



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 09 489 T2 2007.08.16

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 546 253 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 09 489.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/29383

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 752 469.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/031293

(86) PCT-Anmeldetag: 18.09.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 15.04.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 29.06.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.11.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 16.08.2007

(51) Int Cl.⁸: C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

B29C 41/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

414952 P 02.10.2002 US

424535 P 07.11.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

LUSTIGER, Arnold, Edison, NJ 08817, US; LOHSE,
David J., Bridgewater, NJ 08807, US; GRAHAM,
Blair A., Brights Grove, Ontario, N0N 1C0, CA

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: POLYETHYLEN-MISCHUNGEN ZUM ROTATIONSGIESSEN

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

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

Beschreibung

1. Querverweis auf verwandte Anmeldungen

[0001] Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Vorteile der vorläufigen US-Anmeldungen Nr. 60/414 952, eingereicht am 1. Oktober 2002, und 60/424 535, eingereicht am 7. November 2002.

2. Gebiet der Erfindung

[0002] Diese Erfindung betrifft thermoplastische Zusammensetzungen von Polyethylenpolymeren, die sich durch Rotationsformen zu nützlichen Produkten verarbeiten lassen.

3. Hintergrund

[0003] Formen durch Rotation oder Rotationsgießen, üblicherweise als Rotationsformen bekannt, wird weitverbreitet zum Formen von Hohlkörpern verwendet und kann verwendet werden, um sowohl kleine als auch große Behälter herzustellen, wie Tanks von typischerweise 19 L bis 57.000 L. Diese rotationsgeformten Tanks werden in der Landwirtschaft, der chemischen und Freizeitfahrzeugindustrie verwendet. Rotationsgeformte Behälter werden zum Verpacken und für die Handhabung von Material verwendet, insbesondere als Behältergegenstände für fließfähige Materialien oder Feststoffe. Rotationsformen wird auch für Mobiltoiletten, Instrumenten- und Batteriegehäuse, Lichtkugeln, Staubsauger und Schrubbergehäuse, Spielsachen und Müllbehälter verwendet. Das Verfahren ist vergleichsweise preiswerter und für die Polymerverarbeitung leichter anwendbar als andere bekannte Mittel und wird zunehmend verwendet.

[0004] Zum Rotationsformen eines Teils wird ein pulverisiertes Polymerharz in das Innere einer Formschale eingebracht, die dann in der Regel an zwei Achsen rotiert und erwärmt wird, um das schmelzende Harz dazu zu bringen, an der Innenseite der Form zu haften. Nach ausreichender Erwärmungszeit wird die Form zu einer Kühlkammer bewegt, und das geformte Teil wird nach dem Abkühlen entfernt, um einen weiteren Formungszyklus zu beginnen. Eine detailliertere Erörterung des Rotationsformens findet sich in Modern Plastics Encyclopedia 1990, Seiten 317 bis 318, und in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Seiten 659 bis 670 (J. Wiley & Sons, 1990).

[0005] Rotationsformen verwendet hauptsächlich Polyolefinharze, wobei hauptsächlich thermoplastische Polymere von Ethylen verwendet werden. Zu den Schlüsseleigenschaften rotationsgeformter Teile gehören das Aussehen und, insbesondere im Falle von Behältern, Beständigkeit gegen Durchstich oder Reißen, chemische Beständigkeit und bei längeren Gebrauchszeiten Beständigkeit gegenüber umweltbedingter Spannungsrissbildung. In Rotationsformungsanwendungen werden Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) mit einer Dichte von etwa 0,900 bis etwa 0,925 g/cm³, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) mit einer Dichte von etwa 0,926 bis etwa 0,940 g/cm³ und Polyethylen hoher Dichte (HDPE) mit einer Dichte von etwa 0,940 bis etwa 0,960 g/cm³ verwendet. LLDPE wird aufgrund seiner hervorragenden Schlagfestigkeit bei niedriger Temperatur und guter Beständigkeit gegen umweltbedingte Spannungsrissbildung ("ESCR") als bevorzugt bezeichnet.

[0006] Es sind Zusammensetzungen von Polyethylenharzen vorgeschlagen worden, um physikalische Eigenschaften einschließlich Schlagfestigkeit, Beständigkeit gegen umweltbedingte Spannungsrissbildung und chemische Beständigkeit zu verbessern. U5-A-4 438 238 beschreibt Gemische zur Extrusionsverarbeitung, für Spritzgießen und Folien, wobei eine Kombination von zwei Ethylen- α -Olefin-Copolymeren mit unterschiedlichen Dichten, Strukturviskositäten und Anzahl der kurzkettigen Verzweigung auf 1000 Kohlenstoffatome mit diesen physikalischen Eigenschaften ausgestattet ist. US-A-4 461 873 beschreibt Ethylenpolymergemische aus Ethylenpolymer mit hohem Molekulargewicht, vorzugsweise einem Copolymer, und Ethylenpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, vorzugsweise einem Ethylenhomopolymer, für verbesserte Folieneigenschaften und Beständigkeit gegen umweltbedingte Spannungsrissbildung, die zur Herstellung von Folie oder in Blasformungstechniken, bei der Herstellung von Leitungen und Drahtbeschichtungen brauchbar sind. EP-A-0 423 962 beschreibt Ethylenpolymerzusammensetzungen, die besonders geeignet für Gasleitungen sind, von denen gesagt wird, dass sie verbesserte Beständigkeit gegenüber umweltbedingter Spannungsrissbildung haben, die zwei oder mehr Sorten von Ethylenpolymeren mit unterschiedlichen durchschnittlichen Molekulargewichten haben, wobei mindestens eines von diesen ein Ethylenpolymer mit hohem Molekulargewicht mit einer Strukturviskosität von 4,5 bis 10,0 dl/g in Decalin bei 135°C und mit einer Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ ist und ein anderes ein Ethylenpolymer mit niedrigem Molekulargewicht und einer Strukturviskosität von 0,5 bis 2,0 dl/g ist, wie für das erste Polymer bestimmt, und mit einer Dichte von 0,938 bis 0,970 g/cm³.

[0007] US-A-5 082 902 beschreibt Gemische von linearen Polyethylenen für Spritzgießen und Rotationsformen, von denen gesagt wird, dass sie bei verbesserter Schlagfestigkeit und ESCR verringerte Kristallisationszeiten haben. Die Gemische enthalten (a) ein erstes Polymer mit einer Dichte von 0,85 bis 0,95 g/cm³ und einem MI von 1 bis 200 g/10 Min und (b) ein zweites Polymer mit einer Dichte von 0,015 bis 0,15 g/cm³ über der Dichte des ersten Polymers und einem MI, der sich um nicht mehr als 50 % von dem MI des ersten Polymers unterscheidet. US-A-5 306 775 beschreibt Polyethylen-Gemische, von denen gesagt wird, dass sie ausgewogene Eigenschaften zur Verarbeitung nach irgendeinem der bekannten thermoplastischen Verfahren haben, wobei verbesserte Beständigkeit gegen umweltbedingte Spannungsrissbildung spezifisch eingeschlossen ist. Diese Zusammensetzung weisen (a) Ethylenharze mit niedrigem Molekulargewicht, die unter Verwendung von Katalysator auf Chromoxidbasis hergestellt sind und eine Dichte von mindestens 0,955 g/cm³ und einen Schmelzindex (MI) zwischen 25 und 400 g/10 Min haben, und (b) Ethylen-Copolymerharze mit hohem Molekulargewicht mit einer Dichte von nicht mehr als 0,955 g/cm³ und einem Schmelzindex bei hoher Last (HLM) zwischen 0,1 und 50 g/10 Min. auf.

