



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 19 834 T3** 2009.02.05

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 023 388 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 19 834.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB99/01454**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 936 918.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/011077**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.07.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **02.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **05.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.02.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 23/12** (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

135812 18.08.1998 US

(73) Patentinhaber:

Basell Poliolefine Italia S.r.l., Milano, IT

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**NGUYEN, N., Tinh, Falls Church, US; PHILLIPS, A.,
Roger, Perryville, US**

(54) Bezeichnung: **POLYPROPYLENZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLUNG VON FESTKÖRPERORIENTIER-
TER FOLIE**

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

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung stammt aus dem Fachgebiet der Chemie. Genauer gesagt betrifft sie das chemische Fachgebiet, das sich mit synthetischen, von I-Olefinen abgeleiteten Harzen, auch Alpha-Olefine genannt, beschäftigt. Insbesondere betrifft sie synthetische Harze, die durch die Polymerisation von Propylen gebildet werden, und daraus hergestellte Folie.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Das synthetische Harz, das durch die Polymerisation von Propylen als einzigem Monomer gebildet wird, wird als Polypropylen bezeichnet. Gelegentlich wurde "Polypropylen" im Fachgebiet derart verwendet, dass auch ein synthetisches Harz eingeschlossen ist, das durch die Copolymerisation von Propylen und einer geringen Menge eines anderen Monomers, wie Ethylen, gebildet wird, vorliegend wird der Begriff jedoch nicht derart verwendet. Das Harz ist im Allgemeinen eine Mischung aus Propylen-Homopolymeren unterschiedlicher Kettenlänge und damit unterschiedlichen Molekulargewichts. Es wird jedoch gewöhnlich einfach als "Polymer" bezeichnet.

[0003] Das gut bekannte handelsübliche Polypropylen ist ein im Wesentlichen isotaktisches, im Wesentlichen kristallines, thermoplastisches Polymer. Es wird durch die Polymerisation von Propylen mittels Ziegler-Natta-Katalyse gebildet. Es ist weithin bekannt, dass der Polymerisationskatalysator bei einer solchen Katalyse das Reaktionsprodukt einer organischen Verbindung eines Metalls der Gruppen I-III des Periodensystems (beispielsweise ein Aluminiumalkyl) mit einer anorganischen Verbindung eines Übergangsmetalls der Gruppen IV-VIII des Periodensystems (beispielsweise ein Titanhalogenid) umfasst. Die Polymerisationsbedingungen sind ebenfalls weithin bekannt. Solches Polypropylen wird in großen Mengen in zahlreichen Anwendungen verwendet, eine davon ist die Herstellung von Folie, insbesondere biaxial gereckte Folie, die zur Verpackung von beispielsweise Snacks, wie Kartoffelchips, verwendet wird. Tatsächlich ist eine solche Folie als BOPP-Folie bekannt.

[0004] Gereckte Polypropylenfolie wird mittels eines Verfahrens hergestellt, das eine Festphasenver Streckung umfasst. Ein derartiges Verfahren ist das Schlauchblas- oder Double-Bubble-Verfahren. Ein weiteres ist das Spannrahmenverfahren (Tenter Frame).

[0005] In einer Ausführungsform des Schlauchblas- oder Double-Bubble-Verfahrens wird eine Zusammensetzung, die im Wesentlichen aus Polypropylen besteht, durch eine Ringdüse schmelzextrudiert, um einen geschmolzenen Schlauch zu bilden, der dort, wo er sich zu verfestigen beginnt, mit einem inneren Kühldorn in Berührung gebracht wird. Der Schlauch wird in einem Wasserbad weiter abgekühlt und durch ein Paar Walzen gezogen, die ihn dicht zusammenpressen. Nach dem Durchlauf der Walzen wird der abgekühlte, verfestigte Schlauch durch erneutes Erwärmen mit beispielsweise Strahlungsheizern auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts von Polypropylen, die aber ausreichend hoch ist, um ein Ausdehnen des Schlauchs durch den Innenluftdruck zu ermöglichen, "erweicht". In den Schlauch wird Druckluft eingeblasen. Dadurch wird der Schlauch vergrößert und bildet eine gesteuerte Blase, wodurch die Schlauchwand in alle Richtungen gestreckt und dadurch biaxial gereckt wird. Die Blase wird dann durch Rahmenwalzen zwischen einem Paar Quetschwalzen zusammengedrückt und durch eine Schneidemaschine geführt, in der die glatt gewalzte Blase zu einer oder mehreren Bahnen schnitten wird, die auf eine Aufwickelrolle oder Aufwickelrollen gewickelt werden.

[0006] Beim Spannrahmenverfahren wird eine Zusammensetzung, die im Wesentlichen aus Polypropylen besteht, unter Ausbildung eines geschmolzenen Strangs durch eine Schlitzdüse schmelzextrudiert. Der Strang wird durch plötzliches Abkühlen auf einer Gusswalze verfestigt. Bei der Ausübung dieses Verfahrens mit unmittelbarer Verstreckung wird der gebildete Gussstrang sofort wieder auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts von Polypropylen erwärmt, die jedoch hoch genug ist, um ein Ziehen oder Strecken der Zusammensetzung zu erlauben. Im Falle einer Verstreckung hintereinander wird der derart "erweichte" Gussstrang von Walzen mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten gezogen, sodass der Strang in Längsrichtung (Maschinenrichtung) auf das gewünschte Ziehverhältnis gestreckt wird. Der so monoaxial gereckte Strang wird anschließend von Kettenhaltern an den Seitenkanten erfasst und in einen Spannofen transportiert, wo er erneut auf eine solche Temperatur erwärmt und dann von den Kettenhaltern, die sich bei ihrer Vorwärtsbewegung voneinander weg bewegen, in Querrichtung auf das gewünschte Ziehverhältnis gezogen wird. Die gebildete biaxial gereckte Folie wird von den Haltern gelöst, ihre Kanten werden beschnitten und die Folie wird

auf eine Aufwickelrolle gewickelt.

[0007] In den letzten Jahren wurde die Polymerisation von I-Olefinen durch Metallocen-Katalyse entwickelt. Tatsächlich hat deren Entwicklung eine Phase erreicht, bei der wenigstens ein Polypropylenhersteller Muster von im Wesentlichen isotaktischem Polypropylen, das durch metallocenkatalysierte Polymerisation von Propylen hergestellt wurde, im Handel anbietet. Bei einer solchen Katalyse umfasst der Polymerisationskatalysator das Reaktionsprodukt eines Metallocens und einer Verbindung, wie einem Alumoxan, Trialkylaluminium oder einem ionischen Aktivator. Ein Metallocen ist eine Verbindung mit wenigstens einer Cyclopentadienyl-Gruppierung und einem Übergangsmetall der Gruppen IV–VIII des Periodensystems.

BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK

[0008] US-Patent Nr. 5,530,065 an Farley et al. (siehe auch WO 95/13321) offenbart einen Elend aus (a) einem metallocenkatalysierten Polymer mit enger Molekulargewichts- und Zusammensetzungsverteilung und (b) einem herkömmlichen Ziegler-Natta-katalysierten Polymer mit breiter Molekulargewichts- und Zusammensetzungsverteilung. Der Elend wird als nützlich in heißsiegelfähiger nicht gereckter und gereckter Folie beschrieben. Das Patent offenbart die Herstellung nicht gereckter Folie durch Extrusion des Elends in geschmolzenem Zustand durch eine Flachdüse und Abkühlen. Es wird die Herstellung von gereckter Folie mittels des Blasfolienverfahrens offenbart, d. h., der Elend wird in geschmolzenem Zustand durch eine Ringdüse extrudiert, geblasen und abgekühlt, um eine Schlauchfolie zu bilden, die dann axial aufgeschlitzt und zur Bildung einer Flachfolie entfaltet wird.

[0009] Das Patent offenbart zwar, dass die Polymere durch Polymerisation oder Copolymerisation von einem oder mehreren C₂-C₁₂-Alpha-Olefinen gebildet werden können, wobei Propylen beispielhaft erwähnt wird, die ausführliche Beschreibung konzentriert sich jedoch auf Polyethylen und Ethylen-Copolymere. Das Patent erwähnt in den offenbarten Herstellungsmöglichkeiten der Folie mit keinem Wort die Eigenschaften von Polypropylen-Homopolymeren, die mittels Metallocen-Katalyse hergestellt werden, die Eigenschaften von Polypropylen-Homopolymeren, die mittels herkömmlicher Ziegler-Natta-Katalyse hergestellt werden, oder die genaueren Temperaturbedingungen.

[0010] PCT-Anmeldung WO 97/10300 offenbart einen Elend zweier isotaktischer Propylenpolymere, von denen einer mithilfe eines Metallocen-Katalysators hergestellt wird und 0,2 bis 10 Gew.-% eines Alpha-Olefin-Comonomers mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen enthält. Aus diesem Elend hergestellte Folien zeigen gute Eigenschaften, Barriereereigenschaften bezüglich Sauerstoff und Wasserdampf werden jedoch überhaupt nicht in Betracht gezogen.

[0011] Die veröffentlichte PCT-Anmeldung WO 96/11218, Veröffentlichungstag 18. April 1996, offenbart ein Mehrstufenverfahren zur Polymerisation eines oder mehr als eines Olefins der Formel CH₂=CHR, worin R ein Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen sein kann. In der ersten Polymerisationsstufe wird bzw. werden ein oder mehr als ein solches Olefin durch Ziegler-Natta-Katalyse zur Bildung von Teilchen eines ersten Polymers polymerisiert. In der nächsten Polymerisationsstufe wird ein Polymer aus einem oder mehr als einem solchen Olefin durch Metallocen-Katalyse auf oder in den Teilchen des ersten Polymers gebildet. Abgesehen von den Endprodukten der Beispiele der Anmeldung, wobei es sich bei den Endprodukten um so genannte Impact-Copolymere von Propylen handelt, die mittels sequenzieller Polymerisation von Propylen und einer Mischung aus Propylen und Ethylen hergestellt werden, offenbart die Anmeldung keine Eigenschaften der Produkte des Verfahrens.

[0012] Die veröffentlichten Europäischen Patentanmeldungen EP 0 841 371 A2, EP 0 841 372 A2 und EP 0 841 373 A2 von Mitsui Chemicals, Inc., offenbaren eine Propylen-Polymer-Zusammensetzung, deren gewünschter MFR 5–50 g/10 min beträgt und die ein Propylenpolymer (A3), das mittels Ziegler-Natta-Katalyse hergestellt wurde und einen gewünschten MFR von 0,01–30 g/10 mm und eine gewünschte Konzentration von 10–90 Gew.-% aufweist, und ein Propylenpolymer (A2), das mittels Metallocen-Katalyse hergestellt wurde und einen gewünschten MFR von 30–1000 g/10 mm und eine gewünschte Konzentration von 10–90 Gew.-% aufweist, umfasst. Diese Zusammensetzung wird als hervorragend beschrieben, nicht nur hinsichtlich Wärmeformbeständigkeit, Steifigkeit und Bruchdehnung bei Zug, sondern auch hinsichtlich der Formbarkeit.

TECHNISCHE BEGRIFFSBESTIMMUNGEN

[0013] "Folie" bedeutet einen Strang mit einer Dicke von 10 Mil (254 µm) oder weniger.

[0014] "MFR" bedeutet Schmelzindex in Dezigramm pro Minute ("dg/min") oder Gramm pro 10 Minuten ("g/10 min"), gemessen gemäß ASTM Methode D 1238, Bedingung L.

[0015] "% mmmm" bedeutet den prozentualen Gewichtsanteil von isotaktischen Pentade-Einheiten, in denen die Methylgruppen sterisch ausgerichtet sind, was durch Kernspinresonanzmessungen ("NMR-Spektroskopie") bestimmt wird. Dabei handelt es sich um ein Maß der Isotaktizität. Je höher der prozentuale Anteil, desto größer die Isotaktizität.

[0016] "PI" bedeutet rheologisch bestimmter Polydispersitätsindex. Dabei handelt es sich um ein Maß der Molekulargewichtsverteilung. Je höher der Wert, desto breiter die Verteilung.

[0017] "iPP" bedeutet ein im Wesentlichen isotaktisches Polypropylen.

[0018] "Im Wesentlichen isotaktisches Polypropylen" bedeutet ein Polypropylen, in dem die Propylenmonomereinheiten jeder Polymerkette räumlich so angeordnet sind, dass deren Methylgruppen im selben sterischen Verhältnis, bestimmt mittels NMR-Spektroskopie, von der Kette abstehen, wobei die Regelmäßigkeit für eine Kristallisation ausreicht.

[0019] "m-iPP" bedeutet ein iPP, das mittels Metallocen-Katalyse hergestellt wurde.

[0020] " T_c " ist die Temperatur in Grad Celsius ("°C"), bestimmt mittels Differentialkalorimetrie, bei der ein kristallisierbares, geschmolzenes Polymer beim Abkühlen bis zur Verfestigung den maximalen Kristallisationsgrad erreicht.

[0021] " T_m " ist die Temperatur in Grad Celsius ("°C"), bestimmt mittels Differentialkalorimetrie, bei der der kristalline Anteil eines normalerweise festen thermoplastischen Polymers mit Kristallinität oder der kokristalline Anteil eines normalerweise festen thermoplastischen Polymerblends mit Kristallinität vollständig geschmolzen ist, wenn das feste Polymer oder der feste Blend erwärmt wird.

[0022] "XI" bedeutet den Anteil eines Polymers, der bei 25°C in Xylen unlöslich ist. Dies wird durch Lösen einer abgewogenen Menge des Polymers in kochendem Xylen, Abkühlen der Lösung auf diese Temperatur und Wiegen des xylenfreien festen Niederschlags gemessen. Der Wert wird als prozentualer Gewichtsanteil des Polymers ausgedrückt. Dabei handelt es sich um ein Maß der Kristallinität. Je höher der prozentuale Anteil, desto größer die Kristallinität.

[0023] "ZN-iPP" bedeutet ein iPP, das mittels Ziegler-Natta-Katalyse hergestellt wurde.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0024] Die Erfindung basiert auf der Feststellung, dass verglichen mit einer biaxial gereckten Folie aus ZN-iPP eine biaxial gereckte Folie, die unter im Wesentlichen denselben Bedingungen aus einer Polypropylen-Zusammensetzung mit im Wesentlichen demselben MFR wie das ZN-iPP hergestellt wurde und die im Wesentlichen aus einem ZN-iPP und einem m-iPP besteht, bestimmte deutlich bessere Eigenschaften aufweist. Die beiden Polypropylene der Zusammensetzung sind zwar im Wesentlichen isotaktisch, sie unterscheiden sich jedoch darin, dass die T_m des m-iPP wesentlich niedriger ist als die T_m des ZN-iPP. Die Zusammensetzung ermöglicht ein ausgewogenes Verhältnis von Zugeigenschaften bei erhöhter Temperatur und den Eigenschaften der fertigen Folie, wobei das Verhältnis verglichen mit dem Verhältnis, das mit dem erstgenannten ZN-iPP erreicht wird, wesentlich verbessert ist. Verglichen mit dem erstgenannten ZN-iPP zeigt die Zusammensetzung eine größere Folienverarbeitungsspanne. Verglichen mit gereckter Folie, die aus dem erstgenannten ZN-iPP hergestellt ist, zeigt eine gereckte Folie, die aus der Zusammensetzung hergestellt ist, bei derselben oder niedrigeren Streckgrenze bei erhöhter Temperatur bessere Eigenschaften. Zu diesen verbesserten Eigenschaften gehören Steifigkeit, Bruchdehnung, Dimensionsfestigkeit und Sauerstoffbarriere. Aufgrund dieser verbesserten Eigenschaften ist die gereckte Folie aus der Zusammensetzung besonders brauchbar für die Verpackung mit flexibler Folie, insbesondere beim Verpacken von sauerstoffempfindlichen Nahrungsmitteln und Arzneimitteln.

[0025] Zusammenfassend besteht ein Aspekt der Erfindung aus einer Zusammensetzung, die eine Mischung aus zwei iPP umfasst, wobei die T_m eines der iPP wesentlich niedriger ist als die T_m des anderen. Eine Ausführungsform der Zusammensetzung umfasst einen Schmelzblend, der im Wesentlichen aus zwei iPP besteht.

[0026] Eine der Anwendungsmöglichkeiten der Zusammensetzung ist bei der Herstellung von gereckter Folie. Folglich umfasst ein anderer Aspekt der Erfindung einen Strang aus der Zusammensetzung. Ausführungsformen des Strangs schließen gereckte Folie und ein Gussstrang ein, der zur Herstellung gereckter Folie nützlich ist. Gereckte Folie umfasst monoaxial gereckte Folie und biaxial gereckte Folie.

[0027] Darüber hinaus umfasst ein weiterer Aspekt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von gereckter Folie mittels des Spannrahmenverfahrens. Bei diesem Verfahren wird ein Gussstrang aus der Zusammensetzung schmelzextrudiert und nach dem Abkühlen bis zur Verfestigung wird der Gussstrang bei einer Temperatur, bei der der Strang während des Streckens nicht bricht, die aber unterhalb von der T_m der Zusammensetzung liegt, auf den gewünschten Reckgrad und die gewünschte Foliendicke gestreckt. Die gebildete gereckte Folie wird dann auf wenigstens die T_c der Zusammensetzung abgekühlt.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0028] In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist eines der iPP der Zusammensetzung, das nachstehend gelegentlich als das erste iPP bezeichnet wird, ein ZN-iPP. In allen Ausführungsformen, die zur Verwendung bei der Herstellung von gereckter Folie auf der Grundlage des Verfahrens der Festphasenverstreckung gedacht sind, hat das erste iPP eine $T_m = 160\text{--}167^\circ\text{C}$ und diese Eigenschaften:

MFR	= 0,5–10 dg/min
% mmmm	= 85–100

[0029] Numerische Werte außerhalb dieser numerischen Mindest- und Höchstwerte fallen in den breiteren Schutzzumfang dieser Erfindung, mit der Maßgabe, dass die grundlegenden erfindungsgemäßen Konzepte erfüllt sind.

[0030] Wie vorstehend genannt, ist das andere iPP in allen Ausführungsformen der Zusammensetzung, das nachstehend gelegentlich als das zweite iPP bezeichnet wird, durch seine T_m gekennzeichnet, die wesentlich niedriger als die des ersten iPP ist. Das zweite iPP ist ein m-iPP.

[0031] In allen Ausführungsformen der Zusammensetzung, die zur Verwendung bei der Herstellung von gereckter Folie mittels des Verfahrens der Festphasenverstreckung gedacht sind, weist das zweite iPP vorzugsweise diese Eigenschaften auf:

MFR	= 0,5–200 dg/min
% mmmm	= 75–98
T_m	= 110–160°C

[0032] Numerische Werte außerhalb dieser numerischen Mindest- und Höchstwerte fallen in den breiteren Schutzzumfang dieser Erfindung, mit der Maßgabe, dass die grundlegenden erfindungsgemäßen Konzepte erfüllt sind.

[0033] Zur Verwendung bei der Herstellung von gereckter Folie mittels des Spannrahmenverfahrens beträgt der MFR der Zusammensetzung 1–10 dg/min. Demgemäß werden das erste iPP und das zweite iPP und deren relative Konzentrationen so ausgewählt, dass dieser MFR erreicht wird.

[0034] Das Gewichtsverhältnis des zweiten iPP zum ersten iPP in der Zusammensetzung liegt im Bereich von 5:95 bis 95:5. Praktikable Gewichtsverhältnisse, die niedriger und höher als dieses Mindest- und Höchstverhältnis sind, fallen in den breiteren Schutzzumfang dieser Erfindung. Genauer gesagt ist die Wahl des relativen Gewichtsverhältnisses von der T_m des zweiten iPP und der Isotaktizität des ersten iPP abhängig. Bei vorgegebener Isotaktizität des ersten iPP sollte die Konzentration des zweiten iPP mit zunehmender Annäherung der T_m des zweiten iPP an die T_m des ersten iPP im Verhältnis zu der des ersten iPP zunehmen, um die erfindungsgemäßen Vorteile zu erzielen. Mit zunehmender Isotaktizität des ersten iPP im Verhältnis zum zweiten iPP kann das Gewichtsverhältnis des zweiten iPP zum ersten iPP niedriger angesetzt werden.

[0035] In den meisten Fällen umfasst jedes der beiden wesentlichen Polypropylene, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden, wenigstens ein Antioxidans, in einer herkömmlichen Konzentration, die den oxidativen Abbau des Polypropylens wirksam auf ein Mindestmaß beschränkt. In einigen Ausführungsformen umfasst eines oder beide der wesentlichen Polypropylene andere Stabilisierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Antioxidanzien, Wärmestabilisatoren, UV-Lichtemmer. Außerdem können sie weitere Zusätze, beispielsweise Stoffe zur Kristallisationskeimbildung, Füllstoffe, Streck-

mittel, Farbstoffe, säurebindende Mittel und Mittel zur Verbesserung von Eigenschaften umfassen.

[0036] Neben dem Zusatz oder den Zusätzen, der oder die in den wesentlichen Polypropylenen eingeschlossen sind, kann die Zusammensetzung weitere Zusätze enthalten, wie beispielsweise weitere Stabilisierungsmittel, säurebindende Mittel, Farbstoffe und Stoffe zur Kristallisationskeimbildung.

[0037] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird auf herkömmliche Weise mit herkömmlichen Mitteln hergestellt. Eine Möglichkeit besteht darin, Teilchen jedes iPP, ob in Form von Pellets, Granulatkörnern, oder Flocken, und entweder mit oder ohne Zusätze zur Bildung einer einfachen Mischung zu vermischen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Teilchen jedes iPP entweder mit oder ohne Zusätze unter Schmelzbedingungen zu vermischen. Der so gebildete Schmelzblend kann in geschmolzenem Zustand, wie für die Herstellung von Folie, verwendet oder unter Ausbildung von Strängen oder eines Strangs mit der Dicke von Pellets durch eine Düse extrudiert werden, die oder der bis zur Verfestigung abgekühlt und dann zur späteren Verwendung in Pellets zerhackt werden/wird.

[0038] Die Zusammensetzung kann auch mittels des Mehrstufenverfahrens der vorstehend zitierten veröffentlichten PCT-Anmeldung WO 96/11218 hergestellt werden. In diesem Fall liegt das Produkt des Verfahrens in Form von Teilchen vor, die im Wesentlichen aus beiden Polymeren bestehen.

[0039] Wie vorstehend genannt, besteht eine Anwendungsmöglichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in der Herstellung von gereckter Folie mittels des Verfahrens der Festphasenverstreckung und von Gussstrang, der zur Herstellung von gereckter Folie mittels des Spanrahmenverfahrens verwendet wird.

[0040] Bei einer derartigen Herstellung wird der Gussstrang auf herkömmliche Weise mittels herkömmlicher Mittel aus der Zusammensetzung gebildet. In den meisten Fällen wird die Zusammensetzung unter Bildung eines geschmolzenen Strangs der gewählten Dicke durch eine strangbildende Düse schmelzextrudiert (gegossen). Die Dicke ist derart, dass durch das nachfolgende Strecken oder Ziehen des Gussstrangs eine gereckte Folie der gewünschten Dicke erhalten wird. Der geschmolzene Strang wird bis zur Verfestigung abgekühlt. Wenn die Verstreckung zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen soll, wird der feste Gussstrang weiter auf Umgebungstemperatur (gewöhnlich 20–25°C) abgekühlt und zur späteren Verstreckung gelagert.

[0041] Der feste Strang wird auf jeden Fall zum Verstrecken wieder auf eine Temperatur erwärmt, bei der der Strang beim Strecken nicht bricht, die jedoch unterhalb der T_m der Zusammensetzung (jetzt ein fester Schmelzblend) liegt. In diesem Zusammenhang wird die T_m jeder der Polymerkomponenten aufgrund von Cokristallisierungseffekten im festen Schmelzblend nicht beobachtet. Der Strang wird bei einer solchen Temperatur in eine Richtung, quer zu dieser Richtung oder in beide (nacheinander oder gleichzeitig) auf den gewünschten Verstreckungsgrad und die gewünschte Foliendicke gestreckt. Die gebildete Folie wird dann abgekühlt, bis ihre Temperatur wenigstens der T_c der Zusammensetzung entspricht und vorzugsweise darunter liegt.

[0042] Biaxial gestreckte Folie, die mittels des Verfahrens der Festphasenverstreckung aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit einem MFR im Bereich von 1–10 dg/min hergestellt wurde, weist wesentliche Verbesserungen bei der Verarbeitung auf und hat im Vergleich zu biaxial gereckter Folie, die im Wesentlichen unter denselben Bedingungen aus ZN-iPP mit im Wesentlichen demselben MFR hergestellt wurde, und zu biaxial gereckter Folie, die im Wesentlichen unter denselben Bedingungen aus m-iPP mit im Wesentlichen demselben MFR hergestellt wurde, ein wesentlich verbessertes Verhältnis von Verarbeitbarkeit zu Eigenschaften. Die Zusammensetzung weist eine größere Verarbeitungsspanne und eine geringere biaxiale Streckgrenze auf. Bei derselben oder niedrigeren biaxialen Streckgrenze bei erhöhter Temperatur zeigt Folie aus der Zusammensetzung verbesserte Eigenschaften. Zu diesen Eigenschaften gehören Elastizitätsmodul aus Zugversuch und Bruchdehnung, Dimensionsfestigkeit und verbesserte Barriereigenschaften hinsichtlich Sauerstoff und Wasserdampf bei Raumtemperatur.

[0043] Die bevorzugte Ausführungsweise der Erfindung wird nachstehend anhand der folgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1

[0044] Dieses Beispiel veranschaulicht eine bestimmte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

[0045] Die Ausführungsform hat folgende Formulierung:

Bestandteile	Gew.-Teile
ZN-iPP	60
m-iPP	40
Stabilisierungsmittel	0,22

[0046] Das ZN-iPP dieser Ausführungsform ist das Harz Pro-fax 6701, ein handelsübliches pelletiertes Polypropylen, das mithilfe der Ziegler-Natta-Katalyse hergestellt wird. Es ist von Montell USA Inc. erhältlich. Es enthält 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Produkt, eines herkömmlichen phenolischen Antioxidans. Typische Eigenschaften sind:

MFR	= 0,83 dg/min
T_m	= 162–164°C (erneutes Erwärmen)
T_c	= 101–104°C (erneutes Erwärmen)
% mmmm	= 86–89
XI	= 95,5 Gew.-%
PI	= 3,95

[0047] Bei dem m-iPP handelt es sich um das Harz EX3825, ein pelletiertes Propylen-Homopolymer-Produkt von Exxon Chemical Company. Das Homopolymer wird mittels Metallocen-Katalyse hergestellt. Es enthält eine geringe, aber wirksame Konzentration eines Stabilisierungsmittels. Typische Eigenschaften sind:

MFR	= 28 dg/min
T_m	= 148,3°C (erneutes Erwärmen)
T_c	= 92,1°C (erneutes Erwärmen)
% mmmm	= 92,3
XI	= 99,5 Gew.-%
PI	= 1,87

[0048] Das Stabilisierungsmittel ist eine beliebige herkömmliche Stabilisatorzusammensetzung, die zur Stabilisierung von iPP-Zusammensetzungen zur Herstellung von flexibler Verpackungsfolie nützlich ist.

[0049] Die Zusammensetzung dieses Beispiels kann in Form einer einfachen Mischung aus Feststoffteilchen (Pulver, wie es im Polymerisationsverfahren hergestellt wird, auch als Flocken bekannt, Pellets, Granulatkörner, Kügelchen) des jeweiligen iPP und des Stabilisierungsmittels vorliegen. In diesem Fall wird die Zusammensetzung mittels herkömmlicher direkter Mischtechniken und Mischausrüstung hergestellt.

[0050] Die Zusammensetzung kann auch in Form von Teilchen (Pellets) eines Schmelzblends des jeweiligen iPP und des Stabilisierungsmittels vorliegen. In diesem Fall wird die Zusammensetzung mithilfe herkömmlicher Techniken und Ausrüstung zum Schmelzmischen und Pelletieren oder anderer Formen der Teilchenbildung hergestellt. Die T_m und die T_c des Schmelzblends liegen üblicherweise bei 159,3°C und 100,5°C.

Beispiel 2

[0051] Dieses Beispiel veranschaulicht eine bestimmte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen biaxial gereckten Folie und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0052] Pellets der Zusammensetzung aus Beispiel 1 werden in einem Killion-Extruder (3,8-cm-Schnecke, L/D = 30) mit einer 25,4-cm-Flachdüse für die vertikale Extrusion zu einem 25 Mil (635 µm) dicken Strang extrudiert. Der Strang wird auf einem wassergekühlten Kühlwalzensatz mit einer Zuggeschwindigkeit von 2,5 m/min abgekühlt. Die Verarbeitungsbedingungen sind wie folgt:

Extrudertrommeltemperaturen:	230-250-250-250-250-250°C
Siebpaket:	0,25/0, 15/0,25 mm
Schneckengeschwindigkeit:	50 U/min
Düsenöffnung:	1 mm
Kühlwalzentemperaturen:	35–40°C

[0053] Alle vier Seiten eines quadratischen Abschnitts des Gussstrangs werden an einer Streckvorrichtung TM Long eingespannt. Nach dem 45 Sekunden langen Erwärmen auf eine Temperatur im Bereich von 140–155°C wird der Abschnitt von der Vorrichtung mit einer Streckrate von 9000% pro Minute auf ein Streckverhältnis von 6:1 in beide Richtungen biaxial gestreckt. Die gebildete biaxial gereckte Folie wird auf Raum-

temperatur (20–25°C) abgekühlt. Die Folie hat typischerweise eine Dicke von 1 Mil (25 µm).

[0054] Typische Eigenschaften der biaxial gereckten Folie gehen aus der nachfolgenden Tabelle I mit tatsächlichen Daten, die mit erfindungsgemäßer biaxial gereckter Folie erhalten wurden, hervor. Die Folie wurde mit 5,1 cm × 5,1 cm großen Proben eines Gussstrangs hergestellt, der gemäß Beispiel 2 erhalten wurde. Die Proben wurden wie vorstehend bei verschiedenen Temperaturen auf einer Streckvorrichtung TM Long für Laborzwecke biaxial gestreckt. Zur Ausrüstung der Streckvorrichtung gehörte ein Messwandler für den Hochtemperaturbetrieb, der am Klammersystem angeordnet war und zu Spannungs-/Beanspruchungsmessungen mit einem Computer verbunden war.

[0055] Die gestreckten Proben wurden bei 23°C und 50% relativer Feuchte eine Woche lang gealtert und dann wurden die folgenden physikalischen Eigenschaften mit den nachfolgend genannten Verfahren ermittelt:
 Zugfestigkeit (Bruchspannung): ASTM D-882
 Elastizität (1% Sekantenmodul & Bruchdehnung): ASTM D-882
 Wasserdampfdurchlässigkeit ("MVTR"): ASTM F 1249-90 (bei 38°C & 100% relativer Feuchte)
 Sauerstoffdurchlässigkeit ("O₂ TR"): ASTM D 3985-81 (bei 23,3°C & trockenen Bedingungen)
 Trübung und Durchlässigkeit: gemessen mit einem Trübungsmesser von Gardner

[0056] Zu Vergleichszwecken enthält die Tabelle auch Daten einer 1 Mil (25 µm) dicken, biaxial gereckten Folie aus einem ZN-iPP mit diesen Eigenschaften:

MFR	= 3,8 dg/min
T _m	= 162,5°C (erneutes Erwärmen)
T _c	= 99,9°C (erneutes Erwärmen)
% mmmm	= 87,4
XI	= 94,3 Gew.-%
PI	= 4,39

[0057] Diese Folie wurde mit 5,1 cm × 5,1 cm großen Proben eines Gussstrangs hergestellt, der gemäß Beispiel 2, aber aus Pellets aus ZN-iPP hergestellt wurde. Die Proben wurden wie vorstehend bei verschiedenen Temperaturen auf einer Streckvorrichtung TM Long für Laborzwecke biaxial gestreckt. Die Folie wurde wie vorstehend beschrieben geprüft.

Tabelle 1

Strecktemperatur Folie	145°C		150°C		155°C	
	Bsp.2	ZN-iPP	Bsp. 2	ZN-iPP	Bsp. 2	ZN-iPP
Biaxiale Streckgrenze (MPa)	2,13	2,43	1,22	1,52	0,81	0,87
Bruchspannung (MPa)	186	186	169	179	175	179
1% Sekantenmodul (MPa)	2080	1905	2100	1990	1970	1920
Bruchdehnung(%)	87	101	99	93	148	130
O ₂ TR (cc/m ² /Tag)	1678	1991	ng	ng	ng	ng
MVTR (g/m ² /Tag)	7,40	6,57	ng	ng	ng	ng
Trübung (%)	0,41	0,28	0,58	0,43	1,15	2,16
Durchlässigkeit (%)	98,5	98,6	97,3	97,1	93,3	86,4

ng = nicht gemessen

[0058] Diese Daten zeigen, dass die biaxial gereckte Folie aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei derselben oder niedrigeren biaxialen Streckgrenze bei erhöhter Temperatur im Vergleich zu einer biaxial gereckten Folie aus einem ZN-iPP mit einer der Zusammensetzung ähnlichen MFR bessere Eigenschaften

aufweist, wobei beide Folien mittels des Spannrahmenverfahrens mit TM Long unter im Wesentlichen denselben Bedingungen hergestellt wurden. Dank der verbesserten Eigenschaften ist die erfindungsgemäße Folie besonders geeignet für die Anwendung als Verpackungsfolie für sauerstoffempfindliche Nahrungsmittel.

[0059] Weitere Daten wurden in einer Prüfanordnung mit einer Spannrahmenstraße für BOPP-Folie in einem kommerziell relevanten Maßstab gesammelt. Teil dieser Anordnung war eine bestimmte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Dabei handelte es sich um einen Schmelzblend, der im Wesentlichen aus 68 Gew.-Teilen eines ZN-iPPs mit diesen Eigenschaften:

MFR	= 1,2 dg/min
T_m	= 167,3°C (erneutes Erwärmen)
T_c	= 101,5°C (erneutes Erwärmen)
XI	= 99,0 Gew.-%
PI	= 4,8

und 32 Gew.-Teilen eines m-iPP mit diesen Eigenschaften bestand:

MFR	= 32 dg/min
T_m	= 146,6°C (erneutes Erwärmen)
T_c	= 101,9°C (erneutes Erwärmen)
XI	= 98,4 Gew.-%
PI	= 1,7

[0060] Der MFR des Elends betrug 2,7. Die T_m des Elends betrug 163,4°C und ihre T_c 106,5°C.

[0061] Ein weiterer Teil der Prüfanordnung war ein handelsübliches, folientaugliches ZN-iPP, dessen MRF ähnlich dem des Elends war. Das ZN-iPP wies die folgenden Eigenschaften auf:

MFR	= 3 dg/min
T_m	= 164,1°C (erneutes Erwärmen)
T_c	= 99,8°C (erneutes Erwärmen)
XI	= 95,7 Gew.-%
PI	= 4,8

[0062] Die Spannrahmenstraße für BOPP-Folie umfasste eine Extrusionseinheit mit Flachdüse, eine Abkühlereinheit mit Kühlwalze für den Strangguss, eine Einheit zum Recken in Maschinenrichtung (MDO-Einheit), in der der Strang erneut erwärmt und mithilfe von Walzen in Maschinenrichtung gereckt wird, eine Einheit zum Recken in Querrichtung (TDO-Einheit), in der der Strang in einer Heizstation vor dem Verstrecken erneut erwärmt, in einer Streckstation mittels eines sich aufweitenden schienengetragenen Klammersystems in Querrichtung gestreckt und in einer Temperstation getempert wird, einem Beta-Scanner zur Überprüfung der Foliendicke und eine Folienaufwickleinheit.

[0063] Im Rahmen der Prüfanordnung wurde die Folie aus dem Elend und aus dem ZN-iPP mit unterschiedlichen Temperaturen in der Heizstation vor dem Strecken hergestellt, um die brauchbaren Strecktemperaturspannen des Elends und des ZN-iPP zu bestimmen. In diesem Zusammenhang ist die Temperatur, auf die eine folienbildende Zusammensetzung in der Heizstation vor dem Strecken erwärmt wird, besonders kritisch. Damit wird die Ziehfähigkeit der Zusammensetzung und die Einheitlichkeit der Foliendicke gesteuert. Bei jeder Zusammensetzung führt eine zu niedrige Temperatur zu einem Bruch der Folie, während eine zu hohe Temperatur teilweise zum Schmelzen und erneuten Kristallisieren der Zusammensetzung und folglich zu einer getrübbten Folie führt.

[0064] In dieser Prüfanordnung blieben die Betriebsbedingungen der Folienstraße außer den Vorwärmtemperaturen gleich, ausgenommen davon war die Geschwindigkeit der Kühlwalzen und der Straße, die automatisch so angepasst wurde, dass beim Übergang von einer Zusammensetzung zur anderen dieselbe Foliendicke bewahrt wurde. Es wurden folgende Betriebsbedingungen verwendet:

Extrusionstemperatur: 240–260°C

Schneckengeschwindigkeit: 160 U/min

Kühlwalzentemperatur: 30°C

Temperaturen in der MDO-Einheit:

Vorwärmwalzen: 120°C(x 2) – 125°C(x 2) – 130°C(x 2)

Streckwalzen: 110°C(x 2) – 125°C(x 2) – 125°C(x 2)

Temperwalzen: 130°C(x 4)
 Streckverhältnis in Maschinenrichtung (MDSR): 5:1
 Temperaturen in der TDO-Einheit:
 Heizstation vor dem Strecken: unterschiedlich
 Streckstation: 160°C
 Temperstation: 160°C
 Streckverhältnis quer zur Maschinenrichtung (TDSR): 8:1–9:1
 Streckverhältnis der Gesamtfläche (MDSR x TDSR): 40–45
 Foliendicke: 20 µm

[0065] Die Folienproben, die in der Prüfanordnung erhalten wurden, wurden bei 23°C und 50% relativer Feuchte eine Woche lang gealtert, ehe deren physikalischen Eigenschaften ermittelt wurden, die nachfolgend in Tabelle II dargestellt sind. Die Eigenschaft Young-Modul wurde mithilfe des Verfahrens ermittelt, das in ASTM D-882 beschrieben ist. Die anderen in Tabelle 11 aufgeführten physikalischen Eigenschaften wurden mit Ausnahme des Schwindmaßes der Folie anhand der Verfahren ermittelt, die vorstehend in Verbindung mit den in Tabelle I aufgeführten Eigenschaften genannt sind. Das Verfahren zur Ermittlung des Schwindmaßes der Folie umfasste das 5 Minuten lange Anbringen von frei stehenden, quadratischen Proben der Folien mit einer Kantenlänge von 10 cm auf einer Poly(tetrafluoroethylen)-Unterlage in einem Umluftofen bei den in Tabelle 11 genannten Temperaturen und Messen des Umfangs des Schwunds in Maschinen- und Querrichtung.

[0066] In Tabelle 11 bedeutet "MD" Maschinenrichtung und "TD" bedeutet Querrichtung.

[0067] Außerdem bedeutet "PHT" in Tabelle 11 die Lufttemperatur der Station vor dem Strecken der TDO-Einheit. Aufgrund der Laufgeschwindigkeit des in Maschinenrichtung gereckten Strangs durch diese Station erreichte der Strang die PHT nicht, sondern blieb unterhalb seiner T_m .

Tabelle II

	Mischung	ZN-iPP
MFR (dg/min)	2,7	3
Verfahrensvariablen:		
PHT(°C)-Minimum	170	164
PHT(°C)-Optimum	175	175
PHT(°C)-Optimum	185	185
PHT(°C)-Maximum	195	197
Rotationsgeschwindigkeit der Kühlwalze (U/min)	8	8
Stromstärke der MDO-Einheit	10,5	11
Stromstärke der TDO-Einheit	9,9	10,6
Fertigungsgeschwindigkeit (m pro min, an der Folienausgabe der TDO-Einheit)	45	45
Foliendickenunterschied 2 Sigma	0,89	0,53
Folieneigenschaften:		
Elastizitätsmodul bei Zugversuch (MPa)	-MD 170 -TD 260	150 260
Young-Modul (MPa)	-MD 2640 -TD 4600	2290 4150
1% Sekantenmodul (MPa)	-MD 2410 -TD 3760	2070 3360
Bruchdehnung (%)	-MD 158 -TD 38	110 37
Schwindmaß der Folie bei 120°C	-MD 3,8 -TD 5,7	4,7 5,7
Schwindmaß der Folie bei 135°C	-MD 4,7 -TD 7,6	5,7 7,6
Folientrübung (%)	0,17	0,3
O ₂ TR (cc/m ² /Tag)-PHT-Optimum	1560	1600
O ₂ TR (cc/m ² /Tag)-PHT-Minimum	1455	ng
MVTR (g/m ² /Tag)-PHT-Optimum	5,5	6
MVTR (g/m ² /Tag)-PHT-Minimum	5,4	ng

ng = nicht gemessen

[0068] In der vorstehenden Tabelle II legen die beiden Werte für optimale PHT die Temperaturspanne fest, in der eine Folie mit guter Klarheit und niedriger 2-Sigma-Abweichung der Dicke (zwischen 0,5 und 1 µm) erhalten wird. Die Mindest-PHT ist in jedem Fall die niedrigste PHT, bei der ein ungleichmäßiges Strecken auftritt, was anhand von weißen Bändern oder Haifischhautmarkierungen erkannt wird. Die maximale PHT ist in jedem Fall die höchste PHT, bei der die Folie sichtbar trüb wird und erhebliche Schwankungen der Foliendicke zeigt.

[0069] Die Stromstärke in MDO und TDO ist proportional zu den Spannungen, die zum Verstrecken des Strangs in Maschinen- und Querrichtung erforderlich sind.

[0070] Niedrigere Werte für das Schwindmaß der Folie sind ein Ausdruck für die bessere Dimensionsfestigkeit der Folie. Dieser Parameter ist deswegen wichtig, da BOPP-Folie in der Regel nach der Herstellung zahlreichen Verfahren unterworfen wird, in denen Wärme eine Rolle spielt, und die Integrität der Folie entscheidend ist.

[0071] Aus den vorstehenden Daten ist ersichtlich, dass trotz derselben Verarbeitungsspanne des Elends und des ZN-iPP die Folie, die aus dem Elend hergestellt wurde, im Vergleich zur Folie, die aus ZN-iPP hergestellt war, wesentlich bessere physikalische Eigenschaften aufwies.

[0072] Die Daten zeigen auch, dass die Verstreckungsspannungen zur biaxialen Verstreckung des Gussstrangs aus dem Elend wesentlich geringer waren als die Verstreckungsspannungen zur biaxialen Verstreckung des Gussstrangs aus einem ZN-iPP mit einem MRF, der dem des Elends ähnlich war.

[0073] Somit stellt die erfindungsgemäße Zusammensetzung im Vergleich zu ZN-iPP mit im Wesentlichen demselben MFR ein wesentlich verbessertes Verhältnis von Zugeigenschaften bei erhöhter Temperatur und physikalischen Eigenschaften der daraus hergestellten gereckten Folie bereit.

Weitere Begriffsbestimmungen

[0074] Der Begriff "umfasst" bedeutet in dieser Beschreibung "ohne Begrenzung eingeschlossen". Er ist nicht einschränkend. Er schließt das danach genannte grammatikalische Objekt oder die danach genannten grammatikalischen Objekte ein, ohne ein anderes grammatikalisches Objekt oder andere grammatikalische Objekte auszuschließen.

[0075] Der Ausdruck "im Wesentlichen bestehend aus" schließt in dieser Beschreibung eine nicht genannte Substanz mit einer Konzentration aus, die ausreicht, um die wesentlichen Eigenschaften und Merkmale der festgelegten fraglichen Zusammensetzung deutlich negativ zu beeinflussen, lässt jedoch die Gegenwart von einer oder mehreren nicht genannten Substanzen zu, deren Konzentration oder Konzentrationen nicht ausreicht/ausreichen, um diese wesentlichen Eigenschaften und Merkmale negativ zu beeinflussen.

[0076] Weitere Ausführungsformen und vorteilhafte Merkmale der Erfindung sind für einen Fachmann mit normalem Wissen nach Lesen der vorstehenden Beschreibung offensichtlich.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die für die Herstellung von Polypropylenfolie mit Orientierung im festen Zustand nützlich ist, welche Zusammensetzung Folgendes umfasst: ein erstes isotaktisches Polypropylen, das durch die Ziegler-Natta-Katalyse (ZN-iPP) hergestellt wird mit den folgenden Eigenschaften

T_m	= 160–167°C
MFR	= 0,5–10 dg/min
% mmmm	= 85–100

und ein zweites isotaktisches Polypropylen, das durch die Metallocenkatalyse (m-iPP) hergestellt wird, wobei die T_m des zweiten iPP im Wesentlichen niedriger als die T_m des ersten iPP ist, wobei das Gewichtsverhältnis des zweiten iPP zum ersten iPP im Bereich von 5:95 bis 95:5 liegt, und der Schmelzflussindex (MFR) der Zusammensetzung bei 1–10 dg/min liegt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das m-iPP die folgenden Eigenschaften aufweist:

MFR =	0,5–200 dg/min
T_m =	110–160°C
% mmmm =	75–98

3. Orientierte Folie der Zusammensetzung nach Anspruch 1.
4. Biaxial orientierte Folie nach Anspruch 3.
5. Gießfolienbahn nützlich zur Herstellung von Polypropylenfolie mit Orientierung im festen Zustand, welche Folienbahn sich aus der Zusammensetzung nach Anspruch 1 zusammensetzt.
6. Verfahren zur Herstellung einer Verpackungsfolie aus orientiertem Polypropylen, welches Verfahren Folgendes umfasst: Bilden einer Flachfolienbahn aus der Zusammensetzung nach Anspruch 1; Strecken der Folienbahn bei einer Temperatur, bei der die Folienbahn während des Streckens nicht bricht, aber unterhalb der T_m der Zusammensetzung, in mindestens einer Richtung bis zum gewünschten Orientierungsgrad; und Abkühlen der sich ergebenden Folie, bis sich ihre Temperatur mindestens bei der T_c des zweiten iPP befindet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Strecken in transversalen Richtungen erfolgt, wobei die Folie biaxial orientiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, worin das Strecken mithilfe des Spanrahmenverfahrens durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen