



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 21 780 T2 2005.11.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 054 927 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 21 780.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FI99/00101

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 903 699.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/041310

(86) PCT-Anmeldetag: 10.02.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 19.08.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 29.11.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 10.11.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10.11.2005

(51) Int Cl.⁷: C08L 23/04
C08F 10/02

(30) Unionspriorität:

980308 10.02.1998 FI

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Borealis Technology Oy, Porvoo, FI

(72) Erfinder:

NUMMILA-PAKARINEN, Auli, 06100 Porvoo, FI;
MYHRE, Ole Jan, 3919 Porsgrunn, NO; JANSEN,
Bjarne, 7500 Santo Andre, PT

(74) Vertreter:

Mitscherlich & Partner, Patent- und
Rechtsanwälte, 80331 München

(54) Bezeichnung: POLYMERFILME

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

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

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polymerfilme. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Polyethylenzusammensetzungen mittlerer Dichte und Polymerfilme, die aus solchen Polyethylenzusammensetzungen geblasen sind und verbesserte Einschlag- und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und gute Verarbeitbarkeit aufweisen.

Beschreibung verwandten Stands der Technik

[0002] Es gibt aufgrund von Umweltaspekten und Kostenminderungen einen wachsenden Bedarf für dünnere Filme ("Downgauging"). Da Filmfestigkeit und Leistungsfähigkeit bei Verpackungsstraßen trotz des Downgauging bewahrt bleiben sollen, werden steifere Filme mit hochwertigeren mechanischen Eigenschaften benötigt, um künftige Anforderungen zu erfüllen.

[0003] Die für geblasene Filmanwendungen verwendeten Polyolefinmaterialien können in die folgenden fünf Gruppen von Materialien unterteilt werden:

- 1) Niederdichtes Polyethylen (LDPE) mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung (MWD, molecular weight distribution) und durch Radikalpolymerisation in einem Reaktor hergestellt;
- 2) Lineares niederdichtes Polyethylen (LLDPE) mit einem engen MWD und durch Polymerisation in Anwesenheit von Ziegler-Katalysatoren in einem Reaktor hergestellt
- 3) Hochdichtes/mitteldichtes Polyethylen (HD/MDPE) mit einer breiten MWD und durch Polymerisation in Anwesenheit von Cr-Katalysatoren in einem Reaktor dargestellt
- 4) Hochdichtes Polyethylen (HDPE) mit einer bimodalen (breiten) MWD und durch Polymerisation in Anwesenheit von Ziegler-Katalysatoren in zwei Reaktoren in Reihe (Kaskade) hergestellt
- 5) Lineares niederdichtes Polyethylen (LLDPE) mit einer bimodalen (breiten) MWD und durch Polymerisation in Anwesenheit von Ziegler-Katalysatoren in zwei kaskadierten Reaktoren hergestellt.

[0004] Der Markt für PE-Filme entwickelt kontinuierlich verbesserte Lösungen für Packungsanforderungen, basierend auf der obigen Art von Materialien.

[0005] Unimodale LLD-Materialien (Punkt 2 oben), die bei einer Folienanwendung verwendet werden, weisen typischerweise eine Dichte kleiner als 926 kg/m³ auf, zeigen gute mechanische Eigenschaften (wie etwa Reißfestigkeit oder "Durchstoß"). Es gibt jedoch Anwendungen, bei denen ihre Steifheit nicht hoch genug ist. Bei solchen Anwendungen werden Materialien mit höherer Dichte verwendet. Wenn die Dichte gesteigert worden ist, um die Steifheit zu steigern, haben andererseits die mechanischen Eigenschaften gelitten.

[0006] Bimodale LLD-Filmmaterialien (Punkt 5 oben) haben eine überlegene Balance zwischen mechanischen Eigenschaften und Steifheit, wie auch eine überlegene Verarbeitbarkeit im Vergleich zu einem unimodalen LLD. Diese Art von Material ist beispielsweise in einer Finnischen Patentanmeldung Nr. 945926 beschrieben worden. Einige andere bimodale LLDPE-Typ-Materialien sind in den EP-Patentanmeldungen Nr. 0 492 656, 0 691 367, 0 773 257 und 0 773 258 offenbart.

[0007] Jedoch gibt es Anwendungen, bei denen eine noch höhere Steifheit benötigt wird. Bimodale hochdichte Filmmaterialien sind mit einer hohen Steifheit verfügbar (Punkt 4, oben). Diese Art von Material wird beispielsweise in der EP-Patentanmeldung Nr. 0 691 353 beschrieben. Unglücklicherweise wird dann eine Verringerung der mechanischen Eigenschaften beobachtet.

[0008] Ein mit den bimodalen (oder multimodalen) Polyethylenen assoziiertes Problem ist die inhärente Heterogenität des Materials aufgrund der Tatsache, dass es aus Komponenten besteht, die sehr unterschiedliche Molekulargewichte (oder Schmelzflussraten) und Comonomergehalte (oder Dichten oder Verzweigungsgrade) aufweisen. Das mit den Unterschieden bei dem Molekulargewicht assoziierte Problem wird beispielsweise bei einem Artikel von Böhm, Enderle und Fleissner (Industrial Synthesis of Bimodal Polyethylene Grades with Improved Properties) diskutiert, wo (auf Seite 355) ausgesagt wird, dass man Probleme erwarten kann, wenn Polymere mit einem Verhältnis zwischen ihren Molekulargewichten größer als 10 mechanisch verschnitten werden. Die mit dem unterschiedlichen Ausmaß an Verzweigung (oder unterschiedlicher Dichte) assoziierten Probleme sind von Morgan, Hill, Barham und Frye in einem kürzlich erschienenen Artikel (Liquid-Liquid Phase Se-

paration in Ternary Blends of Linear Polyethylene with Two Ethylene Butylene Copolymers. Polymer. Band 38, Nr. 8, S. 1903-1909, 1997) studiert worden. Die Autoren zeigen, dass eine Phasentrennung auftreten kann, wenn lineares PE mit einem Ethylen-Buten-Copolymer (z.B. [Fig. 1](#) und [Fig. 4](#)) mit einem relativ niedrigen Grad an Verzweigung gemischt wird. Auch wird in einem Artikel von Alamo, Kim, Mandelkern, Galante, Wignall, Londono und Stehling (The Cocrystallization of Mixtures of Homopolymers and Copolymers: Polyolefins, Polym. Mater. Sci. Eng., Band 78, S. 213-214, 1998, Seite 213) ausgesagt, dass, wenn lineares PE mit verzweigtem PE mit einer Verzweigungskonzentration höher als 8 mol-% vermischt wird, eine Phasentrennung in der Schmelze auftritt.

[0009] Der Verbrauch an MDPE für geblasenen Film steigt und der Markt wird typischerweise mit unmodalen Cr-basierten Produkten versorgt. Diese Materialien werden bei co-extrudierten Filmen zur Steifheitsverbesserung extensiv genutzt, geben aber nur einen relativ kleinen Beitrag an anderen physikalischen Eigenschaften, wie der von der Packung erforderliche Einschlag. Die Prozessierbarkeit auf einer Filmblasstraße wie auch die physikalischen Eigenschaften des endgültigen Films hängen sehr stark von der Polymerstruktur ab, insbesondere der MWD und SCBD.

[0010] Daher, wie aus dem Obigen ersichtlich, eröffnen die verfügbaren Materialien für ein Filmblasen beschränkte Alternativen in Hinsicht auf eine Balance zwischen Steifheit und anderen mechanischen Eigenschaften.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Probleme des Standes der Technik zu eliminieren und neuartige geblasene Polymerfilme bereitzustellen.

[0012] Diese und andere Aufgaben, gemeinsam mit deren Vorteilen gegenüber bekannten Verfahren und Produkten, die aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich wird, werden durch die Erfindung, wie nachfolgend beschrieben und beansprucht, gelöst.

[0013] Wie oben erwähnt, ist die allgemeine Meinung auf dem Gebiet, dass, falls eine vergrößerte Steifheit gesucht wird, einige der mechanischen Eigenschaften beim Steigern der Dichte des Materials geopfert werden müssen. Jedoch ist nunmehr im Gegensatz zu dieser Annahme überraschenderweise gefunden worden, dass, falls das Material mit der höheren Dichte bimodal ist und das Ansteigen der Dichte in einer spezifischen Weise vorgenommen wird, die mechanischen Eigenschaften unberührt bleiben, während die Steifheit vergrößert wird. Das Ergebnis ist ein Material mit mechanischen Eigenschaften gleich jenen des LLD, aber mit verbesserter Steifheit.

[0014] Insbesondere umfasst das vorliegende Material ein bimodales mitteldichtes Polyethylen mit

- i. 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 45 % und insbesondere 37 bis 43 % eines Anteils mit niedrigem Molekulargewicht mit einer Dichte von zumindest 960 kg/m³ und einer MFR₂ > 100 g/10 min und einem niedrigen Comonomergehalt, und
- ii. 70 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 55 %, und insbesondere 63 bis 57 %, eines Anteils mit hohem Molekulargewicht mit einer Dichte, die im Bereich von 890 bis 920 kg/m³ berechnet ist, und einem hohen Comonomergehalt,

[0015] wobei das vorliegende Polyethylen eine Dichte von etwa 920 bis 945 kg/m³, insbesondere 925 bis 940 kg/m³, und eine Schmelzflussrate im Bereich der MFR₂ von 5 bis 50 g/10 min aufweist. Der Comonomergehalt des Anteils mit hohem Molekulargewicht ist zumindest etwa zwei Mal höher, vorzugsweise zumindest etwa 3 Mal höher, als beim Teil mit niedrigem Molekulargewicht.

[0016] Das vorliegende bimodale MDPE-Material hat eine Ausdehnungsviskosität, die mit steigender Dehnungsrate ansteigt. Daher ist es besonders für die Herstellung von geblasenen Filmen gut geeignet. Die Filme gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen abhängig von der Dichte und MFR der Zusammensetzung und von den Filmblasbedingungen eine Zugfestigkeit in Querrichtung von 15 MPa oder mehr und ein 1 Sekantenmodul in Maschinenrichtung von zumindest 300 MPa und in Querrichtung von 400 MPa oder mehr.

[0017] Die vorliegenden Zusammensetzungen werden vorzugsweise durch Polymerisieren oder Copolymerisieren von Ethylen in einer Reaktorkaskade hergestellt, die aus zumindest zwei Reaktoren gebildet ist, die mit verschiedenen Mengen an Wasserstoff und Comonomeren betrieben werden, um einen Anteil mit hohem Molekulargewicht in einem der Reaktoren und einen Anteil mit niedrigem Molekulargewicht in einem anderen

herzustellen.

[0018] Genauer gesagt, ist das vorliegende Polyethylen durch das gekennzeichnet, was im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 ausgesagt ist.

[0019] Es werden mittels der vorliegenden Erfindung beachtliche Vorteile beobachtet. So stellt die vorliegende Erfindung ein Produkt mit verbesserter Reißfestigkeit wie auch exzellenter Filmhomogenität im Vergleich zu konventionellen Cr-basierten Materialien mit denselben Steifheitniveaus bereit. Weiterhin weist das Produkt eine verbesserte Steifheit/Einschlagbalance und höhere Steifheit auf, was ein Herunterskalieren und eine verbesserte Stromabwärtswandlungsgeschwindigkeit gestattet.

[0020] Das neuartige MDPE-Material ist besonders zum Filmbblasen geeignet, wobei eine verbesserte Verarbeitbarkeit es ihm gestattet, auf einer Vielzahl von Filmstraßen (LD-, LLD- und HD-Strecken) und Coextrusionsfilmstraßen gefahren zu werden.

[0021] Als Nächstes wird die Erfindung mit Hilfe der nachfolgenden detaillierten Beschreibung und unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher untersucht.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0022] [Fig. 1](#) zeigt die Beziehung zwischen Steifheit und mechanischen Eigenschaften für Filme, die aus unimodaler und bimodaler Polymerzusammensetzung geblasen sind, die 1-Buten bzw. 1-Hexen als Comonomere umfassen;

[0023] [Fig. 2](#) zeigt eine Ausdehnungsviskosität nach dem Cogswell-Verfahren, aufgetragen gegenüber der äquivalenten Scherrate in der Düse für zwei Proben, die aus der vorliegenden Polymethylenzusammensetzung hergestellt sind, im Vergleich mit einer Referenzprobe; und

[0024] [Fig. 3](#) zeigt eine Ausdehnungsviskosität nach dem Cogswell-Verfahren gegenüber einer Ausdehnungsrate für eine Probe, die aus der vorliegenden Polyethylenzusammensetzung hergestellt worden ist, im Vergleich mit einer Referenzprobe.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Definitionen

[0025] Für den Zweck der vorliegenden Erfindung bezeichnet "Suspensionsreaktor" jeglichen Reaktor, wie einen Durchlaufoder Einzelchargen-Rührtankreaktor oder Schleifenreaktor, der in Suspension arbeitet und in dem sich das Polymer in Partikelform bildet. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Suspensionsreaktor einen Schleifenreaktor.

[0026] Mit "Gasphasenreaktor" wird jeglicher mechanisch gemischte oder Fließbettreaktor bezeichnet. Vorrangig umfasst der Gasphasenreaktor einen mechanisch-agitierten Fließbettreaktor mit Gasgeschwindigkeiten von zumindest 0,2 m/s.

[0027] "Schmelzflussrate" oder abgekürzt "MFR" (melt flow rate) bedeutet das Gewicht eines durch eine Standardzylinderdüse bei einer Standardtemperatur in einem Laboratoriumsrheometerextrudiertes Polymer, das eine(n) Standardkolben und -last trägt. MFR ist ein Maß der geschmolzenen Viskosität eines Polymers und daher auch seiner molaren Masse. Die Abkürzung "MFR" wird allgemein mit einem numerischen Subindex versehen, der die Last des Kolbens im Test anzeigt. Daher kennzeichnet z.B. MFR₂ eine 2,16 kg-Last und MFR₂₁ eine Last von 21,6 kg. Die MFR kann beispielsweise durch einen der folgenden Tests bestimmt werden: ISO 1133 C4, ASTM D 1238 und DIN 53735.

[0028] "Flussratenverhältnis" oder abgekürzt FRR (flow rate ratio) bedeutet ein Verhältnis zwischen zwei MFR-Werten, die aus dem selben Polymer unter Verwendung verschiedener Lasten gemessen werden. Die Abkürzung FRR wird allgemein mit einem Subindex versehen, der die Lasten anzeigt, die verwendet worden sind, um den FRR zu bestimmen. Somit ist FRR_{21/5} als ein Verhältnis von MFR₂₁ zu MFR₅ erhalten worden. Das FRR ist ein Maß der Breite der MWD. Ein hohes FRR entspricht einer breiten MWD.

[0029] Lineares Polyethylen wird in zwei Arten von Maschinen zu einem Film geblasen. Typischerweise wird

lineares niederdichtetes PE in Maschinen verarbeitet, die in sogenannten "Niedrigstutzen"-Bedingungen arbeiten, was bedeutet, dass während des Filmblasens ein relativ niedriges blow-up-Verhältnis und eine relativ niedrige Frostlinienhöhe verwendet worden sind. Polymere, die typischerweise mit einem Niedrigstutzen gefahren werden, weisen ein relativ niedriges Molekulargewicht auf (mit einer MFR_2 von etwa 1). In der Schmelzpolymerzone zwischen der Düse und der Frostlinie findet die Entspannung des Polymers statt.

[0030] Andererseits wird hochdichtetes PE normalerweise in Maschinen mit sogenannten "Hochstutzen"-Bedingungen verarbeitet, wo ein relativ hohes Aufblasverhältnis und eine relativ hohe Frostlinienhöhe verwendet worden sind. Polymere, die typischerweise mit einem hohen Stutzen laufen, haben ein relativ hohes Molekulargewicht (MFR_{21} etwa 7). In der Schmelzpolymerzone zwischen der Düse und der Frostlinie findet eine gewisse Entspannung, aber insbesondere eine biaxiale Orientierung des Polymers statt. Typischerweise vergrößert die Orientierung die mechanische Festigkeit des Polymers in Richtung der Orientierung. Dies bedeutet, dass bei den "Hochstutzen"-Bedingungen ein mechanisch stärkerer Film erhalten wird und z.B. der Durchstoß vergrößert wird.

