



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 318 T2 2004.10.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 198 338 B1**

(51) Int Cl.⁷: **B29C 59/02**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 318.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/19319**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 947 399.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/005573**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.10.2004**

(30) Unionspriorität:

144306 P	16.07.1999	US
153793 P	14.09.1999	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

**Advanced Design Concepts GmbH, 30159
Hannover, DE**

(72) Erfinder:

**ALLGEUER, T., Thomas, CH-8832 Wollerau, CH;
CHUM, S., Pak-Wing, Lake Jackson, US;
DEGROOT, A., Jacquelyne, Lake Jackson, US;
KELCH, H., Robert, Midland, US; TORRES,
Antonio, Midland, US**

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(54) Bezeichnung: **THERMOPLASTISCHE GEGENSTÄNDE MIT EINER OBERFLÄCHENSTREIFENSTRUKTUR**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft einen einschichtigen oder mehrschichtigen Film, Bogen oder Beschichtung, wobei wenigstens eine Schicht eine Oberflächenmikrostruktur zeigt. Die Erfindung betrifft ebenfalls Verwendungen eines solchen verbesserten Films, Bogens oder Beschichtung. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines gefransten Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Kunststoffgegenstände und -artikel mit einer angenehmen, haptischen Erscheinung, wie einem textilartigen Tastgefühl, und guten Optiken sind wünschenswert für zahlreiche Anwendungen, einschließlich Hygieneprodukte oder Kleidungsstücke. Um die Ästhetik zu verbessern, beispielsweise eines Kunststofffilms, sind verschiedene Methoden einer Oberflächenmodifikation verwendet worden, einschließlich beispielsweise einer Extrusion unter Bedingungen, welche einen Schmelzbruch favorisieren, und ein Prägen. Bekannte Oberflächenmodifikationsverfahren, um feste Oberflächenmerkmale herzustellen, insbesondere Filament-artige Strukturen, schließen die Verwendung einer Kalandervalze oder eines -bandes mit Löchern in der Oberfläche, ein Abziehen der Filme mit einer geschmolzenen Schicht aus einer anhaftenden Oberfläche unter Bildung von Fibrillen bei Entfernen und ein elektrostatisches Flocken ein.

[0003] Die US-A-5,518,865 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von Mikrostrukturelementen mit Struktur-tiefen von mehreren Mikrometern bis zum Millimeter-Bereich.

[0004] Die EP-A-275653 offenbart eine schmelzgesponnene, hohle, faserartige, vaskuläre Prothese. Folgend der Herstellung eines ausgehöhlten Rohres wird Polymer aus der Wand des Rohres entfernt, was eine Wand mit einer inneren Struktur zurückläßt, welche beabstandete Fibrillen umfaßt. Diese Fibrillen sind im wesentlichen ausgerichtet zu der Achse des Rohres und miteinander auf eine zufällige Art und Weise verbunden.

[0005] Die GB-A-1158471, welche den nächstkommenden Stand der Technik darstellt, offenbart ein thermoplastisches Bogenmaterial mit einem geprägten Muster an Hervorstehungen.

[0006] Die DE 195 24 076, welche ebenfalls den nächstkommenden Stand der Technik darstellt, offenbart ein Oberflächen-strukturiertes, Film-artiges Produkt, welches aus mit Metallocenen hergestellten Polyolefinen, Polyestern, Polyurethanen oder Polyether- oder Polyesteramiden hergestellt werden kann.

[0007] Die DE 198 12 097 C, veröffentlicht am 2. September 1999, offenbart ein Verfahren, um ein Oberflächen-strukturiertes, Film-artiges Produkt aus einem thermoplastischen Material, wie Polyolefin, Polyester, Polyurethan, Polyetherester, Polyamiden und Ethylen-lineares, aliphatisches alpha-Olefin-Copolymeren, herzustellen.

[0008] Gemäß der US 5,814,413 wird ein Oberflächentexturieren eines Polymerfilms erreicht durch Vorteilsnahme des gewöhnlicherweise unerwünschten Phänomens eines Schmelzbruchs. Das Patent offenbart extrudierte Filme, welche aufgrund ihres Schmelzbruchs eine raue Oberflächentextur zeigen.

[0009] Die internationale Patentanmeldung WO 99/16608 offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines geprägten, orientierten Films. Das Verfahren offenbart die Schritte eines Erweichens wenigstens einer der zwei Hauptoberflächen eines orientierten Films; Prägen der erweichten Oberfläche(n), und Kühlen des resultierenden, geprägten, orientierten, thermoplastischen Films. Um die Orientierung aufrechtzuerhalten, sollten die kombinierten Schritte des Erweichens, Prägens und Kühlens innerhalb einer Sekunde stattfinden.

[0010] Die internationale Patentanmeldung WO 97/02128 stellt ein Verfahren zum Herstellen eines Oberflächen-strukturierten, bogenartigen, halbfertigen Produkts bereit, das aus thermoplastischen Polymeren hergestellt ist. Von dem resultierenden Produkt wird berichtet, daß es eine veloursartige oder samtartige Oberfläche mit zahlreichen festen, faserartigen Projektionen aufweist, welche länger als 3 mm sein können. Gemäß dem offenbarten Verfahren wird das thermoplastische Material in dem geschmolzenen Zustand auf ein sich bewegendes Förderband oder eine Walzenoberfläche extrudiert, welche mit Aushöhlungen oder mit Bohrungen mit einer Tiefe von zwischen 2 und 4 mm bedeckt ist. Die Walzenoberfläche wird einem Vakuum von der Außenseite ausgesetzt, wodurch die Luft aus den Aushöhlungen entfernt wird und ermöglicht, daß diese mit dem thermoplastischen Material gefüllt werden. Nach Verfestigung des thermoplastischen Materials wird das halb-

fertige Produkt, das mit den faserartigen Projektionen bedeckt ist, von der Oberfläche abgezogen.

[0011] Die internationale Patentanmeldung WO 99/47339 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen eines Oberflächen-strukturierten, filmartigen, halbfertigen Produkts aus einem Thermoplasten, umfassend ein Bilden eines Stapels, der aus festen Hervorstehungen besteht, und Verlängern der Hervorstehungen durch Kombinieren, Bürsten, Messer-Beschichten oder Scherzusammendrücken.

[0012] Die internationale Patentanmeldung WO 99/06623 stellt ein einheitliches Polymersubstrat mit einer Vielzahl an festen Mikrofasern bereit, welche eine Vielzahl an Formen aufweisen können, wie endzerfaserte Mikrofasern, spitz zulaufende Mikrofasern, Mikrofasern mit einer ausgedehnten Querschnittsform und Mikrofasern mit einem hohen Längenverhältnis. Von den Mikrofasern wird berichtet, daß sie den Oberflächenbereich steigern und ein kleidungsartiges Gefühl verleihen.

[0013] Die internationale Patentanmeldung WO 00/16965 betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Oberflächen-strukturierten, filmartigen, halbfertigen Produkts, hergestellt aus einem Thermoplasten, welcher auf eine Oberfläche, die mit feinen Aushöhlungen bedeckt ist, aufgetragen wird. Der verfestigte Kunststoff wird von der Oberfläche als ein strukturierter Film entfernt. Die offenbarte Struktur ist ein Stapel, umfaßt von festen Projektionen und Noppen, welche gestreckt werden können, z.B. durch Bürsten.

[0014] Die US 5,792,411 schlägt unterteilte Gegenstände mit Oberflächenstrukturen vor, welche eine geometrische Saugnapfkongfiguration aufweisen.

[0015] Es besteht noch die Notwendigkeit für Kunststoffgegenstände mit ausgezeichnete Ästhetik, wie sie in einer textilartigen, haptischen Erscheinung und vermindertem Glanz wiedergespiegelt wird, welche weitere verbesserte Eigenschaften zeigen. Solche Eigenschaften schließen beispielsweise eine ausgewählte Variabilität der Oberflächenerscheinung, Anti-Rutschverhalten, kontrollierte Speicherungs-, Freigabe- oder Trägereigenschaften, kontrollierte thermische Leistung, wie gesteigerte Wärmewiderstandsfähigkeit, kontrollierte Barriereleistung und Bioabbaubarkeit, ebenso wie jede Kombination derselben, ein.

[0016] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diese Erfordernisse zu erfüllen. Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, verbesserte Oberflächen-strukturierte Kunststofffilme-, -bögen oder -Beschichtungen mit im wesentlichen festen, faserartigen Strukturen bereitzustellen, welche speziell entworfen sind, um ein gewünschtes Leistungsattribut zu erfüllen, oder eine Kombination an Leistungsattributen, und welche hergestellt werden können auf eine kosteneffektive Art und Weise. Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Oberflächen-strukturierten Kunststoffgegenstand mit einer bedruckten oder geprägten Oberfläche bereitzustellen. Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls das Problem der Bereitstellung eines Oberflächen-strukturierten Kunststoffgegenstands mit einem Reibungsverhalten, welches Anti-Rutscheigenschaften zeigt. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Oberflächen-strukturierten Kunststoffgegenstand mit gesteigerter Wärmewiderstandsfähigkeit bereitzustellen. Es ist noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Kunststoffgegenstand mit vergrößerten Speicherungs-, Einfang- oder Lagereigenschaften bereitzustellen. Es ist noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Kunststoffgegenstand bereitzustellen, welcher eine gute Wasserabweisung zeigt.

[0017] Es ist eine besondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Kunststoffgegenstand bereitzustellen, welcher jede gewünschte Kombination der oben erwähnten Eigenschaften zeigt und zusätzliche, vorteilhafte Leistungsattribute, abhängig von der beabsichtigten Endgebrauchsanwendung oder den -anwendungen, liefert.

[0018] Die Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden erreicht durch Bereitstellung eines Films, Bogens oder Beschichtung, welcher bzw. welche gekennzeichnet ist durch eine klare Morphologie. Eine solche Morphologie wird wiedergespiegelt in der Gegenwart wenigstens einer Schicht mit einer gefransten Oberflächen-mikrostruktur und, optional, weiteren Schichten, welche bestimmte, zusätzliche Funktionen leisten, beispielsweise Wärmeversiegelbarkeit, Massen- oder mechanische Eigenschaften. Die Morphologie und Zusammensetzung des Films, Bogens oder Beschichtung der Erfindung kann maßgeschneidert werden, um die besonderen Anforderungen des Herstellungsverfahrens und der beabsichtigten Endanwendung(en) zu befriedigen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0019] Die obigen Aufgaben werden erreicht gemäß der Erfindung durch den einschichtigen oder mehrschichtigen Film, Bogen oder Beschichtung, wie er bzw. sie in Anspruch 1 definiert ist, durch die Verwendung

des Films, Bogens oder Beschichtung, wie es in Ansprüchen 8 bis 14 und 16 bis 20 definiert ist, und durch das Verfahren zum Herstellen eines gefransten Films, Bogens oder Beschichtung, wie es in Anspruch 15 definiert ist.

[0020] Besondere Ausführungsformen der Erfindung sind der Gegenstand der entsprechenden, abhängigen Ansprüche.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Grundsätzliche Definitionen

[0021] Der Begriff "Film", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf dünne Gegenstände und schließt Streifen, Tapes und Bänder ein. Der Gegenstand weist eine flache Form und eine Dicke von etwa 250 µm (10 mils) oder weniger auf. Daten bezüglich der Dicke für einen Film mit einer gefransten Mikrostruktur schließen im allgemeinen die Fransenhöhe aus.

[0022] Der Begriff "Bogen", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf einen flachen Gegenstand mit einer Dicke von größer als etwa 250 µm (10 mils).

[0023] Der Begriff "Beschichtung", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf ein Material, das über oder auf eine Oberfläche eines Substratmaterials aufgetragen wird. Das Substratmaterial (oder seine Oberfläche) kann von jeglicher Form, Gestalt oder Kontur sein. Ebenfalls kann die Substratoberfläche hergestellt sein aus einem thermoplastischen oder einem nicht-thermoplastischen Material, wie beispielsweise, jedoch nicht begrenzt auf Polyethylen, Polypropylen, Papier, Glas, Keramik, Pappe, Folie, Holz oder Holz-basierte Materialien, wie Spanplatte oder Faserplatte und Metall, wie Kupfer.

[0024] Der Begriff "mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung" (einschließend jeweils individuell z.B. "mehrschichtiger Film"), wie er hierin verwendet wird, zeigt einen Film, Bogen oder Beschichtung an, welcher bzw. welche aus zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben oder mehr Schichten besteht.

[0025] Der Begriff "geschäumter Film, Bogen oder Beschichtung" (einschließend jeweils individuell z.B. "geschäumter Film"), wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf eine einschichtige oder mehrschichtige Struktur, bei welcher wenigstens eine Schicht der Struktur geschäumt ist und eine Dichte von weniger als derjenigen des nicht geschäumten Polymers aufweist.

[0026] Der Begriff "Komposit", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf einen mehrschichtigen oder mehrkomponentigen Gegenstand oder ein Material, das wenigstens eine Film-, Bogen- oder Beschichtungsschicht mit einer gefransten Oberflächenstruktur umfaßt (einschließlich beispielsweise, jedoch nicht begrenzt auf einen Stoff oder eine laminierte Struktur, welche beispielsweise Folie oder Papier umfassen kann).

[0027] Der Begriff "polymeres Material", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf eine polymere Verbindung, die durch Polymerisation eines oder mehrerer Monomere erhältlich ist. Der allgemeine Begriff "polymere Verbindung" oder "Polymer" ist beabsichtigt, um ein Homopolymer einzuschließen, das gewöhnlicherweise verwendet wird, um sich auf Polymere zu beziehen, die aus lediglich einem Monomer hergestellt worden sind, und ein Copolymer, wie es im folgenden definiert wird.

[0028] Der Begriff "umfassen", wie er hierin verwendet wird, bedeutet "einschließen".

[0029] Der Begriff "Copolymer", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf Polymere, die hergestellt werden durch die Polymerisation von wenigstens zwei Monomeren. Der allgemeine Begriff Copolymer erfaßt somit die Begriffe Copolymer, die gewöhnlich verwendet werden, um sich auf Polymere zu beziehen, die aus zwei unterschiedlichen Monomeren hergestellt sind, und Polymere, die aus mehr als zwei unterschiedlichen Monomeren, wie Terpolymere, hergestellt sind.

[0030] Sofern nicht anderweitig spezifiziert, bezieht sich der Begriff "alpha-Olefin" ("α-Olefin"), wie er hierin verwendet wird, auf ein aliphatisches oder cycloaliphatisches alpha-Olefin mit wenigstens 3, bevorzugt 3 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0031] Sofern nicht gegensätzlich bezeichnet, sind alle Teile, Prozente und Verhältnisse Gewichtsteile, Gewichtsprozente und Gewichtsverhältnisse. Der Ausdruck "bis zu", wenn er verwendet wird, um einen numeri-

schen Bereich zu spezifizieren, schließt jeden Wert kleiner als oder gleich dem numerischen Wert ein, welcher diesem Ausdruck folgt. Die Ausdrücke "cc" oder "ccm" stehen für "Kubikzentimeter".

Thermoplastische Materialien

[0032] Der Film, Bogen oder Beschichtung der Erfindung ist basiert auf oder hergestellt aus einem oder mehreren, thermoplastischen, polymeren Materialien, einschließlich, beispielsweise, Latex. Bevorzugte thermoplastische, polymere Materialien sind semikristalline Polymere, amorphe Polymere oder Mischungen derselben. Vorteilhafterweise können geeignete thermoplastische Polymere ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus Polyolefinen, Poly(lactid), Alkenyl-aromatischen Polymeren, thermoplastischen Polyurethanen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethern, thermoplastischen Phenoxharzen, Polyvinylchloridpolymeren, Polyvinylidenchloridpolymeren und Polyestern, einschließlich bestimmter Elastomere und Blockpolymere. Semikristalline, thermoplastische Materialien und Mischungen derselben sind bevorzugt.

[0033] Geeignete Polyolefine schließen beispielsweise Ethylen-basierte Polymere ein, einschließlich Ethylenhomopolymer und Copolymer, aliphatische α -Olefinhomopolymere, wie Polypropylen, Polybuten und Polyisopren und deren Copolymere.

[0034] Ethylenhomopolymere, beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) und Polyethylen hoher Dichte (HDPE), und Ethylencopolymere sind bekannte Klassen von thermoplastischen Polymeren, welche jeweils viele Mitglieder aufweisen. Sie werden hergestellt durch Homopolymerisation von Ethylen oder Copolymerisation (z.B. Copolymerisation) von Ethylen mit einem oder mehreren Vinyl- oder Dien-basierten Comonomeren, beispielsweise α -Olefinen mit 3 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, Vinylestern, Vinylsäuren, Styrol-basierten Monomeren; Monomeren, welche zwei oder mehr Stellen einer ethylenischen Ungesättigtheit aufweisen, etc., unter Verwendung bekannter Copolymerisationsreaktionen und Bedingungen.

[0035] Polymere auf Ethylenbasis, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen sowohl homogen verzweigte (homogene) Polymere als auch heterogen verzweigte (heterogene) Polymere ein.

[0036] "Homogene" Polymere umfassen Ethylen-basierte Copolymere, bei welchen jedes Comonomer zufällig verteilt ist innerhalb eines gegebenen Copolymermoleküls, und im wesentlichen alle der Copolymermoleküle weisen das gleiche Ethylen-Comonomer-Verhältnis innerhalb des Copolymers auf. Homogene Ethylenpolymere werden im allgemeinen gekennzeichnet, als daß sie einen im wesentlichen einzigen Schmelzpunkt-Peak zwischen -30°C und 150°C aufweisen, bestimmt durch Differenzialscanningcalorimetrie (DSC). Der einzige Schmelzpeak kann verhältnismäßig breit sein, wie in dem Fall, wenn ein Ethylenpolymer mit einer Kristallinität von weniger als etwa 36% verwendet wird. Der einzige Schmelzpeak kann scharf sein, wie in dem Fall, wenn ein Ethylenpolymer mit einer Kristallinität von wenigstens etwa 36% verwendet wird.

[0037] Typischerweise werden homogene Ethylenpolymere ebenfalls eine verhältnismäßig schmale Molekulargewichtsverteilung (MWD) aufweisen, verglichen mit entsprechenden, heterogenen Ethylenpolymeren. Bevorzugt ist die Molekulargewichtsverteilung, definiert durch das Verhältnis des Gewichtsmittelmolekulargewichts zum Zahlenmittelmolekulargewicht (M_w/M_n), weniger als etwa 3,5 (wenn die Dichte des Copolymers weniger als etwa 0,960 g/cc ist), besonders bevorzugt weniger als etwa 3,0.

[0038] Zusätzlich oder als Alternative spiegelt sich die Homogenität des Ethylen-basierten Polymers in einer schmalen Zusammensetzungsverteilung wieder, welche ausgedrückt werden kann unter Verwendung von Parametern, wie SCBDI (Kurzkettenverzweigungsverteilungsindex) oder CDBI (Zusammensetzungsverteilungsverzweigungsindex). Der SCBDI eines Polymers wird leicht berechnet aus Daten, die aus Verfahren erhalten werden, die aus dem Fachgebiet bekannt sind, wie beispielsweise einer Temperaturanstiegseluierungsfractionierung (abgekürzt hierin als "TREF"), wie es beispielsweise in Wild et al., "Journal of Polymer Science", Poly. Phys. Ed., Band 20, Seite 441 (1982), in der US 4,798,081 (Hazlitt et al.) oder in der US 5,089,321 (Chum et al.) beschrieben wird. CDBI wird definiert als Gewichtsprozent der Polymermoleküle mit einem Comonomergehalt innerhalb 50% des mittleren, gesamtmolaren Comonomergehalts. Der SCBDI oder CDBI für die homogenen, linearen und im wesentlichen linearen Ethylen/ α -Olefinpolymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, ist typischerweise größer als etwa 50%.

[0039] Die homogenen Ethylenpolymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, fallen in zwei große Kategorien, die linearen, homogenen Ethylenpolymere und die im wesentlichen linearen, homogenen Ethylenpolymere. Beide sind bekannt.

[0040] Homogene, lineare Ethylenpolymere sind seit langem kommerziell verfügbar. Wie veranschaulicht in der US 3,645,992 an Elston, können homogene, lineare Ethylenpolymere hergestellt werden in herkömmlichen Polymerisationsverfahren unter Verwendung von Ziegler-artigen Katalysatoren, wie beispielsweise Zirkonium- und Vanadium-Katalysatorsystemen. Die US 4,937,299 an Ewen et al. und die US 5,218,079 an Tsutsui et al. offenbaren die Verwendung von Metallocenkatalysatoren, wie Katalysatorsystemen, die auf Hafnium basiert sind, für die Herstellung von homogenen, linearen Ethylenpolymeren. Kommerziell verfügbare Beispiele von homogenen, linearen Ethylenpolymeren schließen beispielsweise solche ein, die von Mitsui Petrochemical Industries als TAFMER®-Harze und von Exxon Chemical Company als EXACT®- und EXCEED®-Harze verkauft werden.

[0041] Die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere (SLEPs) sind homogene Polymere mit Langkettenverzweigung.

[0042] Der Begriff "im wesentlichen lineares Ethylenpolymer", wie er hierin verwendet wird, bedeutet, daß das Rohethylenpolymer substituiert ist, durchschnittlich mit etwa 0,01 Langkettenverzweigungen/1.000 Gesamtkohlenstoffe bis etwa 3 Langkettenverzweigungen/1.000 Gesamtkohlenstoffe (wobei "Gesamtkohlenstoffe" sowohl Hauptketten- als auch Verzweigungskohlenstoffatome einschließen). Bevorzugte Polymere sind substituiert mit etwa 0,01 Langkettenverzweigungen/1.000 Gesamtkohlenstoffe bis etwa 1 Langkettenverzweigungen/1.000 Gesamtkohlenstoffe, besonders von etwa 0,05 Langkettenverzweigungen/1.000 Gesamtkohlenstoffe bis etwa 1 Langkettenverzweigung/1.000 Gesamtkohlenstoffe, und insbesondere von etwa 0,3 Langkettenverzweigungen/1.000 Gesamtkohlenstoffe bis etwa 1 Langkettenverzweigung/1.000 Gesamtkohlenstoffe.

[0043] Wenn er hierin verwendet wird, bezieht sich der Begriff "Hauptkette" auf ein diskretes Molekül, und der Begriff "Polymer" oder "Rohpolymer" bezieht sich im herkömmlichen Sinn auf das Polymer, das in einem Reaktor gebildet wird. Damit das Polymer ein "im wesentlichen lineares Ethylenpolymer" ist, muß das Polymer wenigstens genug Moleküle mit Langkettenverzweigung aufweisen, so daß die mittlere Langkettenverzweigung in dem Rohpolymer wenigstens durchschnittlich von etwa 0,01/1.000 Gesamtkohlenstoffe bis etwa 3 Langkettenverzweigungen/1.000 Gesamtkohlenstoffe ist.

[0044] Der Begriff "Rohpolymer", wenn er hierin verwendet wird, meint das Polymer, welches aus dem Polymerisationsverfahren als eine Mischung von Polymermolekülen resultiert und schließt für im wesentlichen lineare Ethylenpolymere Moleküle mit einer Abwesenheit von Langkettenverzweigung ebenso, wie Moleküle mit Langkettenverzweigung, ein. Somit schließt ein "Rohpolymer" alle Moleküle ein, die während einer Polymerisation gebildet werden. Es wird verstanden, daß für die im wesentlichen linearen Polymere nicht alle Moleküle Langkettenverzweigung aufweisen; jedoch tut dies eine ausreichende Menge, so daß der durchschnittliche Langkettenverzweigungsgehalt des Rohpolymers positiv die Schmelzrheologie beeinflusst (d.h. die Schmelzbrucheigenschaften), wie es hierin unten und anderswo in der Literatur beschrieben wird.

[0045] Langkettenverzweigung (LCB) wird hierin definiert als eine Kettenlänge von wenigstens einem (1) Kohlenstoff(atom) weniger als die Anzahl an Kohlenstoffen in dem Comonomer, wohingegen Kurzkettenverzweigung (SCB) hierin definiert wird als eine Kettenlänge der gleichen Anzahl von Kohlenstoffen in dem Rest des Comonomers, nachdem es in die Polymermolekülhauptkette eingebaut worden ist. Beispielsweise weist ein im wesentlichen lineares Ethylen/1-Octen-Polymer Hauptketten mit Langkettenverzweigungen von wenigstens sieben (7) Kohlenstoffen in der Länge auf; jedoch weist es ebenfalls Kurzkettenverzweigungen von lediglich sechs (6) Kohlenstoffen in der Länge auf.

[0046] Langkettenverzweigungen können von Kurzkettenverzweigungen unter Verwendung von ¹³C-Nuklearmagnetresonanz-Spektroskopie (NMR) unterschieden werden, und zu einem begrenzten Ausmaß, z.B. für Ethylenhomopolymere, kann dies quantifiziert werden unter Verwendung des Verfahrens von Randall, ("Rev. Macromol. Chem. Phys"., C29 (2 und 3), Seiten 285–297). Jedoch kann aus praktischen Gründen eine gegenwärtige ¹³C-Nuklearmagnetresonanzspektroskopie nicht die Länge einer Langkettenverzweigung in einem Übermaß von etwa sechs (6) Kohlenstoffatomen bestimmen, und als solche kann diese analytische Methode nicht zwischen einer sieben (7)-Kohlenstoffverzweigung und einer siebenzig (70)-Kohlenstoffverzweigung unterscheiden. Die Langkettenverzweigung kann etwa so lang sein wie etwa die gleiche Länge wie die Länge der Polymerhauptkette.

