



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 312073

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 L 23/04

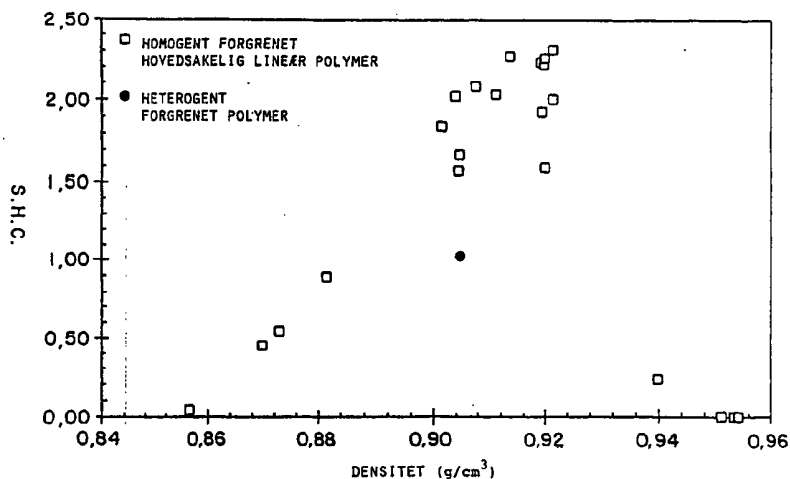
Patentstyret

(21) Søknadsnr	19954327	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1994.04.19, PCT/US94/04406
(22) Inng. dag	1995.10.27	(85) Viderefereringsdag	1995.10.27
(24) Løpedag	1994.04.19	(30) Prioritet	1993.04.28, US, 54379
(41) Alm. tilgj.	1995.12.22		
(45) Meddelt dato	2002.03.11		
(71) Patenthaver	The Dow Chemical Company, P.O. Box 1967, Midland, MI 48640, US		
(72) Oppfinner	Pak-Wing Steve Chum, Lake Jackson, TX, US Ronald P. Markovich, Friendswood, TX, US George W. Knight, Lake Jackson, TX, US Shih-Yaw Lai, Sugar Land, TX, US		
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo		

(54) Benevnelse Etylen-polymerblandinger og film fremstilt derav

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag Etylenpolymerblanding med minst én homogent forgrenet hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer og minst én heterogent forgrenet etylenpolymer, hvor den homogent forgrenede lineære eller hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymer har en densitet på fra 0,88 til 0,935 g/cm³ og en deformasjons-herdingskoeffisient-helning på mer enn, eller lik, 1,3. Filmer laget av blandinger som er formulert på denne måte har overraskende gode slag- og strekk-egenskaper og har en spesielt god kombinasjon av modul og seighet.



Tynne filmprodukter fremstilt av lineær polyetylen med lav densitet (LLDPE) og/eller polyetylen med høy densitet (HDPE) anvendes i stor utstrekning for innpakningsanvendelser så som handleposer, kolonialproduktsekker og industrielle fóringar. For disse anvendelser er det ønskelig med filmer med høy strekkfasthet så vel som høy slagseighet, på grunn av at filmprodusenter kan nedjustere sine filmprodukter og fremdeles opprettholde innpakningsevnen. Foreliggende oppfinnelse omfatter således en etylenpolymerblanding og en film for nevnte formål.

Det ble tidligere gjort forsøk på å optimalisere strekkfastheten og flytegrensen hos filmer ved sammenblanding av forskjellige heterogene polymerer på teoretisk basis. Skjønt slike blandinger ga synergistisk respons når det gjaldt øking av filmens konvensjonelle flytegrense, fulgte filmens slagseighet blandingsregelen, noe som ofte resulterte i en "destruktiv synergisme" (d.v.s. at filmens slagseighet faktisk var lavere enn for film laget av én av de to komponenter anvendt til fremstilling av blandingen).

Det er for eksempel kjent at skjønt lineær polyetylenharpiks med forbedret modul kan fremstilles ved blanding av polyetylen med høy densitet, med en polyetylen med meget lav densitet (VLDPE), følger harpiksblandingens slagseighet blandingsregelen.

Det er et stadig behov for utvikling av polymerer som kan formes til fabrikerte artikler med disse kombinasjoner av egenskaper (f.eks. forbedret modul, flytegrense, slagseighet og rivningsstyrke, fortrinnsvis større skuddseighet for en gitt flytegrense når det gjelder filmer, og større IZOD-slagseighet for støpte deler). Behovet er særlig stort for polymerer som kan lages til filmer som også kan nedjusteres uten tap av styrke-egenskaper, hvilket resulterer i besparelser for filmprodusenter og forbrukere så vel som beskyttelse av miljøet ved kilde-reduisering.

Vi har nå, overraskende nok, oppdaget blandinger som er egnet i filmer og støpte deler med synergistisk forbedrede fysiske egenskaper, hvilke blandinger omfatter en blanding av minst én homogent forgrenet etylen/ α -olefin-interpolymer og minst én heterogent forgrenet etylen/ α -olefin-interpolymer.

Spesielt er det nå blitt oppdaget at utformede etylen/ α -olefin-blandinger har forbedret fysisk og mekanisk styrke og er egnet til fremstilling av fabrikerte artikler. Filmer laget av disse nye blandinger har overraskende gode slag- og strekk-egenskaper og en spesielt god kombinasjon av modul, flytegrense, maksimal strekkfasthet og seighet (f.eks. skuddseighet ("dart impact")).

Blandingene omfatter fra 10% (på vektbasis, i forhold til den totale blanding) til 95% (på vektbasis, i forhold til den totale blanding) av:

(A) minst én homogent forgrenet hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med:

- (i) en densitet på fra 0,88 gram pr. kubikkcentimeter (g/cm^3) til 0,935 g/cm^3 ,
- (ii) en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på fra 1,8 til 2,8,
- (iii) en smelteindeks (I_2) på fra 0,001 gram pr. 10 minutter (g/10 min) til 10 g/10 min ,
- (iv) ingen lineærpolymer-fraksjon og
- (v) en enkelt smeltetopp ifølge måling under anvendelse av differensialscanning-kalorimetri; og

(B) fra 5% (på vektbasis, basert på den totale blanding) til 90% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én heterogent forgrenet etylenpolymer med en densitet på fra 0,91 til 0,965 g/cm^3 .

Ved et annet aspekt omfatter blandingene fra 10% (på vektbasis, basert på den totale blanding) til 95% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av:

(A) minst én homogent forgrenet lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med:

- (i) en densitet på fra 0,88 gram pr. kubikkcentimeter (g/cm^3) til 0,935 g/cm^3 ,
- (ii) en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på fra 1,8 til 2,8,
- (iii) en smelteindeks (I_2) på fra 0,001 gram pr. 10 minutter (g/10 min) til 10 g/10 min ,
- (iv) ingen lineærpolymer-fraksjon og
- (v) en enkelt smeltetopp ifølge måling under anvendelse av differensialscanning-kalorimetri; og

(B) fra 5% (på vektbasis, basert på den totale blanding) til 90% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én heterogent forgrenet etylenpolymer med en densitet på fra 0,91 til 0,965 g/cm^3 .

Ved et annet aspekt tilveiebringer oppfinnelsen en blanding, spesielt egnet som forseglingslag for barriereposer ("barrier bags"), omfattende en etylenpolymerblanding som omfatter fra 30 til 40% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én homogent forgrenet lineær eller hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 2,5 til 4 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,89 til 0,91 g/cm^3 , og fra 60 til 70% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av en heterogent forgrenet etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 2,5 til 4 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,91 til 0,93 g/cm^3 , hvor blandingen er karakterisert ved en smelteindeks på fra 2,5 til 4 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,89 til 0,92 g/cm^3 .

Ved et annet aspekt tilveiebringer oppfinnelsen en blanding, spesielt egnet som forseglingslag for laminering, omfattende en etylenpolymerblanding som omfatter fra 40 til 50% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én homogent forgrenet lineær eller hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 0,7 til 1,3 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,89 til 0,91 g/cm³, og fra 50 til 60% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av en heterogent forgrenet etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 2,3 til 3,7 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,91 til 0,935 g/cm³, hvor blandingen er karakterisert ved en smelteindeks på fra 1,5 til 2,5 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,90 til 0,93 g/cm³.

Ved et annet aspekt tilveiebringer oppfinnelsen en blanding, spesielt egnet for fóringer, kjennetegnet ved god slagseighet, strekkfasthet og modul, omfattende en etylenpolymerblanding som omfatter fra 30 til 40% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én homogent forgrenet lineær eller hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 0,3 til 0,7 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,88 til 0,91 g/cm³, og fra 60 til 70% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av en heterogent forgrenet etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 0,8 til 1,4 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,92 til 0,94 g/cm³, hvor blandingen er karakterisert ved en smelteindeks på fra 0,7 til 1 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,90 til 0,93 g/cm³.