[0031] Die im Stand der Technik bekannten Polyethylenen (die auf Seite 1 oben aufgeführt worden sind) sind spezifisch für diese Anwendungen entworfen worden. Ein herausragendes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist ihre Flexibilität, die es gestattet, sie in diesen beiden Anwendungen zu verwenden.

[0032] Tabelle 2 (im Beispielabschnitt) dieser Anmeldung zeigt ein Beispiel dieser Betriebsverfahren. Dabei wurde eine von Windmöller & Hölscher hergestellte Maschine mit einem 60 mm Extruder und einer 200 mm Düse mit einem 1,2 mm Düsenspalt mit einem Aufblasverhältnis von 3:1 und einer Frostlinienhöhe von 650 mm betrieben. Dies ist ein Beispiel der "niedrigen Stutzen"-Bedingungen. Andererseits wurde eine von Alpine hergestellte Maschine mit einem 65 mm Extruder und einer 160 mm Düse mit einem 1,5 mm Düsenspalt mit einem Aufblasverhältnis von 4:1 und einer Frostlinienhöhe von 1280 mm betrieben. Dies ist ein Beispiel der "Hochstutzen"-Bedingungen.

Die Polymerzusammensetzung

[0033] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mitteldichte Polyethylenzusammensetzung mit einer bimodalen Molarmassenverteilung, die einen hochmolaren Massenanteil und einen niedrig- oder mittelmolarmassigen Anteil umfasst. Der hochmolarmassige Anteil enthält Comonomere, welche die mechanischen Eigenschaften des Polymers verbessern. Überraschenderweise ist die Verbesserung nicht linear. [Fig. 1](#) zeigt die Beziehung zwischen der Steifheit und den mechanischen Eigenschaften von vier verschiedenen MDPE-artigen Polymerzusammensetzungen, wobei zwei eine unimodale MWD und zwei eine bimodale MWD aufweisen.

[0034] Wie aus [Fig. 1](#) ersichtlich, verbessert die Verwendung eines höheren Olefins (1-Hexen vs. 1-Buten) die mechanischen Eigenschaften, so dass sie auf einem akzeptablen Niveau bleiben, selbst wenn die Steifheit etwas vergrößert wird, beispielsweise durch Erhöhen der Dichte des Polymers. Wie im Stand der Technik bekannt, sammeln sich die Comonomere üblicherweise im niedermolarmassigen Teil der Polymermolekulargewichtsverteilung eines unimodalen Produkts. Im Gegensatz dazu konzentrieren sich bei bimodalen Polymeren die Comonomere im hochmolarmassigen Anteil. Als Ergebnis, wie auch aus [Fig. 1](#) ersichtlich, verbessern auf demselben Steifheitsniveau die Comonomere nicht nur die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu jenen des entsprechenden unimodalen Polymers, sondern sie haben auch einen aufhaltenden Effekt auf das Heruntergehen der mechanischen Eigenschaften, wenn die Steifheit verbessert wird. Somit sind über einen großen Bereich hoher Steifheit die mechanischen Eigenschaften von bimodalen mitteldichten Polyethylenen signifikant höher als jene der entsprechenden unimodalen Polymere. Das bimodale Polyethylen mit 1-Buten als Comonomer weist typischerweise überlegene mechanische Eigenschaften im Vergleich zu einem unimodalen Material mit 1-Hexen als Comonomer auf.

[0035] Allgemein wird ein Anteil von 0,1 bis 10 % Comonomeren in der Polymerzusammensetzung bevorzugt, insbesondere ist der Anteil 2 bis 8 Gew.-%.

[0036] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Polyethylenzusammensetzung

- (i) einen Niedermolekulargewichtsanteil mit einer Dichte von mehr als 960 kg/m^3 und einer MFR_2 größer als 100 g/10 min
- (ii) einen Hochmolekulargewichtsanteil, wobei die Polyethylenzusammensetzung eine Dichte von etwa 925 bis 940 kg/m^3 und eine Schmelzflussrate im Bereich von $MFR_{21} = 5$ bis $MFR_2 = 15 \text{ g/10 min}$ aufweist.

[0037] Vorzugsweise weist die obige Polyethylenzusammensetzung eine Dichte von etwa 925 bis 940 kg/m³ und eine Schmelzflussrate im Bereich von MFR₂₁ von 5 bis 15 g/10 min auf.

[0038] Weiterhin umfasst die oben beschriebene Polyethylenzusammensetzung vorzugsweise

- 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 45 %, insbesondere 37 bis 43 % eines Niedermolekulargewichtsanteils mit einer Dichte von zumindest 960 kg/m³ und einer MFR₂ > 100 g/10 min und einem niedrigen Comonomergehalt; und
- 70 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 55 % und insbesondere 63 bis 57 % eines Hochmolekulargewichtsanteils mit einer Dichte, die als im Bereich von 890 bis 920 kg/m³ berechnet ist, und einem hohen Comonomergehalt.

[0039] Das mitteldichte Polyethylen gemäß der Erfindung umfasst 70 bis 50 eines hochmolarmassigen Anteils und 30 bis 50 eines niedermolarmassigen Anteils und die Schmelzflussrate des Polymers liegt im Bereich von etwa MFR₂₁ 5 bis MFR₂ 15 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von etwa MFR₂₁ 5 bis 40 g/10 min. Die Zusammensetzung enthält etwa 2 bis 8 % Comonomere, und der niedermolarmassige Anteil enthält weniger als 1 % Comonomere. Die Dichte des Polymerproduktes ist etwa 920 bis 945 kg/m³, insbesondere etwa 925 bis 940 kg/m³. Die Charpy-Einschlagfestigkeit bei -20°C ist allgemein höher als 90 kJ/m², und das Flussratenverhältnis FRR_{21/5} ist höher als 20.

[0040] Als spezifische Beispiele bevorzugter Ausführungsformen können die folgenden bimodalen Z-N-basierten MDPE-Polymeren zum Filmblasen erwähnt werden:

ein MDPE mit einer MFR₂₁ von 20 g/10 min und einer Dichte von 931 kg/m³,
ein MDPE mit einer MFR₂₁ von 13 g/10 min und einer Dichte von 937 kg/m³.

[0041] Überraschenderweise ist gefunden worden, dass eine Zusammensetzung gemäß der Erfindung Dehnungshärten zeigt, d.h. seine Ausdehnungsviskosität steigt mit steigender Ausdehnungsrate. Dieses Merkmal ist dem Verhalten von unimodalen Materialien, die unter Verwendung von Chromkatalysatoren hergestellt werden, entgegengerichtet, die Dehnungsdünnung zeigen, wo die Ausdehnungsviskosität mit steigender Ausdehnungsrate sinkt. Dies wird in den [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) präsentiert, welche die Ausdehnungsviskositäten des Materials gemäß der Erfindung und eines Materials des Standes der Technik als Funktionen der Scherrate bzw. der Ausdehnungsrate zeigen.

[0042] Dieser Unterschied hat eine signifikante Konsequenz beispielsweise beim Filmblasen. In der Praxis ist es nicht möglich, exakt konstante Materialzufuhr und Betriebsbedingungen in einer Filmstraße aufrechtzuhalten. Falls die Materialzufuhr zur Düse sinkt, soll die Ausdehnungssrate steigen. Falls das Material ein Ausdehnungsverdünnungsverhalten aufweist, sinkt seine Ausdehnungsviskosität. Dies führt dazu, dass das Material einer Ausdehnung weniger Widerstand entgegengesetzt und folglich Variationen in der Filmdicke auftreten. Falls jedoch das Material Dehnungshärtung zeigt, steigt seine Ausdehnungsviskosität mit steigender Ausdehnungssrate. Die gesteigerte Viskosität widersteht der Auslängung und damit wird eine gleichmäßige Filmdicke erhalten.