[0047] Obwohl herkömmliche ¹³C-Nuklearmagnetresonanzspektroskopie die Länge einer Langkettenverzweigung von über sechs Kohlenstoffatomen nicht bestimmen kann, gibt es andere bekannte Methoden, die zur Quantifizierung oder Bestimmung der Gegenwart von Langkettenverzweigungen in Ethylenpolymeren geeignet sind, einschließlich Ethylen/1-Octen-Copolymeren. Beispielsweise die US 4,500,648, die hierin durch

Bezugnahme eingeschlossen ist, lehrt, daß eine Langkettenverzweigungshäufigkeit (LCB) dargestellt werden kann durch die Gleichung $LCB = b/M_w$, wobei b die Gewichts-durchschnittszahl von Langkettenverzweigungen pro Molekül und M_w das Gewichtsmittelmolekulargewicht ist. Die Molekulargewichtsmittel und die Langkettenverzweigungscharakteristika werden bestimmt durch Gelpermeationschromatographie bzw. intrinsische Viskositätsverfahren.

[0048] Zwei weitere geeignete Verfahren zum Quantifizieren oder Bestimmen der Gegenwart von Langkettenverzweigungen in Ethylenpolymeren, einschließlich Ethylen/1-Octen-Copolymeren, sind Gelpermeationschromatographie, die mit einem Kleinwinkellaserlichtstreuungsdetektor (GPC-LALLS) gekoppelt ist, und Gelpermeationschromatographie, die mit einem Differentialviskosimeterdetektor (GPC-DV) gekoppelt ist. Die Verwendung dieser Methoden für Langkettenverzweigungsdetektion und die zugrundeliegenden Theorien sind in der Literatur gut dokumentiert worden. Siehe z.B. Zimm, G.H. und Stockmayer, W.H., "J. Chem. Phys.", 17, 1301 (1949) und Rudin, A., "Modern Methods of Polymer Characterization", John Wiley & Sons, New York (1991), Seiten 103– 112.

[0049] A. Willem deGroot und P. Steve Chum, beide von der Dow Chemical Company, präsentierten auf der Konferenz der Föderation der Gesellschaft für Analytische Chemie und Spektroskopie (FACSS) am 4. Oktober 1994 in St. Louis, Missouri, Daten, welche demonstrierten, daß GPC-DV tatsächlich eine geeignete Methode zum Quantifizieren der Gegenwart von Langkettenverzweigungen in im wesentlichen linearen Ethylenpolymeren ist. Insbesondere fanden deGroot und Chum, daß der Gehalt an Langkettenverzweigungen in im wesentlichen linearen Ethylenhomopolymerproben, gemessen unter Verwendung der Zimm-Stockmayer-Gleichung, gut mit dem Gehalt an Langkettenverzweigungen korrelierte, der unter Verwendung von ^{13}C -NMR gemessen wurde.

[0050] Ferner fanden deGroot und Chum, daß die Gegenwart von Octen das hydrodynamische Volumen der Polyethylenproben in Lösung nicht verändert, und als solches kann man die Molekulargewichtszunahme, die Octenkurzkettenverzweigungen zuschreibbar ist, durch Kenntnis der Molprozent Octen in der Probe erklären. Durch Dekonvolution der Verteilung der Molekulargewichtszunahme, die 1-Octenkurzkettenverzweigungen zuschreibbar ist, zeigten deGroot und Chum, daß GPC-DV verwendet werden kann, um den Gehalt an Langkettenverzweigungen in im wesentlichen linearen Ethylen/Octencopolymeren zu quantifizieren.

[0051] DeGroot und Chum zeigten ebenfalls, daß eine Auftragung von $\log(I_2)$, Schmelzindex) als eine Funktion von $\log(\text{GPC-Gewichtsmittelmolekulargewicht})$, wie bestimmt durch GPC-DV, veranschaulicht, daß die Langkettenverzweigungsaspekte (jedoch nicht das Ausmaß der Langkettenverzweigung) von im wesentlichen linearen Ethylenpolymeren vergleichbar sind zu denjenigen von hochverzweigtem Hochdruckpolyethylen mit niedriger Dichte (LDPE) und klar unterschiedlich sind von Ethylenpolymeren, die unter Verwendung von Ziegler-artigen Katalysatoren, wie Titankomplexen, und gewöhnlichen, homogenen Katalysatoren, wie Hafnium- und Vanadiumkomplexen, hergestellt werden.

[0052] Für im wesentlichen lineare Ethylenpolymere wird der empirische Effekt der Gegenwart von Langkettenverzweigung manifestiert als verbesserte, rheologische Eigenschaften, welche quantifiziert und ausgedrückt werden in Begriffen von Gasextrusionsrheometrie-Ergebnissen (GER) und/oder Schmelzflußzunahmen I_{10}/I_2 .

[0053] Die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere, die für den Zweck der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind eine einzigartige Klasse an Verbindungen, die weiter definiert wird in den US 5,272,236, US 5,278,272 und US 5,665,800. SLEPs sind verfügbar von The Dow Chemical Company als Polymere, die durch die INSITE®-Verfahrens- und Katalysatortechnologie hergestellt werden, wie AFFINITY®-Polyolefinplastomere (POPs) und von DuPont Dow Elastomers, L.L.C. als ENGAGE®-Polyolefinelastomere (POEs).

[0054] Im wesentlichen lineare Ethylenpolymere unterscheiden sich beträchtlich von der Klasse von Polymeren, die herkömmlicherweise als homogen verzweigte, lineare Ethylenpolymere, die oben beschrieben wurden, bekannt sind. Als ein entscheidender Unterschied weisen im wesentlichen lineare Ethylenpolymere keine lineare Polymerhauptkette in dem herkömmlichen Sinne des Begriffs "linear" auf, wie es der Fall für homogen verzweigte, lineare Ethylenpolymere ist. Im wesentlichen lineare Ethylenpolymere unterscheiden sich ebenfalls beträchtlich von der Klasse von Polymeren, die herkömmlicherweise als heterogen-verzweigte, herkömmliche Ziegler-polymerisierte, lineare Ethylencopolymere bekannt sind (beispielsweise Polyethylen mit ultraniedriger Dichte; lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE) oder Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), hergestellt, beispielsweise, unter Verwendung der Methode, die von Anderson et al. in der US 4,076, 698 offenbart ist, in welchem im wesentlichen lineare Ethylencopolymere homogen verzweigte Polymere sind; d.h. im we-

sentlichen lineare Ethylenpolymere weisen einen SCBDI von größer als oder gleich 50% auf, bevorzugt größer als oder gleich 70%, noch bevorzugt größer als oder gleich 90%. Im wesentlichen lineare Ethylenpolymere unterscheiden sich ebenfalls von der Klasse von heterogen verzweigten Ethylenpolymeren, als daß im wesentlichen lineare Ethylenpolymere gekennzeichnet sind mit im wesentlichen einem Mangel einer meßbare, hochdichten oder kristallinen Polymerfraktion, bestimmt unter Verwendung einer Temperaturanstiegseluierungsfractionierungsmethode.

[0055] Das im wesentlichen lineare Ethylenpolymer zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann gekennzeichnet werden mit:

- a) einem Schmelzflußverhältnis $I_{10}/I_2 \cdot 5,63$;
- b) einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n , bestimmt durch Gelpermeationschromatographie und definiert durch die Gleichung:

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4,63;$$

- c) einer Gasextrusionsrheologie, so daß die kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen eines Oberflächenschmelzbruchs für das im wesentlichen lineare Ethylenpolymer wenigstens 50% größer ist als die kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen eines Oberflächenschmelzbruchs für ein lineares Ethylenpolymer, wobei das im wesentlichen lineare Ethylenpolymer und das lineare Ethylenpolymer das gleiche Comonomer oder Comonomere umfassen, das lineare Ethylenpolymer einen I_2 und M_w/M_n innerhalb von 10 des im wesentlichen linearen Ethylenpolymers aufweist, und wobei die jeweiligen kritischen Schergeschwindigkeiten des im wesentlichen linearen Ethylenpolymers und des linearen Ethylenpolymers gemessen werden bei der gleichen Schmelztemperatur unter Verwendung eines Gasextrusionsrheometers;
- d) einem einzigen Differentialscanningcalorimetrie-Schmelzpeak (DSC) zwischen -30°C und 150°C , und
- e) einem Kurzkettenverzweigungsverteilungsindex von größer als 50%.

[0056] Eine Bestimmung der kritischen Schergeschwindigkeit und der kritischen Scherspannung bezüglich eines Schmelzbruchs ebenso wie andere rheologische Eigenschaften, wie "rheologischer Verarbeitungsindex" (PI), wird durchgeführt unter Verwendung eines Gasextrusionsrheometers (GER). Das Gasextrusionsrheometer wird beschrieben von M. Shida, R.N. Shroff und L.V. Cancio in "Polymer Engineering Science", Band 17, Nr. 11, Seite 770 (1977) und in "Rheometers for Molten Plastics" von John Dealy, veröffentlicht von Van Nostrand Reinhold & Co. (1982) auf Seiten 97–99.

[0057] Der Verarbeitungsindex (PI) wird bei einer Temperatur von 190°C bei Stickstoffdruck von 2.500 psig unter Verwendung einer 20 : 1-L/D-Düse mit einem Einfallwinkel von 180° mit einem Durchmesser von 0,0296 Inch (752 μm) (bevorzugt einer Düse mit 0,0143 Inch Durchmesser für Hochflußpolymere, z.B. 50–100 I_2 -Schmelzindex oder größer) gemessen. Der GER-Verarbeitungsindex wird berechnet in Millipoise-Einheiten aus der folgenden Gleichung:

$$\text{PI} = 2,15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 / (1000 \times \text{Schergeschwindigkeit}),$$

wobei:

$2,15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ die Scherspannung bei 2.500 psi ist, und die Schergeschwindigkeit ist die Schergeschwindigkeit an der Wand, wie es durch die folgende Gleichung dargestellt wird:

$$32 Q' / (60 \text{ sek/min}) (0,745) (\text{Durchmesser} \times 2,54 \text{ cm/in})^3,$$

wobei:

Q' die Extrusionsgeschwindigkeit (gms/min) ist,
 0,745 die Schmelzdichte von Polyethylen (gm/cm^3) ist und
 Durchmesser der Öffnungsdurchmesser der Kapillare (Inch) ist.

[0058] Der PI ist die scheinbare Viskosität eines Materials, gemessen bei scheinbarer Scherspannung von $2,15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$.

[0059] Für im wesentlichen lineare Ethylenpolymere ist der PI kleiner als oder gleich 70% von demjenigen eines herkömmlichen linearen Ethylenpolymers mit einem I_2 , M_w/M_n und einer Dichte jeweils innerhalb von 10% des im wesentlichen linearen Ethylenpolymers.

[0060] Eine scheinbare Scherspannung gegenüber einer scheinbaren Schergeschwindigkeitsauftragung wird

verwendet, um die Schmelzbruchphänomene über einen Bereich von Stickstoffdrücken von 5.250 bis 500 psig unter Verwendung der Düsen- oder GER-Testvorrichtung, die zuvor beschrieben wurden, zu identifizieren. Gemäß Ramamurthy in "Journal of Rheology", 30(2), 337–357, 1986, können oberhalb einer bestimmten, kritischen Fließgeschwindigkeit die beobachteten Extrudatirregularitäten in großen Zügen in zwei Haupttypen klassifiziert werden: Oberflächenschmelzbruch und Gesamtschmelzbruch.

[0061] Oberflächenschmelzbruch tritt auf unter offensichtlich stetigen Fließbedingungen und reicht im Detail von einem Verlust von spiegelndem Glanz zu der ernsteren Form einer "Haihaut". In dieser Offenbarung wird das Einsetzen eines Oberflächenschmelzbruchs gekennzeichnet bei dem Beginn eines Verlustes an Extrudatglanz, bei welchem die Oberflächenrauigkeit des Extrudats lediglich durch 40-fache Vergrößerung detektiert werden kann. Die kritische Schergeschwindigkeit bei Einsetzen eines Oberflächenschmelzbruchs für das im wesentlichen lineare Ethylenpolymer ist wenigstens 50% größer als die kritische Schergeschwindigkeit bei Einsetzen eines Oberflächenschmelzbruchs eines linearen Ethylenpolymers mit etwa dem gleichen I_2 und M_w/M_n .

[0062] Bevorzugt ist die kritische Scherspannung beim Einsetzen eines Oberflächenschmelzbruchs für die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere der Erfindung größer als etwa $2,8 \times 10^6$ dyne/cm².

[0063] Gesamtschmelzbruch tritt auf unter unsteten Fließbedingungen und reicht im Detail von regulären (alternierend rau und glatt, helixförmig etc.) bis zu zufälligen Verzerrungen. Für eine kommerzielle Akzeptanz (z.B. in geblasenen Filmprodukten) sollten Oberflächendefekte minimal sein, wenn nicht sogar abwesend. Die kritische Schergeschwindigkeit beim Einsetzen eines Oberflächenschmelzbruchs (OSMF) und die kritische Scherspannung beim Einsetzen eines Gesamtschmelzbruchs (OGMF) wird hierin verwendet, basierend auf den Veränderungen der Oberflächenrauigkeit und den Konfigurationen der Extrudate, die durch ein GER extrudiert werden. Für die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere, die in der Erfindung verwendet werden, ist die kritische Scherspannung beim Einsetzen eines Gesamtschmelzbruchs bevorzugt größer als etwa 4×10^6 dyne/cm².

[0064] Für die Verarbeitungsindexbestimmung und für die GER-Schmelzbruchbestimmung werden im wesentlichen lineare Ethylenpolymere mit anorganischen Füllstoffen getestet und weisen nicht mehr als 20 ppm Aluminiumkatalysatorrückstand auf. Bevorzugt enthalten jedoch für die Verarbeitungsindex- und Schmelzbruchtests die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere Antioxidantien, wie Phenole, gehinderte Phenole, Phosphite oder Phosphonite, bevorzugt eine Kombination aus einem Phenol oder gehindertem Phenol und einem Phosphit oder einem Phosphonit.

[0065] Die Molekulargewichtsverteilungen von Ethylenpolymeren werden bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) auf einer chromatographischen Waters-Einheit bei 150°C Hochtemperatur, ausgerüstet mit einem Differentialrefraktometer und drei Säulen von gemischter Porosität. Die Säulen werden geliefert von Polymer Laboratories und werden gewöhnlich gepackt mit Porengrößen von 10^3 , 10^4 , 10^5 und 10^6 Ångström. Das Lösungsmittel ist 1,2,4-Trichlorbenzol, von dem etwa 0,3-gewichtsprozentige Lösungen der Proben zur Injektion hergestellt werden. Die Fließgeschwindigkeit ist etwa 1,0 ml/min; die Einheitsbetriebstemperatur ist etwa 140°C und die Injektionsgröße ist etwa 100 µl.

[0066] Die Molekulargewichtsbestimmung in Bezug auf die Polymerhauptkette wird durchgeführt unter Verwendung von Polystyrolstandards mit enger Molekulargewichtsverteilung (von Polymer Laboratories) in Verbindung mit deren Eluierungsvolumina. Die äquivalenten Polyethylenmolekulargewichte werden bestimmt unter Verwendung geeigneter Mark-Houwink-Koeffizienten für Polyethylen und Polystyrol (wie beschrieben von Williams und Ward in "Journal of Polymer Science", "Polymer Letters", Band 6, Seite 621, 1968), um die folgende Gleichung zu erhalten:

$$M_{\text{Polyethylen}} = a * (M_{\text{Polystyrol}})^b.$$

[0067] In dieser Gleichung sind $a = 0,4316$ und $b = 1,0$. Gewichtsmittelmolekulargewicht, M_w , wird berechnet auf die gewöhnliche Art und Weise gemäß der folgenden Formel:

$$M_j = (\sum w_i (M_i^j))^j,$$

wobei w_i der Gewichtsanteil der Moleküle mit Molekulargewicht M_i ist, das von der GPC-Säule in Fraktion i eluiert, und $j = 1$ ist, wenn M_w berechnet wird, und $j = -1$ ist, wenn M_n berechnet wird.

[0068] Im wesentlichen lineare Ethylenpolymere sind dafür bekannt, ausgezeichnete Verarbeitbarkeit aufzu-

weisen, obwohl sie eine verhältnismäßig enge Molekulargewichtsverteilung (d.h. das M_w/M_n -Verhältnis ist typischerweise kleiner als etwa 3,5) aufweisen. Überraschenderweise kann im Gegensatz zu homogen und heterogen verzweigten, linearen Ethylenpolymeren das Schmelzflußverhältnis (I_{10}/I_2) von im wesentlichen linearen Ethylenpolymeren im wesentlichen unabhängig von der Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n variiert werden.

[0069] Geeignete Constrained-Geometry-Katalysatoren zum Herstellen von im wesentlichen linearen Ethylenpolymeren schließen Constrained-Geometry-Katalysatoren ein, wie sie in der US-Anmeldungsnummer 07/545,403, eingereicht am 3. Juli 1990; der US-Anmeldungsnummer 07/758,654, eingereicht am 12. September 1991; der US 5,132,380; der US 5,064,802; der US 5,470,993; der US 5,453,410; der US 5,374,696; der US 5,532,394; der US 5,494,874, und der US 5,189,192 offenbart werden.

[0070] Geeignete Katalysatorkomplexe können ebenfalls hergestellt werden gemäß den Lehren der WO 93/08199 und der Patente, die daraufhin erteilt werden, die allesamt hierin durch Bezugnahme eingeschlossen sind. Ebenfalls wird von den Monocyclopentadienyl-Übergangsmetallolefinpolymerisationskatalysatoren, die in der US 5,026,798 gelehrt werden, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen ist, angenommen, daß sie ebenfalls geeignet sind zur Verwendung zur Herstellung der Polymere der vorliegenden Erfindung, solange wie die Polymerisationsbedingungen im wesentlichen zu denjenigen konform sind, die in der US 5,272,236; US 5,278,272 und US 5,665,800 beschrieben werden, insbesondere unter strikter Aufmerksamkeit bezüglich der Erfordernis einer kontinuierlichen Polymerisation. Solche Polymerisationsverfahren werden ebenfalls beschrieben in der PCT/LJS92/08812 (eingereicht am 15. Oktober 1992).

[0071] Die vorangehenden Katalysatoren können weiter beschrieben werden, als daß sie einen Metallkoordinationskomplex umfassen, welcher ein Metall der Gruppen 3–10 oder der Lanthanidreihe des Periodensystems der Elemente und eine delokalisierte, β -gebundene Einheit, die mit einer Zwang-induzierenden Einheit substituiert ist, umfaßt, wobei der Komplex eine gezwungene Geometrie um das Metallatom aufweist, so daß der Winkel an dem Metall zwischen dem Centroid der delokalisierten, substituierten, π -gebundenen Einheit und dem Zentrum von wenigstens einem verbleibenden Substituenten kleiner ist als ein solcher Winkel in einem ähnlichen Komplex, der eine ähnliche, π -gebundene Einheit aufweist, jedoch eines solchen Zwang-induzierenden Substituenten mangelt, und weiter vorausgesetzt, daß für solche Komplexe, die mehr als eine delokalisierte, substituierte, π -gebundene Einheit umfassen, lediglich einer derselben für jedes Metallatom des Komplexes eine cyclische, delokalisierte, substituierte, π -gebundene Einheit ist. Der Katalysator umfaßt ferner einen aktivierenden Co-Katalysator.

[0072] Geeignete Co-Katalysatoren zur Verwendung hierin schließen polymere oder oligomere Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, ein, ebenso wie inerte, kompatible, nicht-koordinierende, Ionen-bildende Verbindungen. So genanntes, modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO) ist ebenfalls geeignet zur Verwendung als ein Co-Katalysator. Eine Methode zum Herstellen solchen modifizierten Aluminoxans ist in der US 5,041,584 offenbart, deren Offenbarung hierin durch Bezugnahme eingeschlossen ist. Aluminoxane können ebenfalls hergestellt werden, wie es in der US 5,218,071; US 5,086,024; US 5,041,585, US 5,041,583; US 5,015,749; US 4,960,878; und US 4,544,762 offenbart ist.

[0073] Aluminoxane, einschließlich modifizierte Methylaluminoxane, wenn sie in der Polymerisation verwendet werden, werden bevorzugt so verwendet, daß der Katalysatorrest, der in dem (fertigen) Polymer verbleibt, bevorzugt in dem Bereich von etwa 0 bis etwa 20 ppm Aluminium liegt, insbesondere von etwa 0 bis etwa 10 ppm Aluminium und besonders bevorzugt von etwa 0 bis etwa 5 ppm Aluminium. Um die Rohpolymereigenschaften (z.B. PI oder Schmelzbruch) zu messen, wird wäßrige HCl verwendet, um das Aluminoxan aus dem Polymer zu extrahieren. Bevorzugte Co-Katalysatoren sind jedoch inerte, nicht-koordinierende Borverbindungen, wie solche, die in der EP-A-0520732 offenbart sind.

[0074] Im wesentlichen lineare Ethylene werden hergestellt über ein kontinuierliches (im Gegensatz zu einem Chargen-Verfahren), gesteuertes Polymerisationsverfahren unter Verwendung wenigstens eines Reaktors (wie z.B. offenbart in der WO 93/07187, WO 93/07188 und WO 93/07189), können jedoch ebenfalls hergestellt werden unter Verwendung von mehreren Reaktoren (wie beispielsweise unter Verwendung einer Konfiguration mit mehreren Reaktoren, wie sie in der US 3,914,342 beschrieben ist) bei einer Polymerisationstemperatur und einem Druck, die ausreichend sind, um die Copolymere mit den gewünschten Eigenschaften zu erzeugen. Die mehreren Reaktoren können in Reihe oder parallel betrieben werden, mit wenigstens einem Constrained-Geometry-Katalysator, der in wenigstens einem der Reaktoren verwendet wird.

[0075] Im wesentlichen lineare Ethylenpolymere können hergestellt werden über die kontinuierliche Lö-

sungs-, Slurry- oder Gasphasenpolymerisation in der Gegenwart eines Constrained-Geometry-Katalysators, wie nach dem Verfahren, das in der EP-A-416815 offenbart ist. Die Polymerisation kann im allgemeinen durchgeführt werden in irgendeinem Reaktorsystem, das auf dem Fachgebiet bekannt ist, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf einen oder mehrere Rührkessel, einen oder mehrere Kugelreaktoren (sphere reactor), einen oder mehrere recycelnde Schlaufenreaktoren oder Kombinationen derselben und dergleichen, wobei jeder Reaktor oder alle Reaktoren teilweise oder vollständig adiabatisch, nicht-adiabatisch oder als eine Kombination von beiden und dergleichen betrieben werden. Bevorzugt wird ein kontinuierliches Schlaufenreaktorlösungs-polymerisationsverfahren verwendet, um das im wesentlichen lineare Ethylenpolymer herzustellen, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0076] Im allgemeinen kann die kontinuierliche Polymerisation, die erforderlich ist, um im wesentlichen lineare Ethylenpolymere herzustellen, erreicht werden bei Bedingungen, die im Stand der Technik für Ziegler-Natta- oder Kaminsky-Sinn-artige Polymerisationsbedingungen gut bekannt sind, d.h. Temperaturen von 0 bis 250°C und Drücken von atmosphärischem Druck bis 1.000 Atmosphären (100 MPa). Suspensions-, Lösungs-, Slurry-, Gasphasen- oder andere Verfahrensbedingungen können, falls gewünscht, verwendet werden.

[0077] Ein Träger kann in der Polymerisation verwendet werden, jedoch werden die Katalysatoren bevorzugt auf eine homogene (d.h. lösliche) Art und Weise verwendet. Es wird selbstverständlich angenommen, daß sich das aktive Katalysatorsystem in situ bildet, wenn die Katalysator- und die Co-Katalysatorkomponenten derselben unmittelbar zu dem Polymerisationsverfahren zugefügt werden und ein geeignetes Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, einschließlich kondensiertes Monomer, in dem Polymerisationsverfahren verwendet wird. Es ist jedoch bevorzugt, den aktiven Katalysator in einem getrennten Schritt in einem geeigneten Lösungsmittel vor dem Zufügen desselben zu der Polymerisationsmischung zu bilden.

[0078] Bevorzugt sind die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem C₃-C₂₀- α -Olefin und/oder C₄-C₁₈-Diolefin, gemäß den Definitionen und Vorzügen, die hierin unten gegeben werden. Copolymere aus Ethylen und einem α -Olefin mit C₃-C₂₀-Kohlenstoffatomen sind bevorzugt.

[0079] Heterogene, Ethylen-basierte Polymere umfassen Ethylen/ α -Olefin-Copolymere, die gekennzeichnet sind durch eine lineare Hauptkette und eine DSC-Schmelzkurve mit einem klaren Schmelzpunktpeak größer als 115°C, der einer Fraktion mit hoher Dichte zuzuschreiben ist. Solche heterogenen Copolymere weisen typischerweise eine breitere Molekulargewichtsverteilung als homogene Copolymere auf, was sich in einem M_w/M_n -Verhältnis von größer als etwa 3,5 widerspiegelt (wenn die Dichte des Copolymers kleiner ist als etwa 0,960 g/cc). Typischerweise haben heterogene Ethylen-copolymere einen CDBI von etwa 50% oder weniger, was anzeigt, daß solche Copolymere eine Mischung von Molekülen mit unterschiedlichen Comonomergehalten und differierenden Anteilen an Kurzkettenverzweigung sind.