[0008] US-A-5 382 631 beschreibt lineare Interpolymer-Polyethylen-Gemische mit enger Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n 3) und/oder Zusammensetzungsverteilung (CDBI) von weniger als 50 %, wobei die Gemische allgemein frei von Fraktionen mit höherem Molekulargewicht und niedrigeren durchschnittlichen Comonomergehalten als andere Gemischkomponenten sind. Diese Gemischen werden verbesserte Eigenschaften für Folien, Fasern, Beschichtungen und geformte Gegenstände zugesprochen. In einem Beispiel ist eine erste Komponente ein Ethylen-Buten-Copolymer mit einer Dichte von 0,9042 g/cm³, M_w/M_n von 2,3 und einem MI von 4,0 dg/Min, und eine zweite Komponente ist ein HDPE mit einer Dichte von 0,9552 g/cm³, M_w/M_n von 2,8 und einem MI von 5,0 dg/Min. Es wird gesagt, dass das Gemisch verbesserte Reißfestigkeitscharakteristika hat.

[0009] US-A-6 362 270 beschreibt thermoplastische Zusammensetzungen, die als besonders geeignet für Rotationsformungsanwendungen bezeichnet werden, die (a) eine Hauptkomponente, die ein Ethyleninterpolymer mit einer Dichte größer als 0,915 g/cm³ und vorzugsweise einem Schmelzindex von etwa 2 bis 500 g/10 Min sein kann, und (b) ein Schlagfestigkeitsadditiv aufweisen, das ein Ethyleninterpolymer mit einer Dichte kleiner als 0,915 g/cm³ und einem Schmelzindex vorzugsweise größer als 0,05 g/10 Min und kleiner als 100 g/10 Min sein kann. Diese Zusammensetzungen werden verbesserte physikalische Eigenschaften zugeschrieben, zu denen verbesserte Schlagfestigkeit und gute ESCR gehören.

[0010] JP-2001 089 615 offenbart eine Polyethylenzusammensetzung für eine verbesserte ESCR aus Polyethylenkomponenten mit hoher und niedriger Dichte, die einen Dichtebereich haben, der zwischen 0,93 und 0,974 g/cm³ beziehungsweise 0,88 bis 0,93 g/cm³ liegt.

[0011] Es gibt einen fortlaufenden Bedarf an Zusammensetzungen auf Polyethylenbasis mit verbesserter Beständigkeit gegenüber umweltbedingter Spannungsrissbildung und Schlagfestigkeit, insbesondere bei jenen, die für Rotationsformungsanwendungen geeignet sind.

4. Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Erfindungsgemäß werden Gemischzusammensetzungen auf Polyolefinbasis, die zum Rotationsformen geeignet sind, rotationsgeformte Gegenstände und Verfahren zum Rotationsformen von Gegenständen bereitgestellt.

[0013] Gemäß einer Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, die ein erstes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 0,4 bis 3,0 g/10 Min und einer Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ und ein zweites Polyethylen mit einem Schmelzindex von 10 bis 30 g/10 Min und einer Dichte von 0,945 bis 0,975 g/cm³ enthält, wobei die Zusammensetzung eine Dichte von 0,930 bis 0,955 g/cm³ und einen Schmelzindex von 1,5 bis 12 g/10 Min hat, und wobei sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,030 bis 0,048 g/cm³ unterscheiden.

[0014] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, die ein erstes Metallocen-katalysiertes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 0,4 bis 3,0 g/10 Min und einer Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ und ein zweites Metallocen-katalysiertes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 10 bis 30 g/10 Min und einer Dichte von 0,945 bis 0,975 g/cm³ enthält, wobei die Zusammensetzung eine Dichte von 0,930 bis 0,955 g/cm³ und einen Schmelzindex von 1,5 bis 12 g/10 Min hat, und wobei sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,030 bis 0,048 g/cm³ unterscheiden.

[0015] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung einen rotationsgeformten Gegenstand, der aus einer Polyethylenzusammensetzung geformt worden ist oder eine solche enthält, wobei die Polyethylenzusammensetzung ein erstes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 0,4 bis 3,0 g/10 Min und einer Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ und ein zweites Polyethylen mit einem Schmelzindex von 10 bis 30 g/10 Min und einer Dichte von 0,945 bis 0,975 g/cm³ enthält, wobei die Zusammensetzung eine Dichte von 0,930 bis 0,955 g/cm³ und einen Schmelzindex von 1,5 bis 12 g/10 Min hat, und wobei sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,030 bis 0,048 g/cm³ unterscheiden.

[0016] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung einen rotationsgeformten Gegenstand, der aus einer Polyethylenzusammensetzung geformt worden ist oder eine solche enthält, wobei die Polyethylenzusammensetzung ein erstes Metallocen-katalysiertes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 0,4 bis 3,0 g/10 Min und einer Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ und ein zweites Metallocen-katalysiertes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 10 bis 30 g/10 Min und einer Dichte von 0,945 bis 0,975 g/cm³ enthält, wobei die Zusammensetzung eine Dichte von 0,930 bis 0,955 g/cm³ und einen Schmelzindex von 1,5 bis 12 g/10 Min hat, und wobei sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,030 bis 0,048 g/cm³ unterscheiden.

[0017] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung ein Verfahren zur Bildung eines rotationsgeformten Gegenstands, wobei das Verfahren durchgeführt wird, indem (a) eine Polyethylenzusammensetzung bereitgestellt wird, wobei die Polyethylenzusammensetzung ein erstes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 0,4 bis 3,0 g/10 Min und einer Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ und ein zweites Polyethylen mit einem Schmelzindex von 10 bis 30 g/10 Min und einer Dichte von 0,945 bis 0,975 g/cm³ enthält, wobei die Zusammensetzung eine Dichte von 0,930 bis 0,955 g/cm³ und einen Schmelzindex von 1,5 bis 12 g/10 Min hat, und wobei sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,030 bis 0,048 g/cm³ unterscheiden, und (b) die Zusammensetzung rotationsgeformt wird, um einen rotationsgeformten Gegenstand zu bilden.

[0018] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung ein Verfahren zur Bildung eines rotationsgeformten Gegenstands, wobei das Verfahren durchgeführt wird, indem (a) eine Polyethylenzusammensetzung bereitgestellt wird, wobei die Polyethylenzusammensetzung ein erstes Metallocen-katalysiertes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 0,4 bis 3,0 g/10 Min und einer Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ und ein zweites Metallocen-katalysiertes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 10 bis 30 g/10 Min und einer Dichte von 0,945 bis 0,975 g/cm³ enthält, wobei die Zusammensetzung eine Dichte von 0,930 bis 0,955 g/cm³ und einen Schmelzindex von 1,5 bis 12 g/10 Min hat, und wobei sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,030 bis 0,048 g/cm³ unterscheiden, und (b) die Zusammensetzung rotationsgeformt wird, um einen rotationsgeformten Gegenstand zu bilden.