[0043] Aufgrund von exzellenten mechanischen Eigenschaften in Kombination mit hinreichender Steifheit und ausgezeichneter Verarbeitbarkeit sind die vorliegenden Polyethylenzusammensetzungen beachtlich gut für ein Filmblasen geeignet. Die Filme weisen ein homogenes Aussehen auf und zeigen allgemein die folgenden Merkmale:

A. Falls die Zusammensetzung eine Dichte zwischen 929-934 und eine MFR₂₁ zwischen 12-30 g/10 min hat, wird der Film allgemein unter Verwendung von "Niedrigstutzen"-Bedingungen geblasen und der sich ergebende Film hat die folgenden Eigenschaften:

- Zugfestigkeit in Querrichtung zumindest 15 MPa;
- 1 % Sekantenmodul in Maschinenrichtung von zumindest 300 MPa und in Querrichtung von zumindest 400 MPa; und
- wenn zu einem Film mit einer Dicke zwischen 35-45 µm verarbeitet, weist der Film einen Durchstoß von zumindest 5 g/µm auf.

B. Falls andererseits die Zusammensetzung eine Dichte zwischen 935-939 und eine MFR₂₁ zwischen 7-20 g/10 min aufweist, kann der Film unter Verwendung eines niedrigen Stutzens geblasen werden und dann hat der Film die folgenden Eigenschaften:

- Zugfestigkeit in Querrichtung von zumindest 20 MPa;
- 1 % Sekantenmodul in Maschinenrichtung von zumindest 400 MPa und in Querrichtung von zumindest 500 MPa; und
- wenn zu einem Film mit einer Dicke zwischen 35-45 µm verarbeitet, weist der Film einen Durchstoß von

zumindest 5 g/ μm auf.

C. Der Film kann auch unter Verwendung eines hohen Stutzens geblasen werden und dann hat der sich ergebende Film die folgenden Eigenschaften:

- Zugfestigkeit in Querrichtung von zumindest 20 MPa;
- 1 % Sekantenmodulus in Maschinenrichtung von zumindest 400 MPa und in Querrichtung von zumindest 500 MPa; und
- wenn zu einem Film mit einer Dicke zwischen 20-30 μm gefahren, weist der Film einen Durchstoß von zumindest 8 g/ μm auf.

Polymerisationsverfahren

[0044] Um die Polymerzusammensetzungen herzustellen, wird Ethylen in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, vorzugsweise eines Ziegler-Natta-Katalysators (siehe oben) bei erhöhter Temperatur und Druck polymerisiert. Die Polymerisation wird in einer Reihe von Polymerisationsreaktoren ausgeführt, die aus der Gruppe der Suspensions- und Gasphasenreaktoren ausgewählt sind. Ein Schleifenreaktor ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Polymerisation in Suspensionsreaktoren. Der hochmolekularmassige Anteil und der nieder- oder mittelmolekularmassige Anteil des Produktes kann in den Reaktoren in jeglicher Reihenfolge hergestellt werden.

[0045] Wie oben offenbart, wird vorzugsweise ein Ziegler-Natta-Katalysator verwendet, um die Zusammensetzung herzustellen. Solch ein Katalysator umfasst eine aktive Verbindung, die allgemein eine Komponente eines Übergangsmetalls der Gruppen 4-5 im Periodischen System der Elemente (IUPRC, 1990) ist. Typischerweise ist die aktive Verbindung eine Halogen-haltende Verbindung von Ti, V oder Zr. Oft enthält der Katalysator auch Verbindungen anderer Metalle, wie Halogen-enthaltende Verbindungen von Mg und/oder Al.

[0046] Der Katalysator kann ohne Träger sein oder er kann auf jeglichem im Stand der Technik bekannten Partikelträger getragen sein. Typischerweise ist das Trägermaterial ein Oxid eines anorganischen Elementes, wie Silizium, Aluminium, Titan oder Aluminium. Es kann auch ein Mischoxid der oben erwähnten Elemente sein. Jedoch können auch organische Träger, die üblicherweise organische Polymere sind, verwendet werden. Daher kann der Träger Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Siliziumoxid-Aluminiumoxid, Siliziumoxid-Titanoxid, Siliziumoxid-Zirkonoxid, Polystyrol etc. sein.

[0047] Ein Beispiel eines geeigneten ungetragenen Katalysators ist beispielsweise in EP-B-0 491 566 gezeigt. Beispiele von geeignetem gestützten Katalysator werden beispielsweise in EP-B-0 688 794 oder EP-B-0 604 850 gegeben. Ein besonders geeigneter Katalysator ist der gemäß EP-B-0 688 794 hergestellte, da der Katalysator zur Herstellung von Ethylen(Co)Polymeren in hohen Ausbeuten sowohl bei hohen als auch niedrigen Wasserstoffkonzentrationen in der Lage ist. Dies ist ein nützliches Merkmal beim Herstellen einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung, bei der ein Polymerisationsschritt bei hoher Wasserstoffkonzentration durchgeführt wird und ein Polymerisationsschritt bei niedriger Wasserstoffkonzentration durchgeführt wird.

[0048] Der Katalysator wird zusammen mit einem Cokatalysator verwendet, der allgemein eine Alkyl-enthaltende Verbindung eines Metalls der Gruppen 2 oder 13 ist, typischerweise ein Aluminiumalkyl, wie Triethylaluminium.

[0049] Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können vorteilhafterweise in einem mehrstufigen Polymerisationsprozess hergestellt werden, der zwei oder mehr kaskadierte Reaktoren umfasst. Während es möglich sein kann, ein Verfahren zu verwenden, das nur kaskadierte Suspensionsreaktoren umfasst, wird ein solches Verfahren nicht empfohlen, aufgrund von Problemen, die auftreten können, wenn eine Komponente mit einer niedrigen Dichte in einem Reaktionsverdünnungsmittel gelöst wird. Es wird daher empfohlen, einen Prozess zu verwenden, der zumindest einen Gasphasenreaktor umfasst. Ein Schleifenreaktor und einen Gasphasenreaktor umfassender Prozess gemäß einer europäischen Patentspezifikation EP-B-0 517 868 ist als besonders nützlich zur Herstellung der Zusammensetzung gefunden worden. Der Prozess gestattet einen stabilen kontinuierlichen Betrieb, was zu einem homogenen und gleichförmigen Produkt führt.

[0050] Es sollte auch angemerkt werden, dass die Zusammensetzung gemäß der Erfindung auch in einem einzelnen Reaktor unter Verwendung eines Mischkatalysators hergestellt werden kann, bei dem ein Katalysatorpartikel verschiedene Arten von aktiven Spezies umfasst. In diesem Fall können die beiden aktiven Spezies Metallocenspezies sein, oder eine oder beide von ihnen können Ziegler-Spezies sein.

[0051] Im Folgenden wird das Reaktorsystem unter besonderer Bezugnahme auf ein System beschrieben,

das dem in der EP-Patentspezifikation Nr. 0 517 868 offenbarten ähnelt und einen Schleifenreaktor (der als "der erste Reaktor" bezeichnet wird) und einen Gasphasenreaktor (der als "der zweite Reaktor" bezeichnet wird) in dieser Reihenfolge umfasst. Jedoch versteht sich, dass das Reaktorsystem Reaktoren in jeglicher Anzahl und Reihenfolge umfassen kann.

[0052] Bei jedem Polymerisationsschritt ist es möglich, auch Comonomere zu verwenden, die aus der Gruppe der C₃₋₁₈-Olefine, vorzugsweise der C₄₋₁₀-Olefine, wie etwa 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen und 1-Decen, wie auch Mischungen derselben, ausgewählt ist. Die Verwendung von Comonomeren wird besonders für die Herstellung des hochmolarmassigen Anteils bevorzugt.

[0053] Zusätzlich zu den zur Herstellung des bimodalen Ethylenhomooder-copolymers verwendeten tatsächlichen Polymerisationsreaktoren kann das Polymerisationsreaktionssystem auch eine Anzahl von zusätzlichen Reaktoren, wie etwa Vorreaktoren, enthalten. Die Vorreaktoren enthalten jeglichen Reaktor zum Vorpolymerisieren des Katalysators und Modifizieren der Olefinzufuhr, falls notwendig. Alle Reaktoren des Systems sind vorzugsweise in Reihe angeordnet (in einer Kaskade).

[0054] Gemäß der Erfindung umfasst die Polymerisation die Schritte:

- Unterwerfen von Ethylen, optional Wasserstoff und/oder Comonomeren einer ersten Polymerisationsreaktion in einer ersten Reaktionszone oder einem ersten Reaktor,
- Wiedergewinnen des ersten Polymerisationsproduktes aus der ersten Reaktionszone,
- Zuführen des ersten Polymerisationsprodukts zur zweiten Reaktionszone oder dem zweiten Reaktor,
- Zuführen zusätzlichen Ethylens und optional von Wasserstoff und/oder Comonomeren zur zweiten Reaktionszone,
- Unterwerfen des zusätzlichen Ethylens und optionalen Wasserstoffs und/oder Comonomeren einer zweiten Polymerisationsreaktion in Anwesenheit des ersten Polymerisationsprodukts, um ein zweites Polymerisationsprodukt herzustellen, und
- Wiedergewinnen des zweiten Polymerisationsproduktes aus der zweiten Reaktionszone.

[0055] Somit wird im ersten Schritt des Verfahrens Ethylen mit dem/den optionalen Comonomer(en) zusammen mit dem Katalysator dem ersten Polymerisationsreaktor zugeführt. Gemeinsam mit diesen Komponenten wird Wasserstoff als Molarmassenregulator dem Reaktor in einer Menge zugeführt, die notwendig ist, um die gewünschte Molarmasse des Polymers zu erzielen. Alternativ kann die Zufuhr des ersten Reaktors aus einer Reaktionsmischung aus dem vorherigen Reaktor, falls irgendeinem, zusammen mit zugefügtem frischen Monomer, optional Wasserstoff und/oder Comonomer und Co-Katalysator, bestehen. In Anwesenheit des Katalysators polymerisieren Ethylen und das optionale Comonomer und bilden ein Produkt in Partikelform, d.h. Polymerpartikel, die in dem im Reaktor zirkulierenden Fluid schweben.

[0056] Das Polymerisationsmedium umfasst typischerweise das Monomer (d.h. Ethylen) und/oder einen Kohlenwasserstoff und das Fluid ist entweder flüssig oder gasförmig. Im Falle eines Suspensionsreaktors, insbesondere eines Schleifenreaktors, ist das Fluid flüssig und die Suspension des Polymers wird kontinuierlich durch den Suspensionsreaktor zirkuliert, wodurch mehr Suspension des Polymers in Partikelform in einem Kohlenwasserstoffmedium oder Monomer hergestellt wird.

[0057] Die Bedingungen des Suspensionsreaktors werden so ausgewählt, dass zumindest 20 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 35 Gew.-%, der Gesamtproduktion im Suspensionsreaktor oder den -reaktoren polymerisiert wird. Die Temperatur liegt im Bereich von 40 bis 110°C, vorzugsweise im Bereich von 70 bis 100°C. Der Reaktionsdruck liegt im Bereich von 25 bis 100 bar, vorzugsweise 35 bis 80 bar. Um ein Polyethylen mit einer Dichte über 960 kg/m³ herzustellen, wird die Polymerisation vorzugsweise unter superkritischen Bedingungen bei Temperaturen über 90°C durchgeführt.

[0058] Bei Suspensionspolymerisation kann mehr als ein Reaktor in Reihe verwendet werden. In solch einem Fall wird die Polymersuspension in einem im Suspensionsreaktor hergestellten inerten Kohlenwasserstoff ohne Trennung von inerten Komponenten und Monomeren periodisch oder kontinuierlich dem nachfolgenden Suspensionsreaktor zugeführt, der bei niedrigerem Druck als der vorherige Suspensionsreaktor arbeitet.

[0059] Die Polymerisationswärme wird durch Kühlen des Reaktors durch einen Kühlmantel abgeführt. Die Verweildauer im Suspensionsreaktor muss zumindest 10 min, vorzugsweise 20 bis 100 min betragen, um ein ausreichenden Grad an Polymerisation zu erhalten.

[0060] Gemäß einer Ausführungsform gemäß der Erfindung werden leichte, inerte Kohlenwasserstoffe dem

Reaktor zugeführt. Beispiele solcher Kohlenwasserstoffe sind Propan, Isobutan, n-Butan und Isopentan. Vorzugsweise wird Propan als leichter inerter Kohlenwasserstoff verwendet.

[0061] Wie oben diskutiert, wird, falls ein niedermolarmassiges Polyethylen das gewünschte Produkt ist, dem Reaktor Wasserstoff zugeführt. Wasserstoff kann auch im Reaktor bei einem Verhältnis von zumindest 100 mol H₂/kmol Ethylen, vorzugsweise 300 bis 600 mol H₂/kmol Ethylen zugefügt werden.

[0062] Der Druck des ersten Polymerisationsprodukts einschließlich des Reaktionsmediums wird nach der ersten Reaktionszone vermindert, um flüchtige Komponenten des Produkts zu verdampfen, z.B. in einem Blitztank. Als Ergebnis des Blitzen wird der das Polyethylen enthaltene Produktstrom von Wasserstoff befreit und kann einer zweiten Polymerisation in Anwesenheit von zusätzlichem Ethylen unterworfen werden, um ein hochmolarmassiges Polymer zu erzeugen.

[0063] Um eine Polyethylenzusammensetzung mit einer Zugfestigkeit an der Ausgabe in Querrichtung von zumindest 15 MPa, einem 1% Sekantenmodul in Maschinenrichtung von zumindest 300 MPa und in Querrichtung zumindest 400 MPa und einem Durchstoß von zumindest 5 g/μm herzustellen, lässt man zuerst Ethylen, optional Wasserstoff und Comonomere, in einem ersten Schritt reagieren, um ein Polymer mit einer MFR₂ von 100 g/10 min oder mehr herzustellen.

[0064] Der zweite Reaktor ist vorzugsweise ein Gasphasenreaktor, bei dem Ethylen und vorzugsweise Comonomere in einem gasförmigen Reaktionsmedium polymerisiert werden.

[0065] Der Gasphasenreaktor kann ein üblicher Fließbettreaktor sein, obwohl andere Arten von Gasphasenreaktoren verwendet werden können. In einem Fließbettreaktor besteht das Bett aus den gebildeten und wachsenden Polymerpartikeln, wie auch aus noch aktivem Katalysator zusammen mit der Polymerfraktion. Das Bett wird durch Einführen von gasförmigen Komponenten in einem Fließzustand gehalten, beispielsweise Monomer bei einer solchen Flussrate, die die Partikel als ein Fluid agieren lässt. Das Fluidgas kann auch inerte Trägergase, wie Stickstoff und Propan und auch Wasserstoff als einen Modifikator enthalten. Der Fließgasphasenreaktor kann mit einem mechanischen Mischer ausgerüstet sein.

[0066] Der verwendete Gasphasenreaktor kann im Temperaturbereich von 50 bis 115°C, vorzugsweise zwischen 60 und 110°C, und bei Reaktionsdruck zwischen 10 und 40 bar und Partialdruck des Monomers zwischen 1 und 20 bar betrieben werden.

[0067] Beim zweiten Polymerisationsschritt wird vorzugsweise ein zweites Polymerisationsprodukt mit einer MFR₂₁ von weniger als 50 g/10 min hergestellt.

[0068] Der Druck des zweiten Polymerisationsproduktes einschließlich des gasförmigen Reaktionsmediums kann dann nach dem zweiten Reaktor in der Abfolge freigesetzt werden, um optional den Teil der gasförmigen und möglicherweise flüchtigen Komponenten des Produktes in beispielsweise einem Blitztank zu trennen. Der Kopfdampf oder ein Teil von ihm wird im zweiten Reaktor rezirkuliert.

[0069] Die Produktionsaufteilung zwischen dem hochmolarmassigen Polymerisationsreaktor und dem niedr- oder mittelmolarmassigen Polymerisationsreaktor ist 50-70 : 50-30. Vorzugsweise wird 35 bis 45 %, insbesondere 37 bis 43 % des Ethylenhomopolymers oder -copolymers bei Bedingungen hergestellt, die ein Polymer mit einer MFR₂ von 100 g/10 min oder mehr und den niedermolarmassigen Anteil des Polymers bildend, bereitstellt und 65 bis 55 %, insbesondere 63 bis 57 % des Ethylenhomopolymers oder vorzugsweise -copolymers, wird bei Bedingungen hergestellt, die ein Polymer mit einer MFR₂₁ von weniger als 50 g/10 min, insbesondere etwa 50 bis 50 g/10 min aufweisen und den hochmolekularmassigen Anteil des Polymers bildend, bereitstellen. Die Dichte des niedermolarmassigen Anteils ist vorzugsweise über 960 kg/m³, und die Dichte des endgültigen Polymers ist vorzugsweise 925 bis 940 kg/m³. Die vorliegenden Polymere und Copolymeren von Ethylen können gemischt und optional mit Additiven und Adjuvanzien versetzt sein, die im Stand der Technik konventionellerweise verwendet werden. Somit beinhalten geeignete Additive antistatische Agenzien, Flammhemmer, Licht- und Hitzestabilisierer, Pigmente, Bearbeitungshilfen und Kohlenstoff-Schwarz. Füllstoffe, wie Kalk, Talkum und Glimmer, können ebenfalls verwendet werden.

[0070] Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung:

Beschreibung der analytischen Verfahren

Charpy-Einschlagfestigkeit

[0071] Die Charpy-Einschlagfestigkeit wird mit dem ISO 179-Verfahren gemessen. Das Testmuster wird als horizontaler einfacher Balken gehalten und durch eine einzelne Schwingung eines Pendels mit einer Einschlaglinie in der Mitte zwischen den Halterungen und gegenüber der (späteren) Kerbe zerbrochen.

Durchstoß

[0072] Der Durchstoß wird unter Verwendung des ISO 7765-1-Verfahrens gemessen. Ein Pfeil mit einem halbkreisförmigen Kopf von 38 mm-Durchmesser wird aus einer Höhe von 0,66 m auf einen über einem Loch geklammerten Film fallengelassen. Falls das Muster versagt, verringert sich das Gewicht des Pfeils und falls es nicht versagt, erhöht sich das Gewicht. Zumindest 20 Muster müssen getestet werden. Es wird ein Gewicht berechnet, das sich nach Versagen von 50 % der Muster ergibt.

Zugfestigkeit beim Nachgeben

[0073] Die Zugfestigkeit beim Nachgeben wird aus einem Zugexperiment erhalten. Das Experiment wird gemäß dem ISO 1184-Verfahren durchgeführt. Das Muster wird längs seiner Hauptachse bei konstanter Geschwindigkeit gedehnt.

Sekantenmodul

[0074] Das Sekantenmodul bei 1 % Verlängerung wird auch aus einem Zugtest erhalten. Der Wert ist das Verhältnis von Spannung zu Dehnung bei 1 % Dehnung auf der Spannungsdehnungskurve.

Reißfestigkeit

[0075] Die Reißfestigkeit wird unter Verwendung des ISO 6383-Verfahrens gemessen. Die Kraft, die notwendig ist, um einen Riss über ein Filmmuster auszubreiten, wird unter Verwendung einer Pendelvorrichtung gemessen. Das Pendel schwingt durch Gravitation über einen Bogen, wobei es das Muster von einem vorgeschnittenen Schlitz aus zerreißen. Das Muster wird auf einer Seite durch das Pendel und auf der anderen Seite durch ein stationäres Element gehalten. Die Reißfestigkeit ist die Kraft, die benötigt wird, um das Muster zu zerreißen.

Beispiel 1

[0076] Ein Schleifenreaktor einer Fabrikationsanlage wird bei 95°C Temperatur und 60 bar Druck betrieben. Dem Reaktor wurden Ethylen, Wasserstoff, Propanverdünnungsmittel und ein Polymerisationskatalysator zugesetzt, der gemäß EP 0 688 794 hergestellt war, so dass 5,0 t/h Polyethylen mit einer MFR₂ von 410 g/10 min und einer Dichte von 970 kg/m³ gebildet wurden.

[0077] Das den aktiven Katalysator enthaltende Polymer wurde aus dem Reaktionsmedium abgetrennt und in einen Gasphasenreaktor überführt, wo zusätzliches Ethylen, Wasserstoff und 1butencomonomer zugegeben wurden, so dass insgesamt 12,5 t/h Polyethylen mit einer MFR₂₁ von 20 g/10 min und einer Dichte von 930,5 kg/m³ gebildet wurden. Das Material wurde mit 2.000 Gew.-ppm Polymer von Irganox B225-Additiv und 1.500 ppm Calciumstearat verbunden und pelletiert. Der Anteil des Hoch-MFR-Materials (oder des Niedermolekulargewichts-Materials) im Gesamtpolymer betrug 40 %. Der 1-Butengehalt des Polymers wurde analysiert und fand sich als 6,4 Gew.-% oder 3,3 mol.%. Da das im Schleifenreaktor hergestellte Material keinerlei Comonomer enthielt, musste der Comonomergehalt des im Gasphasenreaktor hergestellten Anteils 11 Gew.-% oder 5,8 molbetragen. Die entsprechende Dichte wurde auf 904 kg/m³ geschätzt.

Beispiel 2

[0078] Ein Gasphasenreaktor wurde bei 83°C Temperatur und 25 bar Druck betrieben. Dem Reaktor wurden Ethylen, Wasserstoff, 1-Hexencomonomer und ein gemäß EP 0 688 794 hergestellter Polymerisationskatalysator zugegeben, so dass sich 8 kg/h Polyethylen mit einer MFR₂₁ von etwa 1 g/10 min und einer Dichte von 917 kg/m³ bildete. Das den aktiven Katalysator enthaltende Polymer wurde aus dem Reaktionsmedium abgetrennt und in einen anderen Gasphasenreaktor überführt, in den zusätzliches Ethylen, Wasserstoff und 1-He-

xenomonomer zugegeben wurden, so dass insgesamt 13 kg/h Polyethylen mit einer MFR₂₁ von 13 g/10 min und einer Dichte von 937 kg/m³ gebildet wurden. Das Material wurde mit 2000 Gew.-ppm Polymer von Irganox B225-Additiv und 1.500 ppm Calciumstearat verbunden und pelletiert. Der Anteil des Materials mit hoher MFR (oder des Niedermolekulargewichtsmaterials) im Gesamtpolymer betrug 39 %. Die Dichte des Niedermolekulargewichtsanteils wurde daher auf 968 kg/m³ abgeschätzt.

Beispiel 3

[0079] Gemäß Beispiel 1 hergestelltes Material wurde auf einer Windmöller & Hölscher-Filmstraße mit einem 60 mm Extruder, 200 mm Düse, 1,2 mm Düsenspalt und einem Aufblasverhältnis (BUR, Blow-Up Ratio) von 3 und einer Frostlinienhöhe (FLH), die gleich 3 Düsendurchmessern war (3 DD) aufgeblasen. Die Eigenschaften des Materials und des Films können in der dritten Spalte von Tabelle 1 eingesehen werden.

Vergleichsbeispiel 1

[0080] Ein kommerziell erhältliches unimodales Material wurde zu einem Film geblasen. Der Film wurde auf einer 200 mm Düse, 1,4 mm Düsenspalt, BUR 2 und niedriger FLH geblasen. (Die Daten sind einer Präsentation von J.C. Dewart: Extended Medium Density Polyethylene Application Range with Metallocene Catalysed MDPE entnommen, diese Präsentation wurde bei der Eurofilm 97-Konferenz in Frankfurt, 3. bis 5. Juni 1997, gehalten, die von Applied Market Information, Bristol, UK organisiert war.) Die Eigenschaften des Materials und des Films sind in der zweiten Spalte von Tabelle 1 ersichtlich.

Vergleichsbeispiel 2

[0081] Ein anderes kommerziell erhältliches unimodales Material wurde zu Film geblasen, wobei die in Beispiel 1 präsentierten Bedingungen verwendet wurden. Die Eigenschaften des Materials und des Films können in der ersten Spalte von Tabelle 1 und auch in der ersten Spalte von Tabelle 2 eingesehen werden.

Tabelle 1

MDPE-Typ	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Bimodal
MFR ₂₁ [g/10 min]	13	14,5	20
Dichte [kg/m ³]	939	934	931
Comonomer	C ₆	C ₆	C ₄
Katalysator	Cr	Cr	Z-N
Durchstoß [g]	72	105	201
Reißfestigkeit MD [N]	0,3	0,4	1,7
Nachgebefestigkeit TD [MPa]	25		17
Sekantenmodule MD/TD	500/640		320/450
Filmdichte [µm]	40	40	40

Beispiel 4

[0082] Das gemäß Beispiel 2 hergestellte Material wurde unter Verwendung der in Beispiel 1 präsentierten Bedingungen zu Film geblasen. Die Eigenschaften des Materials und des Films sind in der dritten Spalte von Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 5

[0083] Das gemäß Beispiel 2 hergestellte Material wurde auf einer Alpine-Filmstraße mit 65 mm Extruder, 160 mm Düse, 1,5 mm Düsenspalt und einem Aufblasverhältnis (BUR) von 4 und einer Frostlinienhöhe (FLH) gleich 8 DD zu einem Film geblasen. Die Eigenschaften des Materials und des Films können in der vierten Spalte von Tabelle 2 eingesehen werden.

Beispiel 6

[0084] Die Ausdehnungsviskosität der in den Beispielen 1 und 2 hergestellten Proben wie auch der im Vergleichsbeispiel 1 verwendeten Probe wurden unter Verwendung eines Kapillarrheometers und Berechnen der Ausdehnungsviskosität aus den Druckabfalldaten unter Verwendung des Cogswell-Verfahrens gemessen. Das Verfahren ist detaillierter bei Cogswell: Polymer melt rheology, a guide for industrial practice, Woodhead Publishing Ltd. 1997, ISBN 1 85573 198 3 beschrieben. Die Ausdehnungsviskosität ist als Funktionen der Scherrate und der Ausdehnungsrate in den anhängenden [Fig. 2](#) bzw. 3 gezeigt. Die Figuren zeigen, dass das erfundungsgemäße Material Dehnungshärtung (die Ausdehnungsviskosität steigt mit wachsender Dehnungsrate oder Scherrate) während die konventionellen Materialien Dehnungsdünnung (die Ausdehnungsviskosität sinkt mit steigender Dehnungsrate oder Scherrate) zeigen.

Vergleichsbeispiel 3

[0085] Das in Vergleichsbeispiel 2 verwendete Material wurde gemäß dem, was im Beispiel 3 beschrieben ist, zu einem Film geblasen. Die Eigenschaften des Materials und des Films sind in der zweiten Spalte von Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

MDPE-Typ	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
MFR ₂₁ [g/10 min]	13	13	13	13
Dichte [kg/m ³]	939	939	937	937
Comonomer	C ₆	C ₆	C ₆	C ₆
Katalysator	Cr	Cr	Z-N	Z-N
Verarbeitung*	A	B	A	B
Filmdicke [μm]	40	25	40	25
Gele [n/A4]	30-50	30-50	5	5
Filmanmutung	strukturiert/ getönt	strukturiert/ getönt	homogen	homogen
Durchstoß [g]	72	180	185	250
Reiß-MD [N]	0,3	0,3	1,1	0,69
Nachgebe-Festigkeit TD [MPa]	25	27	23	24
Sekantenmodul MD/TD	500/640	460/670	460/590	480/630

* Verarbeitungsbedingungen:

A= Windmöller & Hölscher 60 mm Extruder mit 200 mm Düse / 1,2 mm Düsenspalt, BUR = 3:1, FLH = 650 mm

B = Alpine 65 mm Extruder mit 160 mm Düse / 1,5 mm Düsenspalt, BUR = 4:1, FLH = 1280 mm.

[0086] Die Hauptvorteile dieses Produktes sind die verbesserte Einschlag- und Reißwiderstandsfähigkeit wie

auch exzellente Filmhomogenität und Verarbeitbarkeit im Vergleich zu konventionellen Cr-basierten Materialien bei denselben Steifheitsniveaus. Diese Art von Produkt ist insbesondere für Blasfilmverarbeitung auf HD- und Coextrusionsstraßen geeignet.

Patentansprüche

1. Geblasener Polyethylenfilm, der eine Polyethylenzusammensetzung mit

- (i) einem Anteil mit niedrigem Molekulargewicht mit einer Dichte von mehr als 960 kg/m³ und einer MFR₂ höher als 100 g/10 Min; und
- (ii) einem Anteil mit hohem Molekulargewicht umfasst, wobei die Polyethylenzusammensetzung 30 bis 50 % des Anteils mit niedrigem Molekulargewicht und 70 bis 50 % des Anteils mit hohem Molekulargewicht umfasst und eine Dichte zwischen 929 – 934 kg/m³ und eine MFR₂₁ zwischen 12 – 30 g/10 Min aufweist, wobei der Film
 - eine Zugfestigkeit in Querrichtung von mindestens 15 MPa;
 - ein 1 % Sekantenmodul in Maschinenrichtung von mindestens 300 MPa und in Querrichtung von mindestens 400 MPa; und
 - einen Durchstoß von mindestens 5 g/µm, beim Lauf auf einen Film mit einer Dicke zwischen 35 – 45 µm in einer Maschine, die mit einem niedrigen Stutzen arbeitet, zeigt.

2. Geblasener Polyethylenfilm, der eine Polyethylenzusammensetzung mit

- (i) einem Anteil mit niedrigem Molekulargewicht mit einer Dichte von mehr als 960 kg/m³ und einer MFR₂ höher als 100 g/10 Min; und
- (ii) einem Anteil mit hohem Molekulargewicht umfasst, wobei die Polyethylenzusammensetzung 30 bis 50 % des Anteils mit niedrigem Molekulargewicht und 70 bis 50 % des Anteils mit hohem Molekulargewicht umfasst und eine Dichte zwischen 935 – 939 kg/m³ und eine MFR₂₁ zwischen 7 – 20 g/10 Min aufweist, wobei der Film
 - eine Zugfestigkeit in Querrichtung von mindestens 20 MPa;
 - ein 1 % Sekantenmodul in Maschinenrichtung von mindestens 400 MPa und in Querrichtung von mindestens 500 MPa; und
 - einen Durchstoß von mindestens 5 g/µm, beim Lauf auf einen Film mit einer Dicke zwischen 35 – 45 µm in einer Maschine, die mit einem niedrigen Stutzen arbeitet, oder
 - einen Durchstoß von mindestens 8 g/µm, beim Lauf auf einen Film mit einer Dicke zwischen 20 – 30 µm in einer Maschine, die mit einem hohen Stutzen arbeitet, zeigt.

3. Polyethylenfilm nach Anspruch 1 oder 2, worin die Polyethylenzusammensetzung 2 bis 10 % eines Comonomers enthält, das aus der Gruppe 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen und 1-Decen und Mischungen daraus gewählt ist und die Komponente mit niedrigem Molekulargewicht weniger als 1 % Comonomer enthält.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

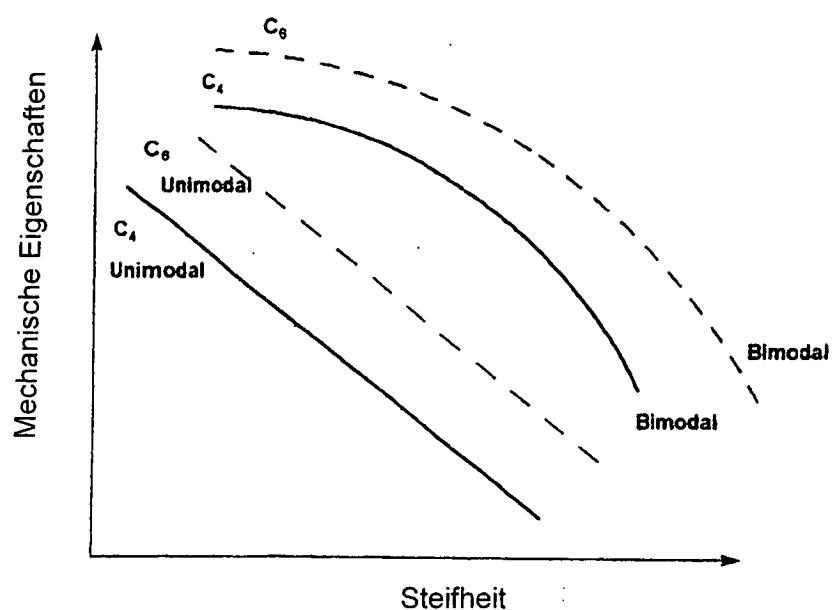


Fig. 1

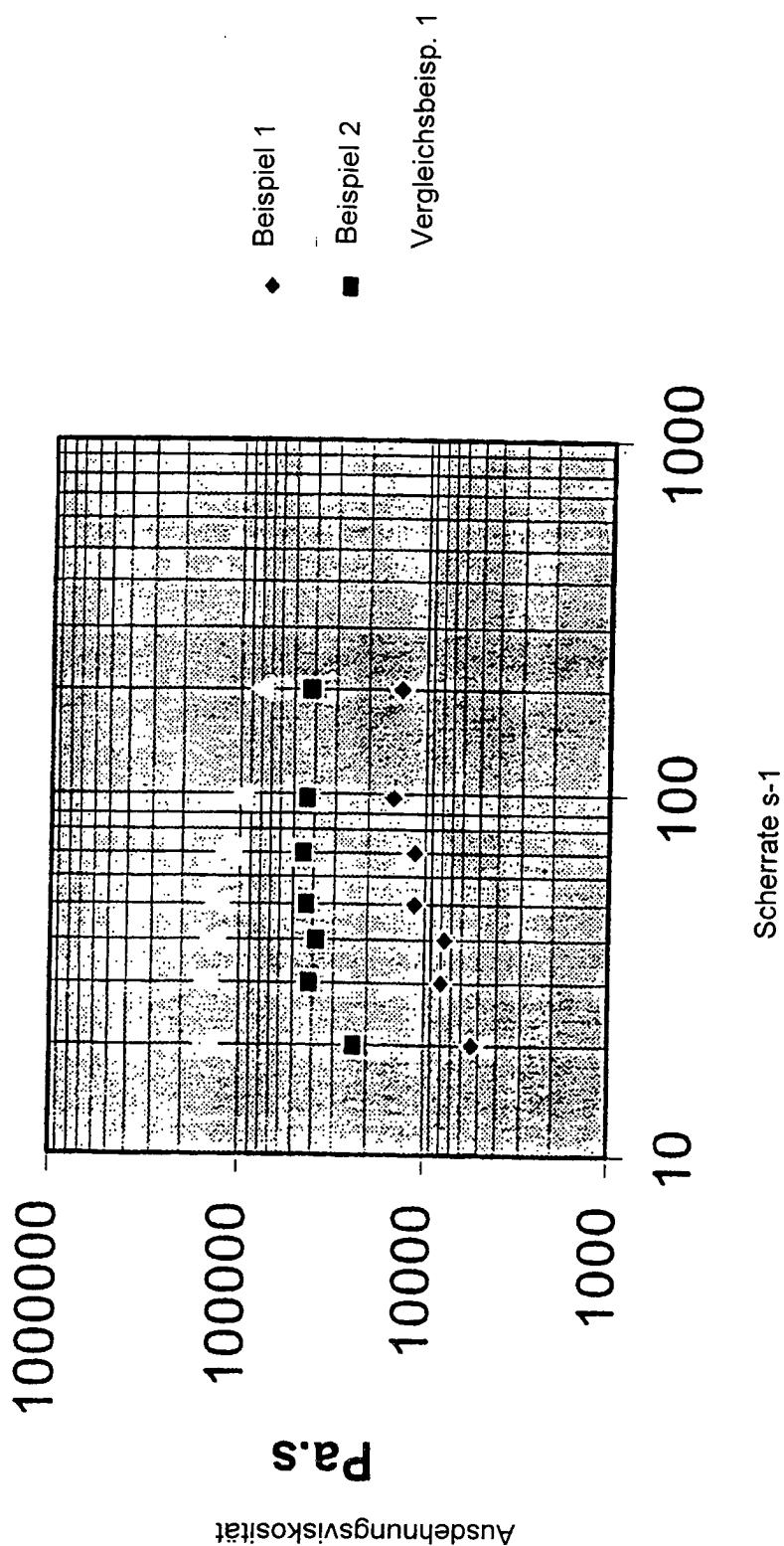


Fig. 2

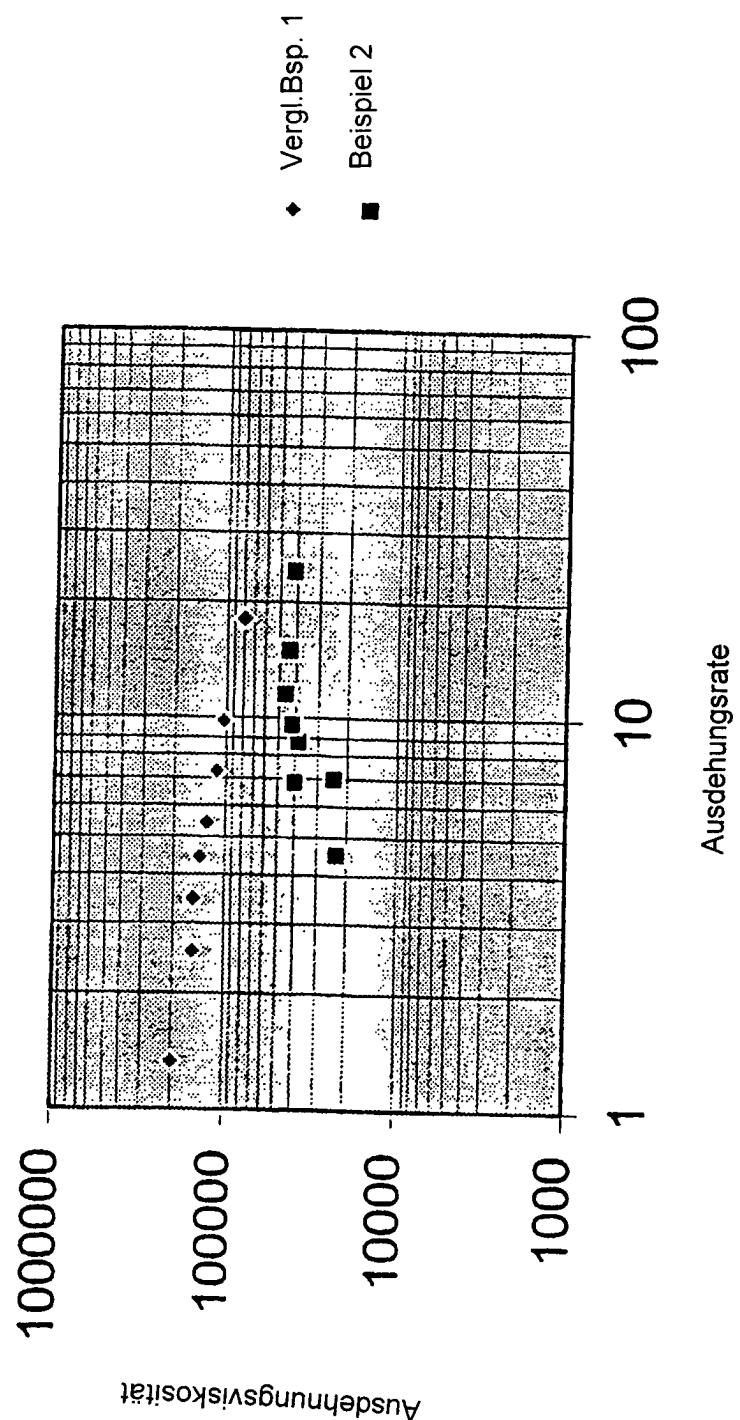


Fig. 3