[0080] Die heterogenen Ethylenpolymere, die in der Praxis dieser Erfindung verwendet werden können, fallen in zwei große Kategorien, solche, die mit einem freien Radikalinitiator bei hoher Temperatur und hohem Druck hergestellt werden, und solche, die mit einem Koordinationskatalysator bei hoher Temperatur und verhältnismäßig niedrigem Druck hergestellt werden. Die ersteren sind allgemein bekannt als Polyethylene mit geringer Dichte (LDPE) und sind gekennzeichnet durch verzweigte Ketten von polymerisierten Monomereinheiten, die an der Polymerhauptkette hängen. LDPE-Polymere weisen im allgemeinen eine Dichte von zwischen etwa 0,910 und 0,935 g/cc auf. Ethylenpolymere und -copolymere, die durch die Verwendung eines Koordinationskatalysators, wie eines Ziegler- oder Phillips-Katalysators, hergestellt werden, sind im allgemeinen bekannt als lineare Polymere aufgrund der erheblichen Abwesenheit von Verzweigungsketten von polymerisierten Monomereinheiten, die an der Hauptkette hängen. Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), das im allgemeinen eine Dichte von etwa 0,941 bis etwa 0,965 g/cc aufweist, ist typischerweise ein Homopolymer von Ethylen, und es enthält verhältnismäßig wenig verzweigte Ketten im Verhältnis zu den verschiedenen, linearen Copolymeren von Ethylen und einem α -Olefin. HDPE ist gut bekannt, in unterschiedlichen Reinheitsstufen kommerziell erhältlich und kann in dieser Erfindung verwendet werden.

[0081] Lineare Copolymere von Ethylen und wenigstens einem α -Olefin mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, sind ebenfalls gut bekannt und kommerziell erhältlich. Wie auf dem Fachgebiet gut bekannt ist, ist die Dichte eines linearen Ethylen/ α -Olefin-Copolymers eine Funktion sowohl der Länge des α -Olefins als auch der Menge solchen Monomers in dem Copolymer relativ zu der Menge an Ethylen, je größer die Länge des α -Olefins, und je größer die Menge an α -Olefin ist, die vorhanden ist, desto geringer ist die Dichte des Copolymers. Lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE) ist typischerweise ein Copolymer aus Ethylen und einem α -Olefin mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen

(z.B. 1-Buten, 1-Octen etc.), das einen ausreichenden α -Olefingehalt aufweist, um die Dichte des Copolymers auf diejenige von LDPE zu vermindern. Wenn das Copolymer sogar mehr α -Olefin enthält, wird die Dichte unter etwa 0,91 g/cc fallen, und diese Copolymere sind als Polyethylene mit ultraniedriger Dichte (ULDPE) oder Polyethylene mit sehr niedriger Dichte (VLDPE) bekannt. Die Dichten dieser linearen Polymere reichen im allgemeinen von etwa 0,87 g/cc bis etwa 0,91 g/cc.

[0082] Sowohl die Materialien, die durch die freien Radikalkatalysatoren als auch durch die Koordinationskatalysatoren hergestellt werden, sind auf dem Fachgebiet gut bekannt, ebenso wie deren Herstellungsverfahren. Beispielsweise sind heterogene, lineare Ethylenpolymere von The Dow Chemical Company als DOW-LEX® LLDPE-Polymere und als ATTANE® ULDPE-Harze erhältlich. Heterogene, lineare Ethylenpolymere können hergestellt werden über die Lösungs-, Slurry- oder Gasphasenpolymerisation von Ethylen und einem oder mehreren optionalen α -Olefincomonomeren in der Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators, durch Verfahren, wie sie in der US 4,076,698 an Anderson et al. offenbart werden.

[0083] Wie oben gezeigt, können die Ethylenpolymere, die für den Zweck der vorliegenden Erfindung geeignet sind, Copolymere aus Ethylen und wenigstens einem α -Olefin sein. Geeignete α -Olefine zur Verwendung als Comonomere in einem Lösungs-, Gasphasen- oder Slurrypolymerisationsverfahren oder Kombinationen derselben schließen 1-Propylen, 1-Buten, 1-Isobutylen, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Hepten und 1-Octen ein, ebenso wie andere Monomerarten, wie Tetrafluorethylen, Vinylbenzocyclobutan, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, und Cycloalkene, beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Norbornen (NB), und Ethyldennorbornen (ENB)). Bevorzugt wird das α -Olefin 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, NB oder ENB, oder Mischungen derselben sein. Besonders bevorzugt wird das α -Olefin 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen oder Mischungen derselben sein. Am bevorzugtesten ist das α -Olefin 1-Octen.

[0084] Ethylen/ α -Olefin/Dien-Terpolymere können ebenfalls als elastomere Polymere in dieser Erfindung verwendet werden. Geeignete α -Olefine schließen die α -Olefine ein, die oben als geeignet zur Herstellung von Ethylen- α -Olefin-Copolymeren beschrieben worden sind. Die Diene, die als Monomere für die Herstellung solcher Terpolymere geeignet sind, sind typischerweise nicht-konjugierte Diene mit von 6 bis 15 Kohlenstoffatomen. Veranschaulichende Beispiele von geeigneten, nicht-konjugierten Dienen, die verwendet werden können, um das Terpolymer herzustellen, schließen ein:

- a) geradkettige, acyclische Diene, wie 1,4-Hexadien, 1,5-Heptadien und 1,6-Octadien;
- b) verzweigt-kettige, acyclische Diene, wie 5-Methyl-1,4-hexadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien und 3,7-Dimethyl-1,7-octadien;
- c) einringige, alicyclische Diene, wie 4-Vinylcyclohexen, 1-Allyl-4-isopropylidencyclohexan, 3-Allylcyclopenten, 4-Allylcyclohexen und 1-Isopropenyl-4-butenylcyclohexan;
- d) mehrringige, alicyclische, kondensierte und verbrückte Ringdiene, wie Dicyclopentadien; Alkenyl-, Alkyliden-, Cycloalkenyl und Cycloalkylidennorbornen, wie 5-Methylen-2-norbornen, 5-Methylen-6-methyl-2-norbornen, 5-Methylen-6,6-dimethyl-2-norbornen, 5-Propenyl-2-norbornen, 5-(3-Cyclopentenyl)-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Cyclohexyliden-2-norbornen etc.

[0085] Die bevorzugten Diene werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Methylen-2-norbornen, 7-Methyl-1,6-octadien, Piperylen, 4-Vinylcyclohexen etc.

[0086] Die bevorzugten Terpolymere für die Praxis der Erfindung sind Terpolymere aus Ethylen, Propylen und einem nicht-konjugierten Dien (EPDM). Solche Terpolymere sind kommerziell erhältlich. Ethylen/ α -Olefin-Dien-Terpolymere sind geeignet, wenn es gewünscht ist, elastomere Polymermischungen herzustellen, die mit dem bekannten Schwefelverbindungs-vulkanisierungsverfahren vulkanisierbar sind.

[0087] Ethylen/ungesättigte Carbonsäure-, Salz- und Ester-Copolymere können ebenfalls in dieser Erfindung verwendet werden. Dies sind Copolymere aus Ethylen mit wenigstens einem Comonomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Vinylestern einer gesättigten Carbonsäure, wobei der Säurerest bis zu 4 Kohlenstoffatome aufweist, ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, einem Salz der ungesättigten Säure, Estern der ungesättigten Säure, die aus einem Alkohol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen erhalten werden, und Mischungen derselben. Terpolymere aus Ethylen und diesen Comonomeren sind ebenfalls geeignet. Ionomere, welche vollständig oder teilweise neutralisierte Copolymere aus Ethylen und den oben beschriebenen Säuren sind, werden in größerem Detail in der US 3,264,272 diskutiert. Zusätzlich können ebenfalls Terpolymere aus Ethylen/Vinylacetat/Kohlenstoffmonoxid oder Ethylen/Methylacrylat/Kohlenstoffmonoxid, welche bis zu etwa 15 Gew.% Kohlenstoffmonoxid enthalten, verwendet werden.

[0088] Geeignete Ethylen/ungesättigte Carbonsäure-, Salz- und Ester-Copolymere schließen Ethylen/Vinylacetat (EVA) ein, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf stabilisiertes EVA, das in der US 5,096,955 beschrieben wird; Ethylen/Acrylsäure (EAA) und seine Iomere; Ethylen/Methacrylsäure und seine Monomere; Ethylen/Methylacrylat; Ethylen/Ethylacrylat; Ethylen/Isobutylacrylat; Ethylen/normal-Butylacrylat; Ethylen/Isobutylacrylat/Methacrylsäure und seine Iomere; Ethylen/normal-Butylacrylat/Methacrylsäure und seine Iomere; Ethylen/Isobutylacrylat/Acrylsäure und seine Iomere; Ethylen/normal-Butylacrylat/Acrylsäure und seine Iomere; Ethylen/Methylmethacrylat; Ethylen/Vinylacetat/Methacrylsäure und seine Iomere; Ethylen/Vinylacetat/Acrylsäure und seine Iomere; Ethylen/Vinylacetat/Kohlenstoffmonoxid; Ethylen/Methacrylat/Kohlenstoffmonoxid; Ethylen/normal-Butylacrylat/Kohlenstoffmonoxid; Ethylen/Isobutylacrylat/Kohlenstoffmonoxid; Ethylen/Vinylacetat/Monoethylmaleat und Ethylen/Methylacrylat/Monoethylmaleat. Besonders geeignete Copolymere sind EVA; EAA; Ethylen/Methylacrylat; Ethylen/Isobutylacrylat und Ethylen/Methylmethacrylat-Copolymere und Mischungen derselben. Von bestimmten Eigenschaften, wie Dehnung bei Zugbeanspruchung, wird gelehrt, daß sie durch bestimmte Kombinationen dieser Ethylencopolymere verbessert werden, beschrieben in der US 4,379,190. Die Vorgehensweisen zum Herstellen dieser Ethylencopolymere sind auf dem Fachgebiet gut bekannt, und viele sind kommerziell erhältlich.

[0089] Propylen-basierte Polymere sind ebenfalls geeignet, um einen Film, Bogen oder Beschichtung gemäß dieser Erfindung herzustellen. Solche Propylen-basierten Polymere sind beispielsweise Homopolypropylen und Propylencopolymere, wie Copolymere aus Propylen mit Ethylen und/oder einem C_4 - C_{20} -alpha-Olefin, einschließlich Impakt-Copolymere und statistische Polypropylencopolymere.

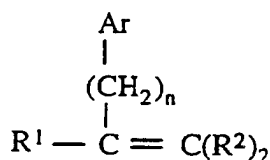
[0090] Weitere thermoplastische Copolymere, die geeignet sind, um die vorliegende Erfindung zu praktizieren, sind Polyolefincopolymere, welche umfassen:

- i) Polymereinheiten, die aus wenigstens einem Ethylen- und/oder einem alpha-Olefinmonomer erhalten werden, und
- ii) Polymereinheiten, die aus einem oder mehreren, aromatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren und/oder einem oder mehreren sterisch gehinderten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren oder einer Kombination wenigstens eines aromatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomers erhalten werden und
- iii) optional Polymereinheiten, die aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomer(en) erhalten werden, die andere sind als solche, die aus i) und ii) erhalten werden.

[0091] Geeignete α -Olefine schließen beispielsweise α -Olefine ein, die von 3 bis etwa 20, bevorzugt von 3 bis etwa 12, besonders bevorzugt von 3 bis etwa 8 Kohlenstoffatome enthalten. Diese α -Olefine enthalten keinen aromatischen Rest. Insbesondere geeignet sind Ethylen, Propylen, Buten-1, 4-Methyl-1-penten, Hexen-1 oder Octen-1 oder Ethylen in Kombination mit einem oder mehreren von Propylen, Buten-1, 4-methyl-1-penten, Hexen-1 oder Octen-1.

[0092] Polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer(e) schließen gespannte Ringolefine, wie Norbornen und C_1 - C_{10} -Alkyl- oder C_6 - C_{10} -Aryl-substituierte Norbornen, ein, wobei ein beispielhaftes Copolymer Ethylen/Styrol/Norbornen ist.

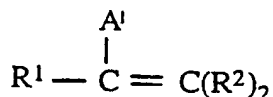
[0093] Geeignete aromatische Vinyl- oder Vinylidenmonomere schließen beispielsweise solche ein, die durch die folgende Formel dargestellt werden:



wobei R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe von Resten, die aus Wasserstoff und Alkylresten, die von 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatome enthalten, bestehen, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl; jedes R^2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe von Resten, die aus Wasserstoff und Alkylresten bestehen, die von 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatome enthalten, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl; Ar eine Phenylgruppe ist oder eine Phenylgruppe, die mit von 1 bis 5 Substituenten substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Halogenalkyl, und n einen Wert von 0 bis etwa 4 aufweist, bevorzugt von 0 bis 2, am bevorzugtesten 0. Beispielhafte aromatische Vinylmonomere schließen Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol, t-Butylstyrol, Chlorstyrol, einschließlich aller Isomere dieser Verbindungen und dergleichen, ein. Besonders geeignete Monomere schließen Styrol und mit niederem Alkyl oder Halogen substituierte Derivate desselben ein. Bevorzugte Monomere schließen Styrol, α -Methylstyrol, die mit niederem Alkyl (C_1 - C_4) oder Phenyl-Ring-sub-

stituierten Derivate von Styrol, wie beispielsweise ortho-, meta- und para-Methylstyrol, die Ring-halogenierten Styrole, para-Vinylnol oder Mischungen derselben und dergleichen ein. Das bevorzugteste, aromatische Vinylmonomer ist Styrol.

[0094] Mit dem Begriff "sterisch gehinderte, aliphatische oder cycloaliphatische Vinyl- oder Vinylidenverbindungen" ist gemeint der Zusatz von polymerisierbaren Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren entsprechend der Formel:



wobei A¹ ein sterisch anspruchsvoller, aliphatischer oder cycloaliphatischer Substituent mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist; R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe von Resten, die aus Wasserstoff und Alkylresten bestehen, die von 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen enthalten, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl; jedes R² unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe von Resten, die aus Wasserstoff und Alkylresten, die von 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, bestehen, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, oder alternativerweise bilden R¹ und A¹ zusammen ein Ringsystem.

[0095] Mit dem Begriff "sterisch anspruchsvoll" ist gemeint, daß das Monomer, das diesen Substituenten trägt, normalerweise nicht in der Lage ist, für eine Additionspolymerisation durch standardmäßige Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysatoren mit einer Geschwindigkeit, die mit Ethylenpolymerisationen vergleichbar ist.

[0096] Ethylen und α-Olefine mit einer linearen, aliphatischen Struktur, wie Propylen, Buten-1, Hexen-1 und Octen-1, werden nicht als sterisch gehinderte, aliphatische Monomere betrachtet.

[0097] Bevorzugte, sterisch gehinderte, aliphatische oder cycloaliphatische Vinyl- oder Vinyliden-Verbindungen sind Monomere, bei denen eines der Kohlenstoffatome, welches ethylenische Ungesättigtheit trägt, tertiär oder quartär substituiert ist. Beispiele solcher Substituenten schließen cyclische, aliphatische Gruppen, wie Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl, oder Ringalkyl- oder Aryl-substituierte Derivate derselben, tert.-Butyl, Norbornyl und dergleichen, ein. Bevorzugteste aliphatische oder cycloaliphatische Vinyl- oder Vinylidenverbindungen sind die verschiedenen isomeren Vinyl-Ring-substituierten Derivate von Cyclohexen und substituierten Cyclohexenen und 5-Ethyliden-2-norbornen. Besonders bevorzugt sind 1-, 3- und 4-Vinylcyclohexen. Einfache, lineare, nicht-verzweigte α-Olefine, welche beispielsweise α-Olefine einschließen, die von 3 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthalten, wie Propylen, Buten-1, 4-Methyl-1-penten, Hexen-1 oder Octen-1, sind keine Beispiele für sterisch gehinderte, aliphatische oder cycloaliphatische Vinyl- oder Vinylidenverbindungen.

[0098] Die Copolymere, welche die oben unter i), ii) und iii) definierten Polymereinheiten umfassen, können im wesentlichen statistisch, pseudo-statistisch, statistisch, alternierend, diadisch, triadisch, tetradisch oder irgendeine Kombination derselben sein. Das heißt, das Copolymerprodukt kann variabel eingebaut sein und optional variabel sequenziert sein. Die bevorzugte Sequenz ist im wesentlichen statistisch. Die bevorzugten, im wesentlichen statistischen Copolymere sind die sogenannten pseudo-statistischen Copolymere, wie sie in der EP-A-0416815 von James C. Stevens et al., und der US 5,703,187 von Francis J. Timmers beschrieben werden.

[0099] Das bevorzugte Olefinocopolymer sind Ethylen/Styrol-Copolymere. Insbesondere bevorzugt sind im wesentlichen statistische Ethylen/Styrol-Copolymere.

[0100] Der Begriff "variabel eingebaut", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf ein Copolymer, insbesondere ein Ethylen/Styrol-Copolymer, das unter Verwendung wenigstens zweier Katalysatorsysteme hergestellt wird, wobei während der Copolymerisation die Katalysatorsysteme mit unterschiedlichen Einbau- oder Reaktivitätsgeschwindigkeiten arbeiten. Beispielsweise ist das Copolymerprodukt mit einem Gesamtstyrolgehalt von 36 Gew.-% variabel eingebaut, wo ein Katalysatorsystem 22 Gew.-% Styrol und das andere Katalysatorsystem 48 Gew.-% Styrol einbaut und die Produktionsaufteilung zwischen den zwei Katalysatorsystemen 47/53 Gewichtsanteile ist.

[0101] Veranschaulichende, "pseudo-statistische" Copolymere sind die Ethylen/Styrol-Copolymere, die in der US 5,703,187 beschrieben werden.

[0102] "Statistische" Copolymere sind solche, bei denen die Monomereinheiten in der Kette so eingebaut sind, daß zahlreiche Kombinationen der Anordnung, einschließlich einer Blockbildung, existieren, z.B. wo ent-

weder das Ethylen oder das aliphatische α -Olefin-Monomer oder das sterisch gehinderte Vinylidenmonomer oder beides benachbart zueinander wiederholt werden können.

[0103] Veranschaulichende "alternierende" Copolymere sind beispielsweise alternierende Ethylen/Styrol-Copolymere, bei denen das Ethylen und das sterisch gehinderte Vinylidenmonomer in sich wiederholenden alternierenden Sequenzen an der Polymerkette in ataktischen oder stereospezifischen Strukturen (wie isotaktischen oder syndiotaktischen) oder in Kombinationen der allgemeinen Formel $(AB)_n$ auftreten.

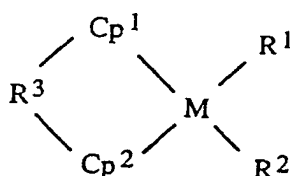
[0104] Der Begriff "im wesentlichen statistisch", wie er hierin verwendet wird in bezug auf die Copolymere, die die oben beschriebenen Monomere i), ii) und iii) umfassen, und in bezug auf Ethylen/Styrol-Copolymere insbesondere, bedeutet, daß die Verteilung der Monomere der Copolymere durch das statistische Bernoulli-Modell oder durch ein statistisches Markov-Modell erster oder zweiter Ordnung beschrieben werden kann, wie beschrieben von J. C. Randall in "Polymer Sequence Determination", Carbon-13-NMR-Method, Academic Press, New York, 1977, Seiten 71–78. Im wesentlichen statistische Copolymere enthalten nicht mehr als 15 Mol-% der Gesamtmenge an aromatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren in Blöcken von aromatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomeren von mehr als 3 Einheiten.

[0105] Bevorzugt wird das im wesentlichen statistische Copolymer nicht gekennzeichnet durch einen hohen Grad (größer als 50 Mol-%) an entweder Isotaktizität oder Syndiotaktizität. Dies heißt, daß in dem Kohlenstoff-13-NMR-Spektrum des im wesentlichen statistischen Copolymers die Peakbereiche, welche den Hauptkettenmethylen- und -Methin-Kohlenstoffen entsprechen, welche entweder meso-Diadensequenzen oder racemische Diadensequenzen darstellen, 75% des gesamten Peakbereichs der Hauptkettenmethylen- und -Methinkohlenstoffe nicht überschreiten sollten.

[0106] Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren der im wesentlichen statistischen Copolymere schließt ein Polymerisieren einer Mischung von polymerisierbaren Monomeren in der Gegenwart eines oder mehrerer Metallocene oder Constrained-Geometry-Katalysatoren in Kombination mit unterschiedlichen Co-Katalysatoren ein, wie beschrieben in der EP-A-0416815 von James C. Stevens et al. und der US 5,703,187 von Francis J. Timmers. Bevorzugte Arbeitsbedingungen für solche Polymerisationsreaktionen sind Drücke von atmosphärischem Druck bis zu 3.000 Atmosphären und Temperaturen von -30°C bis 200°C . Polymerisationen und ein Entfernen von nicht reagiertem Monomer bei Temperaturen oberhalb der Autopolymerisationstemperatur der jeweiligen Monomere kann in einer Bildung von einigen Mengen an Homopolymerpolymerisationsprodukten resultieren, die aus einer freien Radikalpolymerisation resultieren.

[0107] Beispiele solcher Katalysatoren und Verfahren zum Herstellen der im wesentlichen statistischen Copolymere werden offenbart in der EP-A-514828; ebenso in der US 5,055,438; 5,057,475; 5,096,867; 5,064,802; 5,132,380; 5,189,192; 5,321,106; 5,347,024; 5,350,723; 5,374,696; 5,399,635; 5,470,993; 5,703,187 und 5,721,185.

[0108] Die im wesentlichen statistischen α -Olefin/vinylaromatischen Copolymere können ebenfalls hergestellt werden durch die Verfahren, die in der JP 07/278230 beschrieben werden, welche Verbindungen verwenden, die durch die allgemeine Formel:



gezeigt sind, wobei Cp^1 und Cp^2 Cyclopentadienylgruppen, Indenylgruppen, Fluorenylgruppen oder Substituenten von diesen, unabhängig voneinander, sind; R^1 und R^2 Wasserstoffatome, Halogenatome, Kohlenwasserstoffgruppen mit Kohlenstoffzahlen von 1–12, Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen, unabhängig voneinander, sind; m ein Metall der Gruppe IV ist, bevorzugt Zr oder Hf, am bevorzugtesten Zr, und R_3 eine Alkylengruppe oder Silandiylgruppe ist, die verwendet wird, um Cp^1 und Cp^2 zu verbrücken.

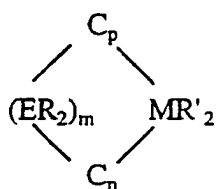
[0109] Die im wesentlichen statistischen α -Olefin/Vinyl-aromatischen Copolymere können ebenfalls hergestellt werden durch die Verfahren, die von John G. Bradfute et al. (W.R. Grace & Co.) in der WO 95/32095; von R.B. Pannell (Exxon Chemical Patents, Inc.) in WO 94/00500, und in *Plastics Technology*, Seite 25 (September 1992) beschrieben werden.

[0110] Ebenfalls geeignet sind die im wesentlichen statistischen Copolymere, welche wenigstens eine α -Ole-

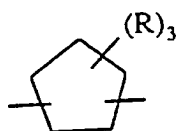
fin/Vinyl-aromatische/Vinyl-aromatische/ α -Olefin-Tetrade umfassen, offenbart in der US-Anmeldung Nr. 08/708,869, eingereicht am 4. September 1996 und der WO 98/09999, beide von Francis J. Timmers et al. Diese Copolymere enthalten zusätzliche Signale in ihren Kohlenstoff-13-NMR-Spektren mit Intensitäten, die dreimal größer sind als das Peak-zu-Peak-Rauschen. Diese Signale erscheinen in den chemischen Verschiebungsbereichen von 43,70–44,25 ppm und 38,0–38,5 ppm. Insbesondere werden Hauptpeaks bei 44,1; 43,9 und 38,2 ppm beobachtet. Ein Protonentest-NMR-Experiment zeigt, daß die Signale in dem chemischen Verschiebungsbereich 43,70–44,25 ppm Methinkohlenstoffe sind und die Signale in dem Bereich 38,0–38,5 ppm Methylenkohlenstoffe sind.

[0111] Es wird angenommen, daß diese neuen Signale wegen der Sequenzen vorhanden sind, welche die zwei Kopf-zu-Schwanz-Vinyl-aromatischen Monomerinsertionen involvieren, vorangehend und gefolgt von wenigstens einer α -Olefininsertion, z.B. eine Ethylen/Styrol/Styrol/Ethylen-Tetrade, wobei die Styrolmonomerinsertionen der Tetrade ausschließlich in einer 1,2-(Kopf-zu-Schwanz)-Art stattfinden. Es wird verstanden von einem Fachmann auf diesem Gebiet, daß für solche Tetraden, die ein Vinyl-aromatisches Monomer, das von Styrol verschieden ist, und ein α -Olefin, das von Ethylen verschieden ist, involvieren die Ethylen/Vinyl-aromatisches Monomer/Vinyl-aromatisches Monomer/Ethylen-Tetrade Anhaltspunkte gibt für ähnliche Kohlenstoff-13-NMR-Peaks, jedoch mit leicht verschiedenen, chemischen Verschiebungen.

[0112] Diese Copolymere können hergestellt werden durch Durchführen der Polymerisation bei Temperaturen von etwa -30°C bis etwa 250°C in der Gegenwart solcher Katalysatoren, wie solchen, die durch die Formel:



dargestellt werden, wobei: jedes Cp unabhängig, bei jedem Auftreten, eine substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, die n-gebunden zu M ist, E Kohlenstoff oder Si ist; M ein Metall der Gruppe IV ist, bevorzugt Zr oder Hf, am bevorzugtesten Zr, jedes R unabhängig, bei jedem Auftreten, Wasserstoff, Hydrocarbyl, Silahydrocarbyl oder Hydrocarbylsilyl ist, enthaltend bis zu etwa 30, bevorzugt von 1 bis etwa 20, besonders bevorzugt von 1 bis etwa 10 Kohlenstoff- oder Siliciumatome; jedes R' unabhängig, bei jedem Auftreten, Wasserstoff, Halogen, Hydrocarbyl, Hydrocarbyloxy, Silahydrocarbyl, Hydrocarbylsilyl ist, enthaltend bis zu etwa 30, bevorzugt von 1 bis etwa 20, besonders bevorzugt von 1 bis etwa 10 Kohlenstoff- oder Siliciumatome, oder zwei R'-Gruppen zusammen ein $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Hydrocarbyl-substituiertes 1,3-Butadien sind; M 1 oder 2 ist und optional, jedoch bevorzugt in der Gegenwart eines aktivierenden Co-Katalysators. Insbesondere schließen geeignete, substituierte Cyclopentadienylgruppen solche ein, die durch die Formel:



veranschaulicht werden, wobei jedes R unabhängig, bei jedem Auftreten, Wasserstoff, Hydrocarbyl, Silahydrocarbyl oder Hydrocarbylsilyl ist, enthaltend bis zu etwa 30, bevorzugt von 1 bis etwa 20, besonders bevorzugt von 1 bis etwa 10 Kohlenstoff- oder Siliciumatome, oder zwei R-Gruppen zusammen ein divalentes Derivat einer solchen Gruppe bilden. Bevorzugt ist R unabhängig bei jedem Auftreten (einschließlich, wo es geeignet ist, aller Isomere) Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Benzyl, Phenyl oder Silyl, oder (wo geeignet) zwei solche R-Gruppen werden zusammen verknüpft unter Bildung eines kondensierten Ringsystems, wie Indenyl, Fluorenyl, Tetrahydroindenyl, Tetrahydrofluorenyl oder Octahydrofluorenyl.

[0113] Besonders bevorzugte Katalysatoren schließen beispielsweise racemisches (Dimethylsilandiyl)-bis-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid, racemisches (Dimethylsilandiyl)-bis-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkonium-1,4-diphenyl-1,3-butadien, racemisches (Dimethylsilandiyl)-bis-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkonium-di- C_{1-4} -alkyl, racemisches (Dimethylsilandiyl)-bis-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkonium-di- C_{1-4} -alkoxid oder irgendeine Kombination derselben und dergleichen ein.

[0114] Es ist ebenfalls möglich, die folgenden Constrained-Geometry-Katalysatoren auf Titanbasis zu verwenden, [N-(1,1-Dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5- η)-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl]silanaminato(2-)-N]titandimethyl; (1-Indenyl)(tert.-butylamido)dimethylsilantitandimethyl; ((3-tert.-Butyl)(1,2,3,4,5- η)-1-indenyl)(tert.-butylamido)-dimethylsilantitandimethyl, und ((3-iso-Propyl)(1,2,3,4,5- η)-1-indenyl)(tert.-butylami-

do)dimethylsilantitandimethyl oder irgendeine Kombination derselben und dergleichen.

[0115] Weitere präparative Verfahren für die Copolymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind in der Literatur beschrieben worden. Longo und Grassi ("Makromol. Chem.", Band 191, Seiten 2387–2396 [1990]) und D'Anniello et al. ("Journal of Applied Polymer Science", Band 58, Seiten 1701–1706 [1995]) berichteten die Verwendung eines katalytischen Systems, das auf Methylalumoxan (MAO) und Cyclopentadienyltitantrichlorid (CpTiCl_3) basiert ist, um ein Ethylen-Styrol-Copolymer herzustellen. Xu und Lin ("Polymer Preprints", Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Band 35, Seiten 686–687 [1994]) haben eine Copolymerisation berichtet unter Verwendung eines $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$ -Katalysators, um statistische Copolymere aus Styrol und Propylen zu ergeben. Lu et al. ("Journal of Applied Polymer Science", Band 53, Seiten 1453–1460, 1994) haben die Copolymerisation von Ethylen und Styrol unter Verwendung eines $\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{Et})_3$ -Katalysators beschrieben. Sernetz und Mülhaupt ("Macromol. Chem. Phys.", Band 197, Seiten 1071–1083, 1997) haben den Einfluß von Polymerisationsbedingungen auf die Copolymerisation von Styrol mit Ethylen unter Verwendung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-tert-Butyl})\text{TiCl}_2/\text{Methylaluminoxan}$ -Ziegler-Natta-Katalysatoren beschrieben. Copolymere aus Ethylen und Styrol, hergestellt durch verbrückte Metallocen-Katalysatoren, sind beschrieben worden von Arai, Toshiaki und Suzuki (Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., "Div. Polym. Chem.", Band 38, Seiten 349–350, 1997; US 5,883,213 und DE-A 197 11 339) und in der US 5,652,315, ausgegeben an Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. Die Herstellung von Copolymeren aus α -Olefin/Vinyl-aromatischem Monomer, wie Propylen/Styrol und Buten/Styrol, ist beschrieben in der US 5,244,996, ausgegeben an Mitsui Petrochemical Industries Ltd., oder in der US 5,652,315, ebenfalls ausgegeben an Mitsui Petrochemical Industries Ltd., oder ist offenbart in der DE-A-197 11 339 an Denki Kagaku Kogyo KK. Ebenfalls können, obwohl von hoher Isotakizität und daher nicht "im wesentlichen statistisch", die statistischen Copolymere aus Ethylen und Styrol, wie sie in "Polymer Preprints", Band 39, Nr. 1, März 1998 von Toru Aria et al. offenbart wurden, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0116] Während der Herstellung des im wesentlichen statistischen Copolymers kann eine Menge an ataktischem, aromatischem Vinylhomopolymer aufgrund der Homopolymerisation des aromatischen Vinylmonomers bei erhöhten Temperaturen gebildet werden. Das Vorhandensein des aromatischen Vinylhomopolymers ist im allgemeinen nicht schädlich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung und kann toleriert werden.

[0117] Das im wesentlichen statistische Copolymer enthält gewöhnlich von etwa 5 bis etwa 65, bevorzugt etwa 5 bis etwa 55, besonders bevorzugt von etwa 10 bis etwa 50 Mol-% wenigstens eines aromatischen Vinyl- oder Vinylidenmonomers, oder ein sterisch gehindertes, aliphatisches oder cycloaliphatisches Vinyl- oder Vinylidenmonomer, oder beides, und von etwa 35 bis etwa 95, bevorzugt von etwa 45 bis etwa 95, besonders bevorzugt von etwa 50 bis etwa 90 Mol-% Ethylen und/oder wenigstens eines aliphatischen α -Olefins mit von etwa 3 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen.

[0118] Die bevorzugtesten, im wesentlichen statistischen Copolymere sind Copolymere aus Ethylen und Styrol und Copolymere aus Ethylen, Styrol und wenigstens einem α -Olefin, das von 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthält.

[0119] Das Vorhandensein weiterer, polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere ist optional.

[0120] Die Dichte des im wesentlichen statistischen Copolymers ist im allgemeinen etwa $0,930 \text{ g/cm}^3$ oder mehr, bevorzugt von etwa $0,930$ bis etwa $1,045 \text{ g/cm}^3$, besonders bevorzugt von etwa $0,930$ bis etwa $1,040 \text{ g/cm}^3$, am bevorzugtesten von etwa $0,930$ bis etwa $1,030 \text{ g/cm}^3$.

[0121] Die Molekulargewichtsverteilung, M_w/M_n ist im allgemeinen von etwa 1,5 bis etwa 20, bevorzugt von etwa 1,8 bis etwa 10, besonders bevorzugt von etwa 2 bis etwa 5.

[0122] Thermoplastische Polymere, die in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen ebenfalls aromatische Alkenylpolymere ein. Die aromatischen Alkenylpolymere können umfaßt sein einzig aus einem oder mehreren aromatischen Alkenylhomopolymeren, einem oder mehreren aromatischen Alkenylcopolymeren, einer Mischung aus einem oder mehreren jeweils eines aromatischen Alkenylhomopolymers und Copolymers, oder Mischungen von irgendwelchen der vorangehenden mit einem aromatischen Nicht-Alkenylpolymer. Ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung umfaßt das aromatische Alkenylpolymermaterial mehr als 50 Gew.-% und bevorzugt mehr als 70 Gew.-% aromatische, monomere Alkenyleinheiten. Am bevorzugtesten ist das aromatische Alkenylpolymermaterial vollständig von aromatischen, monomeren Alkenyleinheiten umfaßt.

[0123] Geeignete aromatische Alkenylpolymere schließen Homopolymere und Copolymere ein, die von aro-

matischen Alkenylverbindungen, wie Styrol, alpha-Methylstyrol, Ethylstyrol, Vinylbenzol, Vinyltoluol, Chlorstyrol und Bromstyrol, t-Butylstyrol, erhalten werden, einschließlich aller Isomere dieser Verbindungen. Geeignete Polymere schließen ebenfalls aromatische Alkenylpolymere mit einem hohen Grad an syndiotaktischer Konfiguration ein. Ein bevorzugtes, aromatisches Alkenylpolymer ist Polystyrol. Kleinere Mengen an monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie C₂-C₆-Alkylsäuren und -Ester, ionomere Derivate und C₄-C₆-Diene können mit aromatischen Alkenylverbindungen copolymerisiert werden. Beispiele für copolymerisierbare Verbindungen schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Itakonsäure, Acrylnitril, Maleinhydrid, Methylacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat und Butadien ein.

[0124] Polystyrol zu allgemeinen Zwecken ist das bevorzugteste, aromatische Alkenylpolymermaterial. Der Begriff "Polystyrol für allgemeine Zwecke" ist definiert in der "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Band 16, Seiten 62–71, 1989. Ein solches Polystyrol wird häufig ebenfalls bezeichnet als Kristallpolystyrol oder Polystyrolhomopolymer.

[0125] Die aromatischen Monoalkenylpolymere können geeignet modifiziert werden durch Kautschuke, um ihre Schlageigenschaften zu verbessern. Beispiele für geeignete Kautschuke sind Homopolymere von C₄-C₆-konjugierten Dienen, insbesondere Butadien oder Isopren; Copolymere eines oder mehrerer aromatischer Alkenylmonomere, und eines oder mehrerer C₄-C₆-konjugierter Diene; Copolymere von Ethylen und Propylen oder Ethylen, Propylen und einem nicht konjugierten Dien, insbesondere 1,6-Hexadien oder Ethylenbornen; Homopolymere von C₄-C₆-Alkylacrylaten; Copolymere von C₄-C₆-Alkylacrylaten und einem copolymerisierbaren Comonomer, insbesondere einem aromatischen Alkenylmonomer oder einem C₁-C₄-Alkylmethacrylat. Ebenfalls eingeschlossen sind Pfropfpolymere der vorangegangenen kautschukartigen Polymere, wobei das Pfropfpolymer ein aromatisches Alkenylpolymer ist. Ein bevorzugtes, aromatisches Alkenylpolymer zur Verwendung in allen der vorangegangenen, kautschukartigen Polymere ist Styrol. Ein am meisten bevorzugtes, kautschukartiges Polymer ist Polybutadien oder ein Styrol/Butadien-Copolymer.

[0126] Schlagfest modifizierte, aromatische Alkenylpolymere sind ebenfalls auf dem Fachgebiet gut bekannt und kommerziell erhältlich.

[0127] Geeignete Polymere, die als Komponente (A) zu verwenden sind, schließen ebenfalls aromatische Alkenylpolymere mit einem hohen Grad an syndiotaktischer Konfiguration ein.

[0128] Bevorzugte aromatische Alkenylpolymere schließen Polystyrol, syndiotaktisches Polystyrol, Kautschuk-modifiziertes, schlagfestes Polystyrol, Poly(vinyltoluol) und Poly(alphamethylstyrol) ein.

[0129] Thermoplastische Polymere zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen ebenfalls schmelzstabile Lactidpolymere oder Poly(lactid) ein. Mit "schmelzstabil" ist gemeint, daß das Lactidpolymer seine physikalischen Eigenschaften adäquat aufrechterhält, wenn es Schmelzbearbeitungsmethoden unterworfen wird und keine Nebenprodukte in ausreichenden Mengen erzeugt, um Verarbeitungs-ausrüstung zu verschmutzen oder zu beschichten. Lactidpolymere sind erhältlich aus Milchsäure und können daher ebenfalls als PLA-Harze bezeichnet werden. Solche Lactidpolymere werden beispielsweise offenbart in der US 5,773,562. Geeignete PLA-Harze werden kommerziell von Cargill Dow unter der Bezeichnung EcoPLA geliefert. Poly(lactid) bietet den Nutzen, ein erneuerbares Ressourcenmaterial zu sein, welches aus Mais erhalten werden kann, und welches bioabbaubar (kompostierbar) ist. Somit kann Poly(lactid) auf eine umweltfreundliche Art und Weise entsorgt werden.

[0130] Die Poly(lactid)-Zubereitung kann einen Weichmacher einschließen. Geeignete Weichmacher und Auswahlkriterien werden in der US 5,773,562 (Spalte 14, Zeile 35, bis Spalte 15, Zeile 28) offenbart.

[0131] Um bestimmte Eigenschaften des Poly(lactids) zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, ein zweites Polymer mit dem Poly(lactid) zu mischen. Geeignete "zweite Polymere" und Auswahlkriterien werden in der US 5,773,562 (Spalte 7, Zeilen 21–47) offenbart.

[0132] Geeignete Elastomere und Blockpolymere schließen beispielsweise Blockcopolymere, wie Styrol/Butadien-Blockcopolymere (SB), Styrol/Ethylen-Buten/Styrol-Blockpolymere (SEBS), Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol-Blockpolymere (SEPS), Styrol/Isopren/Styrol-Blockpolymere (SIS) und Styrol/Butadien/Styrol-Blockpolymere (SBS); Polyester/Polyether-Blockpolymere (z.B. HYTEL[®]); Ethylen/Propylen-Kautschuke, und Ethylen/Propylen/Dien-Elastomere (EPDM) ein. Bevorzugte Elastomere sind Vinyl-aromatische/konjugierte-Dien-Blockpolymere (z.B. SBS), die im wesentlichen hydriert worden sind; d.h. das Blockcopolymer wird ge-

kennzeichnet durch jeweils einen hydrierten, aromatischen Vinylpolymerblock mit einem Hydriergehalt von größer als 90% und jeweils einen hydrierten, konjugierten-Dienpolymerblock mit einem Hydriergehalt von größer als 95%, wo eine Hydrierung ungesättigte Reste in gesättigte Reste umwandelt. Ebenfalls weisen bevorzugte Blockpolymere ein größeres Verhältnis von starren Polymerblöcken (z.B. aromatischen Vinylpolymerblöcken) zu Kautschukpolymerblöcken (z.B. konjugierten Dien-Polymerblöcken) auf.

[0133] Geeignete thermoplastische Phenoxyharze schließen Polyhydroxyaminoether, Polyhydroxyesterether oder Polyhydroxyether ein.

[0134] Die Polymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können modifiziert werden, beispielsweise, jedoch nicht begrenzt, durch typisches Aufpfropfen, Hydrieren, Funktionalisieren oder andere Reaktionen, die Fachleuten auf diesem Gebiet gut bekannt sind.

[0135] Die Pfropfmodifikation von Polymeren, insbesondere Polyolefinen, wie Polyethylenen und Polypropylenen, mit verschiedenen, ungesättigten Monomeren ist auf dem Fachgebiet gut bekannt. Eine solche Modifikation macht ein im wesentlichen nicht polares Material kompatibel, wenigstens zu einem gewissen Ausmaß, mit einem polaren Material. Pfropfmodifikation der Polymere wird vorteilhaft erreicht durch Verwenden einer organischen Verbindung, die wenigstens eine ethylenische Ungesättigtheit (z.B. wenigstens eine Doppelbindung) und wenigstens eine Carbonylgruppe ($-C=O$) enthält. Beispielverbindungen, welche wenigstens eine Carbonylgruppe enthalten, sind die Carbonsäuren, Anhydride, Ester und deren Salze, sowohl metallisch als auch nicht-metallisch. Bevorzugt enthält die organische Verbindung eine ethylenische Ungesättigtheit, die mit einer Carbonylgruppe konjugiert ist. Beispielverbindungen schließen Malein-, Fumar-, Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Methylcroton- und Zimtsäure und deren Anhydride, Ester und Salzderivate, falls vorhanden, ein. Maleinsäureanhydrid ist die bevorzugte, ungesättigte, organische Verbindung, welche wenigstens eine ethylenische Ungesättigtheit und wenigstens eine Carbonylgruppe enthält.

[0136] Der Gehalt des gepfropften Polymers an der ungesättigten, organischen Verbindung ist wenigstens etwa 0,01 Gew.-% und bevorzugt wenigstens etwa 0,05 Gew.-%, basierend auf dem vereinigten Gewicht des Polymers und der organischen Verbindung. Die maximale Menge des Gehalts an ungesättigter, organischer Verbindung kann nach Belieben variieren; jedoch steigt es typischerweise nicht über 10 Gew.-%; bevorzugt steigt es nicht über 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt steigt es nicht über 2 Gew.-%. Die ungesättigte, organische Verbindung kann auf das Polymer durch irgendeine bekannte Methode aufgepfropft werden. Das Pfropf-modifizierte Polymer kann gemischt werden mit einem oder mehreren weiteren Polymeren, entweder gepfropft oder nicht-gepfropft. Beispielsweise kann ein Pfropf-modifiziertes, Ethylen-basiertes oder Propylen-basiertes Polymer mit einem oder mehreren weiteren Polyolefinen, entweder gepfropft oder nicht-gepfropft, oder mit einem oder mehreren Polymeren, welches andere sind als ein Polyolefin, entweder gepfropft oder nicht-gepfropft, gemischt werden.

[0137] Die Polymere können sulfoniert oder chloriert sein, um funktionalisierte Derivate gemäß etablierter Methoden bereitzustellen. Zusätzlich oder alternativ können die Polymere modifiziert sein durch geeignete Kettenverlängerungs- oder Vernetzungsverfahren unter Verwendung z.B. einer physikalischen oder einer chemischen Methode, einschließend, jedoch nicht begrenzt auf Peroxid-, Silan-, Schwefel-, Strahlungs- oder Azid-basierte Härtungssysteme. Eine detailliertere Beschreibung der verschiedenen Vernetzungsmethoden wird beschrieben in der US 5,869,591 und der EP-A-778,852. Duale Härtungssysteme, welche eine Kombination von Wärme, Feuchtigkeitshärtung und Strahlungsschritten verwenden, können effektiv verwendet werden. Duale Härtungssysteme werden beispielsweise in der EP-A-0 852 596 offenbart, welche hierin durch Bezugnahme eingeschlossen ist. Beispielsweise kann es wünschenswert sein, Peroxidvernetzungsagentien in Verbindung mit Strahlung, und Schwefel-enthaltende Vernetzungsagentien in Verbindung mit Silanvernetzungsagentien zu verwenden.

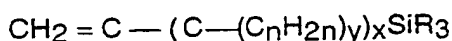
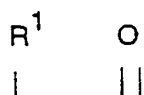
[0138] Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls einen Film, Bogen oder Beschichtung bereit, wobei der Film, Bogen oder Beschichtung, das thermoplastische, polymere Material oder beides gehärtet worden sind, bestrahlt worden sind oder vernetzt worden sind. Bevorzugt ist das gehärtete, bestrahlte oder vernetzte, thermoplastische Polymer ein Polyolefin, besonders bevorzugt ein Polyolefin, wie es oben definiert ist, und am bevorzugtesten ein Ethylen-basiertes Polymer. Wie hierin verwendet, schließen "vernetzen" und "vernetzt" ein teilweises Vernetzen (vernetzt) ebenso wie ein vollständiges Vernetzen (vernetzt) ein, solange wie das Vernetzen in einem Gel resultiert, welches verifizierbar ist über ASTM D2765, Vorgehensweise A. Die verschiedenen Vernetzungsagentien können alleine oder in Kombination mit einem anderen verwendet werden.

[0139] Geeignete, wärmeaktivierte Vernetzungsagentien schließen freie Radikalinitiatoren, bevorzugt organi-

sche Peroxide, besonders bevorzugt solche mit Halbwertszeiten von einer Stunde bei Temperaturen größer als 120°C ein. Beispielsweise sind geeignete Vernetzungsagentien organische Peroxide, wie 1,1-Di-t-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, t-Butylcumylperoxid, α,α'-Di(butylperoxy)diisopropyl-benzol, Di-t-butylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexin. Dicumylperoxid ist das bevorzugte Agens. Zusätzliche Lehren bezüglich organischer Peroxidvernetzungsagentien werden in C.P. Park, Supra, Seiten 198–204 gezeigt.

[0140] Alternativerweise können Polymere vernetzt oder gehärtet werden durch zunächst ein Pfropfen eines Silans auf die Polymerhauptkette und ein anschließendes Unterziehen oder Aussetzen des Silan-gepfropften Polymers zu Wasser oder atmosphärischer Feuchtigkeit. Bevorzugt wird das Silan-gepfropfte Polymer Wasser oder atmosphärischer Feuchtigkeit nach einem Formungs- oder Herstellungsbetrieb unterworfen oder ausgesetzt.

[0141] Geeignete Silane zum Silanvernetzen des Polymers, z.B. des Ethylenpolymers, schließen solche der allgemeinen Formel:



ein, in welcher R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist; x und y 0 oder 1 sind, mit der Maßgabe, daß, wenn x 1 ist, y 1 ist; n eine ganze Zahl von 1 bis 12 einschließlich ist, bevorzugt 1 bis 4, und jedes R unabhängig eine hydrolysierbare, organische Gruppe ist, wie eine Alkoxygruppe mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Butoxy), Aryloxygruppe (z.B. Phenoxy), Araloxoxygruppe (z.B. Benzylloxy), aliphatische Acyloxygruppe mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z.B. Formyloxy, Acetyloxy, Propanoyloxy), Amino- oder substituierte Aminogruppen (Alkylamino, Arylamino) oder eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen einschließlich ist, mit der Maßgabe, daß nicht mehr als eine der drei R-Gruppen ein Alkyl ist.

[0142] Geeignete Silane können auf ein geeignetes (Ethylen)polymer aufgepfropft werden durch die Verwendung einer geeigneten Menge eines organischen Peroxids, entweder vor oder während eines Formens oder eines Herstellens. Jedoch wird das Silan bevorzugt auf dem Polymer vor einem Formen oder Herstellen aufgepfropft. In jedem Fall findet die Härtungs- oder Vernetzungsreaktion nach dem Formen oder Herstellen statt, durch Reaktion zwischen den aufgepfropften Silangruppen und Wasser. Das Wasser permeiert in das Rohpolymer aus der Atmosphäre oder aus einem Wasserbad oder einer "Sauna". Die Verfahrensphase, während welcher die Vernetzungen erzeugt werden, wird im allgemeinen bezeichnet als die "Härtungsphase", und das Verfahren selbst wird häufig bezeichnet als "Härten".

[0143] Jedes Silan, das wirksam aufpfropfbar ist und das Polymer vernetzt, kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Geeignete Silane schließen ungesättigte Silane ein, die eine ethylenisch ungesättigte Hydrocarbylgruppe umfassen, wie Vinyl, Allyl, Isopropenyl, Butenyl, Cyclohexenyl oder γ-(Meth)acryloxyallyl, und eine hydrolysierbare Gruppe, wie beispielsweise eine Hydrocarbyloxy-, Hydrocarbonyloxy- oder Hydrocarbylaminogruppe. Beispiele von hydrolysierbaren Gruppen schließen Methoxy-, Ethoxy-, Formyloxy-, Acetoxy-, Propionyloxy- und Alkyl- oder Arylamino-Gruppen ein. Bevorzugte Silane sind die ungesättigten Alkoxysilane, welche auf das Polymer aufgepfropft werden können. Diese Silane und deren Herstellungsverfahren werden vollständiger beschrieben in der US 5,266,627 an Meverden et al. Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, γ-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan und Mischungen dieser Silane sind die bevorzugten Silanvernetzer zur Verwendung in dieser Erfindung. Falls ein Füllstoff vorhanden ist, schließt dann bevorzugt der Vernetzer Triethoxysilan ein.

[0144] Die Menge an Silanvernetzer, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann stark variieren, abhängig von mehreren Faktoren, wie dem Silan selbst, Verarbeitungsbedingungen, Aufpfropfeffizienz, organischer Peroxidauswahl, der letztendlichen Anwendung und ähnlichen Faktoren. Jedoch werden typischerweise wenigstens 0,5, bevorzugt wenigstens 0,7 Teile pro 100 Teile Harz (phr) verwendet. Betrachtungen der Zweckmäßigkeit und Wirtschaftlichkeit sind gewöhnlicherweise die zwei prinzipiellen Begrenzungen der maximalen Menge des verwendeten Silanvernetzers, und typischerweise überschreitet die maximale Menge an Silanvernetzer nicht 5, bevorzugt nicht 2 phr.

[0145] Der Silanvernetzer wird auf das Polymer durch irgendeine herkömmliche Methode aufgepfropft, typischerweise in der Gegenwart eines freien Radikalinitiators, z.B. Peroxiden und Azoverbindungen, oder durch

ionisierende Strahlung, etc. Ein geeignetes Aufpfropfverfahren wird in der WO 95/29197 offenbart.

[0146] Für ein effizientes Silanaufpfropfen sind jedoch organische Initiatoren bevorzugt, wie eine Azoverbindung oder irgendeiner der Peroxidinitiatoren, beispielsweise Dicumylperoxid, Dtert.-butylperoxid, t-Butylperbenzoat, Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylperoctoat, Methylethylketonperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, Laurylperoxid und tert.-Butylperacetat. Eine geeignete Azoverbindung ist Azobisisobutylnitrit. Die Menge an Initiator kann variieren; jedoch ist er typischerweise vorhanden in einer Menge von wenigstens 0,04, bevorzugt wenigstens 0,06 phr. Typischerweise überschreitet der Initiator nicht 0,15, bevorzugt nicht etwa 0,10 phr. Das Verhältnis von Silanvernetzer zu Initiator kann ebenfalls breit variieren; jedoch ist das typische Vernetzer-zu-Initiator-Verhältnis zwischen 10 zu 1 bis 30 zu 1, bevorzugt zwischen 18 zu 1 und 24 zu 1.

[0147] Während irgendein herkömmliches Verfahren verwendet werden kann, um die Silanvernetzer auf das Polymer aufzupfropfen, ist ein bevorzugtes Verfahren ein Mischen der zwei mit dem Initiator in der ersten Stufe eines Reaktorextruders, wie eines Buss-Kneters. Die Aufpfropfbedingungen können variieren; jedoch liegen die Schmelztemperaturen typischerweise zwischen 160°C und 260°C, bevorzugt zwischen 190°C und 230°C, abhängig von der Verweilzeit und der Halbwertszeit des Initiators.

[0148] Ebenfalls geeignet für den Zweck der vorliegenden Erfindung sind Feuchtigkeits-härtende Silancopolymer, wie Ethylen-Vinyl-Silancopolymere und Ethylen-Vinylacetat-Vinylsilanpolymere.

[0149] Ein Vernetzen durch Bestrahlung kann erreicht werden durch die Verwendung von hoher Energie, ionisierenden Elektronen (Elektronenstrahl), Ultraviolettstrahlen, Röntgenstrahlen, Gammastrahlen, Beta-Teilchen, kontrolliertem thermischem Erhitzen oder irgendeiner Kombination derselben. Elektronenstrahlbestrahlung ist bevorzugt. Vorteilhafterweise werden Elektronen mit bis zu 70 Megarad-Dosierungen verwendet. Die Bestrahlungsquelle kann irgendeine Vorrichtung sein, die auf dem Fachgebiet bekannt ist, wie ein Elektronenstrahlgenerator, der in einem Bereich von etwa 50 Kilovolt bis etwa 12 Megavolt mit einer Energieausgabe arbeitet, die in der Lage ist, die gewünschte Dosierung zu liefern. Die Spannung des Elektronenstrahlgenerators kann auf geeignete Niveaus eingestellt werden, welche beispielsweise 100.000, 300.000, 1.000.000 oder 2.000.000 oder 3.000.000 oder 6.000.000 oder höher oder niedriger sein können. In der Elektronenstrahlbestrahlung wird die Bestrahlung gewöhnlich durchgeführt mit einer Dosierung zwischen etwa 1 Megarad bis etwa 150 Megarad, bevorzugt zwischen etwa 3 bis etwa 50 Megarad. Ferner kann eine Elektronenstrahlbestrahlung durchgeführt werden einfach bei Raumtemperatur, obwohl höhere und niedrigere Temperaturen, beispielsweise 0°C bis etwa 60°C, ebenfalls verwendet werden können. Überdies kann eine Elektronenstrahlbestrahlung durchgeführt werden in Luftatmosphäre, oder in reduzierter Sauerstoffatmosphäre oder in Inertgasatmosphäre. Bevorzugt wird die Elektronenstrahlbestrahlung nach dem Formen oder Herstellen des Gegenstands durchgeführt.

[0150] Ebenfalls wird in einer bevorzugten Ausführungsform ein Polyolefin mit einem Pro-Bestrahlungsadditiv eingesetzt und wird anschließend bestrahlt mit Elektronenstrahlbestrahlung mit etwa 8 bis etwa 20 Megarad. Geeignete Pro-Bestrahlungsadditive sind Verbindungen, welche während einer normalen Herstellung oder Verarbeitung des Polymers nicht aktiviert sind, jedoch aktiviert werden durch die Beaufschlagung von Temperaturen (Wärme) beträchtlich oberhalb normaler Verarbeitungs- oder Herstellungstemperaturen oder ionisierender Energie (oder beidem), um eine meßbare Gelbildung oder bevorzugt ein beträchtliches Vernetzen auszulösen.

[0151] Veranschaulichende Pro-Bestrahlungsadditive schließen ein, sind jedoch nicht begrenzt auf Azoverbindungen, organische Peroxide und polyfunktionelle Vinyl- oder Allylverbindungen, wie beispielsweise Triallylcyanurat, Triallylsocyanurat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Glutaraldehyd, Ethylenglycoldimethacrylat, Di-allylmaleat, Dipropargylmaleat, Dipropargylmonoallylcyanurat, Dicumylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, t-Butylperbenzoat, Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylperoctoat, Methylethylketonperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, Laurylperoxid, tert.-Butylperacetat, Azobisisobutylnitrit und dergleichen und Kombinationen derselben. Bevorzugte Pro-Bestrahlungsadditive zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, welche polyfunktionelle (d.h. wenigstens zwei) Reste aufweisen, wie C=C, C=N oder C=O.

[0152] Wenigstens ein Pro-Bestrahlungsadditiv kann in das Polymer durch irgendein Verfahren eingeführt werden, das auf dem Fachgebiet bekannt ist. Jedoch wird das bzw. die Pro-Bestrahlungsadditiv(e) bevorzugt über ein Masterbatch-Konzentrat eingeführt, das das gleiche oder unterschiedliche Basisharz als das Polymer umfaßt. Bevorzugt ist die Pro-Bestrahlungsadditivkonzentration für den Masterbatch verhältnismäßig hoch,

z.B. etwa 25 Gew.-% (basierend auf dem Gesamtgewicht des Konzentrats).

[0153] Pro-Bestrahlungsadditive werden in das Polyolefin in jeder wirksamen Menge eingeführt. Bevorzugt ist die wenigstens eine Pro-Bestrahlungsadditiveführungsmenge von etwa 0,001 bis etwa 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 0,005 bis etwa 2,5 Gew.-% und am bevorzugtesten von etwa 0,015 bis etwa 1 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Polymers. Ein Vernetzen kann ebenfalls gefördert werden mit einem Vernetzungskatalysator, und jeder Katalysator, der diese Funktion bereitstellt, kann verwendet werden. Geeignete Katalysatoren schließen im allgemeinen organische Basen, Carbonsäuren und Organometallverbindungen ein, einschließlich organische Titanate und Komplexe oder Carboxylate von Blei, Kobalt, Eisen, Nickel, Zink und Zinn. Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinnmaleat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctoat, Zinnacetat, Zinnoctoat, Bleinaphthenat, Zinkcaprylat, Kobaltnaphthenat und dergleichen. Zinncarboxylat, insbesondere Dibutylzinndilaurat und Dioctylzinnmaleat, sind besonders wirksam für diese Erfindung. Der Katalysator (oder die Mischung der Katalysatoren) ist in einer katalytischen Menge vorhanden, typischerweise zwischen etwa 0,015 und etwa 0,035 phr.

[0154] Der Film, Bogen oder Beschichtung der Erfindung kann ebenfalls geeignete Mischungen, wie Blends, aus thermoplastischen Polymeren umfassen. Polymermischungen oder Zusammensetzungen können gebildet werden durch irgendeine herkömmliche Methode. Falls gewünscht oder erfordert, kann eine Kompatibilisierung zwischen zwei nicht-mischbaren oder inkompatiblen Polymeren erreicht werden durch einen geeigneten Kompatibilisierer. Ein Herstellen der Zusammensetzungen durch ein physikalisches Vermischen schließt ein Trockenmischen, Schmelzmischen und Lösungsmischen ein, d.h. ein Auflösen einer oder beider der Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel, wie beispielsweise einem Kohlenwasserstoff, und Vereinigen der Komponenten gefolgt von einem Entfernen des Lösungsmittel oder der Lösungsmittel. Ein Trockenmischen schließt ein Mischen der einzelnen Komponenten in fester, teilchenförmiger Form und ein anschließendes Schmelzmischen in einem Mischer oder durch Mischen der Komponenten unmittelbar zusammen in einem Mischer (beispielsweise einem Banbury-Mischer, einem Haake-Mischer, einem Brabender-Innenmischer oder einem Ein- oder Zweischneckenextruder, einschließlich eines compoundierenden Extruders und eines Seitenarmextruders, verwendend unmittelbar den Downstream eines Copolymerisationsverfahrens) ein.

[0155] Die Mischungen können ferner in situ gebildet werden. Beispielsweise können Blends, welche ein im wesentlichen lineares Ethylencopolymer umfassen, gebildet werden über Copolymerisation von Ethylen und dem gewünschten α -Olefin unter Verwendung eines Constrained-Geometry-Katalysators in wenigstens einem Reaktor und einem Constrained-Geometry-Katalysator oder einem Ziegler-artigen Katalysator in wenigstens einem weiteren Reaktor. Die Reaktoren können sequentiell oder parallel betrieben werden. Ein exemplarisches in-situ-Copolymerisationsverfahren wird in der internationalen Anmeldung WO 94/01052 offenbart. Die Blends können hergestellt werden unter Verwendung von zwei Reaktoren, die in Serie oder parallel betrieben werden, oder durch ein Vermischen in einem Reaktor unter Verwendung von zwei oder mehreren Katalysatoren in einem einzigen Reaktor oder Kombinationen von mehreren Katalysatoren und mehreren Reaktoren. Das allgemeine Prinzip zum Herstellen von Polymerblends durch Vermischen in einem Reaktor unter Verwendung von zwei oder mehreren Katalysatoren in einem einzigen Reaktor oder Kombinationen von mehreren Katalysatoren und mehreren Reaktoren ist beschrieben in der WO 93/13143, EP-A-0 619 827 und der US 3,914,362. Die vorliegenden Polyolefinzusammensetzungen können hergestellt werden durch Auswählen geeigneter Katalysator- und Verfahrensbedingungen mit einem Blick auf die endgültigen Zusammensetzungseigenschaften.

[0156] Thermoplastische Polymere, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, können ebenfalls recycelte und Ausschußmaterialien und Streckpolymere (beides umfaßt durch den Ausdruck "Streckmaterialien") einschließen, bis zu dem Ausmaß, daß die gewünschten Leistungseigenschaften aufrechterhalten werden. Beispielhafte Streckmaterialien schließen beispielsweise Elastomere, Kautschuke und Anhydrid-modifizierte Polyethylene (beispielsweise Polybutylen und Maleinsäureanhydrid-gepfropftes LLDPE und HDPE), ebenso wie Hochdruckpolyethylene, wie beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), EAA-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA) und Ethylen/Methacrylat-Copolymere (EMA) und Kombinationen derselben ein. In manchen Fällen ist es bevorzugt für eine Polymermischung, weniger als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 30 Gew.-% Streckmaterial zu enthalten, insbesondere, wenn das Streckmaterial ein Styrolcopolymer, ein Styrol/Butadien-Kautschuk oder ein Styrol/Butadien/Styrol-Blockcopolymer (SBS) ist.

Additive

[0157] Optional kann der Film, Bogen oder Beschichtung der vorliegenden Erfindung ferner Additive umfassen, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf Antioxidantien (z.B. gehinderte Phenole, wie IRGANOX® 1010 oder IRGANOX® 1076, geliefert von Ciba Speciality Chemicals), Phosphite (z.B. IRGAFOS® 168, ebenfalls ge-

liefert von Ciba Speciality Chemicals), Klebeadditive (z.B. Polyisobutylen (PIB), SANDOSTAB PEPQ® (geliefert z.B. von Ciba Speciality Chemicals), Pigmente, Farbmittel, Deodorants, Füllstoffe, Weichmacher, medizinische Ornamente, wie Windelausschlagornamente, UV-Stabilisatoren, Wärmestabilisatoren, Verarbeitungshilfen und Kombinationen derselben.

[0158] Obwohl es im allgemeinen nicht erforderlich ist, können der Film, Bogen oder Beschichtung der vorliegenden Erfindung ebenfalls Additive enthalten, um ein Antiblockieren (Antiblockierungsagentien) von Reibungskoeffizienteneigenschaften (Rutschagentien) zu verbessern, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf nicht-behandeltes und behandeltes Siliciumdioxid, Kalk, Calciumcarbonat und Ton, ebenso wie primäre, sekundäre und substituierte Fettsäureamide und Kombinationen derselben.

[0159] Noch weitere Additive, wie quartäre Ammoniumverbindungen, allein oder in Kombination mit Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren (EAA) oder weiteren funktionellen Polymeren, können ebenfalls zugefügt werden, um die antistatischen Eigenschaften des Films, Bogens oder Beschichtung der Erfindung zu verbessern. Verbesserte, antistatische Eigenschaften fördern die Geeignetheit des erfinderischen Films, Bogens oder Beschichtung bei beispielsweise einem dämpfenden Verpacken von elektronisch empfindlichen Gütern.

Filme, Bögen, Beschichtungen

[0160] Die Filme, Bögen oder Beschichtungen, die in und gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind gekennzeichnet dadurch, daß sie wenigstens eine Schicht umfassen, welche eine "gefranste" Oberflächenmikrostruktur aufweist. In diesem Dokument wird ein Film, Bogen oder Beschichtung oder eine Schicht derselben, welche eine solche gefranste Oberflächenmikrostruktur aufweist, ebenfalls bezeichnet als ein "gefranter Film, Bogen, Beschichtung oder Schicht", einschließlich jedes Ausdrucks individuell, z.B. "gefranter Film". Die gefranste Oberflächenmikrostruktur kann ein gewünschtes Teil oder Teile oder im wesentlichen das gesamte gefranste Produkt abdecken, abhängig von der beabsichtigten Verwendung des Produkts. Bei Vergrößerung wird diese gefranste Oberflächenmikrostruktur gezeigt, als daß sie durch eine aufgebrochene Basis oder eine Matrix gebildet ist, die mit Fibrillen-artigen, Strang-artigen oder Haar-artigen, dornigen Aberrationen bedeckt ist. Die Basis wird erkannt, daß sie aus einem Muster von Peaks oder Vorsprüngen besteht, die durch Furchen oder Täler getrennt sind. Unregelmäßig geformte, feine Tentakel oder Fibrillen (hierin bezeichnet als "Fransen") stehen von diesen Peaks hervor. Die Fransen können erkannt werden, als daß sie einen wellenartigen Rand aufweisen. Ein besonderer Peak kann eine, zwei, drei, vier oder mehr Fransen tragen. Peaks mit mehreren Fransen können eine kronenartige Erscheinung aufweisen. Die gefranste Mikrostruktur des Films, Bogens oder Beschichtung kann lediglich mikroskopisch sichtbar sein, beispielsweise bei einer Vergrößerung von wenigstens etwa 10-fach, unter Verwendung beispielsweise der Scanning Electron Microscopy (SEM), oder bei einer Vergrößerung von 40-fach bis etwa 100-fach, z.B. unter Verwendung eines optischen Mikroskops. Die Fransen sind im wesentlichen feste Aberrationen, z.B. im Gegensatz zu ausgehöhlten oder teilweise ausgehöhlten Vorsprüngen. Dies bedeutet, daß die Fransen kompakte Strukturen sind, die im wesentlichen vollständig mit dem thermoplastischen Material, welches die gefranste Schicht bildet, gefüllt sind und aus diesem bestehen, möglicherweise leicht eingerillt an der Spitze.

[0161] Die Basis (der Fransenschicht) und die Fransen (selbst) sind aus dem gleichen thermoplastischen, polymeren Material zusammengesetzt. Die Fransen sind integrale Komponenten der Schicht, welche die gefranste Oberflächenmikrostruktur bildet.

[0162] Geeignete Parameter, um die Fransenoberflächenmikrostruktur zu charakterisieren, schließen beispielsweise Fransendichte und Fransenlänge ein. Verfahren zum Bestimmen dieser Parameter sind auf dem Fachgebiet bekannt, z.B. optische Mikroskopie und bevorzugt Scanning Electron Microscopy (SEM), ebenso wie optische Oberflächenprofilometrie.

[0163] Die Dichte der einzelnen Fransen ist wenigstens etwa 1.000 pro Quadratzentimeter (cm^2), bevorzugt wenigstens etwa 2.000/ cm^2 , besonders bevorzugt wenigstens etwa 4.000 cm^2 und am bevorzugtesten von etwa 4.000 bis etwa 15.000 pro cm^2 . Falls gewünscht, kann die Fransendichte ausgewählt werden, um innerhalb der gefransten Oberflächenmikrostruktur zu variieren. Im allgemeinen hängt die Länge der Fransen (neben anderen Dingen) von der schließlichen Dehnung und Zugfestigkeit des thermoplastischen, polymeren Materials ab, welches die Peaks und Fransen bildet.

[0164] Wie hierin verwendet, ist die Länge einer Franse der größte Abstand zwischen einem (Basis)tal und der Spitze einer Franse, die von einem Peak auftaucht. Die Fransen sollten eine minimale Höhe von wenigstens etwa 40 Mikrometer (Mikrons) oder mehr, bevorzugt wenigstens etwa 80 Mikrometer oder mehr, am be-

vorzugtesten wenigstens etwa 120 Mikrometer oder mehr aufweisen. Typischerweise ist die Fransenhöhe kleiner als etwa 1 mm, bevorzugt kleiner als 600 Mikrometer. Am bevorzugtesten ist die Fransenhöhe in dem Bereich von etwa 200 bis etwa 400 Mikrometer.

[0165] Ein weiterer Parameter, der die gefranste Oberflächenmikrostruktur kennzeichnet, ist der Mitte-zu-Mitte-Abstand zwischen zwei benachbarten Fransen. Bevorzugt ist der Mitte-zu-Mitte-Abstand von etwa 100 bis etwa 300 Mikrometer.

[0166] Die besondere dreidimensionale, gefranste Oberflächenkonfiguration, welche wenigstens eine Schicht des Films, Bogens oder Beschichtung gemäß der vorliegenden Erfindung kennzeichnet, kann erhalten werden, ausgehend von einem geeigneten Vorstufenfilm, -bogen oder -Beschichtung. Die Struktur dieser Vorstufe ist gekennzeichnet durch eine klare Oberflächentextur, die aus einem Muster von unterschiedlichen (Oberflächen)dicken besteht, d.h. Bereichen reduzierter Dicke (Täler oder Furchen) und Bereichen größerer Dicke (Peaks oder Vorsprünge). Vorteilhafterweise ist dieses Muster vorbestimmt und kann irregulär oder regulär sein.

[0167] Alternativerweise kann die Vorstufe eine geschäumte Struktur, z.B. ein Film, Bogen oder Beschichtung mit einer geschäumten Oberflächenschicht, sein. In einem solchen Fall werden die Vorstufenvorsprünge gebildet durch die Mikroblasen des Schaums.

[0168] Im folgenden wird ein Film, Bogen oder Beschichtung, der bzw. die durch ein solches Muster von unterschiedlichen Oberflächendicken gekennzeichnet ist und geeignet ist, um eine gefranste Oberflächenmikrostruktur gemäß der vorliegenden Erfindung zu bilden, bezeichnet werden als "Vorstufe" (Film, Bogen oder Beschichtung). Dies schließt einen Film, Bogen oder Beschichtung ein, welcher bzw. welche teilweise gekennzeichnet wird durch ein solches Muster von unterschiedlichen Oberflächendicken. Die Vorsprünge der Vorstufenoberfläche sind wesentlich für die Bildung der gefransten Oberflächenmikrostruktur, indem solche Mikrostruktur nicht leicht erhalten werden kann aus einem regelmäßigen, glatten Film. Beispielsweise wurde gefunden, daß Bürsten einer glatten Oberfläche, z.B. eines Grundfilms, -Bogens oder -Beschichtung gemäß den Methoden, die unten beschrieben werden, nicht in der gewünschten, regelmäßig gefransten Oberflächenqualität resultiert.

[0169] Vorteilhafterweise ist die Höhe der Vorsprünge wenigstens etwa 20 Mikrometer, bevorzugt wenigstens etwa 50 Mikrometer und am bevorzugtesten wenigstens etwa 80 Mikrometer. Die Höhe der Vorsprünge sollte kleiner sein als etwa 1 mm. Bevorzugt ist die Höhe der Vorsprünge in dem Bereich von etwa 60 Mikrometer bis etwa 500 Mikrometer, besonders bevorzugt in dem Bereich von etwa 80 Mikrometer bis etwa 300 Mikrometer. Vorteilhafterweise weisen die Vorsprünge eine abgeflachte oder gerundete Spitze relativ zu den dornigen Enden der Fransen auf; geränderte Strukturen sind ebenfalls geeignet, um Fransen zu bilden. Bevorzugt sind Vorsprünge in der Form von Beulen, Näpfen, Hubbeln oder abgestumpften Kegeln. Im allgemeinen wird die Form der Peaks oder Vorsprünge beeinflusst durch die Viskosität des thermoplastischen, polymeren Materials, welches die Peaks oder Vorsprünge bildet.

[0170] Um die gefranste Oberflächenmikrostruktur zu erhalten, werden die Vorsprünge auf der Vorstufenoberfläche deformiert, so daß sie im wesentlichen länglich und permanent gestreckt sind. Die Deformation sollte wenigstens bis, bevorzugt hinter den Fließpunkt des Polymers sein, welches die Vorsprünge bildet. Bevorzugt ist eine solche Streckung das Ergebnis einer Behandlung unter Verwendung mechanischer Mittel. Vorteilhafterweise und bevorzugt werden die Fransen erhalten durch Strecken der Vorsprünge um einen Faktor von etwa 2 bis etwa 4. Ein Strecken mit einem Faktor von unter 2, z.B. um einen Faktor von wenigstens 1,1, kann ebenfalls das gewünschte Ergebnis liefern. Ein Strecken um einen Faktor von z.B. 2 bedeutet, daß ein Vorsprung, welcher 100 µm hoch ist, zu einer Franslänge von 200 µm gestreckt wird. Verglichen mit der Vorstufe stellt die gefranste Oberflächenmikrostruktur einen im wesentlichen vergrößerten Oberflächenbereich dar.

[0171] Beispielsweise kann eine mechanische Deformation, die geeignet ist, um eine gefranste Oberflächenmikrostruktur gemäß der vorliegenden Erfindung zu erzeugen, auf dem Reibungsprinzip beruhen und die Verwendung einer Abschleifvorrichtung einschließen, welche eine härtere Oberfläche oder Oberflächenbeschichtung als die Polymeroberfläche, die zu behandeln ist, aufweist. Geeignete Abschleifmittel schließen ein, sind jedoch nicht begrenzt auf Sandpapier oder Sandpapier-artige Materialien, Bürsten, Stahlwolle oder abschleifende Gewebe, wie ein Fleece oder ein Nicht-Gewebtes mit der erforderlichen Oberflächenhärte. Geeignete Materialien für die Bürste sind beispielsweise Nylon, Glasfaser oder Metalldraht, wie Bronze. Es ist leicht ersichtlich für einen Fachmann auf dem Gebiet, daß die Anzahl (Dichte) und Länge der Fransen beeinflusst wird durch die Art des Abschleifmaterials und der besonderen Behandlungsmethode damit. Entscheidende Para-

meter schließen die deformierende Geschwindigkeit, den beaufschlagten Druck, Temperatur, insbesondere die Polymeroberflächentemperatur und die Härte (Unterschied) ein. Während jede Form der Deformationsbewegung eine gefranste Oberflächenmikrostruktur erzeugen kann, werden beste Ergebnisse erhalten durch kreisförmige, oszillierende oder lineare Bewegungen oder irgendeine Kombination derselben. Die allgemeine Richtung dieser Bewegungen relativ zu der Filmoberfläche und die Filmorientierung kann longitudinal, transversal, gewinkelt oder irgendeine Kombination derselben sein. Falls die Behandlung im wesentlichen in einer Richtung ist, ist es bevorzugt, wenigstens zwei aufeinanderfolgende Schritte entweder einer Bewegung in einer Richtung oder einer gewinkelten Bewegung zu haben. In dem Fall einer rotierenden oder oszillierenden Bewegung können sequentielle Behandlungsschritte die Endqualität der Oberfläche verbessern. Für jede Kombination von Oberflächenhärten, d.h. Oberflächenhärte des Abschleifmaterials und Oberflächenhärte der Polymeroberfläche, existiert eine optimale Art der Bewegung und Geschwindigkeit, um eine besondere, gefranste Oberflächenmikrostruktur zu erhalten, z.B. Fransenlänge und Aushöhlungsindex. Eine solche Optimierung ist innerhalb einer Routineerprobung. Bei Vergrößerung, z.B. unter Verwendung des SEM-Verfahrens, können die Spitzen der Wände des Kraters als zerfasert, zerrissen und verlängert erkannt werden.

[0172] Die mechanische Behandlung der Vorstufe kann in einem Inline- oder einem Offline-Verfahren durchgeführt werden.

[0173] Der Vorstufenfilm, -bogen oder -Beschichtung kann unter Verwendung herkömmlicher Verfahren hergestellt werden. Der Vorstufenfilm kann uniaxial oder biaxial orientiert sein.

[0174] Im allgemeinen kann ein Film hergestellt werden durch irgendein bekanntes Verfahren, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf Lösungsmittelgießen (z.B. Dispersion in einem Lösungsmittel, Lösungsmittel, einschließlich einer wäßrigen Mediumsextrusion (z.B. geblasen oder gegossen), Kompression (beispielsweise Spritzguß), Walzenmahlen oder Kalandrieren oder irgendeine Kombination derselben. Extrusion, wie es hierin verwendet wird, ist beabsichtigt, um Koextrusion, Extrusionsbeschichten oder jede Kombination derselben einzuschließen. Ein oder mehrere Filme können laminiert werden, um eine mehrschichtige Struktur zu bilden. Der Film kann orientiert sein, nach dem Bilden, unter Verwendung bekannter Methoden und Ausrüstung, wie Spannrahmen-, Doppelblasen- oder Einschlußblasenorientierungsmethoden. Eine oder mehrere Schichten des Films können expandiert sein, beispielsweise mit einem herkömmlichen Blasagens, um einen geschäumten Film herzustellen. Um geschäumte Filmstrukturen oder Schichten zu bilden, können entweder physikalische oder chemische Blasagentien verwendet werden, um geeignete Schaumdichten zu erhalten, z.B. Schaumdichten von 1 g/cc bis so niedrig wie 0,01 g/cc. Geeignete Blasagentien sind auf dem Fachgebiet bekannt. Die Schäume können offene oder geschlossene Zellen sein, gemäß ASTM D2856. Die Zellgrößen des Schaums liegen typischerweise von etwa 0,01 mm bis etwa 5,0 mm, bevorzugt von etwa 0,02 bis etwa 2,0 mm. Die Schäume können vernetzt oder nicht-vernetzt sein. Wie oben erwähnt, kann die gefranste Oberflächenmikrostruktur durch mechanische Behandlung einer geschäumten Oberfläche gebildet werden.

[0175] Ein Bogen kann hergestellt werden durch irgendein bekanntes Verfahren, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf Lösungsmittelgießen, Extrusion, Walzenmahlen, Kompression oder Kalandrieren oder jede Kombination derselben.

[0176] Eine Beschichtung kann gemäß Verfahren hergestellt werden, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, z.B. durch Extrusionsbeschichtung oder unter Einschluß einer Walze oder eines Rakelmessers.

[0177] Beispielsweise kann ein Verfahren, das zum Herstellen eines Vorstufenfilms, -Bogens oder -beschichtung geeignet ist, ein Extrudieren eines thermoplastischen Materials in einem geschmolzenen Zustand auf ein sich bewegendes Band oder eine Walzenoberfläche umfassen, welches bzw. welche eine negative oder Umkehr-Struktur in Bezug auf die gewünschte Oberflächentextur darstellt, so daß das thermoplastische Material die Umkehrstruktur eng berührt. Vorteilhafterweise ist die Oberflächentemperatur des sich bewegendes Bandes oder der Walze einstellbar. Die negative Struktur kann beispielsweise aus sehr feinen Aushöhlungen bestehen. Bevorzugt sind die Verfahrensbedingungen so, daß die Aushöhlungen im wesentlichen vollständig durch das thermoplastische Material gefüllt sind. Dies kann erreicht werden durch geeignete Auswahl des thermoplastischen Materials, z.B. ein Polymer mit einer niedrigen Viskosität, und/oder geeignete Auswahl der Temperatur der Polymermasse und/oder durch Aussetzen der Aushöhlungen in einem Vakuum, so daß die Luft entfernt wird. Vorteilhafterweise ist die Polymermasse, welche die Aushöhlungen füllt, bei oder oberhalb des Viskositäts-Erweichungspunktes. Das thermoplastische Material wird verfestigt, um sich einer Oberflächentextur anzupassen, welche das positive Gegenteil der negativen Struktur des sich bewegendes Bandes oder der Walzenoberfläche darstellt und somit die gewünschte Vorstufe bildet. Nach Verfestigung wird die Vorstufe von der Walzen- oder sich bewegendes Bandoberfläche entfernt und weiterer mechanischer Behandlung unterzogen,

die geeignet ist, um die gefranste Oberflächenmikrostruktur zu erzeugen, z.B. Behandlung, wie sie oben beschrieben wird. Ein Verfahren, das zum Herstellen einer Vorstufenstruktur geeignet ist, ist in WO 97/02128 offenbart.

[0178] Eine gute gefranste Oberflächenqualität kann ebenfalls erhalten werden, indem sich das geschmolzene Polymer vollständig auf der Matrixwalze während des Oberflächenformens verfestigen kann, was bedeutet, daß mehr als etwa 90% des Polymers gut unter den Vikat-Erweichungspunkt gekühlt wird. Ein Formpreßverfahren, das geeignet ist, um die gefranste Oberflächenstruktur, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, herzustellen, ist in der WO 00/16965 offenbart. Bevorzugt schließt das Verfahren nicht die Beaufschlagung eines Vakuums ein.

[0179] Eine geeignete Ausrüstung für ein solches kontinuierliches Formpreßverfahren, um einen gefransten Film, Bogen oder Beschichtung herzustellen, umfaßt einen Satz von Oberflächen, wie sie beispielsweise durch ein Paar von Walzen bereitgestellt werden, vorzugsweise ermöglichend eine Temperatursteuerung mit definierten Oberflächenqualitäten. Die Oberflächen können unterschiedliche, ähnliche oder gleiche Oberflächenrauigkeit und Form aufweisen. Die Oberflächen können Teil der Hauptausrüstung sein, die verwendet wird, um den (Basis)film, -bogen oder -Beschichtung herzustellen (Inline-Verfahren), oder können für ein zweites Formpreßverfahren offline installiert werden. Wenigstens eine Oberfläche, bezeichnet im folgenden als Matrixoberfläche, ist gekennzeichnet durch die Gegenwart von zahlreichen Aushöhlungen mit einem vorstehenden Bereich von wenigstens etwa 1000 Quadratmikrometer und einer Tiefe von wenigstens etwa 100 Mikrometern. Eine solche Matrixoberflächenstruktur kann bereitgestellt werden durch ein poröses Material, wie Gußeisen, ein offenzelliges, geschäumtes Material, durch gewebte oder verfilzte, faserartige Strukturen (z.B. natürliche, metallische, polymerische), durch Sintern eines geeigneten Materials, wie von metallischen, keramischen, polymeren oder natürlichen Teilchen, oder faserartigen Materialien, durch mechanische oder chemische Behandlung eines geeigneten Materials, oder durch Einbrennmethode(n) (elektrisch, chemisch, lasern). Geeignete Methoden und Technologien sind auf dem Fachgebiet bekannt. Eine solche Matrixoberfläche wird auf eine Vorrichtung aufgetragen, die zum Verarbeiten eines Films, Bogens oder Beschichtung geeignet ist, wie eine Walze oder ein Band. Typischerweise wird der Winkel der Aushöhlungen relativ zu der Matrixoberfläche in dem Bereich von etwa 45 bis etwa 90° liegen.

[0180] Um die gewünschte Vorstufe mit einem Muster von unterschiedlichen Oberflächendicken herzustellen, wird eine Polymermasse, z.B. in der Form einer Polymerschmelze, Polymerdispersion, Polymersuspension, Polymerlösung, Film, Bogen oder Beschichtung, auf die Matrixoberfläche aufgetragen. Vorteilhafterweise und bevorzugt wird die Polymermasse in Form eines festen, halbfertigen Produkts aufgetragen, insbesondere in der Form eines Films, Bogens oder Beschichtung. Falls gewünscht, kann eine Laminierung (auf die Oberfläche des halbfertigen Produkts, welche nicht der Matrixoberfläche gegenüberliegt) gleichzeitig mit dem kontinuierlichen Formpreßschritt erreicht werden. Die mechanischen Eigenschaften des halbfertigen Produkts werden nicht wesentlich in dem Formpreßverfahren verschlechtert oder wesentlich beeinflusst.

[0181] Eine oder mehrere Gegenoberflächen, die geeignet sind, um Druck auf die Polymermasse auszuüben, wie eine Walze oder Bänder, werden verwendet, um die Polymermasse in die Aushöhlungen der Matrixoberfläche zu treiben. Bevorzugt wird die Penetration der Polymermasse in die Aushöhlungen erleichtert durch Erwärmen der Oberfläche der Masse auf eine Temperatur, welche bei oder oberhalb des Vikat-Erweichungspunktes ist. Die Oberfläche der Polymermasse ist so geformt, daß einzelne, deutliche Oberflächenerhöhungen oder Vorsprünge in den Hohlräumen gebildet werden, was eine geeignete Vorstufenstruktur liefert. Gleichzeitig wird die andere Oberfläche der Polymermasse gemäß der Struktur der Gegenoberfläche der drückenden Vorrichtung geformt. Die Oberflächen der Vorstufe spiegeln die Oberflächencharakteristika beider Walzen, der Druckwalze und der Matrixwalze, wider. Eine niedrige Viskosität des Polymers, welches die Aushöhlungen füllt, ist bevorzugt.

[0182] Nach der Oberflächenformung wird der Film, Bogen oder Beschichtung von der Matrixoberfläche freigegeben, welcher Schritt eine ausreichende Festigkeit erfordert, um die geformten Erhöhungen aus den Aushöhlungen herauszuziehen. Ausreichende Festigkeit wird erreicht durch entsprechendes Kühlen der Vorstufe, falls gewünscht unter Verwendung von zusätzlichen, externen Kühlquellen, wie einem Luftmesser oder Kühlwasser. Die Fransenschichttemperatur und Bandgeschwindigkeit sollten so eingestellt werden, um einen minimalen oder keinen Abzug des Polymers während des Entfernens von der Matrixoberfläche zu erreichen, und eine minimale bis keine Anhaftung an die Aushöhlungs_wände.

[0183] Die Zugfestigkeit der Vorstufe kann vergrößert werden durch Trageschichten. Wenn die Polymermasse, die in die Formpreß_ausrüstung eingeführt wird, eine Suspension oder Emulsion ist, kann ein (zusätzliches)

Trocknen oder Härten und/oder Vernetzen auf der Matrixwalze oder dem Band durchgeführt werden, optional in der Gegenwart zusätzlicher Energiequellen zum Härten oder Vernetzen, nachdem das Oberflächenformen stattgefunden hat. Optional kann der gefranste Film, Bogen oder Beschichtung, der bzw. die so erhalten wird, einer weiteren mechanischen Behandlung, z.B. mit einer Abschleifvorrichtung, unterzogen werden.

[0184] Um ein Ankleben des Films, Bogens oder Beschichtung gemäß der Erfindung an der Ausrüstung zu vermeiden, die verwendet wird bei der Herstellung des Produkts, oder um die Freigabe des Produkts zu erleichtern, kann es wünschenswert sein, eine Opferrückschicht oder Schutzschicht zu verwenden. Die Opferschicht kann sein, ist jedoch nicht begrenzt auf orientierten oder nicht-orientierten PET-Film, Aluminiumfolie, Nicht-Gewebes/Vlies, orientierten oder nicht-orientierten Polypropylenfilm, orientierten oder nicht-orientierten Polystyrolfilm, orientierten oder nicht-orientierten PLA (Polymilchsäure)-Film, oder natürliche Fasersubstrate und/oder eine "Freigabehilfe", wie PTFE, Silikon, etc. als Ausrüstungsbeschichtungsmaterialien (z.B. auf der Druckwalze oder Gegenwalze), oder Weichmacher oder Migrationsadditive in der Polymermatrix (Fettsäuren etc.). Ein Film oder Bogen, welcher einen Schmelzpunkt zeigt, welcher wenigstens 20°C höher ist als derjenige des gefransten Schichtmaterials, ist als Opferschicht geeignet.

[0185] Vorteilhafterweise und bevorzugt ist das thermoplastische Polymer oder der Polymerblend, welches bzw. welcher die gefranste Oberflächenmikrostruktur bildet, ausgewählt, so daß die Fransen (nach der Bildung) dimensionsstabil, elastisch und resistent gegenüber einer Deformation unter Belastung bei Umgebungstemperatur sind. Im allgemeinen wird die Polymerauswahl diktiert durch die besonderen Verfahrensbedingungen zum Herstellen der Vorstufe und der gefransten Oberfläche und der spezifischen Leistungserfordernisse der beabsichtigten Endgebrauchsanwendungen. Ein optimales Befüllen der Aushöhlungen mit dem Polymer wird begünstigt durch Verwendung eines Thermoplasten mit einer niedrigen Viskosität bei der relevanten Verarbeitungstemperatur.

[0186] Gefranste Filme, Bögen oder Beschichtungen und Herstellungsgegenstände, welche einen solchen gefransten Film, Bogen oder Beschichtung umfassen, nehmen bevorzugt Vorteil von der gefransten Oberflächenmikrostruktur. Leistungsattribute, welche speziell durch die gefranste Oberflächenmikrostruktur bereitgestellt oder verbessert werden können, schließen ein weiches, samtartiges und textil-artiges Gefühl oder Tastgefühl, matte Erscheinung, Flüssigkeitsabweisung, Antirutsch- und gute Grippeigenschaften, Oberflächenvariabilität und Oberflächenprägnanz, gesteuerte Freigabeeigenschaften, Speicherfähigkeiten und Schutzeigenschaften ein. Abhängig von der beabsichtigten Endgebrauchsanwendung kann die gefranste Oberflächenmikrostruktur entworfen und optimiert werden, um speziell eines oder mehrere dieser Leistungsattribute auszunutzen oder zu favorisieren, beispielsweise durch Auswahl eines geeigneten Polymermaterials oder Polymermaterialien, und/oder einer geeigneten Fransenstruktur. Falls gewünscht oder erfordert, kann der gefranste Film, Bogen oder Beschichtung hergestellt werden, um zusätzliche funktionelle Eigenschaften, wie Atmungsaktivität, gesteigerte Wärmeresistenz oder Barriereigenschaften, bereitzustellen.

[0187] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls einen Herstellungsgegenstand, hergestellt aus oder umfassend einen gefransten Film, Bogen oder Beschichtung. Basierend auf den spezifischen, vorteilhaften Leistungsattributen, die durch die gefranste Oberflächenmikrostruktur geliefert werden, sind solche Herstellungsgegenstände beispielsweise geeignet zur Dekoration oder als dekorative Materialien, zum Verpacken oder als Verpackungsmaterial, zur Verwendung als Labels oder Zeichen, in Automobilanwendungen, für industrielle, persönliche oder medizinisch-hygienische Anwendungen, für Gewand- oder Schutzkleidung, und für Haushaltsanwendungen.

[0188] Insbesondere bietet die gefranste Oberflächenmikrostruktur, welche die Gegenstände der Erfindung kennzeichnet, ein ausgezeichnetes weiches, samtartiges und textil-artiges Gefühl oder Tastgefühl. Der gefranste Film, Bogen oder Beschichtung der vorliegenden Erfindung weist verbesserte Haptiken auf und ist sehr angenehm und leicht auf der Haut einer Person. Basierend auf dieser Eigenschaft ist ein solcher gefranster Film, Bogen oder Beschichtung geeignet, um Kunststoff-basierte Gegenstände herzustellen, die für Anwendungen mit weichem Tastgefühl, weichem Gefühl verwendet werden. Beispielsweise sind Materialien mit weichem Tastgefühl, weichem Gefühl wünschenswert in der Automobilindustrie, beispielsweise auf Automobilinnenoberflächen, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf Instrumentenpaneele, Konsolenauskleidungen, Türpaneele, Sitzabdeckungen, Kopfstützen und Stellradabdeckungen. Die gefransten Filme, Bögen oder Beschichtungen gemäß der Erfindung sind ebenfalls geeignet, um dekorative Gewebe oder Gegenstände mit (direktem) Hautkontakt herzustellen, beispielsweise Möbelbezüge, einschließlich Outdoor-Möblierung, wie Tischabdeckungen, Kissen, einschließlich Verandaluftkissen, Vorhänge, Tagesdecken und Tischwäsche; Ostomietaschen, Matratzen, einschließlich Luftmatratzen, Lebenswesten; künstliches Leder(ersatz); Bodenabdeckungen; medizinische und persönliche Hygienegegenstände, einschließlich beispielsweise Bandagen, Bindenhil-

fen, Kondome, Inkontinenzgegenstände, wie Windeln oder Teile derselben, einschließlich beispielsweise Oberbögen, Ohren oder Flügel, Manschetten, Seitenpaneele und Rückbögen; (wegwerfbare) Kleidungsgevänder und Schutzzeug, wie medizinische Vorhänge und Kleidungen, Sportbekleidung, Regenmäntel, Hüte und Kappen; Griffbänder; (Taschen)griffe; Auskleidungen, beispielsweise für Gepäck, Taschen oder Handtaschen oder Schuhe; Handschuhe und Schutzzeug, künstliche Haut, Hautimitationen, Spielzeug, industrielle Hygieneartikel, wie Tücher oder wegwerfbare Toilettensitzabdeckungen, Kopfruheabdeckungen und dergleichen. Für Endgebrauchsanwendungen, welche ein weiches Gefühl erfordern, ist die Fransenlänge vorteilhafterweise wenigstens etwa 150 Mikrometer oder mehr. Im allgemeinen wird eine Verwendung von Polymeren mit einem niedrigen Moduluspolymer vorteilhaft sein, um ein weiches Gefühl zu erhalten. Die Verwendung von Polymeren mit einem höheren Modulus wird in differenzierten Haptiken und einer Taktizität resultieren, was eher ein (verhältnismäßig) rauhes Gefühl als ein weiches Gefühl liefern wird. Gegenstände mit einer gefransten Oberflächenmikrostruktur, basierend auf einem polymeren Material mit einem hohen Modulus, können geeignet sein, beispielsweise, als Kratz- oder Abschleifvorrichtungen, oder um eine Anti-Gleitleistung bereitzustellen.

[0189] Ein weiterer Nutzen, der durch die gefranste Oberflächenmikrostruktur bereitgestellt wird, ist eine matte Erscheinung und weiter verminderter Glanz (relativ zu der Vorstufe). Glanz wird bestimmt gemäß ASTM D2457. Die Filme, Bögen oder Beschichtungen gemäß der Erfindung sind geeignet, um Gegenstände herzustellen, die auf einer ausgezeichneten Ästhetik und einer matten optischen Erscheinung beruhen, einschließlich beispielsweise dekorativen Überzügen, einschließlich Wand-, Boden- oder Deckenabdeckprodukten; künstlichen Blumen; Auskleidungen für Schmuckkästen und Gepäck; Anti-Grelloberflächen, wie Reklametafeln und Fensterklemmsommer, Einkaufstaschen und Projektions- und Filmschirme.

[0190] Eine weitere, vorteilhafte Eigenschaft, welche den gefransten Film, Bogen oder Beschichtung kennzeichnet, ist eine differenzierte Oberflächenspannung, bestimmt durch die Testverfahren nach ASTM D-2578 oder DIN 53364, und ein Wasserkontaktwinkel. Die gefransten Filme, Bögen oder Beschichtungen der Erfindung sind geeignet für Anwendungen und Gegenstände, wo Oberflächenwasser- oder Flüssigkeitsabfließmanagement, so daß Wasser aufperlt und abtropft, benötigt wird. Solche Anwendungen und Gegenstände schließen beispielsweise Kleidung mit flüssigkeitsabweisenden Oberflächen ein, z.B. Regenbekleidung, wie Hüte, Umhänge oder Ponchos, Schutzkleidung, Frauenhygieneoberbögen, (wegwerfbare) Tischwäsche und Duschvorhänge.

[0191] Überdies stellt die gefranste Oberflächenmikrostruktur ein Reibungsverhalten bereit, wie es widergespiegelt wird z.B. in dem dynamischen Reibungskoeffizienten, was Anti-Rutsch- oder Anti-Gleit- und bessere Gripp-Leistungsattribute für einen gefransten Film, Bogen oder Beschichtung, oder einen Herstellungsgegenstand mit einer Oberfläche, die aus einem gefransten Film, Bogen oder Beschichtung der Erfindung hergestellt ist oder diesen umfaßt, liefert. Der dynamische Reibungskoeffizient einer bestimmten gefransten Oberfläche kann bestimmt werden gemäß ISO 8295, relativ zu verschiedenen Oberflächen nach Wahl, einschließlich, beispielsweise, die gleiche oder eine unterschiedliche, gefranste Oberfläche, oder eine Glas-, Metall-, Keramik- oder Polyolefin-Oberfläche. Die gefranste Oberflächenmikrostruktur, die hierin bereitgestellt wird, stellt typischerweise einen vergrößerten Reibungskoeffizienten bereit, wenn er mit einem nicht-gefranten (einfachen) Film der gleichen Zusammensetzung verglichen wird. Der bessere Gripp und die Anti-Rutscheigenschaften machen den gefransten Film, Bogen oder Beschichtung der Erfindung geeignet für eine Vielzahl an Anwendungen und Gegenständen, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf Bodenabdeckungsverstärkungen, Möbelabdeckungen, Handschuhe, Tischwäsche, Badezimmergegenstände, wie Duschschuhe und Duschmatten, Bedachung, Konstruktionstaps, Wagenbettabdeckungen, Boxbeschichtungen, Bedientabletts (z.B. verwendet in Flugzeugen oder Restaurants), Griffbänder oder Tapes, und nicht-gleitende Operationsraum-Tischabdeckungen.

[0192] Das Verfahren zum Herstellen von Handschuhen umfaßt ein Eintauchen von Handformen in eine geeignete Dispersion, wie Latex. Die Handformen werden gereinigt, gespült und getrocknet. Anschließend werden die Formen erwärmt und ein Koagulans für das Latex wird zugefügt, um ein Härten des Latex zu unterstützen. Der Latex wird aufgetragen auf die Formen durch Eintauchen der Formen in das Latexbad. Bevor das Produkt gehärtet wird, können jede nicht-gewünschten Lösungsmittel oder Materialien während eines Bleichschritts ausbleichen. Die Handschuhe können dann aus der Form entfernt werden durch Wegblasen derselben durch Luft, was ziemlich schwierig zu erreichen ist, oder durch Abziehen des Latex von der Form, während er gleichzeitig invertiert wird. Vor den Härtings- oder Bleichschritten werden die Handschuhe in ein Bad zum Beschichten mit einem weiteren Material eingetaucht. Beispielsweise kann die Beschichtung dienen, um die Griffigkeit zu verbessern, um die Fähigkeit des Trägers zu steigern, rutschige oder feuchte Instrumente zu halten oder um das Gefühl gegenüber der Haut einer Person zu verbessern. Das kontinuierliche Formpreßverfahren

gemäß der vorliegenden Erfindung kann vorteilhaft verwendet werden, um Handschuhe mit einer gefransten Oberflächenmikrostruktur herzustellen. In einem solchen Verfahren werden die Formen als Matrixoberfläche verwendet. Das Abzieh/Inversionsverfahren, um die Handschuhe von der Form zu entfernen, wird beaufschlagt, um die gefranste Oberflächenmikrostruktur zu ergeben. Somit wird der zweite Eintauchschritt des herkömmlichen Verfahrens überflüssig.

[0193] Ein weiterer Nutzen, der durch die gefranste Oberflächenmikrostruktur geliefert wird, ist eine Oberflächenvariabilität, insbesondere eine Oberflächenbedruckbarkeit oder -prägbarkeit (Prägen), wie es in der Möglichkeit widergespiegelt wird, klare Bereiche unterschiedlicher Topographie zu erzeugen, z.B. unter Verwendung geeigneter Prägemethoden. Die gefranste Oberfläche kann mit oder ohne Tinte bedruckt oder geprägt werden. Eine Bedruckbarkeit kann eingeschätzt werden bezüglich der Tintenanhftung, Farbdichte (Helligkeit), Druckdefinition, verwendend geeignete Verfahren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, einschließlich beispielsweise adhäsiver Bandabzugtests, Schleiftests oder einfach visueller Erscheinung. Die Tinte kann zwischen den Fransen ebenso wie an den Spitzen der Franse liegen. Eine annehmbare Tintenanhftung ist möglich für Wasser-basierte und Lösungsmittel-basierte Tinten und sollte ausgewählt werden, basierend auf dem Fransenschichtpolymer. Die Farbdichte kann variieren, abhängig von dem Blickwinkel, was eine einzigartige, 3D-artige Erscheinung erzeugt. Ein klarer, gefranster Film kann revers bedruckt werden, z.B. durch Bedrucken der gefransten Mikrostruktur und Blicken von der entgegengesetzten Seite.

[0194] Unter Verwendung, beispielsweise, eines Heißstempels, heißer Luft oder Reibung, um einen Teil der Fransen in ein ausgewähltes, regelmäßiges oder unregelmäßiges Muster zurückzuschmelzen und/oder zurückzudrücken, um eine glatte Oberfläche zu bilden, werden haptische und/oder optische Effekte erreicht durch den resultierenden Unterschied der Oberflächenstruktur und Erscheinung. Somit können Bedruckungseffekte erhalten werden ohne die Notwendigkeit von Farbe oder Tinte. Falls der Unterschied der Oberflächenstruktur markiert ist, kann er ebenfalls von einer Person mit einer verminderten Sehfähigkeit oder einer blinden Person bemerkt werden. Nichtsdestotrotz kann Farbe oder Tinte zugefügt werden, um diese Effekte zu vergrößern.

[0195] Die gewünschten Prägeeffekte können realisiert werden, beruhend auf den gleichen Prinzipien, die beim Bedrucken oder Abdichten verwendet werden. Beispielsweise eine Matrize oder Drucknegativ, welches ein Metall oder ein Thermoset-Material ist, das ohne Verzerrung auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des thermoplastischen Materials, was die Fransen ausbildet, erwärmt werden kann, kann verwendet werden. Geeignete Temperaturen für Polyethylen sind in dem Bereich von etwa 50°C bis etwa 200°C, bevorzugt von etwa 60°C bis etwa 160°C, besonders bevorzugt von etwa 70°C bis etwa 120°C. Das Bild oder Muster der Matrize oder des Drucknegativs wird aufgetragen durch Aufdrücken desselben auf die gefranste Oberfläche, so daß ein dreidimensionaler Effekt erhalten wird. Diese Effekte sind ebenfalls erhältlich in einem Verfahren, welches nicht ein Kontaktieren der gefransten Oberfläche einschließt, z.B. durch Beaufschlagen eines Strahls von heißem Abfluß (z.B. Luft), ähnlich zu einem Air-Brush-Bedruckungsverfahren. Ein weiteres Verfahren, das geeignet ist, um Prägeeffekte zu erreichen, besteht darin, die Fransen auf der Oberfläche durch ein mechanisches Verfahren abzuschleifen und somit Bereiche von differenzierter Topographie zu erzeugen, was in druckartigen Bildern resultiert. Alternativerweise kann die gefranste Oberfläche, um die gewünschten Effekte zu erhalten, erzeugt werden lediglich auf Teilen des Basisfilms, -Bogens oder -Beschichtung 'a priori'.

[0196] Die gefranste Oberflächenmikrostruktur kann bedruckt werden mit Tinte und kann Tinte davon abhalten, abgekratzt oder abgerieben zu werden, wodurch die Haltbarkeit und Erscheinung des gefransten Gegenstands oder Produkts verbessert wird. Der Nutzen einer verbesserten Abriebs- und Kratzresistenz wird ebenfalls erreicht durch Beschichtungen, wie Barrierebeschichtungen, oder eine Metallisierung. Durch ein kratzfesteres und abriebfesteres Herstellen der (Barriere)beschichtungen werden ihre bestimmten Eigenschaften für eine längere Zeitdauer aufrechterhalten. Der Vorteil einer verbesserten Kratzresistenz betrifft ebenfalls bedruckte oder bemalte Oberflächen, z.B. in einem Automobil, wie Armaturenbretter, Instrumentenpaneele, etc., metallisierte Filme, z.B. verwendet in der Verpackung von Nahrungsmitteln, medizinische Produkte oder elektronische Geräte und Barriere-beschichtete Filme.

[0197] Basierend auf seiner Oberflächenvariabilität und/oder Prägbarkeit ist der gefranste Film, Bogen oder Beschichtung der vorliegenden Erfindung insbesondere geeignet, um Neuheitsballons, Buchabdeckungen, Einhüllpapier, Bodenabdeckung, Deckenabdeckung oder Wandabdeckung, Labels, einschließlich beispielsweise in-mold-Labels und Stretch-Labels, z.B. für Flaschen, Reklametafeln oder Pappbeschichtungen, z.B. Trinkbecher, Grußkarten und Partygegenstände, herzustellen.

[0198] Der vergrößerte Oberflächenbereich des gefransten Films, Bogens oder Beschichtung liefert verbes-

serte Trage-, Einfang- oder Speichereigenschaften, welche für zahlreiche Anwendungen und Gegenstände ausgenutzt werden können, einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf Gegenstände, welche ein kontrolliertes Freigabesystem umfassen. Beispielsweise kann ein solches System die kontrollierte Freigabe von Antibiotika bereitstellen und kann nützlich sein, z.B. in Wundabdeckungen oder Duschvorhängen, der kontrollierten Freigabe von Duftstoffen oder der kontrollierten Freigabe von Arzneimitteln. Verbesserte Trage-, Einfang- oder Speichereigenschaften können ebenfalls ausgenutzt werden in Tüchern, Geweben, Trägersubstraten für Katalyse, Filtrationsmedien, Windeloberschichten, z.B. beschichtet mit Windelausschlagsalben, antistatischen Bögen, Anti-Nebelfilmen und für eine HF-Schweißbarkeit, thermische Isolierung, Geräuschauffangen, Fleischverpacken und Geflügelwindeln. Die Fransen sind geeignete Strukturen, in welche andere Substanzen eingebettet oder darauf beschichtet werden können. Solche Strukturen ermöglichen beispielsweise die allmähliche Diffusion oder die kontrollierte Freigabe von Substanzen, wie Arzneimitteln oder Duftstoffen. Solche Strukturen sind geeignet z.B. bei transdermalen Arzneimittelversorgungssystemen, Duftstoffversorgungssystemen, wie weichen Verpackungen für Kosmetika oder Parfums, parfümierte Wandabdeckungen oder als Filtrationssysteme. Eine poröse Membran kann über die Oberfläche der Strukturen gelegt werden, um es der weichen Oberfläche zu ermöglichen, zu der Haut (Arzneimittel) oder Luft (Duftstoffe) zu atmen. Falls eine Barriere, beispielsweise hergestellt aus SARAN® oder EVOH-Harz, über der Oberfläche der Reservoirs beschichtet ist und die Basis des Films aus einem porösen Material hergestellt ist, wird das Arzneimittel durch das Basispolymer geliefert. Linderungsmittel oder Balsame können zwischen oder auf den Fransen angeordnet werden, um Feuchtigkeit für Brandwunden oder für Windelausschlagcrèmes mit der weichen Seite gegenüber der Haut aufrechtzuerhalten. Antibakterielle Agenzien können angeordnet werden auf der Oberfläche, um Schimmel- und Mehltaubildung, z.B. in Duschvorhängen, zu verhindern. Das Anordnen einer statischen Ladung auf der Oberfläche vergrößert weiter die Fähigkeit, Substanzen aufzunehmen, wie Schmutz oder Staub.

[0199] Überdies können absorbierende Materialien auf der gefransten Oberfläche oder in dem Polymer (als eine Art Füllstoff) eingebaut werden, bevor der gefranste Film, Bogen oder Beschichtung hergestellt wird, beispielsweise um die Absorption von Beschichtungen oder Tinte zu verbessern. Beispiele von geeigneten, absorbierenden Füllstoffen schließen beispielsweise Superabsorbentien, die in Hygieneanwendungen verwendet werden, Talk und Calciumcarbonat ein.

[0200] Der gefranste Film, Bogen oder Beschichtung kann hergestellt werden, um (feuchtigkeits)dampfpermeabel oder atmungsaktiv zu sein. Beispielsweise schließen atmungsaktive Filme gefüllte und gestreckte mikroporöse Filme oder monolithische Filme ein, beispielsweise hergestellt aus einem thermoplastischen Polyurethan, einem thermoplastischen Copolyesterether-Elastomer, einem thermoplastischen Copolyesteramid-Elastomer oder einem anderen, gut Wasserdampf übertragenden Polymer, wie Polyamid. Eine (dünne) gefranste Schicht kann coextrudiert werden auf der Oberfläche einer zuvor gestreckten, mikroporösen Schicht, oder der gefranste Film kann gestreckt werden. Eine (dünne) gefranste Schicht kann ebenfalls auf der Oberfläche einer inhärent atmungsaktiven, monolithischen Schicht extrudiert werden. Wasserdampf atmungsaktivität ist ein Leistungsattribut, das gewünscht oder erforderlich ist zur Verwendung des gefransten Films, Bogens oder Beschichtung der Erfindung in Kleidung, wie Schutzkleidung, oder in Hygienegegenständen, wie (Windel)rückschichten.

[0201] Beispielsweise wird ein atmungsaktiver, monolithischer, gefranster Film gekennzeichnet durch eine hohe Wasserdampftransmissionsgeschwindigkeit (WVTR) und weist ein weiches Tastgefühl auf. In herkömmlichen, atmungsaktiven Filmen wurde das weiche Tastgefühl bereitgestellt durch Laminieren eines Nicht-Gewebten auf den Film. Falls gewünscht, kann der atmungsaktive, monolithische, gefranste Film laminiert werden auf anderes Material, welches eine unterschiedliche Funktion in dem Komposit bereitstellt, wie eine Lärmreduktion oder eine elastische Erholung. Vorteilhaft ist die gefranste Mikrostruktur entworfen, um die gewünschte Wasserabweisungsleistung oder Flüssigkeitsimpermeabilität bereitzustellen. Thermoplastische Polymere, die geeignet sind, um (inhärent) atmungsaktive, gefranste Filme herzustellen, schließen beispielsweise Polyetherblockcopolymer (z.B. PEBAX®-Copolymer) und thermoplastisches Polyurethan (z.B. PELLETHANE®, ein. Die Filme können einschichtige oder mehrschichtige Strukturen sein; bevorzugt weist jede Schicht eine hohe WVTR auf. Die WVTR, die bei 38°C und bei 90% relativer Feuchtigkeit (unter Verwendung von ASTM-Verfahren E96) gemessen wird, sollte in dem Bereich von 500 bis 10.000 g/m²/Tag sein, noch typischer in dem Bereich von 1000 bis 6500 g/m²/Tag. Ein solcher Film ist geeignet für Kleidung oder andere Anwendungen, für welche Atmungsaktivität wünschenswert ist, einschließlich Sportkleidung, Seitenpaneele in Windeln oder Inkontinenzprodukte für Erwachsene.

[0202] Die gefransten Filme, Bögen oder Beschichtungen sind geeignet für Verpackungsanwendungen, z.B. Verpackungsanwendungen, welche einen verbesserten Schutz erfordern, z.B. gegenüber Zerkratzen, oder ein Polstern erfordern und/oder Bedruckbarkeit. Beispielhafte Verpackungsanwendungen schließen Beutel, z.B.

Beutel für fließfähige Materialien, wie Milch oder Reinigungsmittelbeutel, Taschen, z.B. Boutiquetaschen, und Schutzabdeckungen, z.B. für Autos, Fahrräder oder Boote, ein. Ein gefranster Film, Bogen oder Beschichtung, welcher bzw. welche Poly(lactid) umfaßt, ist besonders geeignet für wegwerfbare Gegenstände.

[0203] Der gefranste Film, Bogen oder Beschichtung kann elastisch sein. Der elastische Film der Erfindung umfaßt ein Material, welches hochstreckbar ist und welches zu seiner ursprünglichen oder nahezu ursprünglichen Form bei Freigabe jeglichen Drucks oder Kraft, der bzw. die auf das Filmmaterial beaufschlagt wurde, zurückfällt. In einer bevorzugten Ausführungsform erreicht der elastische Film, Bogen oder Beschichtung der Erfindung wenigstens etwa 50% seiner gestreckten Länge nach dem ersten Zug und nach dem vierten Zug zu 100% Spannung (Verdoppelung der Länge). Eine Erholung bezieht sich auf eine Kontraktion eines gestreckten Materials bei Beendigung einer Kraft, gefolgt von einem Strecken des Materials. Prozent-Erholung kann ausgedrückt werden als:

$$[(\text{maximale Strecklänge} - \text{endgültige Probenlänge})/(\text{maximale Strecklänge} - \text{anfängliche Probenlänge})] \times 100.$$

Die Elastizität kann ebenfalls beschrieben werden durch die "bleibende Verformung" des Films. Die bleibende Verformung ist das Umgekehrte der Elastizität. Ein Film wird gestreckt bis zu einem bestimmten Punkt und anschließend freigegeben zu seiner ursprünglichen Position, bevor er gestreckt wurde, und dann erneut gestreckt. Der Punkt, an welchem das elastische Material beginnt, eine Belastung zu ziehen, wird bezeichnet als die prozentuale, bleibende Verformung. Elastische, polymere Materialien schließen beispielsweise AB- und ABA-Block oder -Pfcopopolymere ein (wo A ein thermoplastischer Endblock ist, wie beispielsweise ein Styrolrest, und B ein elastomerer Mittelblock ist, der beispielsweise aus konjugierten Dienen oder niederen Alkenen erhalten wird), chlorierte Elastomere und Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Monomer-Kautschuke (ED-PM), Ethylen-Propylen-Kautschuke, thermoplastische Polyurethane, Ethylen-alpha-Olefin-Copolymere, spezifischerweise mit einer Dichte von weniger als 0,89 g/cc, und Ethylen-Styrol-Copolymere mit einem Styrolgehalt von weniger als 40 Gewichtsprozent. Blends dieser Polymere allein oder mit anderen modifizierenden, elastischen oder nicht-elastomeren Materialien werden ebenfalls als geeignet in der vorliegenden Erfindung betrachtet. Der geringe Modul von elastischen Filmen ist ebenfalls vorteilhaft bezüglich der Haptik.

[0204] In einem Nachbehandlungsschritt kann der gefranste Film, Bogen oder Beschichtung gemäß der Erfindung uniaxial oder biaxial orientiert werden gemäß Verfahren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind.

[0205] Falls gewünscht, kann der gefranste Film weiter behandelt werden (Nachbehandlung), und die Oberflächencharakteristika eines gefransten Films können modifiziert werden durch Methoden, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, einschließlich, beispielsweise einer Koronabehandlung. Eine Koronabehandlung steigert die Polarität der Oberfläche, wodurch die Benetzungsspannung gesteigert wird. Je größer die polare Komponente ist, desto aktiver wird die Oberfläche mit unterschiedlichen, polaren Grenzflächen reagieren.

[0206] Ein einschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung oder ein Herstellungsgegenstand, welcher einen solchen Film, Bogen oder Beschichtung umfaßt, kann gekennzeichnet sein durch eine gefranste Oberflächenmikrostruktur auf einer Seite oder auf beiden Seiten. Die gefranste Mikrostruktur kann Teile der Oberfläche oder die gesamte Oberfläche abdecken. Eine solche einschichtige Struktur ist bevorzugt hergestellt aus einem geeigneten, thermoplastischen, polymeren Material, das zuvor als bevorzugt bezeichnet worden ist. Die einschichtige Schicht kann hergestellt werden aus einem einzigen thermoplastischen Polymer, bevorzugt einem Ethylen-basierten Polymer, einschließlich, beispielsweise, einem heterogen oder, bevorzugt, einem homogen verzweigten Ethylenpolymer, und einem im wesentlichen statistischen Ethylen/Styrol-Copolymer, einem Polypropylenpolymer oder einem (Poly)lactid oder einer Mischung oder einem Blend von thermoplastischen Polymeren, bevorzugt umfassend die Polymere, die als bevorzugt gezeigt worden sind. Beispielsweise kann ein geeignetes Polymerblend zusammengesetzt sein aus zwei homogen verzweigten, Ethylen-basierten Polymeren.

[0207] Die vorliegende Erfindung stellt ferner einen einschichtigen oder mehrschichtigen Film, Bogen oder Beschichtung bereit, welcher bzw. welche ein thermoplastisches, polymeres Material umfaßt, wobei der Film, Bogen oder Beschichtung, das thermoplastische, polymere Material oder beides gehärtet, bestrahlt oder vernetzt worden sind. Vorteilhafterweise wird ein Härten, Bestrahlen oder Vernetzen durchgeführt, nachdem die gefranste Oberflächenmikrostruktur gebildet worden ist. Bevorzugt ist das gehärtete, bestrahlte oder vernetzte, thermoplastische Polymer ein Polyolefin, am bevorzugtesten ein Ethylen(Co)polymer. Ein Vernetzen wird erreicht unter Verwendung der Verfahren und Methoden, die in größerem Detail oben beschrieben worden sind. Ein solcher Film, Bogen oder Beschichtung liefert den Nutzen einer vergrößerten Wärmeresistenz, wie es beispielsweise für Anwendungen in der Automobilindustrie erforderlich ist, wie Automobilinnenanwendungen, wie

Lenkradabdeckungen, oder Gegenstände mit viel Sonnenaussetzung, wie Möbelskissenabdeckungen im Außenbereich.

[0208] Im allgemeinen weist in einem mehrschichtigen Film, Bogen oder Beschichtung gemäß der Erfindung wenigstens eine Schicht eine gefranste Oberflächenmikrostruktur auf und ist umfaßt von einem thermoplastischen Polymer, wie es hierin definiert ist. Die gefranste Mikrostruktur kann vorhanden sein auf einer oder beiden Seiten der Schicht oder Schichten. Die gefranste Schicht kann eine innere und/oder eine äußere Schicht sein. Ein mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung, bei welchem bzw. welcher die gefranste Schicht eine äußere Schicht ist, ist bevorzugt.

[0209] In einer Mehrschichtstruktur wird jede Schicht eine besondere Funktion erfüllen oder stellt eine bestimmte Eigenschaft für die gesamte Struktur bereit. Die Zusammensetzung dieser Schichten wird gewählt abhängig von der beabsichtigten Endgebrauchsanwendung, Kostenüberlegungen und dergleichen.

[0210] Beispielsweise können Schichten dazu dienen, bestimmte strukturelle oder funktionelle Charakteristika bereitzustellen, z.B. Masse zu der Struktur hinzuzufügen, eine Zwischenschichtadhäsion zu fördern, Barriereigenschaften, thermische Eigenschaften, optische Eigenschaften, Abdichtungscharakteristika, chemische Resistenz, mechanische Eigenschaften oder Abnutzungsresistenz bereitzustellen. Eine adhäsionsfördernde Zwischenschicht wird ebenfalls bezeichnet als eine Verbindungsschicht. Falls eine Barrierschicht gewünscht oder erforderlich ist für die beabsichtigte Endgebrauchsanwendung, wird sie ausgewählt, um den beabsichtigten Grad an Gas- oder Feuchtigkeits(im)permeabilität zu erfüllen.

[0211] Unterschiedliche Materialien können für diese Schichten verwendet werden, wobei einige derselben in einer oder mehr als einer Schicht in der gleichen Filmstruktur verwendet werden. Geeignete Materialien schließen beispielsweise Nylon, Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere (EVOH), Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyethylenterephthalat (PET), orientiertes Polyethylen (OPP), Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA), Ethylen/Acrylsäure-Copolymere (EAA), Ethylen/Methacrylsäure-Copolymere (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE, adhäsive Pfropfpolymer, wie aufgepfropftes Maleinsäureanhydrid-Polyethylen, ein.

[0212] Beispielsweise kann eine Gasbarrierschicht hergestellt werden aus Vinylidenchloridcopolymer, EVOH-Copolymer oder SARAN®.

[0213] Beispiele für thermoplastische Polymere, die zur Verwendung in der Abdichtungsschicht geeignet sind, schließen LLDPE, ULDPE, VLDPE, POP, EVA-Copolymer, EAA-Copolymer und Ionomere ein.

[0214] Thermoplastische Polymere zur Verwendung in der Massenschicht werden vorteilhaft ausgewählt, basierend auf Kostenüberlegungen und schließen recycelte Materialien ein. Veranschaulichende Polymere sind beispielsweise LLDPE, wie Ethylen/Buten-Copolymere, LDPE, EVA-Copolymer, (recyciertes) HDPE, Polypropylen-Polymere und Blends derselben.

[0215] Beispiele von thermoplastischen Polymeren, die zur Verwendung in einer Schicht geeignet sind, welche vorteilhafte, mechanische Eigenschaften bereitstellt, schließen beispielsweise Ethylen/C₄-C₈-Copolymere ein. Die gefransten, mehrschichtigen Strukturen gemäß der Erfindung bestehen typischerweise aus zwei bis sieben Schichten. Bevorzugt sind mehrschichtige Filme mit drei oder mehr Schichten.

[0216] Eine Permeabilität kann durch eine poröse Membran bereitgestellt werden.

[0217] Beispielsweise liegt es innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung, einen mehrschichtigen Film, Bogen oder Beschichtung bereitzustellen, welcher bzw. welche die folgenden allgemeinen, zweischichtigen und dreischichtigen Strukturen einschließt, wobei die jeweiligen Zusammensetzungen der Schichten ausgewählt werden aus thermoplastischen Polymerharzen, welche die erforderlichen, funktionellen Eigenschaften bereitstellen:

- gefranst/Masse
- gefranst/Abdichtung
- gefranst/Adhäsion
- gefranst/Masse/Abdichtung
- gefranst/Masse/Adhäsion
- gefranst/mechanisch/Abdichtung
- gefranst/mechanisch/Adhäsion
- Permeabilität/gefranst/Barriere

[0218] Für jede dieser allgemeinen Strukturen können weitere innere oder äußere Schichten zugefügt werden, um die innere Schichtadhäsion zu fördern oder, wie geeignet, Masse hinzuzufügen.

[0219] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung eines Films, Bogens oder Beschichtung, bevorzugt eines Films, in einem Hygieneprodukt, einschließlich eines wegwerfbaren Hygieneprodukts, wie eines Frauenhygieneartikels, Bandagen und Wundabdeckungsmaterialien, und Inkontinenzgegenständen, beispielsweise Windeln.

[0220] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung eines gefransten Films, Bogens oder Abdeckung in Geomembranen.

[0221] Überdies betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines gefransten Films in medizinischen Ostomietaschen, urologischen Sammeltaschen oder anderen Flüssigkeitsinhaltsbeuteln. Überdies betrifft die Erfindung medizinische Sammel taschen, wie Ostomietaschen, urologische Sammel taschen und andere Flüssigkeitsinhalts taschen oder -beutel, welche einen gefransten Film, insbesondere einen mehrschichtigen, coextrudierten, gefransten Film, umfassen. Die gefranste Oberflächenmikrostruktur ist insbesondere vorteilhaft und wünschenswert für Taschen, die durch eine Person getragen werden und in Kontakt mit seiner oder ihrer Haut sind. Ostomietaschen und urologische Sammelbeintaschen sind Beispiele für von Patienten getragene Taschen. In vielen kommerziellen Anwendungen werden heutzutage Barrierefilme mit weichen, nicht-gewebten Textilien kombiniert, wie spinngewebte oder schmelzgeblasene Polyolefin- oder Polyester-Nicht-Gewebe, um eine Laminatstruktur bereitzustellen, die einen Patientenkomfort bereitstellen kann, wenn sie in Kontakt mit dem Körper getragen wird. Die Verwendung eines gefransten Films, um ein weiches "Nicht Gewebtes-" oder textil-artiges Gefühl für eine coextrudierte Barrierefilmstruktur zu vermitteln, kann in einer Eliminierung eines getrennten, nichtgewebten Textils von einer laminierten Taschenstruktur resultieren.

[0222] Von besonderem Interesse zum Einbau eines gefransten Films sind coextrudierte Barrierefilme, die gute Sauerstoff-, Kohlenstoffdioxid- und Geruchsbarriereigenschaften bereitstellen. Barriereigenschaften können erreicht werden durch Verwendung von herkömmlichen Barrierepolymeren, wie Polyvinylidenchlorid (PVDC, wie SARAN®-Harz von The Dow Chemical Company), Ethylen-Vinylalkohol (EVOH, wie EVAL®-Harz von der EVAL Company of America), Nylon oder amorphes Nylon (wie GRILON®- oder GRILAMIDE®-Harz von EMS-Chemie, CAPRON®-Nylon von Allied Chemical oder MXD6®-Nylon von Mitsubishi Gas Chemical Company), Polyester (PET und PETG, wie EASTAR®-Polyesterharze von Eastman Chemical Company) oder Phenoxy (wie BLOX® thermoplastische Epoxyharze von The Dow Chemical Company). Beim Herstellen eines coextrudierten Barrierefilms ist es wünschenswert, eine äußerste Filmschicht bereitzustellen, die Festigkeit und Abdichtbarkeit bereitstellt, wie bei Polyolefinharzen. Geeignete Polyolefinharze schließen Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), Metallocen- oder Plastomerpolyethylen (mPE), Ethylen-Styrol-Copolymere (ESI), Ethylen-Vinylacetat (EVA), Ethylenmethacrylat (EMA), Ethylen-Acrylsäure (EAA) und Polypropylenhomopolymere (PP) oder Polypropylen copolymere (coPP), chloriertes Polyethylen (CPE), thermoplastisches Polyurethan (TPU), Styrol-blockcopolymere, wie Styrol-Butadien-Styrol (SBS) und Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol (SEBS) ein. Diese Harze weisen typischerweise eine schlechte Affinität für und Adhäsion gegenüber verschiedenen Barriereharzen auf, was die Verbindungsschicht harze erforderlich macht, um diese Schichten zusammenzubinden. Verbindungsschichten können Polyolefin copolymere einschließen, die mit einem polaren Monomer modifiziert sind, wie Ethylen copolymere mit 1 bis etwa 40 Gewichtsprozent eines polaren Comonomers. Geeignete Ethylen copolymere schließen EVA, EMA, EAA, Ethylen-n-butylacrylat (EnBA) und gefropfte Maleinsäureanhydrid polyolefine (MAH), wie PE-Graft-MAH, PP-Graft-MAH und EVA-Graft-MAH ein. Diese Harze weisen typischerweise 0,05 – 1,4 Gewichtsprozent MAH auf, das auf dem Polyolefin polymer aufgepfropft ist.

[0223] Barrierefilme der vorliegenden Erfindung sind typischerweise etwa 25 µm (1,0 mils) bis etwa 250 µm (10 mils) dick und bevorzugt etwa 50 µm (2,0 mils) bis etwa 150 µm (6,0 mils) dick.

[0224] Eine Dicke, die signifikant größer ist als der bevorzugte Bereich, kann in Ostomietaschen oder Sammel taschen resultieren, die steif und inflexibel sind, was in einer schlechten Konformation an den Körper eines Patienten resultiert. Dies resultiert in einem nicht komfortablen Tragen der Tasche, ebenso wie einem ästhetisch nicht annehmbaren Wölben oder Hervorstehen der Tasche unter der Kleidung des Patienten, was die Diskretion des Tragens der Vorrichtung eliminiert. Um gute Barriereigenschaften zu erzielen, wird ein typischer Barrierefilm eine Barrierschicht von wenigstens etwa 5 µm (0,2 mils) Dicke aufweisen.

[0225] Geeignete Filmstrukturen schließen beispielsweise einen symmetrischen, fünfschichtigen Film mit einer Kernbarrierschicht, angrenzenden Klebschichten auf jeder Seite der Barrierschicht und äußersten Haut-

schichten auf jeder Seite des Films ein. Solche mehrschichtige Struktur kann symbolisch dargestellt werden als eine "ABCBA"-Struktur, wobei die "C"-Schicht eine Barrierschicht, die "B"-Schichten Klebverbindungs- oder Bindungsschichten und die "A"-Schichten die Hautschichten sind. Ein repräsentativer, 100- μ m(4,0 mil)-Film könnte eine "C"-Barrierschicht aus PVDC oder EVOH oder PETG bei 10% Gesamttiefgang; "B"-Klebverbindingsschichten aus EVA oder EVA-g-MAH bei jeweils 10% Gesamttiefgang, und äußerste "A"-Hautschichten aus LLDPE, mPE oder coPP bei jeweils 35% des Gesamttiefgangs aufweisen. Dies kann dargestellt werden als ein 35/10/10/10/35-Schichtverhältnis des 100- μ m(4,0 mil)-Films. Eine mögliche 5-schichtige, asymmetrische Filmstruktur kann dargestellt werden als ABCBD, wobei die "D"-Schicht ein unterschiedliches Hautmaterial als das "A"-Material ist. Eine weitere veranschaulichende Barrierefilmstruktur, die zum Herstellen von Ostomie- oder Sammeltaschen geeignet ist, ist eine 4-schichtige, asymmetrische Struktur. Diese kann veranschaulicht werden als "ABCB", wobei die "C"-Schicht eine Barrierschicht, die "B"-Schichten Klebverbindungs- oder Bindungsschichten und die "A"-Schicht eine Hautschicht ist. In diesem Fall kann die exponierte "B"-Klebschicht verwendet werden, um thermisch zwei Lagen des Films zusammenzubinden, wie während eines Wärmeabdichtens eines Taschensaums.

[0226] Für Ostomietaschen, urologische Sammeltaschen und andere Vorrichtungen, die an dem Körper getragen werden, ist es wünschenswert, daß sie ausgezeichnete Haptiken, Weichheit und Komfort zeigen. Die Verwendung von gewebten und nicht-gewebten Laminaten oder Abdeckungen über der Tasche wird gewöhnlich verwendet, um den direkten Kontakt eines Kunststofffilms mit der Haut zu eliminieren. Ein direkter Kontakt eines glatten Films kann ein Schwitzen und "Haften" des Films an der Haut bewirken, kann Blasen und Wundstellen bewirken, die sich aufgrund eines Abriebs gegenüber der Haut zusätzlich zu heißem und feuchtem Kontakt bilden, und kann bakterielles oder infektiöses Wachstum zwischen der Tasche und der Haut des Patienten fördern. Die Barriereigenschaften der Inhaltstasche oder -beutels, welche erforderlich sind, um eine Geruchsspermeation von ausgeschiedenen, menschlichen Abfallprodukten durch die Tasche zu eliminieren, verhindert ebenfalls, daß sich Feuchtigkeit in der Form von Hautschweiß aus dem Bereich verflüchtigt, wo der Beutel oder die Vorrichtung getragen wird. Die Verwendung einer oder zwei gefranster Schichten gemäß der Erfindung als Hautschichten oder Schichten "A" stellt den gewünschten, weichen Hautkontakt bereit und ermöglicht es, daß sich die Transpiration hinter der Vorrichtung verflüchtigen kann. Es ist ferner wünschenswert, daß Filme mit geringem Biege- oder Zugmodul und niedriger Durometer-"Härte" für die äußersten Schichten des Films verwendet werden, um eine weichere, komfortablere Oberfläche bereitzustellen. Elastomere Filme, wie solche, die aus TPU, CPE, Styrol-Blockcopolymeren, ESI und homogenen Polyolefinharzen hergestellt werden, sind besonders bevorzugt für coextrudierte Schichten auf einer Ostomieoder Sammeltasche. Diese Filme fördern ebenfalls Geräuscharmheit, welche ein gewünschtes Attribut einer Taschen- oder Beutelvorrichtung ist. Ein Patient, der einen Beutel trägt, wünscht, daß die Vorrichtung keinen Lärm oder ein raschelndes Geräusch macht, während er sich bewegt, wie es gewöhnlich auftritt, wenn herkömmliche Kunststofffilme geknickt, gefaltet oder "geknittert" werden.

[0227] Es ist zusätzlich wünschenswert, Kunststoffröhren und/oder Kunststoffansätze oder Verbinder auf dem Film, der für medizinische Taschen, Beutel oder Vorrichtungen verwendet wird, zu verwenden. Diese Anschlußstücke und Röhren werden gewöhnlich hergestellt aus einem Material, das mit dem Film kompatibel und mit dem Film verbindbar ist. Röhren oder Anschlußstücke können hergestellt werden aus Polyolefinen, wie Polyethylen, EVA oder EMA, oder aus TPU oder flexiblem Vinyl (PVC). Filmstruktur und Oberflächenzusammensetzungen können eine Zubereitung so erfordern, um ein geeignetes Binden über thermisches Verschweißen, Impulsabdichten, Hochfrequenzabdichten (ebenfalls bekannt als Radiofrequenz) oder mechanisches Befestigen bereitzustellen. Zusätzlich kann die Verwendung von flüssigen, härtbaren Haftmitteln oder in heißer Schmelze aufgetragenen Haftmitteln verwendet werden, um Röhren oder Anschlußstücke an eine Taschenstruktur anzuheften.

[0228] In noch einer weiteren Erscheinung betrifft die vorliegende Erfindung ein Boden- oder Wandabdeckungsprodukt, welches einen gefransten Film, Bogen oder Beschichtung gemäß der Erfindung umfaßt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Boden- oder Wandabdeckung ein mehrschichtiger Film oder Bogen, welcher wenigstens eine Schicht umfaßt, die eine gefranste Oberflächenmikrostruktur aufweist. Das Produkt kann ferner eine optionale bedruckte Schicht, eine optionale, verstärkte Schicht und/oder eine optionale Schaumverstärkungsschicht umfassen. In einem Wandabdeckungsprodukt kann die gefranste Schicht beispielsweise als die Oberflächen- oder Oberschicht, die Druckschicht oder beides vorhanden sein. (Warum nicht ebenfalls als Verstärkungsschicht, um den Klebstoff zu speichern?) In einem Bodenabdeckungsprodukt kann die gefranste Schicht die Oberflächenschicht, die Druckschicht und/oder die Verstärkungsschicht sein, wobei die gefranste Mikrostruktur dem Boden gegenüberliegt. Verwendet als eine Oberflächenschicht ist die gefranste Mikrostruktur entworfen, um ein weiches Tastgefühl und Gefühl zu liefern und kann geprägt sein, falls gewünscht. Falls die gefranste Schicht als eine Druckschicht dient, wird die gefranste Mikrostruktur entworfen,

um eine geeignete Oberflächenvariabilität und Prägbarkeit bereitzustellen. Diese Schicht wird geprägt und bevorzugt abgedeckt (auf der Oberfläche) durch eine transparente, obere Abnutzungsschicht. Als eine Versteifungsschicht liefert die gefranste Schicht Anti-Rutscheigenschaften. Falls vorhanden, ist die Versteifungsschicht eine Zwischenschicht, welche die Dimensionsstabilität für das Produkt bereitstellt, bevorzugt eine Bodenabdeckung, welche über 4 Meter in der Breite sein kann. Die optionale Zwischenversteifungsschicht kann ein schmelzverarbeitetes Polyolefin-Polymer oder ein nicht-gewebtes oder gewebtes Textilmaterial sein. Bevorzugt ist die optionale Zwischenversteifungsschicht ein nicht-gewebtes Glasfleecematerial oder ein nicht-gewebtes, polymeres Material. Falls vorhanden, verleiht die Schaumverstärkungsschicht elastische, einbettende Eigenschaften für das Produkt und kann dem Produkt ebenfalls Geräusch- und thermische Isolierungscharakteristika verleihen, ebenso wie eine Barriere gegenüber Mikroorganismen bereitstellen. Geeignete, elastische Schaumverstärkungsschichten umfassen oder bestehen aus einem Lösungsmittel-dispergierten Polyolefin-Polymer, einem schmelzverarbeiteten Polyolefin-Polymer oder einer Latexzusammensetzung. Das Produkt kann ferner geeignete Additive enthalten, z.B. flammhemmende Additive, um eine Verträglichkeit mit flammhemmenden Ausrüstungen oder anderen regulativen Erfordernissen zu gewährleisten.

Beispiele

[0229] Die folgenden Beispiele sind veranschaulichend für die Erfindung, sind jedoch nicht konstruiert, um den Umfang derselben auf irgendeine Art und Weise zu begrenzen. Die folgenden Abkürzungen werden verwendet:

ESI = im wesentlichen statistisches Ethylen/Styrol-Copolymer;

MFI oder MI = Schmelzflußindex (gemessen bei 2,16 kg/190°C gemäß ASTM D-1238, Bedingung E);

N/T = nicht getestet; die Drücke sind in MegaPascal (MPa) und die Temperaturen in Grad Celsius angezeigt.

Beispiel 1

Dreischichtige, co-extrudierte Vorstufenfilme

[0230] Ein Kalandrier, welcher zwei Stahlwalzen umfaßt, wird verwendet, um dreischichtige, co-extrudierte Vorstufenfilme herzustellen, welche auf einer äußeren Schicht Oberflächentexturisiert sind. Die obere Walze wird elektrisch beheizt. Die untere Walze oder Matrixwalze wird mit einem vernetzten Fluorelastomer beschichtet, lasermikroperforiert und stellt Mittel zur Temperaturkontrolle bereit. Die Beschichtungsschicht enthält 2.500 Mikrolöcher pro Quadratzentimeter. Die Löcher sind rund und 200 Mikrometer lang. Eine äußere Erwärmungsvorrichtung (Heißluftgebläse) ist verfügbar, um die Filmoberfläche vorzuwärmen und wird, wie erforderlich, verwendet. Variable Parameter sind: Kalandriergeschwindigkeit, Walzentemperatur (Filmtemperatur), Walzenabstand und Walzendruck.

[0231] Der dreischichtige, co-extrudierte Film mit einer äußeren Schicht mit einem niedrigen Vicat-Erweichungspunkt wird gegen die perforierte Walze gedrückt, um eine Oberflächen-texturisierte Seite mit Beulen variabler Länge (abhängig von der Temperatur der perforierten Walze, der Filmtemperatur und dem Druck) zu erzeugen. Anschließend werden die Oberflächen-texturisierten Seiten dieser "Vorstufenfilme" gebürstet oder geschrubbt in einem Offline-Verfahren, um eine faserartige Deformation zu erhalten und einen gefransten Film zu erzeugen.

[0232] Die dreischichtigen, co-extrudierten (Basis)filme, die verwendet werden, um die Vorstufenfilme herzustellen, weisen die folgende, allgemeine Struktur auf:

Äußere Schicht/Verstärkungsschicht A/Verstärkungsschicht B.

[0233] In jedem dieser Filme: die äußere Schicht wird hergestellt aus einem Blend von Harzen aus 73% ENGAGE®8401 und 27% ENGAGE®8402, beide erhältlich von DuPont Dow Elastomers; die Verstärkungsschicht A dient dazu, Masse bereitzustellen und wird hergestellt aus LDPE-Harz, z.B. LDPE 300R, erhältlich von The Dow Chemical Company, und die Verstärkungsschicht B weist eine variierende Zusammensetzung (und Funktion) auf, welche hergestellt ist aus:

- a) VLDPE- oder ULDPE-Harz, wie ATTANE® SL4101, erhältlich von The Dow Chemical Company;
- b) HDPE;
- c) Polypropylen;
- d) Ethylenacrylsäurecopolymer.

[0234] Jede der drei Schichten kann optional weiter Pigmente, Mineralfüllstoffe, Weichmacher und/oder Migrationsadditive enthalten.

[0235] Die drei Schichtstrukturen sind 60 Mikrometer, 80 Mikrometer und 100 Mikrometer dick. In jeder Struktur macht die äußere Schicht bis zu 60% der Gesamtdicke aus, und die Verstärkungsschichten machen jeweils bis zu 20% aus.

Beispiel 2

Dreischichtige, gefranste Filme

[0236] Die äußeren Schichten der Vorstufenfilme aus Beispiel 1 werden mechanisch mit den folgenden Vorrichtungen behandelt:

- Rechtwinklige, flache Phosphorbronzebürste, wobei die Filamente einen Durchmesser von 0,2 und eine Länge von 25 mm aufweisen.
- Rechtwinklige, flache Bronzebürste, wobei die Filamente einen Durchmesser von 0,15 und eine Länge von 20 mm aufweisen.
- Runde Bronzebürste, rund, wobei die Filamente einen Durchmesser von 0,15 und eine Länge von 20 mm aufweisen.
- Runde Glasfaserbürste, wobei die Filamente einen Durchmesser von 0,2 und eine Länge von 20 mm aufweisen.
- Rundes Abschleifgewebe (PET-Nicht-Gewebtes, imprägniert).
- Rechtwinkliges, flaches Abschleifgewebe (PET-Nicht-Gewebtes, imprägniert).
- Sandpapier.
- Stahlwolle.

[0237] Die flachen Bürsten werden verwendet, um den Film zu bürsten, der über einen Polyethylenzylinder (Durchmesser von 5 cm) mit Bewegungen in einer Richtung und kreisförmigen Bewegungen in verschiedenen Filmorientierungsrichtungen gestreckt wird. Die runden Bürsten werden auf einem herkömmlichen Bohrer befestigt, der bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten betrieben wird. Das Abschleifgewebe, Sandpapier oder Stahlwolle wird verwendet in Bewegungen in einer Richtung und oszillierenden Bewegungen bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Beste Ergebnisse in Bezug auf die Regelmäßigkeit der gefransten Oberfläche und des weichen, samtartigen, Textil-artigen Tastgefühls werden erhalten mit oszillierenden Bewegungen oder Bewegungen in mehreren Richtungen unter Verwendung eines Abschleifgewebes. Die erzeugten Fransen sind bis zu 250 bis 280 Mikrometer lang.

[0238] Während der Bildung des Vorstufenfilms kann das Polymer sich vollständig verfestigen auf der Matrixwalze, so daß mehr als 90% des Polymers deutlich unterhalb des Vicat-Erweichungspunktes des Polymers abgekühlt ist, bevor der Film entfernt wird, wobei eine zufriedenstellende Fransenoberflächenqualität sogar mit anschließendem Bürsten oder Schrubben erreicht wird.

Beispiel 3

Einschichtiger, gefranster Film, welcher im wesentlichen statistische Ethylen/Styrol-Copolymere (ESI) umfaßt

[0239] Der Vorstufenfilm wird hergestellt aus einer Zusammensetzung, welche die folgenden Bestandteile enthält, wobei die Zahlen in Klammern die Gewichtsprozent bezeichnen:

- ESI-1-Blend (50,6)
- ESI-2 (36,8)
- Polystyrol STYRON® 648 (4,6)
- Zinkstearat ZnSt₂ (0,46)
- Irganox B225 (0,18)
- CaCO₃ (5,6)
- TiO₂ Kronos 2220 (1,67)
- Andere Additive (0,09).

[0240] ESI-1-Blend ist ein Blend aus ESI-1 (MFI: 1g/10 min; Copolymerstyrolgehalt: 30 %; ataktisches Polystyrol: unter 10 %) und HDPE IP 60 (MFI: 60 g/10 min, Dichte: 0,952 g/cc) in einem Verhältnis von 75 : 25. Der Blend weist einen berechneten MFI von 22 g/10 min und einen berechneten Styrolgehalt von 22% auf. ESI-2 weist einen MFI von 1,0 und einen Styrolgehalt von 69% auf.

[0241] Der einschichtige Basisfilm mit einer Dicke von 70 Mikrometer wird in einen Vorstufenfilm gebildet unter Verwendung der Ausrüstung, die in Beispiel 1 oben beschrieben ist. Um ein Ankleben des Films an der

(oberen) Stahlwalze zu vermeiden, wird Aluminiumfolie zwischen den ESI und der Stahlwalze angeordnet, wobei die Folie als eine Opfer- oder Schutzrückschicht dient, welche anschließend von dem Vorstufenfilm entfernt wird. Ein Bürsten des Vorstufenfilms ergibt einen gefransten Film mit einem weichen, samtartigen und Textil-artigen Tastgefühl.

[0242] Im allgemeinen wird erwartet, daß alle Film- oder Bogensubstrate, welche einen Schmelzpunkt von $> 20^{\circ}\text{C}$, verglichen mit dem Fransenschichtmaterial, zeigen oder gute Freigabeeigenschaften gegenüber geschmolzenen Polymeren bereitstellen, als Opferschichten verwendet werden können. Es wird ebenfalls erwartet, daß die gleiche Leistung erreicht werden kann, wenn solche Materialien mit dem Fransenschichtmaterial co-extrudiert werden.

Beispiel 4

Gefranster Film, welcher Poly(lactid) umfaßt

[0243] Ein dreischichtiger, co-extrudierter A/B/A-Gießfilm der Zusammensetzung 15/70/15 Bionolle 1001 + 17% TiO_2 /EcoPLA 4002/Bionolle 1001 + 17% TiO_2 wird in einen Vorstufenfilm gebildet. EcoPLA 4002 ist erhältlich von Cargill Dow und besteht aus Poly(lactid) (12,5 % D-Isomer + 20% Citroflex A4 (Acetyl-tri-n-butyl-citrat). Bionolle 1001 ist ein aliphatischer Polyester (Polybutylensuccinat), erhältlich von Showa High Polymer Co. Ltd. Unter Verwendung der Ausrüstung und der Methoden, die in Beispiel 1 beschrieben werden, wird der Basisfilm in einen Vorstufenfilm gebildet, welcher anschließend gebürstet wird, um einen gefransten Film mit einem weichen, samtartigen Tastgefühl zu ergeben.

Beispiel 5

Wasserabweisung eines gefransten Films

[0244] Um die Wasserabweisung oder Wassermanagementcharakteristika eines gefransten Films zu untersuchen, wird der Wasserkontaktwinkeltest verwendet. Das Testen wird durchgeführt gemäß ASTM D-5946 unter Verwendung von Verfahren 1 in 3.1.2.1. In diesem Testverfahren werden Wassertropfen auf der Oberfläche einer Filmprobe angeordnet, und die Kontaktwinkelwerte werden gemessen und dann gemittelt. Der Kontaktwinkel wird unmittelbar mit einem Protraktor unter Verwendung einer tangentialen Ausrichtung einer Quer-Haarlinie zu dem Punkt gemessen, an dem die Seite des Wassertropfens das Substrat berührt. Der Wasserkontaktwinkel kann dann in Relation gesetzt werden mit der Benetzungsspannung über eine Umrechnungstabelle. Dieser Test wird verwendet, um den Effekt zu vergleichen, den die gefranste Oberflächenmikrostruktur auf die Wasserabweisung oder die Fähigkeit hat, daß sich das Wasser auf der Oberfläche aufperlen kann.

[0245] Es wird gefunden, daß der gefranste Film etwa 40 bis 45% höhere Kontaktwinkelmessungen, verglichen mit nicht-texturierten Filmen, ergibt, was anzeigt, daß die gefranste Oberfläche es ermöglicht, daß mehr Wasser sich aufperlen kann als bei der Kontrolle. Ein solcher Effekt ist wichtig für Anwendungen, welche Wasserabweisung erfordern, wie Regenmäntel und andere Wasserabweisungsaußenbekleidung, Haushaltstücher, Frauenhygiene- und Windeloberbögen und (Latex)handschuhe (verhindert die Bildung einer rutschigen Oberfläche).

Beispiel 6

Physikalische Eigenschaften

[0246] Zug- und Reißigenschaften werden für einen dreischichtigen, gefransten Film (Schichtverhältnisse: 50% gefranst/30% Kern/20% Außenseite) der folgenden Zusammensetzung bestimmt:
 Gefranste Schicht: 6 Gew.-% Slip-Masterbatch; 27 Gew.-% eines homogenen Ethylen/Octen-Copolymers mit einer Dichte von $0,885 \text{ g/cm}^3$ und einem MFI von 30 g/min; 67 Gew.-% eines homogenen Ethylen/Octen-Copolymers mit einer Dichte von $0,902 \text{ g/cm}^3$ und einem MFI von 30);
 Kernschicht: 87 Gew.-% LDPE 300R, 13 Gew.-% White-Masterbatch;
 Äußere Schicht: 92 Gew.-% HDPE 35060E (Dichte: $0,960 \text{ g/cm}^3$; MFI 0,29 g/10 min), 8 Gew.-% White-Masterbatch.

[0247] Ein glatter (nicht-texturierter) Basisfilm der entsprechenden Struktur und Zusammensetzung wird als Kontrolle verwendet. Zugpeakbelastungen in Maschinen- und Querrichtung werden gemäß dem ASTM-D-882-Verfahren getestet; das Elmendorf-Reißtesten wird gemäß ASTM D-1922 durchgeführt.

Probe	Test	Querrichtung	Maschinenrichtung
Kontrolle	Durchschnittliche Peakbelastung	9,7 lb/f	9,8 lb/f
Gefranst	"	8,9 lb/f	11,0 lb/f
Kontrolle	Durchschnittliche Zugergebnisbelastung	5,6 lb/f	5,2 lb/f
Gefranst	"	6,4 lb/f	5,9 lb/f
Kontrolle	Elmendorf-Reißen	667,2 g	206,4 g
Gefranst	"	899,2 g	190,4 g

Beispiel 7

Gefranster Film, welcher Polyvinylchlorid (PVC) umfaßt

[0248] Eine Zusammensetzung, welche aus den folgenden Komponenten und Mengen besteht, wird auf einer Mischwalze geliert und in einen 100-Mikrometer-Film umgewandelt:

s-PVC, K 50: 100 phr

DOP (Dioctylphthalat): 30 phr

Ba-Zn-Stabilisator (Metallcarboxylat): 3 phr

ESBO (epoxidiertes Sojabohnenöl): 0,5 phr

Unter Verwendung eines Formpreßverfahrens werden feste Fransen mit einer Länge von 120 Mikrometer erhalten.

Patentansprüche

1. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung, wobei wenigstens eine Schicht eine Oberflächenmikrostruktur zeigt, welche Schicht gekennzeichnet ist durch im wesentlichen feste, fibrillenartige Fransen, die aus dem thermoplastischen, polymeren Material, welches die Schicht bildet, bestehen, wobei die Fransen eine minimale Höhe von wenigstens etwa 40 Mikrometer oder mehr aufweisen, und daß das thermoplastische, polymere Material ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

– einem bioabbaubaren Polymer, bevorzugt Poly(lactid);

– einem thermoplastischen Copolymer, welches umfaßt:

i) Polymereinheiten, erhalten von wenigstens einem Ethylen- und/oder einem alpha-Olefin-Monomer, und

ii) Polymereinheiten, erhalten von einem oder mehreren aromatischen Vinyl- oder Vinylidenmonomeren und/oder einem oder mehreren sterisch gehinderten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Vinyl- oder Vinylidenmonomeren, oder einer Kombination wenigstens eines aromatischen Vinyl- oder Vinylidenmonomers, und

iii) optional Polymereinheiten, erhalten von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomer(en), welches andere sind als solche, die aus i) und ii) erhalten werden.

2. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei wenigstens eine Schicht gehärtetes, bestrahltes oder vernetztes, thermoplastisches, polymeres Material ist.

3. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei wenigstens eine Schicht eine geschäumte Schicht ist.

4. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei wenigstens eine Schicht elastisch ist.

5. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei wenigstens eine Schicht orientiert ist.

6. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei wenigstens eine Schicht bedruckt oder geprägt ist.

7. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei die Oberflächenmikrostruktur einem Nachbehandlungsschritt unterzogen worden ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Koronabehandlung, Härtung, Bestrahlung und Vernetzung.

8. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um einen Handschuh herzustellen.
9. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um eine medizinische Sammeltasche, bevorzugt eine Ostomietasche herzustellen.
10. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um ein Boden- oder Wandabdeckungsprodukt herzustellen.
11. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um einen wasserabweisenden Herstellungsgegenstand herzustellen.
12. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um einen Verpackungsgegenstand herzustellen.
13. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um einen Herstellungsgegenstand herzustellen, welcher rutschfeste Eigenschaften aufweist.
14. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um einen Wärmewiderstandsgegenstand herzustellen.
15. Verfahren zum Herstellen eines gefransten Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei das Verfahren umfaßt:
 - Bereitstellen eines geschäumten Vorstufenfilms, -bogens oder -Beschichtung mit einer Oberfläche mit einem Muster an Peaks und Tälern und
 - Unterziehen der Vorstufe einer mechanischen Behandlung unter Bedingungen, welche die Bildung einer gefransten Oberflächenmikrostruktur ermöglichen.
16. Verwendung eines Films, Bogens oder Beschichtung, welcher bzw. welche einen einschichtigen oder mehrschichtigen Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1 umfaßt, um einen Gegenstand herzustellen, welcher wasserabweisend ist.
17. Verwendung eines Films, Bogens oder Beschichtung, welcher bzw. welche einen einschichtigen oder mehrschichtigen Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1 umfaßt, zum Verpacken.
18. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um einen Gegenstand herzustellen mit verbesserten Trage-, Aufnahmeoder Lagerungseigenschaften.
19. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1, um einen Gegenstand herzustellen, welcher rutschfeste Eigenschaften aufweist.
20. Verwendung eines einschichtigen oder mehrschichtigen Films, Bogens oder Beschichtung nach Anspruch 1 als ein Filtrationsmedium oder um eine Filtervorrichtung herzustellen.
21. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei die Dichte der Fransen wenigstens 1.000 pro Quadratzentimeter ist.
22. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei die Dichte der Fransen 4.000 bis 15.000 pro Quadratzentimeter ist.
23. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei die Höhe wenigstens 80 Mikrometer ist.
24. Einschichtiger oder mehrschichtiger Film, Bogen oder Beschichtung nach Anspruch 1, wobei die Höhe kleiner als 1 Millimeter ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen