemisch optional. Vorzugsweise wird aus Kostengründen das Ethylenpolymer, welches den Hauptteil des Ethylenpolymer/Propylenpolymer-Gemischs umfasst nicht mit einem Koppelmittel gekoppelt. Darüber hinaus sind Polymere, die von Ethylenpolymeren und Propylenpolymeren verschieden sind, optional mit dem mindestens einen gekoppelten Propylenpolymer und dem mindestens einen Ethylenpolymer in Gemischen der Erfindung enthalten.

FORMUNG

[0072] Die Zusammensetzungen der Erfindung können in geeignete Gegenstände durch Standardformungsverfahren, die in der Technik bekannt sind, geformt werden. Typischerweise können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch Blasfolienextrusion, Gußfolienextrusion oder Injektions- oder Blasformung, vorzugsweise Blasfolienextrusion, geformt werden.

[0073] Zusammensetzungen der Erfindung sind vorteilhaft verwendbar bei der Herstellung von Folien, insbesondere Blasfolien. Die Technik der Blasfolienextrusion ist allgemein bekannt für die Herstellung von dünnen Kunststofffolien. In einem vorteilhaften Verfahren werden Kunststoffe durch eine ringförmige Düse extrudiert, um eine Folie zu bilden. Luft wird über das Zentrum der Düse eingeleitet, um die Folie in der Form einer Blase zu erhalten, welche den Durchmesser der Folie um das 2- bis 6-fache erhöht, wonach die Blase auf Walzen zusammengedrückt wird. Es gibt eine Anzahl von Variationen eines solchen Verfahrens, die innerhalb des Fachwissens liegen, z. B. wie in solchen Literaturstellen beschrieben, wie in den U.S. Patenten 3,959,425; 4,820,471, worin der Unterschied zwischen Folienblasen bei hohem (hier bezeichnet als "langer Anguss" (long stalk)) und niederem Anguss diskutiert wird, in Spalte 1; 5,284,613; W. D. Harris et al. in "Effects of Bubble Cooling on Performance and Properties of HMW-HDPE Film Resins", Polymers, Laminations & Coatings Conference, Book 1, 1990, Seiten 306–317; und Moore, E. P., Polypropylen Handbook, Hanser, New York, 1996, Seiten 330–332.

[0074] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch in coextrudierten Folien verwendet werden. Die Bildung coextrudierter Blasfolien ist in der Technik bekannt und anwendbar in der vorliegenden Erfindung. Beispielhafte Gegenstände der Technik umfassen Han und Shetty, "Studies on Multilayer Film Coextrusion III. The Rheology of Blown Film Coextrusion," Polymer Engineering and Science, Februar (1978), Band 18, Nr. 3, Seiten 187–199; und Morris, "Peel Strength Issues in the Blown Film Coextrusion Process", 1996 Polymers, Laminations & Coatings Conference, TAPPI Press, Atlanta, Ga. (1996), Seiten 571–577. Der Ausdruck "Coextrusion" betrifft das Verfahren des Extrudierens von zwei oder mehreren Materialien durch eine einzelne Düse mit zwei oder mehreren Öffnungen, die so angeordnet sind, dass das Extrudat zusammen in eine laminare Struktur austritt, vorzugsweise vor Abschrecken oder Quenchen.

ANWENDUNGEN

[0075] Coextrudierte Blasfolien der vorliegenden Erfindung können zu Taschen, Beuteln, Behältern geformt werden, unter Verwendung einer Verpackungsherstellungsvorrichtung, die innerhalb des Fachwissens in der Technik ist, wie etwa durch Hitzeverschweißvorrichtungen, unter Verwendung von Werkzeugdornen. Taschen, Beutel und andere Behältnisse, die aus dieser Kombination von Materialien hergestellt sind, bieten ausgezeichnete Zähigkeit und Schlagfestigkeit und darüber hinaus bieten sie eine ausgezeichnete Barriere für Fett und Öl und leichte Kohlenwasserstoffe wie etwa Terpentin. Coextrudierte Blasfolien der vorliegenden Erfindung können alleine als ein Verpackungssubstrat, als eine Auskleidung in mehrwandigen Beuteln oder eine Festigkeits/Dichtungs-Schicht in laminierten Strukturen verwendet werden, wie etwa mit Polyethylenterephthalat oder biaxial orientiertem Polypropylen.

[0076] In Mehrschichtfolien liefert jede Schicht vorteilhafterweise eine gewünschte Charakteristik, wie etwa Witterungsbeständigkeit, Wärmeverschweißbarkeit, Adhäsion, chemische Beständigkeit, Barrierschichten (z. B. gegenüber Wasser oder Sauerstoff), Elastizität, Schrumpfung, Dauerhaftigkeit, Griff und Eindruck, Geräusch oder Geräuschverringerung, Textur, Prägung, dekorative Elemente, Impermeabilität, Steifheit. Benachbarte Schichten sind optional direkt aneinander anhaftend oder weisen alternativ eine Klebmittel-, Klebstoff- oder andere Schicht zwischen sich auf, insbesondere zum Erreichen einer Adhäsion zwischen ihnen. Bestand-

teile der Schichten werden so ausgewählt, um das gewünschte Ziel zu erreichen.

[0077] Folien, die hergestellt sind aus der Gemischzusammensetzung dieser Erfindung besitzen vorteilhafterweise größeren Widerstand gegenüber Reißen und Durchschlagen als Folien mit der gleichen Dicke bzw. Stärke, die durch das gleiche Verfahren hergestellt sind, jedoch aus einem Ethylenpolymer mit dem gleichen Modul und dem gleichen Comonomer, falls überhaupt eines vorliegt, wie in dem Ethylenpolymer des Gemischs. Vorzugsweise besitzen Folien der Erfindung ein 2%-Sekantenmodul gemäß Messung durch ASTM D-882 in entweder der Maschinenrichtung oder in Querrichtung von 280 MPa (40.000 psi). Wenn Ethylen/1-Octen-Copolymere als die Polyethylenphase verwendet werden, besitzen die Folien der Erfindung vorzugsweise ein 2%-Sektantenmodul gemäß Messung durch ASTM D-882 in entweder der Maschinenrichtung oder in der Querrichtung von 350 MPa (50.000 psi). Vorzugsweise weisen die Folien der Erfindung in Maschinenrichtung eine Reißfestigkeit (MD-Reißfestigkeit) gemäß Messung durch die Verfahren von ASTM D-1922 von mindestens 2 g/μm (50 g/Mil), vorzugsweise mindestens 3 g/μm (75 g/Mil) und eine Reißfestigkeit in Querrichtung (CD-Reißfestigkeit) gemäß Messung durch die Verfahren von ASTM D-1922 von mindestens 4 g/μm (100 g/Mil), vorzugsweise mindestens 6 g/μm (150 g/Mil) auf.

[0078] Folien, die das gekoppelte Propylenpolymer/Ethylenpolymer-Gemisch gemäß der vorliegenden Erfindung aufweisen, erwiesen sich überraschenderweise so, dass sie bessere Antiblockcharakteristika aufweisen als Folien, die mit Ethylenpolymer alleine hergestellt sind.

[0079] Folien, die aus den Zusammensetzungen dieser Erfindung hergestellt sind, besitzen vorteilhafterweise Formstabilität bis zu mindestens 140°C, was höher ist als bei typischen Polyethylenschumpffolien. Diese Formstabilität ist wichtig für Einsatz bei höherer Temperatur, Heißfüllung, Kochen, Sterilisation usw. Diese erfindungsgemäßen Folien werden vorteilhafterweise verwendet, um Wärmeschumpffolien herzustellen. Charakteristika, die in diesen Wärmeschumpffolien geeignet sind, sind gute Reißfestigkeit, Fallbolzenfestigkeit, Durchschlagfestigkeit und hoher Modul. Der Ausdruck "gut" wird verwendet, um Reißfestigkeit über 2 g/μm (50 g/Mil) in der MD-Richtung und 4 g/μm (100 g/Mil) in der CD-Richtung und eine Schlagfestigkeit über 1,2 g/μm (30 g/Mil), gemäß Messung durch das Verfahren von ASTM 1922 bzw. ASTM D1709, Bedingung A, anzugeben. Der Ausdruck "hoher Modul" wird verwendet, um den 2%-Sekantenmodul gemäß Messung durch ASTM D 882 von mindestens 280 MPa (40.000 psi) anzugeben.

[0080] Überraschenderweise müssen die erfindungsgemäßen Folien nicht gestreckt oder vororientiert werden, um eine biaxiale Schrumpfung bzw. Wärmeschumpfung bereitzustellen. Zum Beispiel zeigen Folien, die gemäß dem Standardblasfolienverfahren hergestellt werden, bei Aufblasverhältnissen von 1,5–3,5 hohe Schrumpfung in der Maschinenrichtung und ausreichende Schrumpfung in der Querrichtung (10–30%), um gute Verpackungen mit sehr wenigen Falten und einem ausgezeichneten "Bullseye" am Ende des Verpackungsvorganges bereitzustellen. Im Gegensatz hierzu wird die biaxiale Wärmeschumpfreaktion einer orientierten Polyolefinfolie im Allgemeinen erhalten durch anfängliches Strecken der hergestellten Folie, zu einem Ausmaß das das Mehrfache seiner ursprünglichen Abmessungen ist, sowohl in Maschinen- als auch Querrichtungen, um die Folie zu orientieren. Das Strecken wird üblicherweise durchgeführt während die hergestellte Folie ausreichend weich oder geschmolzen ist, wenngleich kaltgezogene Schumpffolien ebenfalls in der Technik bekannt sind. Nachdem die hergestellte Folie gestreckt ist und während sie weiterhin in einem gestreckten Zustand ist, wird die gestreckte Orientierung eingefroren oder eingestellt durch schnelles Quenchen der Folie.

[0081] Die vorliegende Erfindung umfasst auch, ist jedoch nicht darauf begrenzt, die Verwendung der Folien der Erfindung in solchen Anwendungen wie Einwicklung und Aufnahme von Industrieprodukten, Verbrauchsgütern, Büchern, Post, Lebensmittelverpackungen und Schwergütern, wie etwa Schindeln, Backsteine, Dekorationssteine und Industriebauteile. Andere Anwendungen können Verkleidungen von Verbrauchsgütern, Hochleistungsportsäcke, Produktbeutel, Chargenaufnahmebeutel, Taschen, Tüten, Einkaufsbeutel, Taschen für Schaumverpackung (insbesondere worin der Schaum in der Tasche gebildet wird), Getreidesäcke, Weichpapierverpackung, mehrwandige Beutel und Laminierungen.

[0082] Weitere Anwendungen der vorliegenden erfindungsgemäßen Zusammensetzung umfassen die Verwendung bei der Herstellung von geformten Formgegenständen.

BEISPIELE

[0083] Die folgenden Beispiele dienen dazu diese Erfindung zu veranschaulichen und nicht sie zu begrenzen. Verhältnisse, Teile und Prozentanteile sind bezüglich des Gewichts, es sei denn, es ist anders angegeben. Beispiele (Bsp.) der Erfindung sind numerisch bezeichnet, während Vergleichsbeispiele (Vergl. Bsp.) alphabetisch

bezeichnet sind und keine Beispiele der Erfindung sind. Für die unten angegebenen Beispiele gilt, falls es nicht anders angegeben ist: die Schmelzflussrate (MFR) wird gemäß ASTM D 1238 bei einer Temperatur von 230°C unter einer Belastung von 2,16 kg gemessen; der Schmelzindex (MI) wird gemäß ASTM D 1238 bei einer Temperatur von 190°C unter einem Gewicht von 2,16 kg gemessen; die Fallbolzenschlagfestigkeit wird gemäß ASTM D-1709 (Verfahren A) gemessen; die Elmendorf-Reißfestigkeit wird gemäß ASTM D-1922 (Typ B) gemessen und der Sekantenmodul wird gemäß ASTM D-882 gemessen.

[0084] Die Schmelzfestigkeit wurde gemessen unter Verwendung eines Kapillarrheometers, das ausgestattet ist mit einer Düse mit 2,1 mm Durchmesser, 20 : 1, mit einem Eintrittswinkel von ungefähr 45 Grad. Nach Äquilibrieren der Proben bei 190°C für 10 Minuten wurde der Kolben bei einer Geschwindigkeit von 25,4 mm/Minute (1 Zoll/Minute) betrieben. Die Standardtesttemperatur ist 190°C. Die Probe wird uniaxial zu einem Satz von Beschleunigungsrippeln gezogen, welche 100 mm unterhalb der Düse angeordnet sind, mit einer Beschleunigung von 2,4 mm/sec². Die erforderliche Zugkraft wird als eine Funktion der Aufnahmegeschwindigkeit der Zugwalzen aufgezeichnet. Die maximale Zugkraft, die während des Tests erreicht wird, ist als die Schmelzfestigkeit definiert. Im Falle von Polymerschmelze, die Zugresonanz anzeigt, wurde die Zugkraft vor dem Einsetzen der Zugresonanz als die Schmelzfestigkeit genommen.

[0085] Foliendurchschlagwerte werden erhalten unter Verwendung eines Instron-Tensiometers, das ausgestattet ist mit einer Verformungszelle und einer integrierten Digitalanzeige, das Kraftbestimmungen ermöglicht. Eine einzelne Schicht einer geblasenen Monoschichtfolie mit einer Dicke von 0,051 mm (2 Mil) wird straff zwischen den beiden Hälften einer ringförmigen Halterung befestigt, die aus Aluminium gebaut ist, und maschinell bearbeitet, um die Hälften fest zu koppeln wenn sie miteinander verbunden werden. Der behandelte Folienbereich weist bei Befestigung in der Halterung 10,2 cm (4 Zoll) Durchmesser auf. Die Halterung wird dann an der oberen stationären Klemmbanke des Tensiometers befestigt. An die untere Klemmbanke des Tensiometers, welche eingestellt ist, um sich nach oben zu bewegen, ist eine halbkugelige Aluminiumsonde mit einem Durchmesser von 12,5 mm befestigt. Die Sonde ist ausgerichtet, um nach oben zu laufen, über das Zentrum der befestigten Folie, bei einer Verformungsrate von 250 mm/min. Die Kraft, die erforderlich ist, um die Folie zum Zerreißen zu bringen wird von der digitalen Anzeige abgelesen und durch die Foliendicke und den Durchmesser der Sonde geteilt, um die Durchschlagfestigkeit (manchmal als "Durchschlag") in kg-cm/cm³ (oder ft-lb/in³) zu bestimmen.

[0086] Die Wärmeverschweißungsinitiiertemperatur ist definiert als die minimale Temperatur für eine Verschweißungsfestigkeit von 0,4 kg/cm (2 lb/in). Wärmeverschweißungstesten wird durchgeführt unter Verwendung von extrudierten Monoschichtfolien mit einer Dicke von 50 µm (2 Mil), die hergestellt sind aus den Polymergemischen, die in [Fig. 7](#) beschrieben sind. Die für die Daten der [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) getesteten Verschweißungen sind 25,4 mm (1 Zoll) lang. Das Testen wird auf einem Hot Tack Tester (Heißklebrigkeitstestvorrichtung) durchgeführt, der erhältlich ist von der Topwave Corporation, unter Anwendung einer Verweilzeit von 0,5 Sekunden mit einem Verschweißungsstabdruk von 0,28 MPa (40 psi). Die Verschweißungen werden in Schritten von 10 Grad im Bereich von 100–150°C durchgeführt, durch Übereinanderfalten der Folienstrukturen und Verschweißen der Folie mit sich selbst. Wie früher diskutiert, sind die Verschweißungen 25,4 mm (eins (1) Zoll) lang. Die so gebildeten Verschweißungen werden 24 Stunden nachdem sie hergestellt wurden, gezogen, unter Verwendung eines Instron-Tensiometers mit einer Kreuzkopfrate von 51 cm/min (10 in/min). Die Maximalbelastung ist die maximale Belastung (kg (lb) Verschweißungskraft), die für eine gegebene Verschweißungstemperatur gemessen wird. Da die getesteten Verschweißungen 25,4 mm (ein Zoll) lang sind, sind die Verschweißungsfestigkeitswerte, die in kg (lb) Kraft in [Fig. 7](#) angegeben sind, äquivalent zu kg/m (lb/Zoll).

[0087] Die Heißklebrigkeitsinitiiertemperatur ist definiert als die minimale Verschweißungstemperatur, die erforderlich ist, um eine Heißklebefestigkeit von einem (1) Newton/in zu erreichen. Heißklebrigkeitstesten wird ebenfalls durchgeführt unter Verwendung der oben beschriebenen Folienstrukturen und eines Topwave Hot Tack Testers, der auf 0,5 Sekunden Verweilzeit, 0,2 Sekunden Verzögerungszeit und 0,28 MPa (40 psi) Verschweißungsstabdruk eingestellt ist. Heißklebeverschweißungen werden hergestellt in 10°-Schritten im Temperaturbereich von 100 bis 170°C durch Übereinanderfalten der Folienstruktur und ihr Heißverschweißen an sich selbst. Wie früher diskutiert, sind die getesteten Verschweißungen 25,4 mm ein (1) Zoll lang. Die auf die so gebildeten Heißklebungen bzw. Heißverklebungen angewendete Abziehrate ist 150 mm/sec. Die Testvorrichtung zieht an der Verschweißung unmittelbar nach der 0,2 Sekunden dauernden Verzögerung. Heißklebefestigkeit ist die maximale Festigkeit, die gemessen wird für eine gegebene Verschweißungstemperatur. Die letztendliche Heißklebefestigkeit bzw. Heißverklebefestigkeit wird als die maximale Kraft in Newton (N) genommen, die erreicht wird in dem Bereich von 100 bis 170°C für die Folien von [Fig. 8](#). Da die getesteten Verschweißungen 25,4 mm (1 Zoll) lang sind, sind die in [Fig. 8](#) angegebenen Heißklebrigkeitswerte in Newton (N) äquivalent N/mm (N/Zoll).

[0088] Streckungswiderstand (% Verformung) wurde gemessen unter Verwendung des Verfahrens von ASTM D 882 (2%-Sekantenmodul) mit den folgenden Ausnahmen zu dem Verfahren: (a) eine Kreuzkopfgeschwindigkeit von 20 mm/min, gegenüber 25 mm/min, die in dem Verfahren angegeben sind; (b) ein Einspannkopf Abstand von 101,6 mm (4 Zoll) gegenüber für 254 mm (10 Zoll), die in dem Verfahren angegeben sind; und (c) eine Probedehnung von 10% gegenüber 2%, die in dem Verfahren angegeben sind. Für alle Proben wurde die prozentuale Verformung bzw. Spannung für eine spezifische Kraft von 9 MPa berechnet.

Grundpolypropylenharz

[0089] Das Grundpolypropylen, das verwendet wird, um ein modifiziertes schlagfestes Copolymerpolypropylen herzustellen (hier nachfolgend bezeichnet als "MICP"), das in allen der folgenden Beispiele verwendet wird, sind isotaktische Polypropylenpellets, die erhältlich sind von The Dow Chemical Company unter der Bezeichnung DC111. DC111 ist ein schlagfestes Copolymer von Propylen mit 7–9 Gewichtsprozent Wiederholungseinheiten, die von Ethylen abgeleitet sind, einer Schmelzflussrate (MFR) = 0,68 g/10 min und einer Schmelzefestigkeit von ungefähr 12 cN.

Herstellung von DPO-BSA-Kopplungsmittel

[0090] 4,4'-Oxydibenzolsulfonylazid (hier nachfolgend in den Beispielen als "DPO-BSA" oder als das "DPO-BSA-Kopplungsmittel" bezeichnet), das für die Versuche der [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) verwendet wird, wird hergestellt, durch die Reaktion von Natriumazid mit dem entsprechenden Bis(sulfonylchlorid), welches kommerziell erhältlich ist. Eine wässrige Lösung von Natriumazid wird zu einer Acetonlösung des Bis(sulfonylchlorids) gegeben und das Produkt wird durch Präzipitation mit überschüssigem Wasser isoliert.

Herstellung der DPO-BSA-Konzentrat-Grundmischung (Master Batch)

[0091] 23,75 kg/h (52,25 lb/h) AFFINITY* EG-8200 (auf 1-Octen basierendes Polyethylenplastomer mit einem MI von 5 g/10 min und einer Dichte von 0,87 g/cm³, kommerziell erhältlich von The Dow Chemical Company) und 1,25 kg/h (2,75 lb/h) DPO-BSA wurden getrennt in einen 30 mm Doppelschneckenextruder eingespeist, der von Werner & Pfleiderer hergestellt wird, Modell # ZSK-30. Der Extruder wies eine Einlass/Einspeisungsöffnung auf und zusätzliche 5 Zonen nachfolgend auf den Einlass. Das Temperaturprofil für den Extruder ist unten gezeigt. Diese Temperaturen sind, ausgenommen die Schmelztemperatur, Laufbuchsentemperaturen des Extruders. Das resultierende schmelzextrudierte Gemisch von EG-8200 und DPO-BSA wurde durch eine Strangdüse, die lokalisiert ist am Austritt von Zone # 5 und dann durch ein Kühlwasserbad (Wassertemperatur 20°C) vor Pelletisieren geführt. Die resultierende DPO-BSA-Konzentrat-Grundmischung enthält 5 Gewichtsprozent DPO-BSA.

Materialeintrittsöffnung	Raumtemperatur
Zone # 1 Temp. (°C)	100
Zone # 2 Temp (°C)	100
Zone # 3 Temp (°C)	100
Zone # 4 Temp (°C)	100
Zone # 5 Düsentemp. (°C)	120
Schmelztemperatur (°C)	114
Extruderdrehmoment %	60
Extruder-UPM	170
Düsendruck (MPa) (psi)	13,3 (1900)
Durchsatz (kg/h) (lb/h)	24,9 (55)

Herstellung von modifiziertem schlagfestem Copolymerpolypropylen (MICP)

[0092] Das modifizierte schlagfeste Copolymerpolypropylen (hier nachfolgend "MICP"), das zum Aufnehmen der Daten der [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) verwendet wird, wird wie folgt hergestellt. (MICP wird für die anderen Beispiele hergestellt unter Verwendung ähnlicher Verfahren). 703,2 kg/h (1547 lb/h) DC111 wurde in einen Doppelschneckenextruder mit 92 mm, der hergestellt wird von Werner & Pfleiderer, mit der Modell # ZSK-92, unter Verwendung eines einzelnen Einspeisungseinlasses eingespeist.

[0093] Die DPO-BSA-Konzentrat-Grundmischung und DC111 wurden zuerst in einen Mischer eingespeist, mit einem Gewichtsverhältnis von 95,93 zu 4,07 von DC111 zu DPO-BSA-Konzentrat-Grundmischung, um homogenes Mischen sicherzustellen. Das obige Gemisch wurde dann in den gleichen Doppelschneckenextruder mit 92 mm wie das DC111 über einen anderen Einzeleinspeisungseinlass mit einer Rate von 55,9 kg/h (123 lb/h) eingespeist. Die Einspeisungsrate des DC111/DPO-BSA-Konzentrats wurde so eingestellt, um 150 ppm DPO-BSA basierend auf dem Gesamtgewicht der vorliegenden Polymere einzuführen. Eine Additivpackung wurde über einen dritten Einspeiser zugegeben. Die Additivpackung umfasste ein phenolisches Stabilisierungsmittel, das von der Ciba Specialty Chemicals Company unter dem Handelsnamen IRGANOX 1010 erhältlich ist, ein Phosphitstabilisierungsmittel, das von der Ciba Specialty Chemicals Company unter dem Handelsnamen IRGAFOS 168 erhältlich ist, Calciumstearat und Glycerolmonostearat. Die Einspeisungsrate der Additive wurde so eingestellt, dass das resultierende modifizierte Polymerharz ungefähr 0,05 Gew.-% Calciumstearat, ungefähr 0,06 Gew.-% IRGANOX 1010, ungefähr 0,04 Gew.-% IRGAFOS 168 und ungefähr 0,04 Gew.-% Glycerolmonostearat aufweist.

[0094] Die Einspeisungsöffnung des Extruders wurde mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoffgehalt in dem Extruder zu verringern. Das Temperaturprofil über den Doppelsextruder von Einlass zu Auslass war 200, 195, 180, 245, 245, 240, 240, 242, 242 und 253°C. Die angegebenen Temperaturen sind Laufbuchsen-Temperaturen in dem Extruder. Eine Düse, die am Auslass der letzten Zone angeordnet ist, wies eine Temperatur von 250 bis 270°C auf, um vollständige Reaktion des BSA und des Propylenpolymers sicherzustellen. Das resultierende schmelzextrudierte Polymer lief durch die Düse und wurde dann pelletisiert. Das resultierende gekoppelte Harzmaterial wird hier als das MICP (0,35 MFR, 0,900 g/cm³ Dichte, Schmelzfestigkeit 71 cN, und ungefähr 7–9 Gewichtsprozent Ethylengehalt) bezeichnet.

Polymerharze

[0095] Die in den Beispielen verwendeten Harze sind unten beschrieben.

1. DOWLEX* 2045A, 1 g/10 min MI, 0,920 g/cm³ Dichte, MWD 3,7, LLDPE-Harz, umfassend ein 1-Octencomonomer, hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs und eines Lösungspolymerisationsverfahrens, kommerziell erhältlich von The Dow Chemical Company.
2. MICP, Bisulfonylazid-modifiziertes schlagfestes Copolymer, hergestellt wie oben beschrieben.
3. XU 61528.20, 0,920 g/cm³ Dichte, 0,5 g/10 min MI, MWD 3,7, LLDPE-Harz, hergestellt mit 1-Octencomonomer, hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs und eines Lösungspolymerisationsverfahrens, erhältlich von The Dow Chemical Company.
4. LDPE 611, 0,88 g/10 min MI-Harz, 0,924 g/cm³, hergestellt unter Verwendung eines Radikalhochdrucklösungverfahrens, kommerziell erhältlich von The Dow Chemical Company.
5. ATTANE 4201, 1 g/10 min MI, 0,912 g/cm³ Dichte, MWD 3,7, LLDPE-Harz, hergestellt mit 1-Octencomonomer, hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs und eines Lösungspolymerisationsverfahrens, kommerziell erhältlich von The Dow Chemical Company.
6. DOWLEX* 2049AC, 1 g/10 min MI, 0,926 g/cm³ Dichte, MWD 3,7, LLDPE-Harz, hergestellt mit 1-Octencomonomer, hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs und eines Lösungspolymerisationsverfahrens, kommerziell erhältlich von The Dow Chemical Company.
7. DOWLEX* 2042A, 1 g /10 min MI, 0,930 g/cm³ Dichte, MWD 3,7, LLDPE-Harz, hergestellt mit 1-Octencomonomer, hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs und eines Lösungspolymerisationsverfahrens, kommerziell erhältlich von The Dow Chemical Company.
8. DOWLEX* 2038, 1 g/10 min MI, 0,935 g/cm³ Dichte, 7,7 I10/I2, MWD 3,7, LLDPE-Harz, hergestellt mit einem 1-Octencomonomer, hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs und eines Lösungspolymerisationsverfahrens, kommerziell erhältlich von The Dow Chemical Company.
9. AFFINITY 1140, 1,6 g/10 min MI, 0,8965 g/cm³ Dichte, MWD 2,4, im Wesentlichen lineares Ethylen/1-Octen-Copolymer, hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des CGC-Typs und eines Lösungspolymerisationsverfahrens, erhältlich von The Dow Chemical Company.
10. Polyethylengemisch A, ein In-Reaktor-Gemisch mit 1 g/10 min MI, 0,916 g/cm³ Dichte, bestehend aus. (a) 38 Gew.-% eines im Wesentlichen linearen Ethylen/1-Octen-Copolymers mit 0,3 g/10 min MI und einer

Dichte von 0,902 g/cm³, hergestellt unter Verwendung eines Katalysators des CGC-Typs und eines Lösungsverfahrens; und (b) 62 Gew.-% eines Ziegler-Natta-katalysierten (Lösungsverfahren) Ethylen/1-Octen-LLDPE mit 1,7 g/10 min MI und einer Dichte von 0,925 g/cm³.

11. LDPE 1321, ein Harz mit 0,22 g/10 min MI, 0,9210 g/cm³ Dichte, hergestellt unter Verwendung eines Radikalhochdrucklösungsverfahrens, kommerziell erhältlich von The Dow Chemical Company.

Folienfähigkeit

1. Aufblasen der Folie in einer Egan-Folienanlage bei 25 lb/h

Für die [Fig. 1–Fig. 4](#)

[0096] Dowlex/MICP-Gemische wurden hergestellt durch Mischen des MICP-Harzes mit Dowlex 2045A in Gewichtsprozentanteilen von 15, 30 und 50 Prozent MICP. Eine Beschreibung wie DOWLEX 2045A/MICP-Harze gemischt wurden, folgt:

[0097] 15,45 kg (34 Pound) DOWLEX 2045A und 2,73 kg (6 Pound) MICP wurden in einer Kunststofftrommel angeordnet, die mit einem Kunststoffmantel überzogen war. Die obige Trommel wurde dann verschlossen und auf einen Taumelmischer aufgebracht und für mindestens 45 Minuten getaumelt, um gutes Mischen sicherzustellen.

[0098] Alle DOWLEX 2045A/MICP-Gemische wurden unter Verwendung ähnlicher Verfahren hergestellt, ausgenommen, dass das Verhältnis von DOWLEX 2045A zu MICP verschieden war.

[0099] Die resultierenden Harzgemische wurden in eine Egan-Blasfolienanlage eingespeist, die erhältlich ist von der Egan Corporation unter der Modellbezeichnung B00G345. Während dem Blasen der Folie war die Egan-Anlage ausgestattet mit einer Schnecke mit 5,08 cm (2,0 Zoll) Durchmesser, einer Düse mit 15,24 cm (3 Zoll) Durchmesser und einem Düsenpalt von 1750 µm (70 Mil). Der Extruder war 152,4 cm lang, mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser (L/D) von 30. Das verwendete Temperaturprofil war 212,8, 215,6, 218,3, 221,1, 223,9, 226,7 und 226,7°C (415, 420, 425, 425, 430, 435, 440, 440 und 440°F) von dem hinteren Teil zum vorderen Teil des Extruders und die Düsensatemperatur war 237,8°C (460°F), mit einem Aufblasverhältnis (BUR) von 2,5 und einer Durchsatzrate von 11,3 kg/h (25 lb/h). Die Frostlinienhöhe war ungefähr 25,4 cm (10 Zoll). Die resultierende Folie wies 50 µm (2,0 Mil) Dicke auf. Die Elmendorf-Reißfestigkeit in Maschinenrichtung (MD), die Elmendorf-Reißfestigkeit in Querrichtung (CD), die Fallbolzen- und Durchschlagwerte wurden für alle Folien, die aus DOWLEX 2045A/MICP-Gemischen hergestellt waren, gemessen und sind in den [Fig. 1–Fig. 4](#) jeweils gezeigt.

[0100] Zum Vergleich wurden Blasfolien auf der gleichen Egan-Anlage hergestellt, unter ähnlichen Bedingungen, aus verschiedenen Ethylen/1-Octen-Copolymeren (DOWLEX 2045A, DOWLEX 2049AC, DOWLEX 2042A, DOWLEX 2038 und ATTANE 4201) mit Sekantenmodulen in einem ähnlichen Bereich wie die Dowlex 2045A/MICP-Gemische. Die Elmendorf-Reißfestigkeit in Maschinenrichtung (MD), die Elmendorf-Reißfestigkeit in Querrichtung (CD), die Fallbolzenschlagfestigkeits- und Durchschlagwerte wurden für alle diese Folien gemessen und sind ebenfalls jeweils in den [Fig. 1–Fig. 4](#) gezeigt.

[0101] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, ist die MD-Elmendorf-Reißfestigkeit höher für eine Folie, die aus erfindungsgemäßen Gemischen geblasen ist mit 50 µm (2 Mil), die 15 und 30% MICP enthält, als für eine Folie von 50 µm (2 Mil), die aus einem Ethylen/1-Octen-LLDPE-Harz mit dem gleichen 2% MD-Sekantenmodul geblasen ist. Ähnlich zeigt [Fig. 2](#), dass die CD-Elmendorf-Reißfestigkeit höher ist für eine Folie von 50 µm (2 Mil), die geblasen ist aus den erfindungsgemäßen Gemischen, die 15 und 30% MICP enthält, als für eine Folie mit 50 µm (2 Mil), die geblasen ist aus einem Ethylen/1-Octen-LLDPE-Harz mit dem gleichen CD-2%-Sekantenmodul. Ebenfalls, wie in [Fig. 3](#) gezeigt, ist die Fallbolzenschlagfestigkeit höher für eine Folie mit 50 µm (2 Mil), die aus den erfindungsgemäßen Gemischen geblasen ist, die 15 und 30% MICP enthält, als für eine Folie mit 50 µm (2 Mil), die aus Ethylen/1-Octen-LLDPE-Harz geblasen ist, mit dem gleichen MD-2%-Sekantenmodul. Zusätzlich ist der Durchschlagwert, wie in [Fig. 4](#) gezeigt, höher für eine Folie mit 50 µm (2 Mil) aus den erfindungsgemäßen Gemischen, die 15 und 30% MICP enthält, als für eine Folie mit 50 µm (2 Mil), die geblasen ist aus einem Ethylen/1-Octen-LLDPE-Harz mit dem gleichen MD-2%-Sekantenmodul. Die Anmelder nehmen an, dass falls die Trendlinien der [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) erforderlichenfalls extrapoliert werden, die obigen Vorteile minimal wären oder nicht vorliegen würden bei einem Gemisch von 50 : 50 aus Dowlex 2045A und MICP. Die Kettenlänge der alpha-Olefin-Comonomere beeinflusst die mechanischen Folieneigenschaften der Ethylen-Copolymere, insbesondere bei niederen Modulwerten. Im Besonderen werden Ethylencopolymere, die längerkettig

alpha-Olefin-Comonomere umfassen, verbesserte Eigenschaften aufweisen, im Vergleich zu Copolymeren, die kürzerkettige alpha-Olefin-Comonomere aufweisen. In dieser Hinsicht sind Vergleiche der mechanischen Eigenschaften des Gemischs nur gültig gegenüber Polyethylenen, die das gleiche Comonomer wie das Ethylenpolymer, das in dem erfindungsgemäßen Gemisch verwendet wird, umfassen. Wenn Ethylenpolymere mit mehr als einem Comonomertyp (oder hergestellt mit mehr als einem Katalysator- oder Verfahrenstyp) vorliegen, wird das PE/PP-Gemisch der vorliegenden Erfindung bessere Zähigkeitseigenschaften liefern als ein vergleichbares Polyethylen (vergleichbar mit jeder Polyethylenkomponente der Ethylen-reichen Phase, solange dieses Polyethylen mindestens 60% der Ethylen-reichen Phase ausmacht) mit einem äquivalenten 2%-Sekantenmodul, wie das PE/PP-Gemisch. Aus praktischen Gründen können die Zähigkeitseigenschaften des PE/PP-Gemischs der vorliegenden Erfindung verglichen werden mit den Zähigkeitseigenschaften eines Ethylenpolymers mit dem gleichen Comonomer wie das Ethylenpolymer, das den Hauptteil der PE-reichen Phase ausmacht, und einem äquivalenten 2%-Sekantenmodul wie das PE/PP-Gemisch. Zusätzlich ist es beim Vergleichen der Zähigkeitseigenschaften eines Polyethylens mit dem anderen wichtig, dass die Polyethylene typischerweise ungefähr die gleichen MIs aufweisen, innerhalb eines Unterschieds von 25% voneinander. Der Fachmann in der Technik wird erkennen, dass die Comonomer-Molprozent für Ethylenpolymere mit verschiedenen Modulwerten verschieden sein werden.

Beispiele 1–3 und Vergleichsbeispiele A–C

[0102] Darüber hinaus wurden in einem weiteren Vergleich zwei Polymergemische mit MICP und Dowlex 2045A in Gewichtsverhältnissen von 35 : 65 und 65 : 35 MICP : DOWLEX 2045A hergestellt. Das MICP wurde auf eine ähnliche Art zu der in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) verwendeten hergestellt. Folien wurden aus diesen Gemischen auf einer Blasfolienausstattung hergestellt, bestehend aus einem Gloucester-Extruder mit 36,5 mm (2,5 Zoll) Durchmesser, einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser (L/D) von 30 : 1, ausgestattet mit einem Dorn mit 152,4 mm (6 Zoll) Durchmesser, und einer Blasfoliendüse. Der Düsenspalt ist 1778 µm (70 Mil), die Frostlinienhöhe ist 889 mm (35 Zoll) und die Durchsatzrate ist 68,2 kg/h (150 lb/h). Das verwendete Temperaturprofil war 210, 212,8, 212,8, 212,8 und 212,8 (410, 420, 420, 420 und 420°F) von der hinteren Seite zur vorderen Seite des Extruders. Die Adaptertemperatur war 248,9°C (480°F), die Düsentemperatur 248,9°C (480°F) und die Schmelztemperatur war 260°C (500°F). Ein Doppellippenluftkring wurde verwendet, um die Folie während der Extrusion zu kühlen und zu stabilisieren. Die Folie wurde abgezogen und auf einer herkömmlichen Polyethylenblasfolienausstattung aufgewickelt, die entwickelt wurde und hergestellt wird von Gloucester Engineering. Die Zielfoliendicke war 50 µm (2 Mil) bei drei BURs von 1,5, 2,5 bzw. 3,5. Die Dicke, die Fallbolzen- und Reißfestigkeitswerte wurden mit den in Tabelle 1 gezeigten Ergebnissen gemessen.

[0103] Die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse sind nicht direkt vergleichbar mit den in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) gezeigten Ergebnissen, aufgrund der Unterschiede der Filmherstellungsbedingungen. Um direkt vergleichbar zu sein, sollten Folien unter ungefähr den gleichen Bedingungen hergestellt werden. Um direkt vergleichbar zu sein, ist es nicht erforderlich, dass alle Bedingungen, die unten aufgeführt sind, genau die gleichen für jede Folienprobe sind. Jedoch, um direkt vergleichbar zu sein, ist es erforderlich, dass: für jede Bedingung der Unterschied zwischen den Folienproben klein genug ist; und dass genug der einzelnen Bedingungen eng genug sind, sodass der Fachmann in der Technik die Bedingungen, unter welchen die Folien hergestellt wurden, direkt vergleichen kann. Zumindest sollten die folgenden Bedingungen ungefähr die gleichen sein: verwendete Blasfolienausstattung, Aufblasverhältnis (BUR), Foliendicke, Düsenspalt, Durchsatzrate und Düsendurchmesser für die Herstellung der zu vergleichenden Folien. Vorzugsweise sind ebenfalls das Temperaturprofil, der Düsentyp, der Schneckentyp und das Quenchen ebenfalls gleich oder ungefähr gleich für die verschiedenen Harze, die verarbeitet werden sollen.

[0104] Wie in Tabelle 1 gezeigt, besitzen Folien, die aus den erfindungsgemäßen Gemischen (Beispiele 1–3) hergestellt sind, überragende mechanische Eigenschaften gegenüber Folien, die aus den Vergleichsproben (Vergleichsbeispiele A–C) hergestellt sind, welche mehr als 50% MICP enthalten. Zum Beispiel war die Fallbolzenschlagfestigkeit der Vergleichsbeispiele nur 13–32% der Fallbolzenschlagfestigkeit des erfindungsgemäßen Beispiels, das hergestellt ist mit dem gleichen BUR. Ähnlich waren die MD-Elmendorf-Reißfestigkeitswerte der Vergleichsproben nur 13–23% der MD-Elmendorf-Reißfestigkeitswerte der erfindungsgemäßen Probe, die mit der gleichen BUR hergestellt wurde. Ebenfalls waren die CD-Elmendorf-Reißfestigkeitswerte der Vergleichsbeispiele nur 28–37% der CD-Elmendorf-Reißfestigkeitswerte der erfindungsgemäßen Probe, die mit der gleichen BUR hergestellt wurde. Zusätzlich wird die gleiche Wirkung, zu einem geringeren Ausmaß, in den Werten für die Reißenergie und den mittleren Durchschlag beobachtet, worin die Werte der Vergleichsproben nur 70–88% bzw. 71–88% der entsprechenden Werte der erfindungsgemäßen Probe, die mit der gleichen BUR hergestellt war, waren. Es wird angenommen, dass ein gewisser Teil der Abnahme der mechanischen Eigenschaften der Vergleichsproben aufgrund des höheren Sekantenmoduls der Vergleichsproben relativ zu

den erfindungsgemäßen Proben vorliegt. Jedoch ist die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften größer als aus nur einer Erhöhung des Sekantenmoduls erwartet würde und kann kennzeichnend sein für die inhärente Inkompatibilität des Polypropylens und des Polyethylens.

Tabelle 1 – Folieneigenschaften

Probe	Bsp. 11	Bsp.2	Bsp. 3	Vgl.Bsp. A	Vgl.Bsp. B	Vgl.Bsp. C
Zusammensetzung						
% MICP (PP)	35	35	35	65	65	65
% Dowlex 2045A (LLDPE)	65	65	65	35	35	35
Aufblasverhältnis	1,5	2,5	3,5	1,5	2,5	3,5
mittlere Dicke in MD, (μm) ((Mil))	50 (2,0)	50 (2,0)	50 (2,0)	46 (1,8)	48 (1,9)	46 (1,8)
mittlere Dicke in CD, (μm) ((Mil))	50 (2,0)	50 (2,0)	50 (2,0)	46 (1,8)	50 (2,0)	50 (2,0)
Fallbolzenschlag- festigkeit Verfahren A (g)	276	276	286	36	64	92
Elmendorf-Reißfestig- keit						
mittlere Elmendorf-Typ B in MD (g)	260	270	243	33	58	55
mittlere Elmendorf-Typ B in CD (g)	612	579	538	188	212	151
Sekantenmodul						
MD-mittlerer 1 %- SEKANT (MPa) ((psi))	580 (82.848)	530 (75.711)	540 (77.123)	736 (105.192)	731 (104.402)	697 (99.593)
CD-mittlerer 1 %- SEKANT, (MPa) ((psi))	458 (65.438)	497 (71.000)	502 (71.744)	749 (107.007)	596 (85.176)	645 (92.109)
MD-mittlerer 2 %- SEKANT, (MPa) ((psi))	463 (66.123)	437 (62.471)	448 (64.003)	593 (84.763)	566 (80.890)	550 (78.528)
CD-mittlerer 2 %- SEKANT (MPa) ((psi))	379 (54.161)	397 (56.659)	421 (60.106)	586 (83.714)	502 (71.742)	507 (72.369)
Durchschlagfestigkeit						
mittlere Energie bis zum Reißen (kg-m) ((in-lb))	71 (43)	85 (51)	83 (50)	50 (30)	63 (38)	73 (44)
mittlere Durchschlag- festigkeit (kN/m^2) ((ft- lb/in ³))	129940 (146)	152190 (171)	150410 (169)	94340 (106)	108580 (122)	131720 (148)

Beispiel 4 und Vergleichsprobe D

[0105] In einem anderen Vergleich wurde ein Polymergemisch (Beispiel 4) hergestellt durch Mischen von 25

Gew.-% MICP mit 75 Gew.-% XU 61528.20 LLDPE. Ein Vergleichsgemisch (Vgl. D) wurde hergestellt durch Mischen von 93 Gew.-% XU 61528.20 mit 7 Gew.-% LDPE 611. Folien wurden aus diesen Gemischen unter ähnlichen Herstellungsparametern wie in den Beispielen 1–3 geblasen, mit der Ausnahme, dass 54,5 kg/h (120 lb/h) Durchsatzrate verwendet wurden. Die Folieneigenschaften wurden gemessen und sind in Tabelle 2 angegeben.

[0106] Wie in Tabelle 2 gezeigt, ist die erfindungsgemäße Folie (Beispiel 4) eine wesentliche Verbesserung gegenüber einem typischen LLDPE/LDPE-Gemisch (Vgl. D). Im Besonderen sind der MD-Modul bzw. der CD-Modul von Beispiel 4 24 bzw. 36% höher als die entsprechenden Module von Vgl. D, jedoch die mechanischen Eigenschaften von Beispiel 4 sind äquivalent zu den Eigenschaften von Vgl. D.

Tabelle 2: LLDPE-reiche Gemische mit Rheologie-modifiziertem PP gegenüber LLDPE/LDPE-Gemischen

Probe	Vgl.D	Beispiel 4
XU 61528.20	93	75
MICP		25
LD 611	7	
Betriebsparameter		
Rückdruck (Mpa) ((psi))	34,2 (4890)	28,6 (4080)
Rate/UPM	2,68	2,3
Folieneigenschaften		
Fallbolzenschlagfestigkeit, Verfahren-A (g)	333	372
mittlere Dicke in MD (μm) ((Mil))	16,8 (0,66)	16,8 (0,66)
normalisierte MD-Elmendorf-Reißfestigkeit Typ B, ($\text{g}/\mu\text{m}$) ((g/Mil))	9,4 (238)	8,9 (226)
mittlere Dicke in CD (μm) ((Mil))	16,8 (0,66)	15,8 (0,62)
normalisierte CD- Elmendorf-Reißfestigkeit, Typ B ($\text{g}/\mu\text{m}$) ((g/Mil))	24,9 (633)	24,1 (611)
MD-2 %-Sekantenmodul (MPa) ((psi))	205,7 (29384)	254,4 (36336)
CD-2 %-Sekantenmodul (MPa) ((psi))	228,7 (32666)	310,8 (44396)
CD-Reißfestigkeit (MPa) ((psi))	44,9 (6411)	32,4 (4625)
MD-Reißfestigkeit (MPa) ((psi))	60,8 (8680)	68,0 (9720)
mittlere Durchschlagfestigkeit (kN/m^2) ((ft-lb/in ³))	222500 (250)	195800 (220)

[0107] Wie früher diskutiert, liefern die erfindungsgemäßen Gemische der vorliegenden Anmeldung verbesserte Reißfestigkeit und Schlagfestigkeit gegenüber Polyethylencopolymeren mit äquivalentem Modul und die hergestellt sind aus dem gleichen Comonomer wie das Polyethylencopolymer, das in dem erfindungsgemäßen Gemisch enthalten ist. Die erfindungsgemäßen Gemische der vorliegenden Anmeldung können ähnliche Reißfestigkeit und Fallbolzenschlagfestigkeit, jedoch verbesserten Modul liefern. Zusätzlich, wie oben diskutiert, liefern die modifizierten Polypropylene, die in den erfindungsgemäßen Gemischen verwendet werden, verbes-

serte Verarbeitbarkeit der Gemische. Diese verbesserte Verarbeitbarkeit wird es erlauben, dass Gegenstände aus den Gemischen über breitere Verarbeitungsbedingungen gebildet werden können und/oder es wird der maximalen Durchsatz, mit welchem die Gemische in Gegenstände übergeführt werden können, verbessert.

Beispiele 5 und Vergleichsbeispiel E

[0108] Tabelle 3 zeigt einen Vergleich der Verarbeitbarkeit eines Gemischs, das ein unmodifiziertes Polypropylen und ein Polyethylen enthält, mit einem Gemisch, das ein modifiziertes Polypropylen (wie in der vorliegenden Erfindung verwendet) und ein Polyethylen enthält. Das Gemisch von Beispiel 5 wurde hergestellt unter Mischen von 35 Gew.-% MICP mit 65 Gew.-% DOWLEX 2045A. Ein Vergleichsgemisch (Vgl. E), enthaltend DC111 und DOWLEX 2045A, in einem Gewichtsverhältnis von 35 : 65, wurde jeweils auf eine ähnliche Art hergestellt. Folien wurden aus diesen Gemischen unter ähnlichen Bedingungen wie für die Gemische der Beispiele 1–3 und Vgl. A–C geblasen. In diesem Vergleich war die Absicht die Herstellung von Folien ähnlicher Dicke bei ähnlichen Durchsatzraten. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, war das erfindungsgemäße Gemisch (Bsp. 5) leicht auf der Folienanlage verarbeitbar, während das Vergleichsgemisch von Vgl. E nicht zu einer Folie unter vergleichbaren Bedingungen verarbeitet werden konnte.

TABELLE 3

	<u>Durchsatzrate</u> (kg/h) ((lb/h))	<u>Folienzieldicke</u> (μm) ((Mil))	<u>Beschreibung des Verfahrens</u>
Vergleichsprobe E	„Konnte keine Probe mit 20,3 μm (0,8 Mil) aufgrund von Stabilitätsproblemen erzeugen		
Beispiel 5	66,7 (147,0)	20,3 μm (0,8)	sehr schön

[0109] In zusätzlichen Tests wurden die Gemische von Vgl. E und Beispiel 5 in eine Folie mit 2 Mil übergeführt, unter Verwendung einer Blasfolienausstattung, die ähnlich der Ausstattung war, welche verwendet wurde, um die Daten von Tabelle 1 zu erzeugen. In diesen Tests wurden die Verarbeitungsbedingungen variiert, um den maximalen Durchsatz für jedes Gemisch zu bestimmen. Für die Ausstattung, die in diesem Vergleich verwendet wurde, war der maximale Durchsatz für das Gemisch von Beispiel 5 118,4 kg/h (261 lbs/h), wobei davon ausgegangen wird, dass die Durchsatzrate begrenzt wird durch die Menge an Kühlluft (Quench), die für die Folienanlage verfügbar ist. Es wird angenommen, dass noch höhere Durchsatzraten erreicht werden hätten können mit dem Gemisch von Beispiel 5, falls zusätzliche Kühlluft verfügbar gewesen wäre. Im Vergleich hierzu war die maximale Durchsatzrate für das Gemisch von Vgl. E 93,4 kg/h (206 lbs/h), wobei angenommen wird, dass die Durchsatzrate begrenzt wird durch die Stabilität der Blase, die während dem Bearbeiten gebildet wird. Daher ist ersichtlich, dass das Gemisch von Beispiel 5 viel leichter verarbeitet wird bei höheren Durchsatzraten als Vgl. E.

Wärmeschrumpfung

[0110] Ein erfindungsgemäßes Gemisch wurde hergestellt durch Mischen von 35 Gewichtsprozent (Gew.-%) MICP, basierend auf dem Gesamtgewicht des Gemischs, mit 65 Gew.-% DOWLEX 2045A. Folien wurden aus diesem erfindungsgemäßen Gemisch und aus 100% MICP-Harz geblasen. Die Blasfolienproben wurden in Quadrate mit 10,16 cm \times 10,16 cm (4 Zoll \times 4 Zoll) geschnitten und zwischen zwei Metallsiebhaltern angeordnet. Der Metallsiebhalter wurde dann in ein heißes Ölbad bei einer vorbestimmten Temperatur für 30 Sekunden eingetaucht. Die MD- und CD-Schrumpfung wurden gemäß ASTM 2732 gemessen. Die Testergebnisse sind in den [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) für MD-Schrumpfung bzw. CD-Schrumpfung gezeigt.

[0111] Wie in den Figuren gezeigt, wiesen Folien, die gebildet sind aus dem erfindungsgemäßen Gemisch mit 35% MICP ähnliche Schrumpfeigenschaften auf wie die Folie, die aus 100% MICP mit der gleichen BUR hergestellt wurde. Bei Testtemperaturen unter 160°C wird sehr geringe Schrumpfung für jede der Folien beobachtet, wodurch ausgezeichnete Formstabilität der Folien angezeigt wird, selbst bei erhöhten Temperaturen. Zum Vergleich erweichen alle Polyethylene oder schmelzen bei Temperaturen unter 130°C. Bei Temperaturen von 170°C bis 185°C zeigen die Folien hohe Schrumpfung in der Maschinenrichtung und die gewünschte Schrumpfung im Bereich von 10 bis 30% in der Querrichtung. Zum Bündeln von Folien ist es wichtig, dass die Folien sowohl einen hohen Schrumpfgrad (40 bis 80%) in der Maschinenrichtung plus positive Schrumpfung von 10 bis 30% in Quer- oder Transversal-Richtung zeigen. Die Figuren zeigen auch, dass ansteigendes Aufblasverhältnis oder der Durchmesser der Blase während der Herstellung zu einer erhöhten Schrumpfung in Querrichtung bei einer gegebenen Temperatur führen. Dies erlaubt es, dass der Folienhersteller das Ausmaß

der Schrumpfung, die durch die Folie gezeigt wird, durch Kontrolle der Herstellungsparameter, die zum Herstellen der Folie verwendet werden, steuern kann.

[0112] Für LLDPE-reiche Folien ist es unüblich, dass sie eine wesentliche Schrumpfung in Querrichtung zeigen. Für die meisten Anwendungen war es herkömmlicherweise erforderlich LDPE zu der LLDPE-Folie zuzugeben, um eine Schrumpfung in Querrichtung im Bereich von 10 bis 30% zu erhalten. Diese Daten zeigen, dass die gewünschte Schrumpfung erhalten werden kann durch Mischen eines gekoppelten Propylenpolymers, vorzugsweise eines gekoppelten schlagfesten Copolymerpolypropylens, anstelle von LDPE. Das erfindungsgemäße Gemisch der Erfindung ist leicht verarbeitbar und liefert eine Folie, die formstabil ist bis zu 140°C, vorzugsweise 150°C, bevorzugter 160°C, jedoch welche ausgezeichnete Schrumpfcharakteristika bei höheren Temperaturen liefert.

Blocken

[0113] Eine Reihe von Polymergemischen wurde hergestellt durch Mischen von MICP mit einem LLDPE (DOWLEX 2045A), in Gewichtsprozentanteilen von MICP von 0, 15, 30, 50, 70, 85 und 100%, basierend auf dem Gewicht der kombinierten Polymere. Keines dieser Gemische enthielt ein Antiblockadditiv. Folien wurden aus diesen Gemischen auf einer Egan-Blasfolienanlage geblasen. Die Blasfolienanlage bestand aus einer Schnecke mit einem Durchmesser von 50 mm (2,0 Zoll), 30 : 1 L/D-Extruder, ausgestattet mit einer Düse mit 76 mm (3 Zoll) Durchmesser, und wurde unter ähnlichen Bedingungen für alle der Polymergemische betrieben. Die Folie wurde abgezogen und aufgewickelt auf einer herkömmlichen Polyethylenblasfolienausstattung, die entwickelt wurde und hergestellt wird von MacroEngineering. Das mittlere Blocken wurde bestimmt für jede Probe und die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. Das Block wird gemessen gemäß dem Standard-ASTM-Verfahren 3354. Wie in Tabelle 4 gezeigt, wiesen die Gemische von MICP und Polyethylen ein geringeres mittleres Blocken auf als das Polyethylen alleine aufwies. Diese verbesserte Blockleistungsfähigkeit wird die Menge Antiblockmittel, wie etwa SiO₂, die typischerweise in solchen Folienanwendungen verwendet wird, verringern.

Tabelle 4 – Folieneigenschaften und Blockdaten
Gemische von Dowlex 2045A LLDPE und MICP

% MICP	Blocken
0	69,24
15	8,92
30	12,86
50	8,64
70	5,04
85	5,02
100	12,5

Beispiele 6 bis 9 und Vergleichsbeispiel F

[0114] Darüber hinaus wurden in einem anderen Vergleich vier Polymergemische mit MICP und AFFINITY 1140 (Bsp. 6), ATTANE 4201 (Bsp. 7), Polyethylengemisch A (Bsp. 8) und DOWLEX 2045 A (Bsp. 9) in Gewichtsverhältnissen von 35 : 65 MICP zu den Polyethylenpolymeren hergestellt. Das MICP wurde auf eine ähnliche Art hergestellt wie diejenigen, die für die [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) verwendet wurde. Folien wurden aus diesen Gemischen auf einer Blasfolienanlage hergestellt, die aus einem Gloucester-Extruder mit 63,5 mm (2,5 Zoll Durchmesser), 30 : 1 Länge zu Durchmesser (L/D) bestand, ausgestattet mit einem Dorn mit 152,4 mm (6 Zoll) Durchmesser, und einer Blasfoliendüse. Der Düsenpalt ist 1778 µm (70 Mil), die Frostlinienhöhe ist 889 mm (35 Zoll) und die Durchsatzrate ist 68,2 kg/h (150 lb/h). Die Folienbearbeitungsbedingungen waren ähnlich den Bearbeitungsbedingungen, die für die Beispiele 1 bis 3 und die Vergleichsproben A–C verwendet werden. Die Dicke, Fallbolzenfestigkeit, Elmendorf-Reißfestigkeit, Sekantenmodul und Durchschlagfestigkeit wurden mit den in Tabelle 5 gezeigten Ergebnissen gemessen.

[0115] Die in Tabelle 5 gezeigten Ergebnisse sind nicht direkt vergleichbar mit den in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) gezeigten Ergebnissen, aufgrund der Unterschiede bei der Folienherstellung. Jedoch ist aus Tabelle 5 ersichtlich, dass das PE/PP-Gemisch, das Polyethylengemisch A umfasst, eine überragende Kombination von hohem Modul, Reißfestigkeit und Schlagfestigkeitseigenschaften zeigt gegenüber Gemischen, die aus nur einem Polyethylen bestehen. Zusätzlich ist aus der Tabelle 5 ersichtlich, dass das PE/PP-Gemisch, das Polyethylengemisch A enthält, ein 2%-Sekantenmodul, gemessen in der Maschinenrichtung, aufweist, das mindestens das Doppelte des 2%-Sekantenmoduls von Polyethylengemisch A ist, gemessen in der Maschinenrichtung, und eine Ausgewogenheit mechanischer Eigenschaften zeigt.

Tabelle 5

	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Vgl. F
Komponente 1	MICP	MICP	MICP	MICP	Polyethylen- gemisch A
% Komponente 1	35	35	35	35	100
Komponente 2	AFFINITY 1140	ATTANE 4201	Polyethylen- gemisch A	DOWLEX 2045	
% Komponente 2	65	65	65	65	
Foliendicke (μm) ((Mil))	50 (2)	50 (2)	50 (2)	50 (2)	50 (2)
Fallbolzenfestigkeit (g) Verfahren A	454	354	430	276	> 850
Elmendorf- Reißfestigkeit (g)					
mittlere Elmendorf- Typ B in MD	464	366	468	270	825
mittlere Elmendorf- Typ B in CD	367	633	581	579	1014
Sekantenmodul (MPa) ((psi))					
MD-mittleres 2 %- Sekantenmodul	252,2 (36.032)	366,7 (52.388)	408,1 (58.293)	437,3 (62.471)	168,4 (24.054)
CD-mittleres 2 %- Sekantenmodul	208,5 (29.784)	321,1 (45.874)	341,3 (48.757)	396,6 (56.659)	194,1 (27.733)
Durchschlag- festigkeit					
Mittlere Durchschlag- festigkeit (kN/m^2) ((ft-lb/in ³))	216270 (243)	144180 (162)	154860 (174)	152190 (171)	297260 (334)
Aufblasrate	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Durchsatz (kg/h) ((lb/h))	68 (150)	68 (150)	68 (150)	68 (150)	68 (150)

[0116] Dowlex/MICP-Gemische wurden hergestellt durch Mischen des MICP-Harzes mit Dowlex 2045A in Gewichtsprozentanteilen von 15, 25, 35 und 45 Prozent MICP. Zusätzlich wurde ein Gemisch aus 80 Gewichtsprozent Dowlex 2045A und 20 Gewichtsprozent LDPE 132I hergestellt. Die Harze wurden wie für die [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) beschrieben, gemischt.

[0117] Die resultierenden Harzgemische wurden wie für die [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) beschrieben, in eine Egan-Blasfolienanlage eingespeist, welche wie für die [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) beschrieben, betrieben wurde. Die maximale Belastung (Verschweißungsfestigkeit) und Heißklebung bzw. Heißklebrigkeit wurden für die Folien gemäß den oben beschriebenen Verfahren gemessen.

[0118] Wie in [Fig. 7](#) gezeigt, erwiesen sich die Folien, die hergestellt sind aus Gemischen von 15, 25 und 35 Gew.-% MICP ähnlich wie die Folien, die hergestellt sind aus einem Gemisch von 80/20 Dowlex 2045A/LDPE 132I. Es ist ebenfalls aus [Fig. 7](#) ersichtlich, dass die Folien, die hergestellt sind aus Gemischen, die 15 und 25 Gew.-% MICP enthalten, effektiv gleiche oder bessere maximale Belastung bei 120°C und darüber zeigten als die Folie, die hergestellt ist aus dem Dowlex 2045A/LDPE 132I-Gemisch. Es ist ebenfalls aus [Fig. 8](#) ersichtlich, dass die Folien, die hergestellt sind aus den Gemischen aus 15, 25 und 35 Gew.-% MICP eine Heißklebeinitiationstemperatur aufwiesen, die ähnlich der Heißklebeinitiationstemperatur ist, die von der Folie gezeigt wird, die aus dem Dowlex 2045A/LDPE 132I-Gemisch hergestellt ist. Weiterhin ist aus [Fig. 8](#) ersichtlich, dass alle Folien, die hergestellt sind aus Dowlex 2045A/MICP-Gemischen bessere Heißklebefestigkeit bei Temperaturen bei oder über 120°C zeigten, als Folien, die hergestellt waren aus Dowlex 2045A/LDPE 132I-Gemisch. Die obigen Verschweißungscharakteristika, machen die Dowlex 2045A/MICP-Gemische sehr wünschenswert für Folien, die Heißbefüllung und/oder hohe Verschweißungstemperaturbedingungen erfordern.

Beispiele 10 und 11 und Vergleichsprobe G

[0119] In einem anderen Vergleich wurden zwei Polymergemische hergestellt, unter Verwendung von MICP und Dowlex 2045A, in Gewichtsverhältnissen von 20 : 80 bzw. 35 : 65 MICP : Dowlex 2045A. Das MICP wird auf eine ähnliche Art hergestellt, wie diejenigen, die in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) verwendet werden. Ein Gemisch von Dowlex 2045A und LDPE 132I wird wie ein Vergleichsgemisch hergestellt, in den Gewichtsverhältnissen von 85 : 15 Dowlex 2045A : LDPE 132I (ein Gemisch, das ähnliche Verarbeitungscharakteristika wie MICP/Dowlex 2045A-Gemische zeigt und häufig verwendet wird für Kompressionsverpackungsanwendungen). Folien werden aus diesem Gemisch auf einer Blasfolienanlage hergestellt, bestehend aus einem Macro Engineering Extruder mit 63,5 mm (2,5 Zoll) Durchmesser, 24 : 1 Länge zu Durchmesser (L/D), ausgestattet mit einer MC-Barriereschnecke und einer Blasfoliendüse mit 152,4 mm (6 Zoll) Durchmesser. Der Düsenpalt ist 1016 µm (40 Mil) und die Durchsatzrate ist 0,7 g/s/cm (10,5 lb/h/Zoll) Düsendurchmesser. Die Folie wurde abgezogen und aufgewickelt auf einer herkömmlichen Polyethylenblasfolienausstattung, die von Macro Engineering entwickelt wurde und hergestellt wird. Die Dicke der hergestellten Folie ist wie in Tabelle 6 gezeigt. Das Aufblasverhältnis für alle Folien ist 2,2. Die Schlagfestigkeit, Steifheit (2%-Sekantenmodul), Streckungswiderstand (% Streckung) und Elmendorf-Reißfestigkeit wurden gemessen und sind wie in Tabelle 6 gezeigt. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, liefern die Folien, die aus den Gemischen von MICP/Dowlex 2045A hergestellt sind, wesentliche Verbesserungen des Streckungswiderstands gegenüber Vergleichs-Dowlex 2045A/LDPE 132I-Gemischen. Dies erlaubt wesentliche Vorteile zum Verringern der Dicke der Folie, die für solche Anwendungen als Kompressionsverpackung verwendet wird. Beispiele von Kompressionsverpackungsanwendungen sind Folien, die verwendet werden, um Tüten, Beutel und andere Behältnisse herzustellen, die ausgestaltet sind, um komprimierte Güter, wie etwa thermische Isolierung, Torfmoos, Silage und andere komprimierbare Güter aufzunehmen. Zusätzlich kann für einen Behälter mit gegebener Dicke mehr Material in den Behälter eingebracht werden, ohne die Integrität des Behälters zu beeinträchtigen.

Tabelle 6

Material	Vgl. G 85/15 Gew.-% DOWLEX 2045A*/LDPE 132I- Gemisch	Bsp. 10 20/80 Gew.-% MICP/Dowlex 2045A- Gemisch	Bsp. 11 35/65 Gew.-% MICP/Dowlex 2045A- Gemisch
Foliendicke			
mittlere Dicke (µm) ((Mil))	104,1 (4,1)	78,7 (3,1)	71,1 (2,8)
Dickeverringerng (%)	-	24	32
Schlagfestigkeit (ASTM D1709 Verfahren A)			
Fallbolzenschlagfestigkeit (g)	413	566	345
Steifheit /maschinelle Verarbeitbarkeit (ASTM D882)			
2 %-Sekantenmodul (kg) ((lb)) in MD	59,0 (130)	75,8 (167)	92,5 (204)
2 %-Sekantenmodul (kg) ((lb)) in CD	63,5 (140)	66,2 (146)	79,4 (175)
Erhöhter Belastungswiderstand % in MD	-	28	57
Erhöhter Belastungswiderstand % in CD	-	5	25
Streckungswiderstand			
Spannung bei 9 MPA (%) in MD	10	3	2
Spannung bei 9 MPA (%) in CD	8	4	2
Elmendorf-Reißfestigkeit (ASTM D1922)			
Reißfestigkeit, MD (g)	1280	967	302

[Fig. 9](#), [Fig. 10](#) und [Fig. 11](#)

[0120] Dowlex/MICP-Gemische werden hergestellt durch Mischen des MICP-Harzes mit Dowlex 2045A in Gewichtsprozentanteilen von 25, 30, 40, 45 und 55 Prozent MICP. Das MICP wird auf eine ähnliche Art hergestellt, wie für die [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) verwendet, und die Gemische werden zu Folien verarbeitet, unter Verwendung der gleichen Ausstattung und der Verfahren, die für die Gemische in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) angegeben sind. Nur die MD-Elmendorf-Reißfestigkeitswerte sind gezeigt, da die MD-Elmendorf-Reißfestigkeitswerte begrenzender sind für die Leistungsfähigkeit der Folie als die CD-Elmendorf-Reißfestigkeitswerte (welche höher sind für Blasfolien, die gemäß der Bearbeitung, die in [Fig. 9](#) beschrieben ist, hergestellt sind). Wie aus den [Fig. 9](#), [Fig. 10](#) und [Fig. 11](#) ersichtlich ist, sollte der Gewichtsprozentanteil des Polyethylens größer als 55%, vorzugsweise größer als 60% sein.

Patentansprüche

1. Gemischzusammensetzung, umfassend:

- (a) mindestens ein schlagfestes Propylencopolymer mit einer Schmelzefestigkeit (gemessen bei 190°C) von mindestens 20 cN, wobei das schlagfeste Propylencopolymer ein heterophasiges Gemisch mit einer kontinuierlichen Polypropylenphase und einer dispergierten elastomeren Phase umfasst; und
- (b) mehr als 55 Gew.-% basierend auf dem kombinierten Gewicht von Komponente (a) und (b) mindestens ei-

nes Ethylenpolymers mit einer Dichte von 0,90–0,94 g/cm³ und einem Schmelzindex (gemäß Messung nach ASTM D 1238 bei einer Temperatur von 190°C unter einem Gewicht von 2,16 kg) von mindestens 0,1 g/10 min.

2. Gemischzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das mindestens eine schlagfeste Propylencopolymer eine Schmelzefestigkeit von mindestens 40 cN aufweist.

3. Gemischzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das mindestens eine schlagfeste Propylencopolymer eine Schmelzefestigkeit von mindestens 50 cN aufweist.

4. Gemischzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das mindestens eine Ethylenpolymer mindestens 60 Gew.-% des Gemischs umfasst.

5. Gemischzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das mindestens eine Ethylenpolymer eine Dichte von 0,905–0,925 g/cm³ und einen Schmelzindex von mindestens 0,5 g/10 min aufweist.

6. Gemischzusammensetzung nach Anspruch 1, worin eine aus der Gemischzusammensetzung hergestellte Blasfolie ausgewogene mechanische Eigenschaften zeigt.

7. Gemischzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das mindestens eine schlagfeste Propylencopolymer ein gekoppeltes schlagfestes Propylencopolymer umfasst, das erhältlich ist durch die Reaktion eines schlagfesten Propylencopolymers mit einem Bis(sulfonylazid) und wobei Komponente (b) weniger als 85 Gew.-% des Gemischs ist.

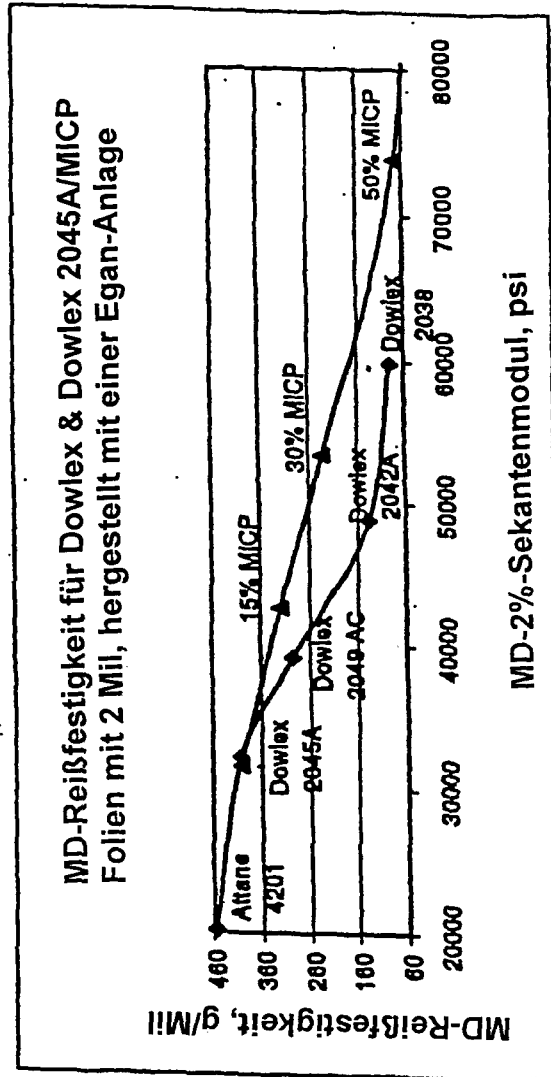
8. Gemischzusammensetzung nach Anspruch 7, worin Komponente (b) ein Copolymer ist, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von Ethylen und hergestellt wird unter Verwendung eines Comonomers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: 1-Octen, 1-Hexen, 1-Buten und Gemischen davon unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs.

9. Gemischzusammensetzung nach Anspruch 7, worin Komponente (b) ein Copolymer ist, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von Ethylen und hergestellt wird unter Verwendung eines Comonomers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: 1-Octen, 1-Hexen und Gemischen davon unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs.

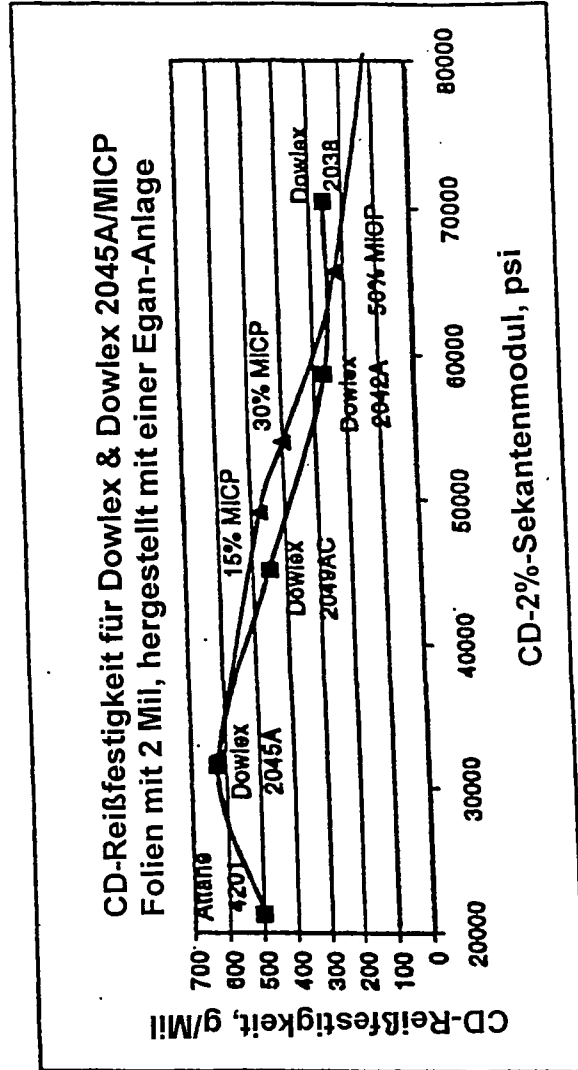
10. Folie, umfassend eine Gemischzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin (i) der Modul einer aus dem Gemisch hergestellten Folie höher ist als der Modul einer aus Komponente (b) hergestellten Folie; und (ii) eine aus der Zusammensetzung hergestellte Folie bessere Folienzähigkeitseigenschaften aufweist, verglichen mit einer Folie, die auf die gleiche Art gebildet wurde aus einem vergleichbaren Ethylenpolymerharz mit einem 2%-Sekantenmodul, äquivalent zu der Zusammensetzung, und dem gleichen Comonomer wie (b), bezogen auf mindestens eines aus: Reißfestigkeit, entweder in Maschinenrichtung (MD) oder Querrichtung (CD) gemäß Messung durch das Elmendorf Reißfestigkeitsverfahren (ASTM D-1922); oder Fallbolzenschlagfestigkeit gemäß Messung durch das Verfahren von ASTM D-1709 oder ein modifiziertes Verfahren davon, worin die Höhe, aus welcher der Fallbolzen fallengelassen wird, von 0,66 m auf 0,27 m (26 Zoll auf 10,5 Zoll) verringert wird, oder Durchschlagfestigkeit.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

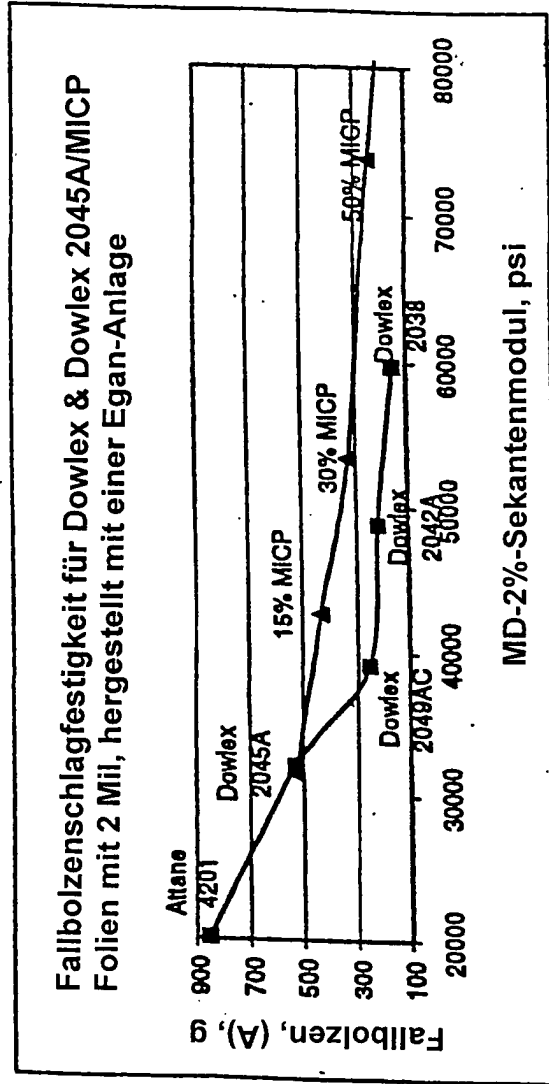
Figur 1



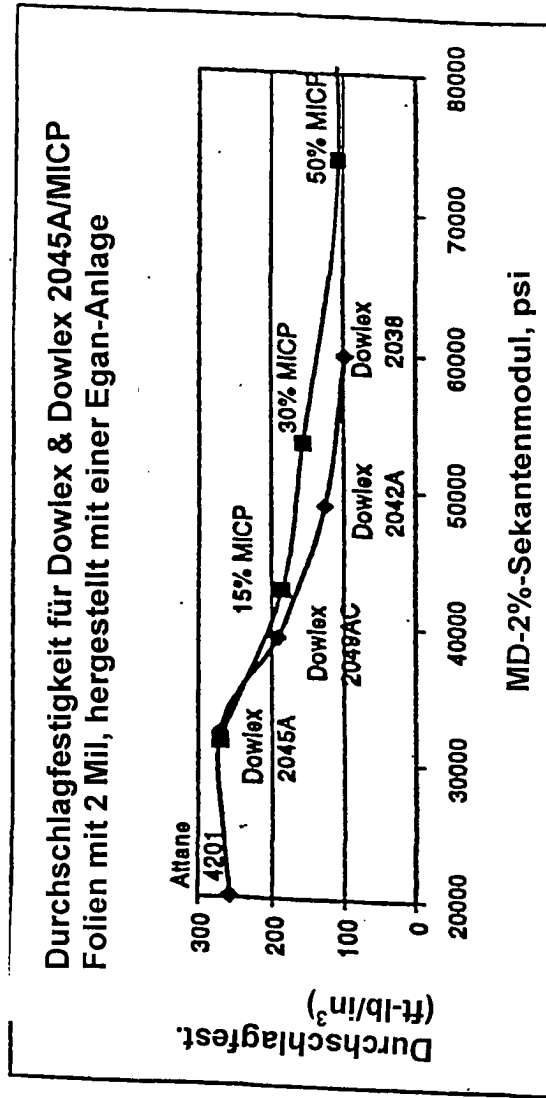
Figur 2



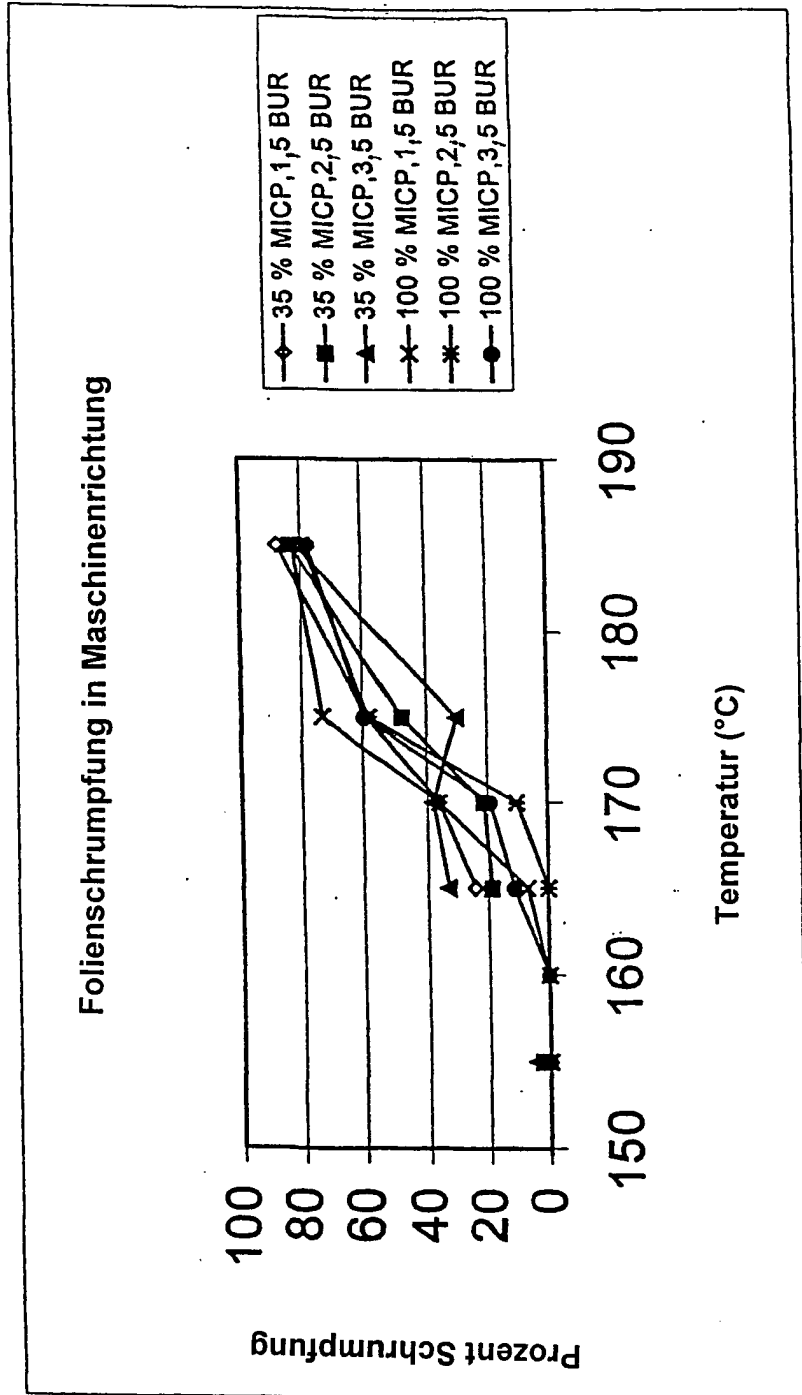
Figur 3



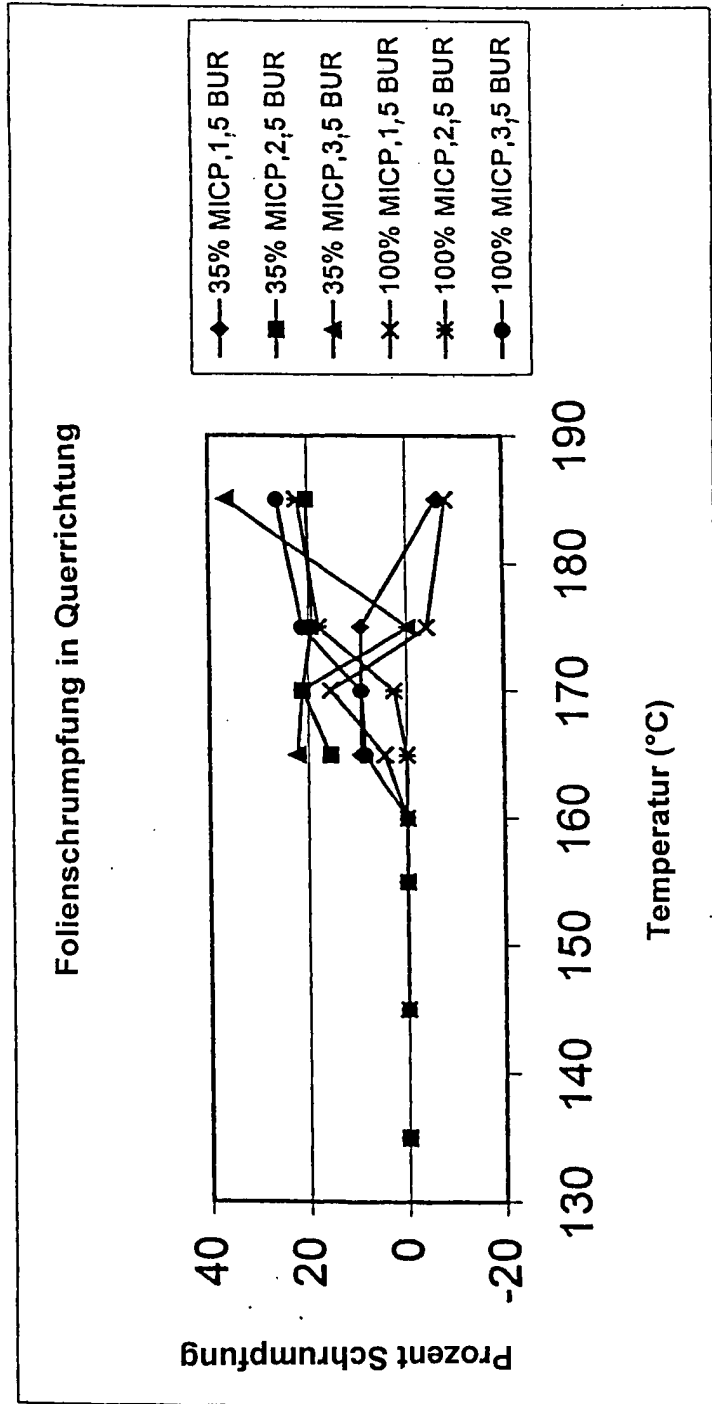
Figur 4



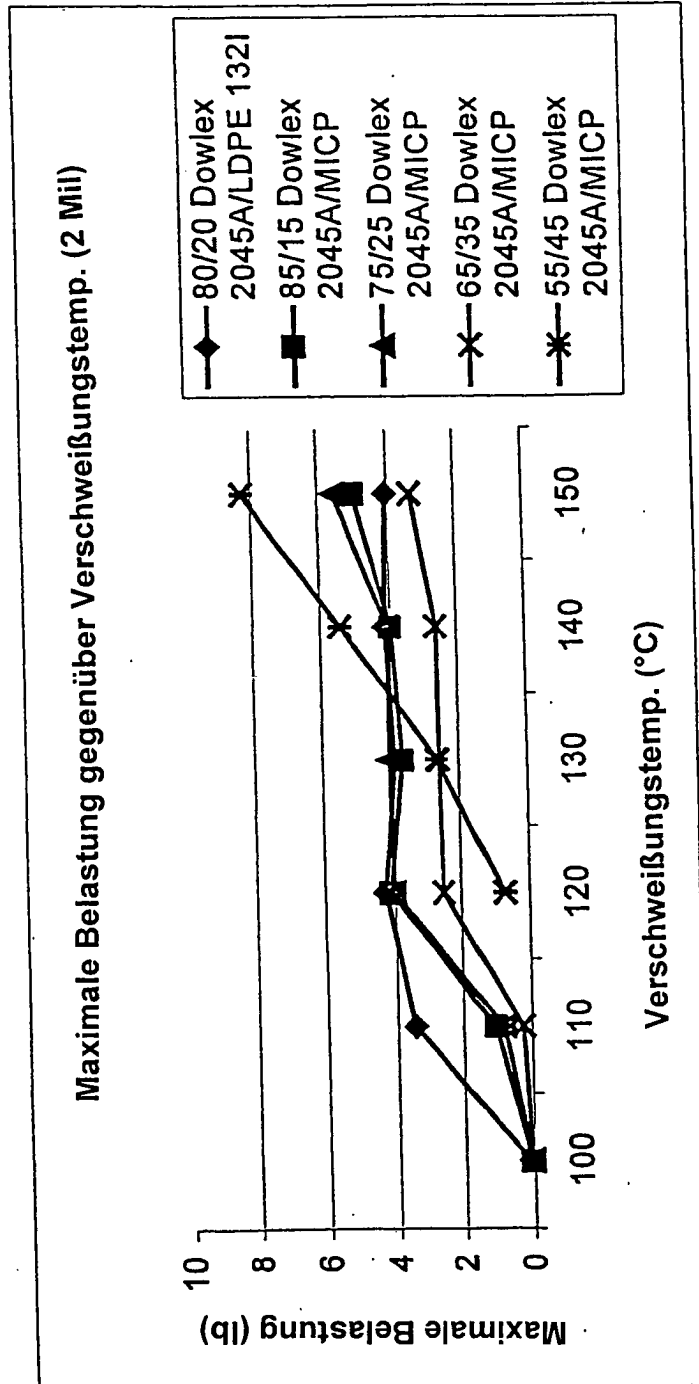
Figur 5



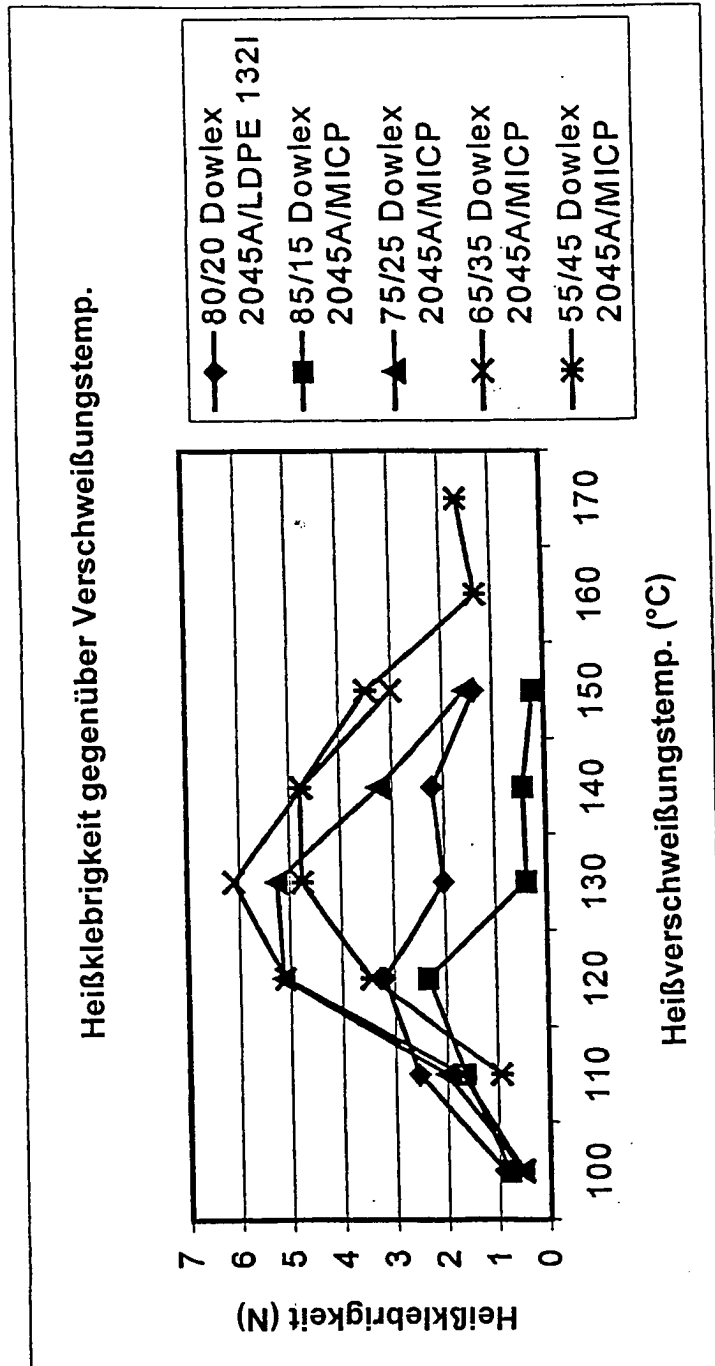
Figur 6



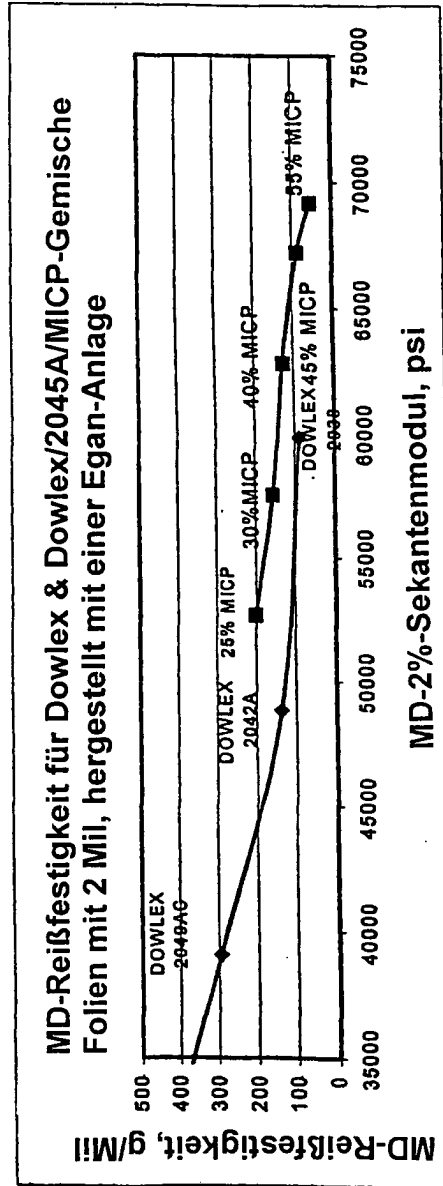
Figur 7



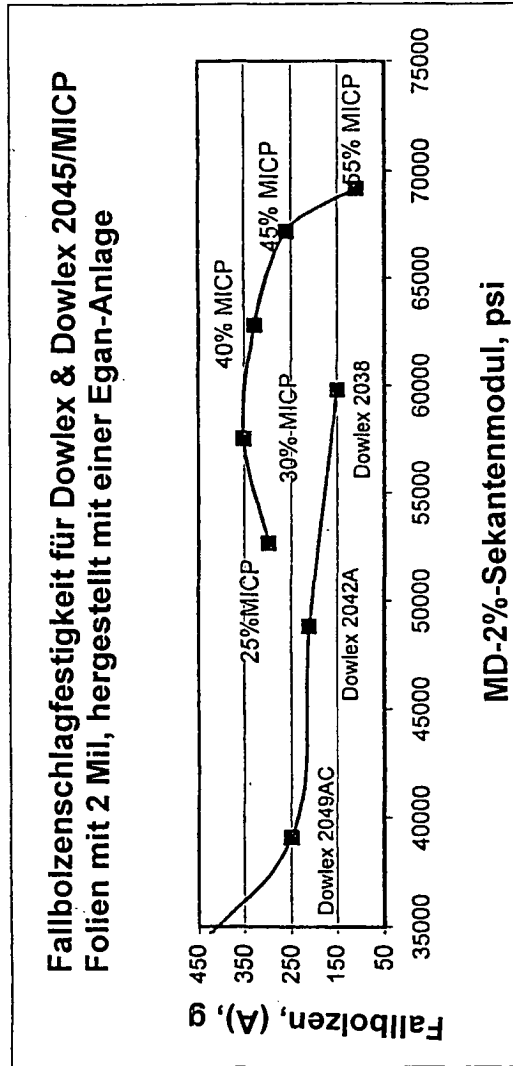
Figur 8



Figur 9



Figur 10



Figur 11