[0019] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass jedes der ersten und zweiten Polyethylen ein M_w/M_n-Verhältnis von 1,4 bis 4,0 hat.

[0020] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass jedes der ersten und zweiten Polyethylen ein M_w/M_n-Verhältnis von 1,8 bis 3,5 hat.

[0021] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass das erste Polyethylen eine Dichte von 0,911 bis 0,926 g/cm³ hat.

[0022] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass das zweite Polyethylen eine Dichte von 0,950 bis 0,970 g/cm³ hat.

[0023] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass das zweite Polyethylen eine Dichte von 0,955 bis 0,965 g/cm³ hat.

[0024] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass die Zusammensetzung eine Dichte von 0,932 bis 0,950 g/cm³ hat.

[0025] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass die Zusammensetzung eine Dichte von 0,935 bis 0,945 g/cm³ hat.

[0026] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,032 bis 0,045 g/cm³ unterscheiden.

[0027] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,035 bis 0,042 g/cm³ unterscheiden.

[0028] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, außer dass die Zusammensetzung einen Schmelzindex I_{2,16} von 2 bis 10 g/10 Min hat.

[0029] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Gemisch 80 bis 20 Gew.-% des ersten Polyethylens und 20 bis 80 Gew.-% des zweiten Polyethylens enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polyethylens.

[0030] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Gemisch 65 bis 35 Gew.-% des ersten Polyethylens und 35 bis 65 Gew.-% des zweiten Polyethylens enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polyethylens.

[0031] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Gemisch 55 bis 45 Gew.-% des ersten Polyethylens und 45 bis 55 Gew.-% des zweiten Polyethylens enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polyethylens.

[0032] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Zusammensetzung einen ESCR-Wert von mindestens 250 Stunden hat.

[0033] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Zusammensetzung einen ESCR-Wert von mindestens 500 Stunden hat.

[0034] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Zusammensetzung einen ESCR-Wert von mindestens 750 Stunden hat.

[0035] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands ge-

mäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Zusammensetzung einen ESCR-Wert von mindestens 1000 Stunden hat.

[0036] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Zusammensetzung eine Izod-Schlagfestigkeit von mindestens 120 kJ/m bei einer 3,17 mm Probe bei -40°C hat.

[0037] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei mindestens eines von dem ersten und zweiten Polyethylen ein Gemisch von zwei oder mehr Polyethylenharzen ist.

[0038] Gemäß einer anderen Ausführungsform liefert die Erfindung eine Polyethylenzusammensetzung, einen rotationsgeformten Gegenstand oder ein Verfahren zum Bilden eines rotationsgeformten Gegenstands gemäß irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsformen außer der unmittelbar vorangehenden Ausführungsform, wobei die Zusammensetzung nur das erste und zweite Polyethylen enthält, außer dass auch geringe Mengen an konventionellen Additiven vorhanden sein können.

5. Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0039] [Fig. 1](#) ist eine Differentialscanningkalorimetrie(DSC)-Kurve der Polymerschmelztemperatur von zwei Gemischzusammensetzungen. Die durchgezogene Linie steht für ein erfindungsgemäßes Gemisch (3a-b in Tabelle 1), und die durchbrochene Linie steht für ein Vergleichsgemisch (5a-b in Tabelle 1).

6. Detaillierte Beschreibung

[0040] Wie bereits gesagt haben sich frühere Arbeiten oft auf Folien- und Blasformungsanwendungen konzentriert. Frühere Untersuchungen betrafen daher oft die Folienklarheit, Durchstichfestigkeit und Verarbeitungscharakteristika bei der Folienverarbeitung, wie Extrusions- und Blasfolienverfahren. Die ESCR-Verbesserung wurde auch oft durch die Verwendung gemischter Polyethylen für derartige Anwendungen angesprochen, insbesondere in Blasformungsanwendungen. Der Stand der Technik lieferte jedoch keine Polyethylen-gemischzusammensetzungen für die spezialisierte Technik und die speziellen Produktanforderungen des Rotationsformens. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen überraschenderweise und vorteilhaft verbesserte ESCR und deutlich verbesserte IZOD-Schlagfestigkeitseigenschaften, wodurch der Gesamtwert der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhöht wird.

[0041] Durch Herstellen mehrerer Proben der vorgeschlagenen Gemischpolyethylenkomponenten und anschließendes analytisches Testen der daraus hergestellten Gemische wurde bestimmt, dass Peak-Werte der ESCR erhalten werden, wenn der Unterschied bei Dichte und Schmelzindex ($I_{2,16}$) der Gemischkomponenten innerhalb spezieller Bereiche wie hier beschrieben liegt. Bei geringeren Dichtedifferenzen der beiden Komponenten war die ESCR gegenüber Einzelkomponentenzusammensetzungen verbessert, lag jedoch deutlich unter denjenigen innerhalb des Bereichs der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Das Erhöhen der Breite des Dichtebereichs zwischen den Komponenten innerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs erhöhte die ESCR-Verbesserung, bis ein Peak erreicht war, an dem sich die ESCR nicht länger verbesserte und begann, kleiner zu werden. Die Untersuchung der Schmelzpeaks der Probengemische mit einem Differentialscanningkalorimeter (DSC) trägt dazu bei, den Bereich zu illustrieren, in dem sich keine weiteren ESCR-Verbesserungen realisieren lassen, indem der Dichteunterschied zwischen den beiden Komponenten erhöht wird. Dies ist durch den Punkt gezeigt, an dem durch weiteres Erhöhen der Breite des Dichtebereichs die beiden Komponenten nicht länger vollständig cokristallisieren, wie durch die Anwesenheit eines niedrigeren Sekundärschmelzpeaks in der DSC-Kurve gezeigt wird. Wenn der Dichtebereich breiter als oben beschrieben war, zeigten sich Zeichen des Verlustes der Cokristallisierbarkeit, da in den Kurven ein zweiter Schmelzpeak oder eine Schulter zu erscheinen begann. Die Gemische, die selbst geringe Anzeichen einer zweiten Schulter zeigten, hatten geringere ESCR-Verbesserungen. Siehe [Fig. 1](#) und Tabelle 1.

[0042] Das erste Polyethylen der erfindungsgemäßen Polymergemische ist lineares Polyethylencopolymer mit niedriger Dichte, das von der Koordinationspolymerisation von vorwiegend Ethylen mit einer geringen Menge von einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren abgeleitet ist. Besonders verbesserte Endprodukteigenschaften werden mit solchen Copolymeren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n oder "MWD") erhalten, z. B. einer M_w/M_n von einer unteren Grenze von 1,4 oder 1,8 oder 2,0 bis zu einer obe-

ren Grenze von 4,0 oder 3,5 oder 3,0, wobei Bereiche von jeglicher unteren Grenze bis zu jeglicher oberen Grenze in Frage kommen. Zu geeigneten Comonomeren gehören C₃-C₂₀- α -Olefine, vorzugsweise C₃-C₈, cyclische C₅-C₂₀-Olefine, vorzugsweise cyclische C₇-C₁₂-Olefine, vinylaromatische C₇-C₂₀-Monomere, vorzugsweise Styrol, und geminal disubstituierte C₄-C₂₀-Olefine, vorzugsweise Isobutylen. Zu den am meisten bevorzugten Comonomeren gehören Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen. Die Dichte des Copolymers wird überwiegend durch den Comonomergehalt bestimmt und liegt typischerweise im Bereich von 0,910 oder 0,911 g/cm³ bis 0,930 oder 0,926 g/cm³, wobei Bereiche von jeglicher unteren Grenze bis zu jeglicher oberen Grenze in Frage kommen. Es kann eine gewisse Menge an langkettiger Verzweigung vorhanden sein, die Dichteeinschränkungen basieren jedoch größtenteils auf der Anwesenheit von Comonomer. Diese Ethylenkopolymeren haben ein höheres Molekulargewicht als das zweite Polyethylen der Gemische, wie durch einen Schmelzindex I_{2,16}, gemessen gemäß ASTM D1238, Bedingung 190°C, 2,16 kg (früher Bedingung "E") von etwa 0,4 bis etwa 3,0 g/10 Min gezeigt wird. Dieser Molekulargewichtsbereich entspricht ungefähr einer Strukturviskosität (in Decalin bei 135°C) von etwa 1,2 bis etwa 1,7 dl/g.

[0043] Das zweite Polyethylen der erfindungsgemäßen Polymergemische ist Polyethylen mit hoher Dichte mit ähnlichem M_w/M_n wie das erste Polyethylen, d. h. M_w/M_n von einer unteren Grenze von 1,4 oder 1,8 oder 2,0 bis zu einer oberen Grenze von 4,0 oder 3,5 oder 3,0, wobei Bereiche von jeder unteren Grenze bis zu jeder oberen Grenze in Frage kommen, jedoch mit niedrigerem Molekulargewicht. Es ist von Ethylen und gegebenenfalls geringeren Mengen von jeglichen der Comonomere abgeleitet, die oben für das erste Polyethylen aufgeführt sind. Die Dichte kann von einer unteren Grenze von 0,945 oder 0,950 oder 0,955 g/cm³ bis zu einer oberen Grenze von 0,975 oder 0,970 oder 0,965 g/cm³ liegen, wobei Bereiche von jeder unteren Grenze bis zu jeder oberen Grenze in Frage kommen. Das niedrigere Molekulargewicht wird durch einen Schmelzindex I_{2,16}, gemessen gemäß ASTM D1238, Bedingung 190°C, 2,16 kg, von 10 bis 150 g/10 Min gezeigt. Dieser Molekulargewichtsbereich entspricht ungefähr einer Strukturviskosität (in Decalin bei 135°C) von etwa 0,9 bis etwa 1,2 dl/g. Der Schmelzindex I_{2,16} des zweiten Polyethylen kann im Bereich von einer unteren Grenze von 10 oder 12 oder 14 g/10 Min bis zu einer oberen Grenze von 150 oder 100 oder 50 oder 30 g/10 Min liegen, wobei Bereiche von jeder unteren Grenze bis zu jeder oberen Grenze in Frage kommen.

[0044] Industrielle Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyethylenkomponenten sind in der Technik wohl bekannt, wie durch die oben zitierten Druckschriften beispielhaft gezeigt wird. Es ist jegliches derartige Verfahren geeignet, das erfindungsgemäße Polyethylenpolymerkomponenten produzieren kann. Zu diesen Verfahren gehören Gasphasen-, Flüssigphasen- (oder Lösungs-) und Aufschlammungspolymerisationsverfahren entweder allein oder in Kombination. Es wird auf Reihen oder serielle Produktion in einem Einzelreaktor oder in mehr als einem Reaktor verwiesen. Auch Reaktorgemische sind geeignet, wie durch Verwendung gemischter Katalysatoren oder gemischter Polymerisationsbedingungen in einem Einzelreaktor. Gasphasenverfahren sind in Anbetracht der wirtschaftlichen Vorteile besonders geeignet. Diese Verfahren verwenden Trägerkatalysatoren und werden in Polymerisationsreaktoren unter Gasphasenbedingungen durchgeführt, die für lineare Ethylenkopolymeren niedriger Dichte geeignet sind, die durch Koordinationspolymerisation hergestellt werden. Veranschaulichende Beispiele finden sich in US-A-4 543 399, US-A-4 588 790, US-A-5 028 670, US-A-5 352 749, US-A-5 382 638, US-A-5 405 922, US-A-5 422 999, US-A-5 436 304, US-A-5 453 471, US-A-5 462 999 und US-A-5 463 999 und den Internationalen Anmeldungen WO-A-94/28032, WO-A-95/07942 und WO-A-96/00245. Diese Verfahren verwenden entweder traditionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren oder spätere organometallische Katalysatoren, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie infolge der Anordnung von Hilfsliganden an dem oder um das Metallzentrum herum im Wesentlichen Einzelpolymerisationsstellen haben. Metallocenkatalysatoren sind repräsentative "Single Site-Katalysatoren" und sind erfindungsgemäß wegen ihrer Fähigkeit, Polyolefine mit enger Molekulargewichtsverteilung zu produzieren, bevorzugt. Die Verfahren werden in der Regel bei Temperaturen von etwa -100°C bis 150°C, typischer etwa 40°C bis 120°C, bei Drücken bis zu etwa 7000 kPa, typischerweise etwa 690 kPa bis 2415 kPa durchgeführt. Kontinuierliche Verfahren, die Wirbelbetten und Rückführungsströme als Verwirbelungsmedium verwenden, sind bevorzugt.

[0045] Aufschlammungspolymerisationsverfahren sind für beide Komponenten geeignet und für die erfindungsgemäßen Komponenten mit hoher Dichte besonders bevorzugt. Diese Verfahren werden in der Regel als jene beschrieben, bei denen das Polymerisationsmedium flüssiges Monomer, wie Propylen, oder Kohlenwasserstofflösungsmittel oder -verdünnungsmittel sein kann, vorteilhaft aliphatisches Paraffin wie Propan, Isobutan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, usw. oder ein aromatisches wie Toluol. Zu Aufschlammungsfeststoffen gehören in der Regel das sich bildende Polymer und auf inertem Trägermaterial getragene Katalysatoren. Katalysatoren sind in der Regel Ziegler-Natta und/oder ein oder mehrere Single-Site-Katalysatoren, wie Metallocene. Die Polymerisationstemperaturen können jene sein, die als niedrig angesehen werden, z. B. weniger als 50°C, typischerweise 0°C bis 30°C, oder können in einem höheren Bereich liegen, wie bis zu etwa 150°C, in

der Regel 50°C bis zu etwa 80°C, oder in beliebigen Bereichen zwischen den angegebenen Endpunkten. Die Drücke können von etwa 100 bis etwa 700 psia (0,76 bis 4,8 MPa) variieren. Eine weitere Beschreibung findet sich in US-A-4 182 810, US-A-5 274 056, US-A-6 319 997, US-A-6 420 497, WO-A-94/21962 und WO-A-99/32531.

[0046] Die erfindungsgemäße Polyethylengemischzusammensetzung kann das erste Polyethylen in einer Menge von einer unteren Grenze von 20 oder 35 oder 45 Gew.-% bis zu einer oberen Grenze von 80 oder 65 oder 55 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und zweiten Polyethylen, wobei Bereiche von jeder unteren Grenze bis zu jeder oberen Grenze in Frage kommen. In ähnlicher Weise kann die erfindungsgemäße Polyethylengemischzusammensetzung das zweite Polyethylen in einer Menge von einer unteren Grenze von 20 oder 35 oder 45 Gew.-% bis zu einer oberen Grenze von 80 oder 65 oder 55 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und zweiten Polyethylen, wobei Bereiche von jeder unteren Grenze bis zu jeder oberen Grenze in Frage kommen.

[0047] Außerdem kann eines oder beide von dem ersten Polyethylen und dem zweiten Polyethylen ein Untergemisch aus zwei oder mehr Polyethylenen sein, solange das Untergemisch die hier beschriebenen Eigenschaften hat.

[0048] Obwohl sich die Beschreibung hier auf erste und zweite Polyethylene konzentriert, kann die Polyethylengemischzusammensetzung in einigen Ausführungsformen ferner weitere Polymerkomponenten enthalten, einschließlich weiterer Polyethylene, vorausgesetzt, dass die Gesamtgemischzusammensetzung die genannten Eigenschaften hat.

[0049] Die hier für erste und zweite Polyethylenkomponenten genannten Gewichtsprozentsätze beziehen sich auf das Gesamtgewicht (100 %) der ersten und zweiten Polyethylenkomponenten.

[0050] Das Gemisch kann eine Dichte von einer unteren Grenze von 0,930 oder 0,932 oder 0,935 g/cm³ bis zu einer oberen Grenze von 0,955 oder 0,950 oder 0,945 haben, wobei Bereiche von jeder unteren Grenze bis zu jeder oberen Grenze in Frage kommen.

[0051] Das Gemisch kann einen Dichteunterschied der ersten und zweiten Polyethylene von einer unteren Grenze von 0,030 oder 0,032 oder 0,035 g/cm³ bis zu einer oberen Grenze von 0,048 oder 0,045 oder 0,042 haben, wobei Bereiche von jeder unteren Grenze bis zu jeder oberen Grenze in Frage kommen.

[0052] Der Schmelzindex des Gemisches kann von einer unteren Grenze von 1,5 oder 2,0 g/Min bis zu einer oberen Grenze von 12 oder 10 oder 8 g/10 Min liegen.

[0053] Erfindungsgemäße Polyethylengemischzusammensetzungen zeigen ESCR-Werte von mehr als 250 oder mehr als 500 oder mehr als 750 oder mehr als 1000 h.

[0054] Erfindungsgemäße Polyethylengemischzusammensetzungen zeigen Kerb-IZOD-Schlagfestigkeitswerte (-40°C, 3,17 mm dicke Probe) von mehr als 120 kJ/m.

[0055] Additive können nach Bedarf verwendet werden. Zu typischen Additiven gehören ein oder mehrere von Antioxidantien, Antistatikmitteln, UV-Stabilisatoren, Schäumungsmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Kristallkeimbildner, Nanokompositen, Faserverstärkungsmittel und Pigmente. Zu beispielhaften Pigmenten oder Färbungsmitteln gehören Titandioxid, Ruß, Kobalt-Aluminium-Oxide, wie Kobaltblau, und Chromoxide wie Chromoxidgrün. Pigmente wie Ultramarinblau, das ein Silikat ist, Phthalocyaninblau und Eisenoxidrot sind auch geeignet. Sie werden typischerweise in einer Menge von 0 Gew.-% bis nicht mehr als etwa 15 Gew.-% verwendet, bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten und zweiten Polyethylenkomponenten.

[0056] Erfindungsgemäß wird ein Harzgemisch auf Polyolefinbasis wie zuvor beschrieben rotationsgeformt. Hierfür können die Harze mit oder ohne Additive extrusionsgemischt, pelletiert und zu Pulver gemahlen werden, typischerweise 35 US-mesh (500 µm), was bedeutet, dass die durchschnittliche Teilchengröße in der Regel 60 US-mesh (250 µm) ist. Eine geeignete Extrusionsmischtemperatur ist typischerweise etwa 190 bis 210°C. Danach wird das Pulver in das Innere einer Hohlform gegeben, die typischerweise an zwei Achsen gedreht wird, und im Inneren eines Ofens erwärmt. Das Pulver wird für eine ausreichende Zeit und auf eine Temperatur erwärmt, die angemessen ist, um die thermoplastischen Bestandteile des Pulvergemisches während des Rotationsformens zu mischen. Die verwendete Zeitdauer und die verwendete Temperatur hängen von Faktoren einschließlich der Dicke des rotationsgeformten Teils und der Wärmeempfindlichkeit der Bestandteile

ab, und ein Fachmann kann leicht geeignete Verarbeitungsbedingungen bestimmen. In Anwendung auf die erfundungsgemäßen Polyethylenharzgemische liefern eine Teildicke von etwa 1/8" (0,3175 cm), ein Ofentemperatureinstellungsbereich von etwa 550°F bis 650°F (287,8 bis 343,3°C) für etwa 10 bis 20 Minuten typischerweise ausreichende Schmelzbedingungen.

7. Beispiele

[0057] Kerb-IZOD-Tests wurden gemäß ASTM D-256, Verfahren A, durchgeführt.

[0058] M_z , M_w und M_n können mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen werden, die auch als Größenausschlusschromatographie (SEC) bekannt ist. Diese Technik verwendet ein Instrument, das mit porösen Perlen gepackte Säulen, ein Eluierungslösungsmittel und einen Detektor enthält, um Polymermoleküle unterschiedlicher Größen zu trennen. In einer typischen Messung ist das verwendete GPC-Instrument ein Waters Chromatograph, der bei Ultrastyrogelsäulen ausgestattet ist, die mit 145°C betrieben werden. Das verwendete Eluierungslösungsmittel ist Trichlorbenzol. Die Säulen werden mit sechzehn Polystyrolstandards mit genau bekannten Molekulargewichten kalibriert. Eine Korrelation der Polystyrolretentionsvolumina, die aus den Standards erhalten wurden, zu dem Retentionsvolumen des getesteten Polymers ergibt das Molekulargewicht des Polymers.

[0059] Die durchschnittlichen Molekulargewichte M können aus dem folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

wobei N_i die Anzahl der Moleküle mit einem Molekulargewicht M_i ist. Wenn $n = 0$ ist, ist M das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) M_n . Wenn $n = 1$ ist, ist M das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) M_w . Wenn $n = 2$ ist, ist M das durchschnittliche Molekulargewicht (Z-Mittel) M_z . Die gewünschte MWD-Funktion (z. B. M_w/M_n oder M_z/M_w) ist das Verhältnis der entsprechenden M -Werte. Die Messung von M und MWD ist in der Technik wohl bekannt und detaillierter in beispielsweise P. E. Slade (Herausgeber), Polymer Molecular Weights Part II, Marcel Dekker, Inc., NY, USA (1975), 287–368; F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, 3. Auflage, Hemisphere Pub. Corp., NY, USA (1989), 155–160; US-A-4 540 753 Verstrate et al., Macromolecules, Band 21 (1988), 3360, und dort zitierten Druckschriften erörtert.

[0060] Die Beständigkeit gegen umweltbedingte Spannungsrißbildung (ESCR) (gebogener Streifen) wird gemäß ASTM D 1693, Bedingung B, 10 % IGEPAL™ bestimmt. IGEPAL™ ist ein Nonylphenoxypoly(ethoxy-oxo)ethanol-Tensid, erhältlich von Rhone Poulenc, Cranbury, NY, USA. Alle hier angegebenen ESCR-Werte sind ASTM D 1693, Bedingung B, 10 % IGEPAL™ F50 Werte, und sie sind in der Einheit Stunden angegeben.

[0061] Polymerdichte (g/cm^3) wird gemäß ASTM D1505-68 und ASTM D1928, Verfahren C, mit einer formgepressten Probe bestimmt, die mit 15°C pro Stunde abgekühlt und 40 Stunden bei Raumtemperatur konditioniert worden ist.

[0062] Polymerschmelzfließgeschwindigkeiten können bei 190°C gemäß ASTM D-1238 bestimmt werden. $I_{21,6}$ ist der "Fließindex" oder die Schmelzfließgeschwindigkeit des Polymers, gemessen gemäß ASTM D-1238, Bedingung 190°C, 21,6 kg, und $I_{2,16}$ ist der "Schmelzindex" oder die Schmelzfließgeschwindigkeit des Polymers, gemessen gemäß ASTM D-1238, Bedingung 190°C, 2,16 kg. Das Verhältnis von $I_{21,6}$ zu $I_{2,16}$ ist das "Schmelzfließverhältnis" oder die "MFR". Die Schmelzfließgeschwindigkeit $I_{21,6}$ wird mitunter auch als "Schmelzindex unter hoher Last" oder HMI bezeichnet. Schmelzfließgeschwindigkeiten werden in der Einheit Gramm pro 10 Minuten ($\text{g}/10\text{ Min}$) oder äquivalent Dezigramm pro Minute (dg/Min) angegeben.

Beispiele 1–3, Vergleichsbeispiele 1–5

[0063] Die in Tabelle 1 gezeigten Beispiele wurden allgemein gemäß den Beispielen in US-A-5 382 631 hergestellt, wenn nicht anders angegeben. Ein Zirconocen, aktiviert mit Alumoxan, auf einem Siliciumdioxidträger, 12 Gew.-% Methylalumoxan und 3,5 Gew.-% Zirconium, wurde als Polymerisationskatalysator in einem Gasphasenreaktor verwendet, der bei etwa 185°F (85°C) mit einer Gasphase, die aus 70 Vol.% Ethylen, 0,5 bis 2,0 Vol.% Hexen, 200 bis 800 ppm Wasserstoff und Stickstoff als restlichem Bestandteil enthielt, betrieben wurde. In jedem Polymerisationsdurchlauf wurden etwa 50 bis 75 lb (22,6 bis 33,9 kg) pro Stunde produziert.

[0064] Tabelle 1 illustriert die Erfindung in den Beispielen 1a-b bis 3a-3b, wobei die Vergleichsbeispiele mit Vergl. 1 bis Vergl. 5a-b bezeichnet sind. Jede "a"-Reihe illustriert eine erste Polyethylenkomponente, und jede "b"-Reihe illustriert eine zweite Polyethylenkomponente. Die Spalte "Δ Dichte" liefert die Dichtedifferenz der beiden Komponenten für jedes illustrierte Gemisch. Vergl. 1 illustriert eine Vergleichs-Einzelpolyethylenkomponente in dem Dichte- und Schmelzindexbereich, der für Rotationsformungszusammensetzungen typisch ist. Vergl. 2 illustriert ein Vergleichsgemisch, bei dem die Schmelzindizes der beiden Komponenten ungefähr gleich sind und die Dichten so sind, dass der Unterschied kleiner als 0,030 g/cm³ ist, wobei der Mittelwert jedoch der gleiche wie bei Vergl. 1 ist. Vergl. 3 illustriert ein Vergleichsgemisch, wobei das erste Polyethylen mit hohem Molekulargewicht und das zweite Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht jeweils die gleiche Dichte wie Vergl. 1 haben. Vergl. 4 illustriert ein Vergleichsgemisch, dessen Dichten gleich sind, wobei das Molekulargewicht der Fraktion mit hohem Molekulargewicht und der Gemischzusammensetzung jedoch erhöht worden sind. Vergl. 5 illustriert ein Vergleichsgemisch, wobei die erste Polyethylenkomponente mit hohem Molekulargewicht eine Dichte unter 0,910 g/cm³ hat. Wie leicht zu sehen ist, haben die erfindungsgemäßen Beispiele jeweils eine hervorragende ESCR, und die Vergleichsbeispiele jeweils nicht.

Tabelle 1

Beispiel	Gew.-%	Schmelzindex I _{2,16} (g/10 Min)	Dichte (g/cm ³)	Δ Dichte (g/cm ³)	M _w /M _n	ESCR, F ₅₀ (h)
1a	48,4	0,86	0,919		2,43	
1b	51,6	14,0	0,950		3,34	
1a/1b-Gemisch	100	2,7	0,935	0,031		>1000
2a	45	0,86	0,919		2,43	
2b	55	14,0	0,950		3,34	
2a/2b-Gemisch	100	3,1	0,936	0,031		>1000
3a	38,5	0,46	0,911		2,50	
3b	61,5	14,0	0,950		3,34	
3a/3b-Gemisch	100	2,9	0,935	0,039		>1000
Vergl. 1	100	3,05	0,935		2,82	<220
Vergl. 2a	55,5	3,0	0,947		2,87	
Vergl. 2b	45,5	2,88	0,920		2,43	
Vergl. 2a/2b-Gemisch	100	3,0	0,935	0,027		<180
Vergl. 3a	58	0,97	0,934		2,93	
Vergl. 3b	42	14	0,934		2,58	
Vergl. 3a/3b-Gemisch	100	3,0	0,934	0		<250
Vergl. 4a	48	3,0	0,935		2,82	
Vergl. 4b	52	14	0,934		2,58	
Vergl. 4a/4b-Gemisch	100	7,6	0,935	0,01		<100
Vergl. 5a*	30	1,2	0,900		2,0	
Vergl. 5b	70	14	0,950		3,34	
Vergl. 5a/5b-Gemisch	100	7,6	0,935	0,050		<100

* handelsübliches Plastomer auf Ethylen-Hexen-Basis (Exact™ 3132, ExxonMobil Chemical)

[0065] Wie ferner in [Fig. 1](#) illustriert ist, zeigt Vergleichsbeispiel 5a-b (gestrichelte Linie) doppelte Schmelztemperaturen gemäß DSC bei 95,9°C und 127,7°C. Das erfindungsgemäße Beispiel 3a-b (durchgezogene Li-

nie) zeigt eine Einzelschmelztemperatur bei 128,4°C. Beide dieser verglichenen Beispiele haben die gleiche Dichte, was im Wesentlichen gleichen durchschnittlichen Comonomergehalt zeigt, dennoch wird die Cokristallisation effektiv nur bei dem erfindungsgemäßen Gemisch erreicht.

Beispiele 4–5, Vergleichsbeispiel 6

[0066] Die Beispiele 4 und 5 von Tabelle 2 wurden durch Schmelzmischen von zwei ausgewählten Komponenten erfindungsgemäß hergestellt. Das verwendete erste Polyethylen mit hohem Molekulargewicht war ein kommerzielles Copolymer auf Ethylen-Hexen-Copolymerbasis von Folienqualität (Exceed™ 1023CA, ExxonMobil Chemical Company), und das zweite Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht wurde in einem handelsüblichen Aufschlämmungs-Schleifenreaktor von ExxonMobil Chemical hergestellt, indem ein Zirconocen auf Siliciumdioxidträger-Polymerisationskatalysator, aktiviert mit Methylalumoxan, unter Bedingungen verwendet wurde, die zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte verwendet werden. Das Gemisch und die Vergleichsbeispiele von Tabelle 2 enthielten außerdem ungefähr gleiche Mengen an Additiven: Irganox™ 3114 Primärantioxidans (CIBA); Irgafos™ 168 Sekundärantioxidans (CIBA) und Säureneutralisierungsmittel (Zinkstearat oder Äquivalent). Die Dichte, der Schmelzindex $I_{2,16}$ und M_w/M_n von beiden sind nachfolgend gezeigt. Vergl. 6 ist ein Vergleichsbeispiel, das die Eigenschaften eines kommerziellen Einkomponenten-LLDPE-Harzes illustriert, das für Rotationsformungsgebrauch angeboten wird und als hervorragende ESCR und Zähigkeit aufweisend beschrieben wird. Beispiele 4 und 5 zeigten außerdem niedrige Schmelzindizes unter hoher Last, $I_{21,6}$, ASTM D 1238 (190°C, 21,6 kg) von jeweils 17,9, verglichen mit dem Wert der Vergl. 6-Probe von 82, 5.

[0067] Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, zeigen sowohl die ESCR- als auch die Kerb-IZOD-Eigenschaften signifikante Verbesserungen gegenüber der Vergleichszusammensetzung. Die ESCR-Werte der erfindungsgemäßen Beispiele 4 und 5 werden mit >288 Stunden angegeben, da der Test nach 288 Stunden beendet wurde. Es kann vernünftigerweise angenommen werden, dass die Gesamtleistung den erfindungsgemäßen Proben von Tabelle 1 entsprochen hätte, wenn die Tests über eine derartig lange Testdauer durchgeführt worden wären. Weitere erhaltene Daten zeigen, dass die erfindungsgemäßen Gemische von Tabelle 2 überraschend verglichen mit der Vergleichszusammensetzung verbesserte ARM (Fallgewicht)-Schlagfestigkeit, verbesserten Biegemodul und verbesserte Zugreißfestigkeit zeigten.

Tabelle 2

Beispiel	Gew.-%	Schmelzindex $I_{2,16}$ (g/10 Min)	Dichte (g/cm³)	Δ Dichte (g/cm³)	M_w/M_n	ESCR, F_{50} (h)	Kerb-IZOD, -40°C (ft-lb/in) (kJ/m)	3,17 mm ** mm	6,35 mm ** mm
							2,58 137,8		
4a	55	1,0	0,923		2,9				
4b	45	21,2	0,958		2,7				
4a/4b- Gemisch	100	3,0	0,939	0,035	3,2	>288	2,58 105,2	1,62 80,1	
5a	45	1,0	0,923		3,1				
5b	55	21,2	0,958						
5a/5b- Gemisch	100	3,7	0,942	0,035	3,1	>288	1,97 103,6	1,5 64,1	
Vergl. 6*	100	3,3	0,939		3,6	52	1,94 103,6	1,20 64,1	

* Kommerzielles LLDPE aus Ethylen und Hexen (LL 8460, ExxonMobil Chemical)

** Probendicke

[0068] Verschiedene hier verwendete Handelsnahmen sind durch ein ™ Symbol gekennzeichnet, was zeigt, dass die Namen durch bestimmte Markengesetze geschützt sein können. Einige derartige Namen können in verschiedenen Rechtsbereichen eingetragene Marken sein.

[0069] Alle hier zitierten Patente, Testverfahren und andere Dokumente einschließlich Prioritätsdokumenten

sind hier in dem Maß zitiert zur Bezugnahme, dass diese Offenbarung nicht mit dieser Erfindung im Widerspruch ist, und bezieht sich auf alle Rechtsbereiche, in denen diese Bezugnahme zulässig ist.

Patentansprüche

1. Polyethylenzusammensetzung, die
 - (a) ein erstes Polyethylen mit einem Schmelzindex von 0,4 bis 3,0 g/10 Min und einer Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ und
 - (b) ein zweites Polyethylen mit einem Schmelzindex von 10 bis 30 g/10 Min und einer Dichte von 0,945 bis 0,975 g/cm³
enthält, wobei die Zusammensetzung eine Dichte von 0,930 bis 0,955 g/cm³ und einen Schmelzindex von 1,5 bis 12 g/10 Min hat, und wobei sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,030 bis 0,048 g/cm³ unterscheiden, wobei die Schmelzindizes gemäß ASTM D-1238, Bedingung 190°C, 2,16 kg, bestimmt worden sind und alle Dichten gemäß ASTM D1505-68 und ASTM D1928, Verfahren C, bestimmt sind.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der mindestens eines von dem ersten und dem zweiten Polyethylen ein Metallocen-katalysiertes Polyethylen ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das erste und das zweite Polyethylen Metallocen-katalysierte Polyethylene sind.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der jedes des ersten und des zweiten Polyethylens ein M_w/M_n-Verhältnis von 1,4 bis 4,0 hat, bestimmt durch Größenausschlusschromatographie (SEC) wie hier beschrieben.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, bei der das M_w/M_n-Verhältnis von 1,8 bis 3,5 ist, bestimmt durch Größenausschlusschromatographie (SEC) wie hier beschrieben.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das erste Polyethylen eine Dichte von 0,911 bis 0,926 g/cm³ hat, bestimmt gemäß ASTM D1505-68 und ASTM D1928, Verfahren C.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das zweite Polyethylen eine Dichte von 0,950 bis 0,970 g/cm³ hat, bestimmt gemäß ASTM D1505-68 und ASTM D1928, Verfahren C.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das zweite Polyethylen eine Dichte von 0,955 bis 0,965 g/cm³ hat, bestimmt gemäß ASTM D1505-68 und ASTM D1928, Verfahren C.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Zusammensetzung eine Dichte von 0,932 bis 0,950 g/cm³ hat, bestimmt gemäß ASTM D1505-68 und ASTM D1928, Verfahren C.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Zusammensetzung eine Dichte von 0,935 bis 0,945 g/cm³ hat, bestimmt gemäß ASTM D1505-68 und ASTM D1928, Verfahren C.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der sich das erste und das zweite Polyethylen in der Dichte um 0,032 bis 0,045 g/cm³ unterscheiden, bestimmt gemäß ASTM D1505-68 und ASTM D1928, Verfahren C.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Zusammensetzung einen Schmelzindex I_{2,16} von 2 bis 10 g/10 Min hat, bestimmt gemäß ASTM D-1238, Bedingung 190°C, 2,16 kg.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Gemisch 80 bis 20 Gew.-% des ersten Polyethylens und 20 bis 80 Gew.-% des zweiten Polyethylens enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polyethylens.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Gemisch 65 bis 35 Gew.-% des ersten Polyethylens und 35 bis 65 Gew.-% des zweiten Polyethylens enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polyethylens.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Gemisch 55 bis 45 Gew.-% des ersten Polyethylens und 45 bis 55 Gew.-% des zweiten Polyethylens enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und des zweiten Polyethylens.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Zusammensetzung einen ESCR-Wert von mindestens 250 h hat, bestimmt gemäß ASTM D 1693, Bedingung B, 10 % IGEPAL™ F50-Werte.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Zusammensetzung einen ESCR-Wert von mindestens 500 h hat, bestimmt gemäß ASTM D 1693, Bedingung B, 10 % IGEPAL™ F50-Werte.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Zusammensetzung einen ESCR-Wert von mindestens 750 h hat, bestimmt gemäß ASTM D 1693, Bedingung B, 10 % IGEPAL™ F50-Werte.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Zusammensetzung einen ESCR-Wert von mindestens 1000 h hat, bestimmt gemäß ASTM D 1693, Bedingung B, 10 % IGEPAL™ F50-Werte.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Zusammensetzung eine IZOD-Schlagfestigkeit von mindestens 120 kJ/m bei einer 3,17 mm Probe bei –40°C hat, bestimmt gemäß ASTM D-256, Verfahren A.
21. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Gemisch im Wesentlichen aus dem ersten und dem zweiten Polyethylen besteht.
22. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der mindestens eines von dem ersten und zweiten Polyethylen ein Gemisch aus zwei oder mehr Polyethylenharzen enthält.
23. Rotationsgeformter Gegenstand, der eine Polyethylenzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche enthält.
24. Verfahren zur Bildung eines rotationsgeformten Gegenstands, bei dem
 - (a) eine Polyethylenzusammensetzung gemäß Anspruch 1 bereitgestellt wird,
 - (b) die Polyethylenzusammensetzung rotationsgeformt wird, um einen rotationsgeformten Gegenstand zu bilden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

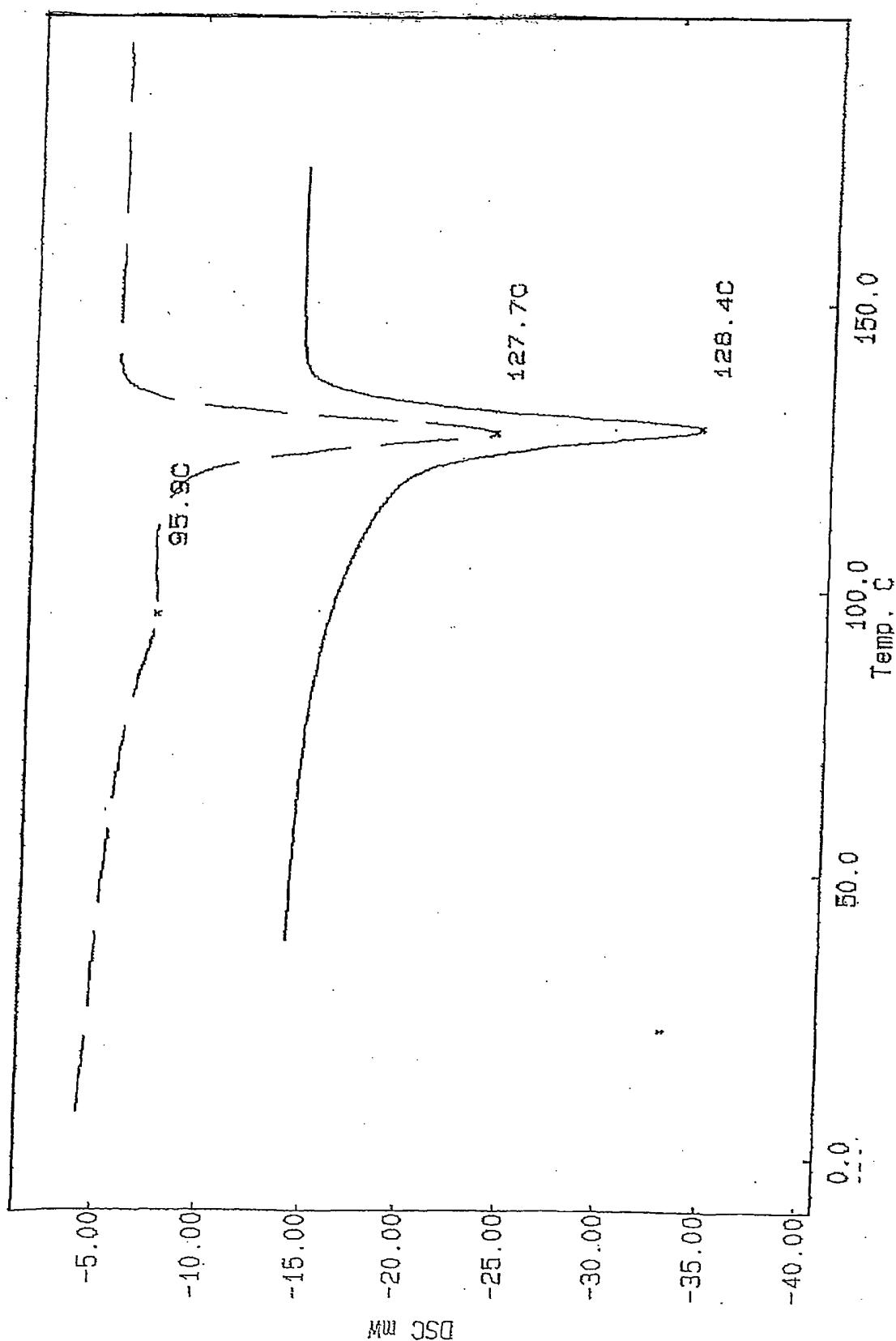


FIG. 1