Videre omfatter oppfinnelsen en film bestående av de ovenfor beskrevne blandingene.

Både den homogent forgrenede, hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymer og den homogent forgrenede lineære etylen/ α -olefin-interpolymer har fortrinnsvis begge en deformasjonsherdingskoeffisient-helning ("slope of strain hardening coefficient") større enn eller lik 1,3.

Disse og andre utførelsesformer er beskrevet mer fullstendig i følgende detaljerte beskrivelse, hvor:

fig. 1 viser forholdet mellom densiteten og deformasjonsherdingskoeffisient-helningen for homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer anvendt i blandingene beskrevet i det foreliggende, sammenliknet med en heterogent forgrenet etylen/ α -olefin-kopolymer; og

fig. 2 viser fordelingen av kortkjede-forgreningen (ifølge måling med analytisk temperaturøknings-elueringsfraksjonering (ATREF)) for en homogent forgrenet, hovedsakelig lineær etylen/1-okten-kopolymer anvendt ved oppfinnelsen, sammenliknet med Dowlex₂ 2045 (en heterogent forgrenet etylen/1-okten-kopolymer laget av The Dow Chemical Company).

Den homogent forgrenede etylenpolymer

De homogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymerer som er egnet for utforming av blandinger beskrevet i det foreliggende, er slike hvor komonomeren er tilfeldig fordelt i et gitt interpolymer-molekyl, og hvor hovedsakelig alle interpolymer-molekylene har det samme etylen/komonomer-forhold i denne interpolymer. Homogeniteten av interpolymerene er typisk beskrevet ved SCBDI (kortkjedeforgrenings-fordelingsindeksen) eller CDBI (sammensetningsfordelings-forgreningsindeks) og er definert som vektprosenten av polymer-molekylene med et komonomer-innhold innenfor 50% av det totale molare median-komonomer-innhold. CDBI for en polymer kan lett beregnes ut fra data oppnådd ved teknikker kjent på området, så som for eksempel temperaturøkings-elueringsfraksjonering (i det foreliggende forkortet som "TREF") som for eksempel beskrevet i Wild et al, Journal of Polymer Science, Poly. Phys. red., vol. 20, s. 441 (1982), i US-patent 4 798 081 eller 5 089 321. SCBDI eller CDBI for de lineære og for de hovedsakelig lineære olefin-polymerer ifølge den foreliggende oppfinnelse er fortrinnsvis større enn 30%, særlig større enn 50%.

De homogene etylen/ α -olefin-polymerer som anvendes ved denne oppfinnelse, mangler hovedsakelig en målbar "høydensitets"-fraksjon ifølge måling ved hjelp av TREF-teknikken (d.v.s. at de homogent forgrenede etylen/ α -olefin-polymerer ikke inneholder en polymerfraksjon med en forgreningsgrad på under eller lik 2 metylgrupper pr. 1000 karbonatomer). De homogent forgrenede etylen/ α -olefin-polymerer inneholder heller ikke noen sterkt kortkjedeforgrenet fraksjon (d.v.s. at de homogent forgrenede etylen/ α -olefin-polymerer ikke inneholder en polymerfraksjon med en forgreningsgrad lik eller større enn 30 metylgrupper pr. 1000 karbonatomer).

De homogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymerer for anvendelse ved den foreliggende oppfinnelse er typisk interpolymerer av etylen med minst ett C₃-C₂₀- α -olefin og/eller C₄-C₁₈-diolefiner. Kopolymerer av etylen og 1-okten er spesielt foretrukket. Anvendt i det foreliggende angir betegnelsen "interpolymer" en kopolymer eller en terpolymer eller liknende. Det vil si at minst én annen komonomer er polymerisert med etylen under dannelsen av interpolymeren. Etylen kopolymerisert med to eller flere komonomerer kan også anvendes for fremstilling av de homogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymerer som er egnet ved denne oppfinnelse. Foretrukke komonomerer innbefatter C₃-C₂₀- α -olefinene, særlig propen, isobutylene, 1-buten, 1-heksen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-okten, 1-nonen og 1-deken, mer foretrukket 1-buten, 1-heksen, 4-metyl-1-penten og 1-okten.

Den homogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymer er fortrinnsvis en homogent forgrenet hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer som beskrevet i US-patent nr. 5 272 236. Den homogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymer kan også være en lineær etylen/ α -olefin-interpolymer som beskrevet i US-
5 patent nr. 3 645 992.

De hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer er ikke "lineære" polymerer i tradisjonell betydning av betegnelsen, som anvendes for beskrivelse av lineær lavdensitets-polyetylen (f.eks. Ziegler-polymerisert lineær lavdensitets-polyetylen (LLDPE)), og heller ikke er de sterkt forgrenede polymerer, som an-
10 vendes for beskrivelse av lavdensitets-polyetylen (LDPE). De hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer ifølge den foreliggende oppfinnelse er snarere som beskrevet i US-patent 5 272 236. Spesielt angir "hovedsakelig lineær" at polymerskjelettet er substituert med fra 0,01 langkjedede forgreninger pr. 1000 karbonatomer til 3 langkjedede forgreninger pr. 1000 karbonatomer,
15 fortrinnsvis fra 0,01 langkjedede forgreninger pr. 1000 karbonatomer til 1 langkjedet forgrening pr. 1000 karbonatomer, mer foretrukket fra 0,05 langkjedede forgreninger pr. 1000 karbonatomer til 1 langkjedet forgrening pr. 1000 karbonatomer. Langkjedet forgrening er her definert som en kjedelengde på minst 6 karbonatomer, idet lengden ut over dette ikke kan skjernes med anvendelse av
20 ^{13}C kjernemagnetisk resonans-spektroskopi, og likevel kan den langkjedede forgrening ha omtrent samme lengde som lengden av polymerskjelettet.

Hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer fremstilles under anvendelse av katalysator med tvunget geometri som beskrevet i US-patent nr. 5 272 236.

Betegnelsen "lineær etylen/ α -olefin-interpolymer" angir at interpolymeren ikke har langkjedet forgrening. Det vil si at den lineære etylen/ α -olefin-interpolymer har et fravær av langkjedet forgrening, som for eksempel de lineære lavdensitets-polyetylenpolymerer eller lineære høydensitets-polyetylenpolymerer som fremstilles under anvendelse av polymeriseringsprosesser for ensartet (d.v.s.
30 homogen) forgrenings-fordeling så som beskrevet i US-patent nr. 3 645 992. Lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer er slike hvor komonomeren er tilfeldig fordelt i et gitt interpolymer-molekyl, og hvor hovedsakelig alle interpolymer-molekylene har samme forhold mellom etylen og komonomer i interpolymeren. Betegnelsen "lineær etylen/ α -olefin-interpolymer" angir ikke høytrykks-forgrenet
35 (friradikal-polymerisert) polyetylen, som for fagfolk på området er kjent for å ha tallrike langkjedede forgreninger.

Forgrenings-fordelingen for de homogent forgrenede lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer er den samme, eller hovedsakelig den samme, som for-

delingen beskrevet for de homogent forgrenede, hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer, med det unntak at de lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer ikke har noen langkjedet forgrening.

Både de homogent forgrenede hovedsakelig lineære, og lineære, etylen/ α -olefin-interpolymerer har et enkelt smeltepunkt, i motsetning til de tradisjonelle heterogent forgrenede Ziegler-polymeriserte etylen/ α -olefin-kopolymerer med to eller flere smeltepunkter, ifølge bestemmelse ved anvendelse av differensial-scanning-kalorimetri (DSC).

Densiteten av de homogent forgrenede lineære eller hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer (i henhold til måling ifølge ASTM D-792) for anvendelse ved den foreliggende oppfinnelse er vanligvis fra 0,89 g/cm³ til 0,935 g/cm³, fortrinnsvis fra 0,9 g/cm³ til 0,92 g/cm³.

Mengden av den homogent forgrenede lineære eller hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-polymer som innarbeides i blandingen, varierer avhengig av den heterogent forgrenede etylen-polymer som den er blandet med. Imidlertid er ca. 50% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av den homogene lineære eller hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-polymer spesielt foretrukket i de nye blandinger som er beskrevet i det foreliggende.

Molekylvekten for de homogent forgrenede lineære eller hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer for anvendelse ved den foreliggende oppfinnelse angis hensiktsmessig under anvendelse av en smelteindeks-måling ifølge ASTM D-1238, betingelse 190°C/2,16 kg (tidligere kjent som "betingelse (E)" og også kjent som I₂). Smelteindeksen er omvendt proporsjonal med molekylvekten for polymeren. Jo høyere molekylvekten er, dess lavere er således smelteindeksen, skjønt forholdet ikke er lineært. Den lavere smelteindeks-grense for de homogent forgrenede lineære eller hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer som er egnet i det foreliggende, er vanligvis 0,001 gram pr. 10 minutter (g/10 min). Den øvre smelteindeks-grense for de homogent forgrenede lineære eller hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer er typisk 10 g/10 min, fortrinnsvis mindre enn 1 g/10 min og særlig mindre enn 0,5 g/10 min.

Et annet mål som er egnet ved karakterisering av molekylvekten for de homogent forgrenede lineære eller hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer, angis hensiktsmessig under anvendelse av et smelteindeks-mål ifølge ASTM D-1238, betingelse 190°C/10 kg (tidligere kjent som "betingelse (N)" og dessuten kjent som I₁₀). Forholdet mellom I₁₀- og I₂-smelteindeks-betegnelsene er smeltestrømningsforholdet og er betegnet I₁₀/I₂. Forholdet I₁₀/I₂ for de homogent forgrenede lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer er vanligvis ca. 5,6. Når det gjelder de homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-inter-

polymerer anvendt i blandingene ifølge oppfinnelsen, angir I_{10}/I_2 -forholdet graden av langkjedet forgrening, d.v.s. at jo høyere I_{10}/I_2 -forholdet er, dess mer langkjedet forgrening i interpolymere. Vanligvis er I_{10}/I_2 -forholdet for de homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer minst 6, fortrinnsvis minst 7, særlig minst 8. Jo høyere I_{10}/I_2 -forholdet er for de homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer, dess bedre er bearbeidbarheten.

Andre additiver så som antioksydanter (f.eks. hindrede fenolforbindelser (f.eks. Irganox₂ 1010, laget av Ciba Geigy Corp.), fosfitter (f. eks. Irgafos₂ 168, også laget av Ciba Geigy Corp.), tilheftings-additiver (f.eks. PIB), antiblokkings-additiver, pigmenter, fyllstoffer og liknende kan også innarbeides i preparatene, i det omfang de ikke innvirker på de forbedrede preparat-egenskapene hos blandingen ifølge oppfinnelsen.

Bestemmelse av molekylvektfordeling

Molekylvektfordelingen for de lineære eller hovedsakelig lineære olefin-interpolymer-produktprøver analyseres ved hjelp av gelgjennomtrengnings-kromatografi (GPC) på en høytemperatur-kromatografienhet av typen Waters 150°C, utstyrt med tre kolonner med blandet porøsitet (Polymer Laboratories 10³, 10⁴, 10⁵ og 10⁶), virksomme ved en system-temperatur på 140°C. Løsningsmidlet er 1,2,4-triklorbenzen, av hvilket løsninger av prøvene på 0,3 vekt% tillages for injeksjon. Strømningshastigheten er 1,0 milliliter pr. minutt, og injeksjonsstørrelsen er 200 mikroliter. Det anvendes et differensial-refraktometer som detektor.

Molekylvektfordelingen utledes ved anvendelse av polystyren-standarder med snever molekylvektfordeling (fra Polymer Laboratories) sammen med elueringsvolumene for disse. Ekvivalent-molekylvektene for polyetylen bestemmes ved anvendelse av passende Mark-Houwink-koeffisienter for polyetylen og polystyren (ifølge beskrivelse av Williams og Word i Journal of Polymer Science, Polymer Letters, vol. 6, (621) 1968, idet følgende likning fås:

$$M_{\text{polyetylen}} = a * (M_{\text{polystyren}})^b.$$

I denne likning er $a = 0,4316$ og $b = 1,0$. Vektmidlere molekylvekt, M_w , beregnes på vanlig måte i henhold til følgende formel: $M_w = R \sum w_i^*/M_i$, hvor w_i og M_i er henholdsvis vektfraksjonen og molekylvekten for den i^{ende} fraksjon som elueres fra GPC-kolonnen.

Både når det gjelder de homogent forgrenede lineære og hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer, er molekylvektfordelingen (M_w/M_n) fortrinnsvis fra 1,8 til 2,8, mer foretrukket fra 1,89 til 2,2 og særlig 2.

Bestemmelse av deformasjonsherdingskoeffisient-helningen

Deformasjonsherdings-helningen måles ved trykkforming av en plate fra polymeren som skal undersøkes. Platen formes typisk ved ca. 177°C i 4 minutter under nesten intet trykk, og presses så i 3 minutter under et trykk på ca. 1400 kPa. Platen får så avkjøles ved ca. 8°C pr. minutt mens trykket fremdeles er 1400 kPa. Den formede plate har en tykkelse på ca. 0,01 cm. Platen kuttet så til et hundeknokkel-formet forsøksstykke under anvendelse av en standard-stanse ("rule die") av stål. Forsøksstykket har en bredde på 0,08 cm og en lengde på 2,7 cm. Begynnelsen av den kurvede del av hundeknokkel-formen begynner 0,8 cm fra hver ende av prøven, og går i svak bue (d.v.s. smalner av) til en bredde på 0,2 cm. Kurven slutter på et punkt som er 0,3 cm fra begynnelsen av kurven, slik at den indre del av hundeknokkel-forsøksstykket har en bredde på 0,2 cm og en lengde på 0,5 cm.

Strekk-egenskapene hos forsøksprøven undersøkes på et strekkprøvnings-apparat av typen Instron med en krysshode-hastighet på 2,5 cm pr. minutt. Deformasjonsherdings-helningen beregnes ut fra den resulterende strekk-kurve ved at det trekkes en linje som er parallell med deformasjonsherdingsområdet for den resulterende strekk/spennings-kurve. Deformasjonsherdingsområdet fremkommer etter at prøven har trukket sin begynnelses-belastning (d.v.s. strekk) vanligvis med liten eller ingen forlengelse under begynnelses-belastningen, og etter at prøven har gått gjennom et trinn med svak trekking (vanligvis med liten eller ingen økning i belastningen, men med økende forlengelse (d.v.s. strekk)). I deformasjonsherdingsområdet fortsetter både belastningen og forlengelsen av prøven å øke. Belastningen øker i deformasjonsherdingsområdet med mye mindre hastighet enn i løpet av begynnelses-belastningsområdet, og forlengelsen øker også, igjen med en hastighet som er lavere enn hastigheten i trekkeområdet. Fig. 1 viser de forskjellige trinn av strekk/spennings-kurven anvendt til beregning av deformasjonsherdings-helningen. Helningen av den parallelle linje i deformasjonsherdingsområdet bestemmes deretter.

Deformasjonsherdingskoeffisient-helningen (SHC) beregnes ifølge følgende likning:

$$SHC = (\text{deformasjonsherdings-helning}) * (l_2)^{0,25}$$

hvor l_2 = smelteindeks i gram pr. 10 minutter.

Både for de homogent forgrenede lineære og hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymerer anvendt ved oppfinnelsen er SHC større enn 1,3, fortrinnsvis større enn 1,5. SHC vil typisk være mindre enn 10, mer typisk mindre enn 4, og mest typisk mindre enn 2,5.

Deformasjonsherdingskoeffisient-helningen når, overraskende nok, et maksimum for de lineære eller de hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-polymerer ved en densitet på fra 0,89 til 0,935 g/cm³. Heterogene etylen/ α -olefin-polymerer oppfører seg, i motsetning til dette, ikke på samme måte. Fig. 1 sammenlikner
s grafisk densiteten av de homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen-polymerer og heterogent forgrenede etylen/ α -olefin-polymerer (polymer W** i tabell I) som funksjon av deformasjonsherdingskoeffisient-helningen for disse. Tabell 1 viser dataene ifølge fig. 1 i tabellform:

Tabell 1

Polymer	Smelte- indeks (I_2) (g/10 min)	Densitet (g/cm ³)	I_{10}/I_2	SHC*
A	1	0,8564	7,36	0,004
B	1,03	0,8698	7,46	0,45
C	0,57	0,873	7,22	0,54
D	1,01	0,8817	7,36	0,89
E	1,06	0,9018	7,61	1,84
F	2,01	0,9041	8,07	2,03
G	0,77	0,9047	9,01	1,57
H	9,82	0,9048	7,03	1,67
I	4,78	0,9077	7,18	2,08
J	3,13	0,9113	7,67	2,04
K	2,86	0,9139	7,87	2,27
L	1,08	0,9197	8,07	2,24
M	0,96	0,9198	9,61	1,93
N	0,99	0,9203	9,09	2,23
O	1,11	0,9204	10,15	1,59
P	1,06	0,9205	9,08	2,25
Q	1,12	0,9216	8,94	2,3
R	30,74	0,9217	6,27	2
S	31,58	0,94	6,02	0,24
T	0,97	0,9512	12,11	0
U	0,97	0,9533	10,5	0
V	0,92	0,954	7,39	0
W**	0,8	0,905	8,7	1,02

* SHC = Deformasjensherdings-koeffisient-helningen

** En heterogent forgrenet etylen/1-okten-kopolymer som sammenlikning

Den heterogent forgrenede etylenpolymer

Etylen-polymeren for kombinerings med den homogene etylen/ α -olefin-interpolymer er en heterogent forgrenet (f.eks. Ziegler-polymerisert) interpolymer av etylen med minst ett C_3 - C_{20} - α -olefin (f.eks. lineær lavdensitets-polyetylen (LLD-PE)).

Heterogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymerer er hovedsakelig forskjellige fra de homogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymerer ved sin forgrenings-fordeling. Heterogent forgrenede LLDPE-polymerer har for eksempel en forgrenings-fordeling, innbefattende en sterkt forgrenet del (i likhet med en polyetylen med meget lav densitet), en middels forgrenet del (i likhet med en middels-forgrenet polyetylen) og en hovedsakelig lineær del (i likhet med lineær homopolymer-polyetylen). Mengden av hver av disse fraksjoner varierer avhengig av de ønskede egenskaper hos hele polymeren.

Den heterogent forgrenede etylenpolymer er imidlertid fortrinnsvis en heterogent forgrenet Ziegler-polymerisert etylen/ α -olefin-interpolymer med ikke mer enn ca. 10% (på vektbasis, basert på polymeren) av en polymerfraksjon med en SHC³ på 1,3.

Mer foretrukket er den heterogent forgrenede etylen-polymer en kopolymer av etylen med et C_3 - C_{20} - α -olefin, hvor kopolymeren har:

- (i) en densitet på fra ca. 0,93 g/cm³ til ca. 0,965 g/cm³,
- (ii) en smelteindeks (I_2) på fra ca. 0,1 g/10 min til ca. 500 g/10 min, og
- (iii) ikke mer enn ca. 10% (på vektbasis, basert på polymeren) av en polymerfraksjon med en SHC³ på 1,3.

De heterogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymerer og/eller -kopolymerer har også minst to smeltetopper, ifølge bestemmelse under anvendelse av differensialscanning-kalorimetri (DSC).

Eksempler på egnede heterogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymerer innbefatter DOWLEX[®] 2030, 2038 og 2090 (som alle er kjennetegnet ved en densitet på 0,935 g/cm³ og en I_2 på 1 g/10 min), DOWLEX 2027 (kjennetegnet ved en densitet på 0,941 g/cm³ og en I_2 på 4 g/10 min) og DOWLEX 2089 (kjennetegnet ved en densitet på 0,93 g/cm³ og en I_2 på 0,8 g/10 minutter), som alle leveres fra The Dow Chemical Company (DOWLEX er et varemerke tilhørende The Dow Chemical Company).

De utformede blandinger

Blandingene som er beskrevet i det foreliggende, kan utformes ved hjelp av hvilken som helst hensiktsmessig metode, innbefattende tørrblanding av de individuelle komponenter og etterfølgende smelteblanding eller ved for-smelteblanding i

en atskilt ekstrusjonsanordning (f.eks. en Banbury-blander, en Haake-blander, en indre Brabender-blander eller en dobbeltskrue-ekstrusjonsanordning).

En annen teknikk for å lage blandinger in situ er via interpolymersering av etylen og C₃-C₂₀-alfaolefiner under anvendelse av en homogen (f.eks. med tvunget geometri) katalysator i minst én reaktor og en heterogen (f.eks. Ziegler) katalysator i minst én annen reaktor. Reaktorene kan drives sekvensielt eller parallelt.

Blandingene kan også lages ved fraksjonering av en heterogen etylen/ α -olefin-polymer i spesifikke polymerfraksjoner hvor hver fraksjon har snever sammensetnings-(d.v.s. forgrenings-)fordeling, utvelgelse av fraksjonen som har de spesifiserte egenskaper (f.eks. en SHC³ på 1,3) og blanding av den valgte fraksjon i de hensiktsmessige mengder, med en annen etylenpolymer. Denne metode er tydeligvis ikke så økonomisk som interpolymerseringene in situ beskrevet ovenfor, men kan anvendes for oppnåelse av blandinger ifølge oppfinnelsen.

Fremstilte artikler laget av de nye blandinger

Mange nyttige fremstilte artikler har fordel ved de nye blandinger beskrevet i det foreliggende. For eksempel kan det anvendes formingsoperasjoner for dannelsen av nyttige fremstilte artikler eller deler, av blandinger beskrevet i det foreliggende, innbefattende forskjellige sprøyttestøpingsprosesser (f.eks. prosessen beskrevet i Modern Plastics Encyclopedia/89, utgave i midten av oktober 1988, volum 65, nr. 11, s. 264-268, "Introduction to Injection Molding", av H. Randall Parker og på s. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" av Michael W. Green, og blåseformingsprosesser (f.eks. prosessen beskrevet i Modern Plastics Encyclopedia/89, utgave i midten av oktober 1988, vol. 65, nr. 11, s. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" av Christopher Irwin, profil-ekstrudering, kalendrering og profiltrekking (f.eks. rør). Roteringsformede artikler kan også ha fordel ved de nye blandinger beskrevet i det foreliggende. Roteringsformings-teknikker er velkjent for fagfolk på området og innbefatter for eksempel slike som er beskrevet i Modern Plastics Encyclopedia/89, utgave i midten av oktober 1988, vol. 65, nr. 11, s. 296-301, "Rotational Molding" av R.L. Fair.

Fibrer (f.eks. stapelfibrer, smelteblåste fibrer eller spinnbundne fibrer (under anvendelse av f.eks. systemer som beskrevet i US-patent 4 340 563, US-patent nr. 4 663 220, US-patent nr. 4 688 566 eller US-patent nr. 4 322 027, og gel-spunne fibrer (f.eks. systemet beskrevet i US-patent nr. 4 413 110), både vevd og ikke-vevd tøy (f.eks. spinnkrysset tøy beskrevet i US-patent nr. 3 485 706) eller strukturer laget av slike fibrer (innbefattende f.eks. blandinger av disse fibrer med

andre fibrer, f.eks. PET eller bomull)) kan også lages av de nye blandinger beskrevet i det foreliggende.

Film og filmstrukturer har delvis fordel av de nye blandinger beskrevet i det foreliggende, og kan lages under anvendelse av vanlige varmblåsings-filmfremstillingsteknikker eller andre prosesser med biaksial orientering, så som ved hjelp av strekkerammer eller dobbeltbobleprosesser. Vanlige varmblåsings-filmprosesser er beskrevet for eksempel i The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, tredje utgave, John Wiley & Sons, New York, 1981, vol. 16, s. 416-417 og vol. 18, s. 191-192. Filmfremstillingsprosess med biaksial orientering, så som beskrevet i en "dobbeltboble"-prosess som i US-patent 3 456 044, og prosessene beskrevet i US-patenter 4 352 849, 4 597 920, 4 820 557, 4 837 084, 4 865 902, 4 927 708, 4 952 451, 4 963 419 og 5 059 481, kan også anvendes for fremstilling av filmstrukturer av de nye blandinger beskrevet i det foreliggende. Filmstrukturene kan også fremstilles som beskrevet ved en strekkramme-teknikk, så som anvendt for orientert polypropylen.

Andre flerlags-filmfremstillingsteknikker for matvareinnpakkings-anvendelser er beskrevet i Packaging Foods With Plastics, av Wilmer A. Jenkins og James P. Harrington (1991), s. 19-27, og i "Coextrusion Basics" av Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, s. 31-80 (publisert av TAPPI Press (1992)).

Filmene kan være ettlags- eller flerlags-filmer. Filmen som lages av de nye blandinger, kan også koekstruderes med det (de) andre lag, eller filmen kan lamineres på et annet lag (andre lag) ved en atskilt operasjon, så som beskrevet i Packaging Foods With Plastics, av Wilmer A. Jenkins og James P. Harrington (1991), eller i "Coextrusion For Barrier Packaging" av W.J. Schrenk og C.R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, 15-17. juni (1981), s. 211-229. Hvis det fremstilles en ettlags-film via rørformig film (d.v.s. blåsefilm-teknikker) eller flat matrise (d.v.s. støpt film) som beskrevet av K.R. Osborn og W.A. Jenkins i "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)), hvis beskrivelse er medtatt i det følgende som referanse, må filmen gå gjennom et ytterligere postekstruderingsstrinn med adhesiv eller ekstruderings-laminering til andre innpakkingsmaterial-lag under dannelse av en flerlags-struktur. Hvis filmen er en koekstrusjon av to eller flere lag (også beskrevet av Osborn og Jenkins), kan filmen likevel lamineres til ytterligere lag av innpakkingsmaterialer, avhengig av de andre fysiske fordringer med hensyn til slutfilmen. "Lamination Vs. Coextrusion" av D. Dumbleton (Converting Magazine (september 1992), omtaler også laminering sammenstilt med koekstrudering.

Ettlags- og koekstruderte filmer kan også gjennomgå andre postekstruderings-teknikker, så som en prosess med biaksial orientering.

Ekstrusjonsbelegging er enda en annen teknikk for fremstilling av flerlags-filmstrukturer under anvendelse av de nye blandinger beskrevet i det foreliggende.

De nye blandinger omfatter minst ett lag av filmstrukturen. I likhet med støpt film, er ekstrusjonsbelegging en flatdyse-teknikk. Et forseglingsmiddel kan ekstrusjonsbelegges på et underlag enten i form av et monolag eller et koekstrudert ekstrudat.

Når det gjelder en flerlags-filmstruktur, omfatter de nye blandinger beskrevet i det foreliggende, vanligvis minst ett lag av den totale flerlags-filmstruktur. Andre lag av flerlags-strukturen innbefatter, men er ikke begrenset til, barrierelag og/eller sammenknyttingslag og/eller strukturlag. Det kan anvendes forskjellige materialer i disse lag, idet noen av dem anvendes som mer enn ett lag i samme filmstruktur. Noen av disse materialer innbefatter: folie, nylon, etylen/vinylalkohol- (EVOH)-kopolymerer, polyvinylidenklorid (PVDC), polyetylen-tereftalat (PET), orientert polypropylen (OPP), etylen/vinylacetat-(EVA)-kopolymerer, etylen/akrylsyre-(EAA)-kopolymerer, etylen/metakrylsyre-(EMAA)-kopolymerer, LLDPE, HDPE, LDPE, nylon, pøde-adhesive polymerer (f.eks. maleinsyreanhydrid-pødet polyetylen) og papir. Flerlags-filmstrukturene omfatter vanligvis fra 2 til 7 lag.

Eksempel 1

Syttifem prosent (på vektbasis, basert på den totale blanding) av en homogent forgrenet hovedsakelig lineær etylen/1-okten-kopolymer med en I_2 på 1 g/10 min, densitet 0,91 g/cm³, I_{10}/I_2 10, M_w/M_n 2 og SHC 1,81, fremstilt ifølge teknikkene angitt i US-patent 5 272 236 via en løsningspolymeriseringsprosess under anvendelse av en $[(CH_3)_4C_5]-(CH_3)_2Si-N-(t-C_4H_9)]Ti(CH_3)_2$ -organometallkatalysator aktivert med tris(perfluorfenyl)boran, tørrblandes og smelteblandes deretter med 25% (på vektbasis, basert på den totale blanding) DOWLEX® 2038 (en heterogent forgrenet etylen/1-okten-kopolymer med I_2 1 g/10 min, densitet 0,935 g/cm³, I_{10}/I_2 7,8 og M_w/M_n 3,4 (levert fra The Dow Chemical Company)). Den heterogent forgrenede etylen/1-okten-kopolymer har en fraksjon på ca. 5% (på vektbasis, basert på den heterogent forgrenede kopolymer) med en SHC³ på 1,3. Tørrblandingen trommelblandes i en trommel på 190 liter i ca. 1 time.

Smelteblandingen fremstilles i en dobbeltskrue-ekstruderingsanordning av typen ZSK 30 (30 mm skruediameter) og lages så til film. Den endelige blandede blanding har en densitet på 0,919 g/cm³.

Den blandede blanding fremstilles så til blåsefilm med en tykkelse på ca. 0,03 mm på en Egan blåsefilmledning med skrue med diameter 5 cm, en 8 cm

dyse og ved et oppblåsningsforhold (BUR) på 6,4 cm, som beskrevet i tabell 2. For alle filmprøver i eksempler 1, 2, 4 og 6, og for sammenlikningseksempler 3, 5 og 7 er det tilstrebede mål ca. 0,03 mm under anvendelse av et oppblåsningsforhold (BUR) på 2,5:1, det anvendes en LLDPE-skrueutformning, en dyseåpning på 1,8 mm og en lagflate ("lay flat") på 30,163 cm.

Filmegenskapene måles og er angitt i tabell 3, med andre eksempler ifølge oppfinnelsen og med sammenlikningseksempler. Skuddseighet ("dart impact") (type A) for filmene måles i henhold til ASTM D-1709-85; strekkfasthet, flytegrense, seighet og 2% sekantmodul for filmene måles i henhold til ASTM D-882; Elmendorf-rivningsstyrke (type B) måles i henhold til ASTM D-1922; PPT-rivning måles i henhold til ASTM D-2582; blokkering måles i henhold til ASTM D-3354.

Stikking måles ved anvendelse av et tensiometer-strekkprøveapparat av typen Instron, med en integrator, en prøveholder som holder filmprøven stramt over en ringformet åpning, og en stavliknende stikkingsanordning med avrundet spiss (kule) som er festet til krysshodet på Instron-apparatet og støter perpendikulært på filmprøven. Instron-apparatet innstilles for oppnåelse av en krysshode-hastighet på 25 cm pr. minutt og en strimmelhastighet (hvis anvendt) på 25 cm pr. minutt. Det bør anvendes et belastningsområde på 50% av belastningscellekapasiteten (45 kg belastning for disse forsøk). Stikkingsanordningen installeres i Instron slik at klemme-enheten er festet til det nedre feste, og kulen er festet til det øvre feste på krysshodet. Det anvendes seks filmprøver (hver i en kvadrat med sider på 15 cm). Prøven klemmes i filmholderen, og filmholderen festes til monteringsknekten. Krysshodets vandring innstilles og fortsetter inntil prøven brister. Stikkstyrken er definert som energien for stikking, delt på volumet av filmen som undersøkes. Stikkstyrke (PR) beregnes som følger:

$$PR = E / ((12)(T)(A))$$

hvor PR = stikkstyrke (ft-lbs/in³)

E = energi (inch-lbs) = areal under belastningsforskyvningskurven

12 = inch/foot

T = filmtykkelse (inch) og

A = arealet av filmprøven i klemmen = 12,56 in².

Stikkstyrke, uttrykt i J/cm³, er lik stikkstyrke uttrykt i ft-lb/in³ multiplisert med 0,082737 J·in³/ft-lb·cm³.

Eksempel 2

Syttifem prosent (på vektbasis, basert på den totale blanding) av en homogent forgrenet hovedsakelig lineær etylen/1-okten-kopolymer med en I₂ på 0,5 g/10 min, densitet 0,915 g/cm³, I₁₀/I₂ 11, M_w/M_n 2,4 og SHC 2,265, fremstilt ifølge

teknikkene angitt i US-patent 5 272 236 via en løsningspolymeriseringsprosess under anvendelse av $[\{(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\}-(\text{CH}_3)_2\text{Si-N-(t-C}_4\text{H}_9)]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ -organometall-katalysator aktivert med tris(perfluorfenyl)boran, tørrblandes og smelteblandes deretter (som beskrevet i eksempel 1) med 25% (på vektbasis, basert på den totale blanding) DOWLEX® 2038 (en heterogent forgrenet etylen/1-okten-kopolymer med I_2 1 g/10 min, densitet $0,935 \text{ g/cm}^3$, I_{10}/I_2 7,8 og M_w/M_n 3,4 (levert fra The Dow Chemical Company)). Den heterogent forgrenede etylen/1-okten-kopolymer har en fraksjon på ca. 5% (på vektbasis, basert på den heterogent forgrenede kopolymer) med en SHC ³ på 1,3. Den endelige blandede blanding har en densitet på $0,92 \text{ g/cm}^3$.

Blåsefilm lages som beskrevet i tabell 2, og filmegenskapene måles og er oppført i tabell 3 med andre eksempler ifølge oppfinnelsen og med sammenlikningseksempler.

Sammenlikningseksempel 3

En heterogent forgrenet etylen/1-okten-kopolymer med I_2 1 g/10 min, densitet $0,92 \text{ g/cm}^3$, I_{10}/I_2 7,93 og M_w/M_n 3,34, levert fra The Dow Chemical Company som DOWLEX® 2056A, lages til film som beskrevet i eksempel 1. Den heterogent forgrenede etylen/1-okten-kopolymer har en fraksjon på 36% (på vektbasis, basert på den heterogene kopolymer) med en SHC ³ på 1,3. Hele den heterogene etylen/1-okten-kopolymer har en SHC på 1,5.

Blåsefilm lages som beskrevet i tabell 2, og filmegenskapene måles og er oppført i tabell 3 sammen med andre eksempler ifølge oppfinnelsen og sammenlikningseksempler.

Eksempel 4

Eksempel er en in-situ-blanding laget ifølge en kontinuerlig polymeriseringsprosess.

Fremstilling av homogen katalysator

En kjent vektmengde av organometall-komplekset $[\{(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\}-(\text{CH}_3)_2\text{Si-N-(t-C}_4\text{H}_9)]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ med tvunget geometri oppløses i hydrokarbon av typen Isopar™ E (levert fra Exxon), hvorved det fås en klar løsning med Ti-konsentrasjon på 0,001 M. En liknende løsning av aktivatorkomplekset, tris(perfluorfenyl)boran (0,002 M) tillages også. En katalysatorblanding med et totalvolum på noen få milliliter tillages ved innføring av 1,5 ml Isopar™ E-hydrokarbonløsning av Ti-reagens, 1,5 ml av boranet (for B:Ti = 2:1) og 2 ml av en heptan-løsning av metylaluminiumoksan (levert kommersielt fra Texas Alkyls som

MMAO) inneholdende 0,015 mmol Al, i en 100 ml glassflaske. Løsningen blandes i et par minutter og overføres ved hjelp av sprøyte til en katalysatorinjeksjons-sylinder på polymeriseringsreaktoren.

5 Fremstilling av heterogen katalysator

En heterogen Ziegler-katalysatortype ble fremstilt hovedsakelig ifølge US-patent 4 612 300 (Eks P) ved at det til et visst volum av Isopar_E E-hydrokarbon sekvensielt ble tilsatt en oppslemning av vannfritt magnesiumklorid i IsoparTM E-hydrokarbon, en løsning av EtAlCl₂ i heksan og en løsning av Ti(O-iPr)₄ i IsoparTM E-hydrokarbon, hvorved man fikk en blanding som hadde en magnesiumkonsentrasjon på 0,17 M og et forhold mellom Mg/Al/Ti på 40/12/3. En porsjon av denne blanding inneholdende 0,064 mmol Ti ble behandlet med en fortynnet løsning av Et₃Al under oppnåelse av en aktiv katalysator med et slutt-Al/Ti-forhold på 8/1. Denne oppslemning ble så overført til en sprøyte inntil den trengtes for injeksjon i polymeriseringsreaktoren.

Polymerisering

Etylen innføres i en første reaktor med en hastighet på 1,4 kg pr. time. Før innføring i den første reaktor, blandes etylenen og en strøm av hydrogen med en fortynningsblanding omfattende ISOPARTM E-hydrokarbon (levert fra Exxon) og 1-okten. Når det gjelder den første reaktor, er forholdet mellom 1-okten og etylen 8,3:1 (molprosent), forholdet mellom fortynningsmiddel og etylen er 13:1 (på vektbasis) og hydrogen:etylen-forholdet er 0,032:1 (mol%). En homogen katalysator, med tvunget geometri, og kokatalysator, så som beskrevet ovenfor, innføres i den første reaktor. Konsentrasjonen av katalysator og kokatalysator i den første reaktor er henholdsvis 0,0001 og 0,0010 molar. Strømningshastighetene for katalysatoren og kokatalysatoren inn i den første reaktor er henholdsvis 0,17 og 0,19 kg/time. Polymeriseringen utføres ved en reaksjonstemperatur på 115°C. Polymeren i den første reaktor er en etylen/1-okten-kopolymer og er beregnet å ha en densitet på 0,905 g/cm³, et smeltestrømningsforhold (I_{10}/I_2) på ca. 8-10 og en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på 2.

Reaksjonsproduktet fra den første reaktor overføres til en andre reaktor. Etylenkonsentrasjonen i utløpsstrømmen fra den første reaktor er mindre enn fire prosent, hvilket viser tilstedeværelse av langkjedet forgrening som beskrevet i US-patent 5 272 236.

Etylen innføres videre i en andre reaktor med en hastighet på 1,4 kg pr. time. Før innføring i den andre reaktor, blandes etylenet og en strøm av hydrogen med en fortynningsblanding som omfatter ISOPARTM E-hydrokarbon (levert fra

Exxon) og 1-okten. Når det gjelder den andre reaktor, er forholdet mellom 1-okten og etylen 2,3:1 (molprosent), forholdet mellom fortynningsmiddel og etylen er 2,3:1 (på vektbasis), og forholdet mellom hydrogen og etylen er 0,280 (molprosent). En heterogen Ziegler-katalysator og kokatalysator som beskrevet i eksempel 1 ovenfor, innføres i den andre reaktor. Konsentrasjonen av katalysator og kokatalysator i den andre reaktor er henholdsvis 0,0004 og 0,0040 molar. Strømningshastighetene for katalysatoren og kokatalysatoren inn i den andre reaktor er henholdsvis 0,26 og 0,16 kg pr. time. Polymeriseringen utføres ved en reaksjonstemperatur på 200°C. Polymeren i den andre reaktor er en etylen/1-okten-kopolymer og er beregnet å ha en densitet på 0,94 g/cm³ og en smelteindeks (I₂) på 1,6 g pr. 10 minutter.

Den totale blanding omfatter 50 vekt% av polymeren fra den første reaktor og 50 vekt% av polymeren fra den andre reaktor. Den totale blanding har en smelteindeks (I₂) på 1,05 g pr. 10 minutter, en densitet på 0,9245 g/cm³, et smeltestrømningsforhold (I₁₀/I₂) på 7,4 og en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på 2,6. Denne blanding lages til blåsefilm som beskrevet i tabell 2, og de resulterende film-egenskaper er oppført i tabell 3.

Sammenlikningseksempel 5

Sammenlikningseksempel 5 er en etylen/1-okten-kopolymer laget ifølge US-patent nr. 5 250 612. Ca. 15% (på vektbasis, basert på den totale blanding) lages i en første reaktor, idet den gjenværende del av blandingen polymeriseres i en andre, sekvensielt drevet, reaktor. I begge reaktorer anvendes Ziegler-katalysatortyper, og det fremstilles heterogent forgrenede polymerer. Den totale blanding har en smelteindeks (I₂) på 0,56 g pr. 10 minutter, en densitet på 0,9256 g/cm³, et smeltestrømningsforhold (I₁₀/I₂) på 9,5 og en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på 4,35. Denne blanding lages også til blåsefilm, som beskrevet i tabell 2, og de resulterende filmegenskaper er oppført i tabell 3.

Eksempel 6

Eksempel 6 er en in-situ-blanding laget ifølge en kontinuerlig polymeriseringsprosess. Spesifikt ledes etylen inn i en første reaktor med en hastighet på 24 kg pr. time. Før innføring i den første reaktor, blandes etylenet med en fortynningsblanding omfattende ISOPAR™ E-hydrokarbon (levert fra Exxon) og 1-okten. Når det gjelder den første reaktor, er forholdet mellom 1-okten og etylen 9,6:1 (molprosent), og forholdet mellom fortynningsmiddel og etylen er 9,9:1 (på vektbasis). En homogen katalysator med tvunget geometri, og kokatalysator, så som beskrevet i eksempel 4 ovenfor, innføres i den første reaktor. Konsentra-

sjonen av katalysator og kokatalysator i den første reaktor er henholdsvis 0,0030 og 0,0113 molar. Strømningshastighetene for katalysatoren og kokatalysatoren inn i den første reaktor er henholdsvis 0,224 og 0,232 kg/time. Polymeriseringen utføres ved en reaksjonstemperatur på 120°C. Polymeren i den første reaktor er en etylen/1-okten-kopolymer og er beregnet å ha en densitet på 0,906 g/cm³, et smeltestrømningsforhold (I_{10}/I_2) på ca. 8-10 og en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på 2,2.

Reaksjonsproduktet fra den første reaktor overføres til en andre reaktor. Etylenkonsentrasjonen i utløpsstrømmen fra den første reaktor er mindre enn fire prosent, hvilket viser tilstedeværelse av langkjedet forgrening som beskrevet i US-patent 5 272 236.

Etylen innføres videre inn i en andre reaktor med en hastighet på 26 kg pr. time. Før innføring i den andre reaktor, blandes etylenet og en strøm av hydrogen med en fortynningsblanding som omfatter ISOPAR™ E-hydrokarbon (levert fra Exxon) og 1-okten. Når det gjelder den andre reaktor, er forholdet mellom 1-okten og etylen 2,9:1 (molprosent), forholdet mellom fortynningsmiddel og etylen er 2,8 (på vektbasis), og forholdet mellom hydrogen og etylen er 0,106 (molprosent). En heterogen Ziegler-katalysator og kokatalysator så som beskrevet i eksempel 4 ovenfor, innføres i den andre reaktor. Konsentrasjonen av katalysator og kokatalysator i den andre reaktor er henholdsvis 0,0023 og 0,0221 molar. Strømningshastighetene for katalysatoren og kokatalysatoren inn i den andre reaktor er henholdsvis 0,64 og 0,39 kg/time. Polymeriseringen utføres ved en reaksjonstemperatur på 190°C. Polymeren i den andre reaktor er en etylen/1-okten-kopolymer og er beregnet å ha en densitet på 0,944 g/cm³ og en smelteindeks (I_2) på 1,5 g pr. 10 minutter.

Den totale blanding omfatter 43 vekt% av polymeren fra den første reaktor og 57 vekt% av polymeren fra den andre reaktor. Den totale blanding har en smelteindeks (I_2) på 0,53 g pr. 10 minutter, en densitet på 0,9246 g/cm³, et smeltestrømningsforhold (I_{10}/I_2) på 7,83 og en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på 2,8.

Sammenlikningseksempel 7

Sammenlikningseksempel 7 er en etylen/1-okten-kopolymer laget ifølge US-patent nr. 5 250 612. Ca. 25% (på vektbasis, basert på den totale blanding) lages i en første reaktor, og den gjenværende del av blandingen polymeriseres i en andre sekvensielt drevet reaktor. I begge reaktorer anvendes Ziegler-katalysatortyper og det fremstilles heterogent forgrenede polymerer. Den totale blanding har en smelteindeks (I_2) på 0,49 g pr. 10 minutter, en densitet på 0,9244

g/cm^3 , et smeltestrømningsforhold (I_{10}/I_2) på 10 og en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på 4,78. Denne blanding lages også til blåsefilm, som beskrevet i tabell 2, og de resulterende filmegenskaper er oppført i tabell 3.

5 Sammenlikningseksempel 8

Sammenlikningseksempel 8 er en heterogent forgrenet etylen/1-okten-kopolymer med en smelteindeks (I_2) på 1 g pr. 10 minutter, en densitet på $0,9249 \text{ g/cm}^3$, et smeltestrømningsforhold (I_{10}/I_2) på 8 og en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på 3,5.

10 Blåsefilm lages som beskrevet i tabell 2, og filmegenskapene måles og er oppført i tabell 3, sammen med andre eksempler ifølge oppfinnelsen og sammenlikningseksempler.

Tabell 2

	Eks. 1	Eks. 2	Sml.eks.3	Eks. 4	Sml.eks.5	Eks. 6	Sml.eks.7	Sml.eks.8
Sone 1A (°C)	150	150	150	150	150	150	150	150
Sone 1B (°C)	232	233	233	246	246	246	246	246
Sone 1C (°C)	232	232	246	246	246	246	246	246
Sone 2A (°C)	232	232	246	246	246	246	246	246
Sone 2B (°C)	232	232	235	246	246	246	246	246
Sone 2C (°C)	232	232	246	246	246	246	246	246
Sone 3 (°C)	233	233	246	247	244	247	247	246
Sone 4 (°C)	232	232	245	246	246	246	246	246
Sone 5 (°C)	232	232	246	246	246	246	246	246
Smelte-temp. (°C)	246	247	268	261	261	259	259	258
Blåser-luft-temp. (°C)	8,5	7,61	14	6,89	30,3	8,67	NA	8,5
Kjølevann-temp. (°C)	3,9	0,62	10,6	3,5	30,4	4,4	3,72	4,72
Ekstruder-senke-presse (kPa)	19600	23630	9108	12930	12160	19880	17410	13460
Dysetrykk (cm)	8,1	11	1,75	11	12	12	12	11
Amp.	27,3	33,1	37,7	39,9	40,2	50,1	42,6	38,6
Ekstruder-hastighet (rpm)	27,6	28,8	21,5	23,1	21,1	21,5	22,1	21,7
Klemme-valse-hastighet (rpm)	33,1	36,9	39	39,8	36,2	37	36	37,8
Utbytte (kg pr. time)	14	IN*	17,4	18	IN*	16	16	16
Fryseled-ningsshøyde (cm)	31,8	23	33	30	30	26,7	28	26,7

*IN = ikke notert

Tabell 3

	Eks. 1	Eks. 2	Sml.- eks.3	Eks. 4	Sml.eks.5	Eks.6	Sml.eks.7	Sml.eks.8
Utbytte (MR*) (kPa)	11070	11000	11330	14065	15460	13600	12480	12290
Strekfast- het (MR*) (kPa)	58760	65670	51320	53740	54680	64294	58300	33980
Seighet (MR*) (m-kg/cm ³)	69,25	72,69	59,00	68,51	62,28	IN	IN	IN
Flytegrense (KR**) (kPa)	10550	10270	11760	15630	16600	13770	12470	12630
Strekfast- het (KR**) (kPa)	43110	52420	40040	48810	51420	49320	43620	31700
Seighet (KR**) (J/cm ³)	106,1	132,3	112,4	137,0	123,7	IN	IN	IN
Elmendorf B (MR*) (gram)	288	216	334	317	194	320	398	297
Elmendorf B (KR**) (gram)	621	566	413	630	664	640	621	527
PPT-rivning (MR*) (kg)	3,08	2,80	2,72	2,8	2,9	2,8	2,8	2,4
PPT-rivning (KR**) (kg)	3,37	3,37	2,93	3,08	3,7	3,2	3,4	2,8
Skuddseig- het A (gram)	708	610	354	410	186	412	186	164
Stikking (J/cm ³)	26,1	28,9	20,8	19,1	21,2	20,7	18,8	19,6
Filmblokking (gram)	75	33	87	32	17	11,8	17	22
Film- gradient- densitet (g/cm ³)	0,9145	0,9153	0,9155	0,9205	0,9218	0,9198	0,9201	0,9207
Film-mål (lavt) (mm)	0,02	0,02	0,02	0,022	0,022	0,025	0,024	0,027
Film-mål (høyt) (mm)	0,03	0,027	0,028	0,024	0,025	0,027	0,027	0,029

*MR = Maskinretning

**KR = Kryssretning

IN = Ikke notert

Film som er laget av de nye utformede etylen/ α -olefin-blandinger, viser vanligvis gode slag- og strekkegenskaper og en særlig god kombinasjon av strekkfasthet, flytegrense og seighet (f.eks. seighet og skuddseighet). Videre viste filmer av eksempel-harpiksene betydelige forbedringer i forhold til filmer laget av sammenliknings-harpiksene når det gjaldt en rekke nøkkelegenskaper.

Ved at eksempler 1 og 2 for eksempel sammenliknes med sammenliknings-eksempel 3, viser dataene at filmer fremstilt av smelteblandingene (eksempler 1 og 2) viste betydelig høyere verdier når det gjaldt følgende filmegenskaper: skuddseighet, MR-strekkfasthet, KR-strekkfasthet, MR-seighet, KR-seighet og MR ppt-rivningsstyrke KR ppt-rivningsstyrke, KR-Elmendorf-rivningsstyrke B, stikking og betydelig lavere blokking.

Ved sammenlikning av eksempel 4 med sammenlikningseksempel 5, viser dataene at filmer fremstilt av in-situ-blandingen viste betydelig høyere verdier når det gjaldt følgende filmegenskaper: skuddseighet, MR-seighet og CR-seighet.

Ved sammenlikning av eksempel 6 med sammenlikningseksempler 7 og 8, viser dataene at filmer fremstilt av in-situ-blandingen viste betydelig høyere verdier når det gjaldt følgende filmegenskaper: slagseighet, MR-flytegrense, KR-flytegrense, MR-strekkfasthet, KR-strekkfasthet, KR-Elmendorf-rivningsstyrke B og stikking og betydelig lavere blokking.

Patentkrav:

1. Etylenpolymerblanding,

karakterisert ved at den omfatter fra 10% (på vektbasis, basert på den totale blanding) til 95% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av:

(A) minst én homogent forgrenet hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med:

- (i) en densitet på fra 0,88 gram pr. kubikkcentimeter (g/cm^3) til 0,935 g/cm^3 ,
- (ii) en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på fra 1,8 til 2,8,
- (iii) en smelteindeks (I_2) på fra 0,001 gram pr. 10 minutter (g/10 min) til 10 g/10 min ,
- (iv) ingen lineærpolymer-fraksjon og
- (v) en enkelt smeltetopp ifølge måling under anvendelse av differensialscanning-kalorimetri; og

(B) fra 5% (på vektbasis, basert på den totale blanding) til 90% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én heterogent forgrenet etylenpolymer med en densitet på fra 0,91 til 0,965 g/cm³.

5 2. Etylenpolymerblanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at den homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymer er substituert med fra 0,01 langkjedede forgreninger pr. 1000 karbonatomer til 3 langkjedede forgreninger pr. 1000 karbonatomer.

10 3. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1 eller 2,

karakterisert ved at den homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymer har en deformasjonsherdingskoeffisient-helning på fra 1,3 til 10.

15 4. Etylenpolymerblanding,

karakterisert ved at den omfatter fra 10% (på vektbasis, basert på den totale blanding) til 95% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av:

(A) minst én homogent forgrenet hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med:

20 (i) en densitet på fra 0,88 gram pr. kubikkcentimeter (g/cm³) til 0,935 g/cm³,

(ii) en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på fra 1,8 til 2,8,

(iii) en smelteindeks (I_2) på fra 0,001 gram pr. 10 minutter (g/10 min) til 10 g/10 min,

25 (iv) ingen lineærpolymer-fraksjon og

(v) en enkelt smeltetopp ifølge måling under anvendelse av differensialscanning-kalorimetri,

(vi) en kortkjedeforgrenings-fordelingsindeks (SCBDI) større enn 50%,

30 (vii) en deformasjonsherdingskoeffisient-helning på fra 1,3 til 10;

og

(B) fra 5% (på vektbasis, basert på den totale blanding) til 90% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én heterogent forgrenet etylenpolymer med en densitet på fra 0,91 til 0,965 g/cm³.

35

5. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 4,

karakterisert ved at den heterogent forgrenede etylenpolymer er en interpolymer av etylen med minst ett C₃-C₂₀- α -olefin.

6. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 5, karakterisert ved at den homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymer eller den homogent forgrenede lineære etylen/ α -olefin-interpolymer er en interpolymer av etylen med minst ett C₃-C₂₀- α -olefin.

5

7. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-6, karakterisert ved at den homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymer eller den homogent forgrenede lineære etylen/ α -olefin-interpolymer er en kopolymer av etylen og et C₃-C₂₀- α -olefin.

10

8. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-7, karakterisert ved at den homogent forgrenede hovedsakelig lineære etylen/ α -olefin-interpolymer eller den homogent forgrenede lineære etylen/ α -olefin-interpolymer er en kopolymer av etylen og 1-okten.

15

9. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-8, karakterisert ved at den heterogent forgrenede etylenpolymer er en kopolymer av etylen og et C₃-C₂₀- α -olefin.

20

10. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-9, karakterisert ved at den heterogent forgrenede etylenpolymer er en kopolymer av etylen og 1-okten.

25

11. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-10, karakterisert ved at blandingen, når den lages til en film med en tykkelse på 0,022-0,024 mm, har en skuddseighet på mer enn 410 gram.

30

12. Etylenpolymerblanding, karakterisert ved at den omfatter fra 30 til 40% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én homogent forgrenet lineær eller hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 2,5 til 4 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,89 til 0,91 g/cm³, og fra 60 til 70% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av en heterogent forgrenet etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 2,5 til 4 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,91 til 0,93 g/cm³, hvor blandingen er kjennetegnet ved en smelteindeks på fra 2,5 til 4 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,89 til 0,92 g/cm³.

35

13. Etylenpolymerblanding,

karakterisert ved at den omfatter fra 40 til 50% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én homogent forgrenet lineær eller hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 0,7 til 1,3 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,89 til 0,91 g/cm³, og fra 50 til 60% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av en heterogent forgrenet etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 2,3 til 3,7 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,91 til 0,935 g/cm³, hvor blandingen er kjennetegnet ved en smelteindeks på fra 1,5 til 2,5 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,90 til 0,93 g/cm³.

14. Etylenpolymerblanding,

karakterisert ved at den omfatter fra 30 til 40% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av minst én homogent forgrenet lineær eller hovedsakelig lineær etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 0,3 til 0,7 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,88 til 0,91 g/cm³, og fra 60 til 70% (på vektbasis, basert på den totale blanding) av en heterogent forgrenet etylen/ α -olefin-interpolymer med en smelteindeks på fra 0,8 til 1,4 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,92 til 0,94 g/cm³, hvor blandingen er kjennetegnet ved en smelteindeks på fra 0,7 til 1 g pr. 10 minutter og en densitet på fra 0,90 til 0,93 g/cm³.

15. Etylenpolymerblanding ifølge hvilket som helst av kravene 12, 13 eller 14,

karakterisert ved at den homogent forgrenede etylen/ α -olefin-interpolymer er hovedsakelig lineær og er substituert med fra 0,1 langkjedet forgrening pr. 1000 karbonatomer, til 3 langkjedede forgreninger pr. 1000 karbonatomer.

16. Film,

karakterisert ved at den omfatter blandingen ifølge hvilket som helst av de foregående krav.

FIG. 1

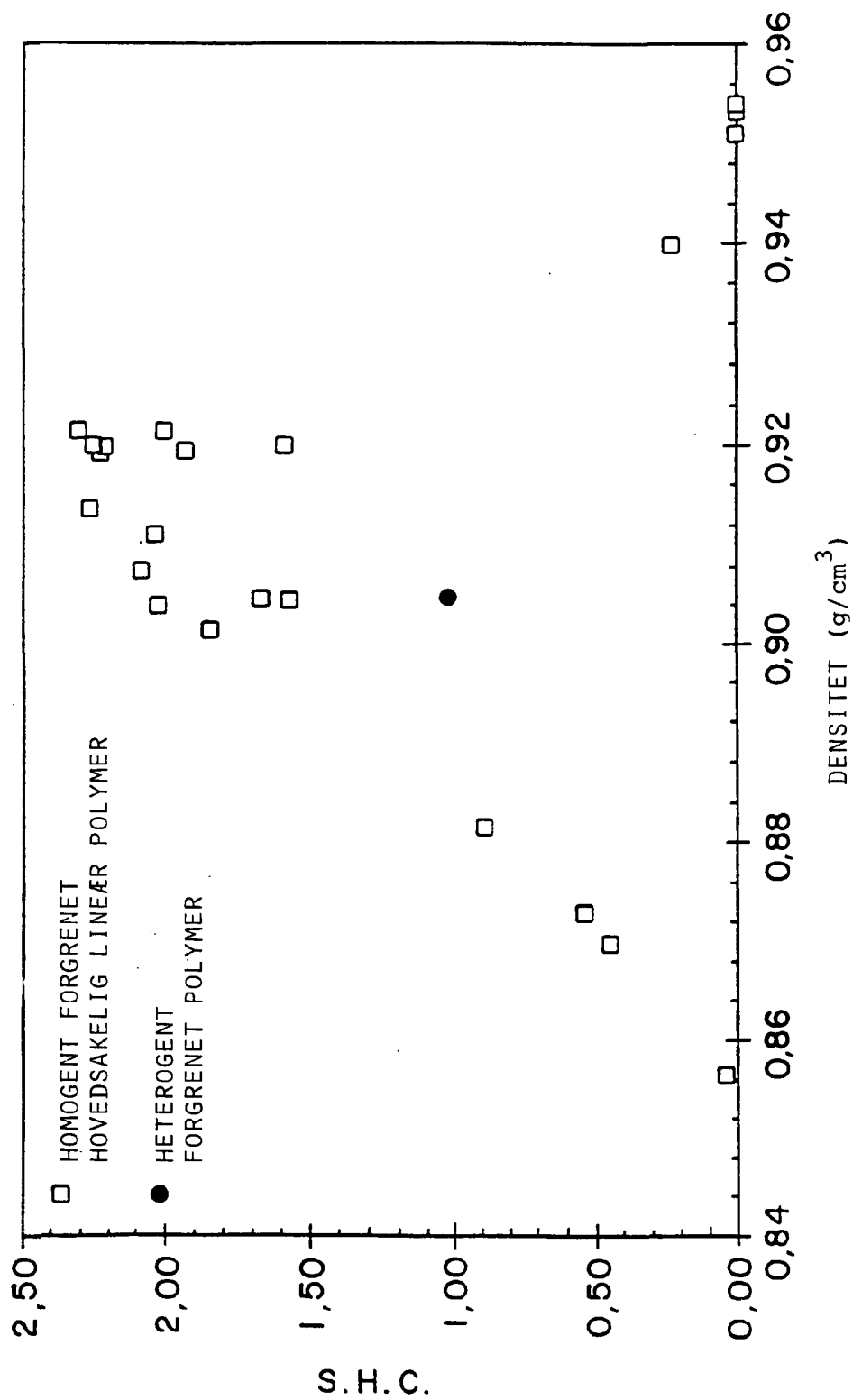


FIG. 2

