

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/14

C08J 5/18

B32B 27/30

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95119493.3

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1070519C

[22] 申请日 1995. 12. 22

[21] 申请号 95119493.3

[30] 优先权

[32] 1994. 12. 22 [33] JP [31] 319673/1994

[73] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 濑藤律雄 佐藤淳

稻垣胜成 大原淳

[56] 参考文献

EP0560326A1 1993. 9. 15 C08L23/10

审查员 殷朝辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚丙烯组合物及其层合及取向的薄膜

[57] 摘要

一种用于层合与取向薄膜的聚丙烯组合物,它包括(A)73—97%(重量)的结晶丙烯无规共聚物,其具有60—97%(重量)含量的丙烯,0—6%(重量)含量的乙烯和3—40%(重量)含量的 α -烯烃,(B)2.5—17%(重量)的丙烯- α -烯烃无规共聚物,其具有35—75%(重量)含量的丙烯和25—65%(重量)含量的 α -烯烃,(C)0.5—10%(重量)的结晶丙烯聚合物。

提供一种用于层合和取向薄膜的聚丙烯组合物以及在表面层有这种组合物的层合与取向的薄膜,该组合物可长久被形成薄膜而不损害其透明性及低温热粘性而且该组合物具有极好的耐溶剂性和极好的热粘性。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于层合和取向薄膜的聚丙烯组合物, 包括:

(A) 按重量计为 73-97% 的结晶丙烯无规共聚物, 其中, 丙烯的含量按重量计为 65-92%, 乙烯的含量按重量计为 0-5%, 丁烯-1 的含量按重量计为 3-35%,

(B) 按重量计为 2.5-17% 的丙烯- α -烯烃无规共聚物, 其中, 丙烯的含量按重量计为 40-70%, 丁烯-1 的含量按重量计为 30-60%,

(C) 按重量计为 0.5-5% 的结晶丙烯聚合物, 其熔点用 DSC 测定的为 150°C 或更高, 其中该组合物具有在 20°C 时在二甲苯中的可溶部分按重量计为 12.9 至 20%。

2. 根据权利要求 1 的聚丙烯组合物, 其中结晶丙烯无规共聚物(A) 在 20°C 时在二甲苯中的可溶部分按重量计为 1-20% 或更少, 丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 在 20°C 时在二甲苯中的可溶部分按重量计为 70% 或更多。

3. 根据权利要求 1 的聚丙烯组合物, 其中结晶丙烯聚合物 (C) 用 DSC 测量的熔点为 150°C 或更高。

4. 根据权利要求 3 的聚丙烯组合物, 其中结晶丙烯聚合物 (C) 是结晶丙烯均聚物或具有乙烯或丁烯-1 含量少于 3% 重量的结晶丙烯共聚物。

5. 根据权利要求 1 的聚丙烯组合物, 其中所说组合物在 20°C 时在二甲苯中的可溶部分按重量计是 20% 或更少。

6. 一种用于层合和取向薄膜的聚丙烯组合物, 包括:

(A) 按重量计为 73-97% 的结晶丙烯无规共聚物, 该共聚物具有按重量计为 65-92% 的丙烯含量, 按重量计为 0-5% 的乙烯含量

和按重量计为 3-35% 的丁烯-1 含量, 其中该共聚物是由丙烯和丁烯-1 或丙烯, 乙烯和丁烯-1 在气相用一种固体催化剂组分经聚合而得到的, 在该固体催化剂组分中 Ti, Mg, 卤原子和电子给体是必不可少的组分。

(B)按重量计为 2.5-17%的丙烯- α -烯烃无规共聚物, 其中, 丙烯的含量按重量计为 40-70%, 丁烯-1 的含量按重量计为 30-60%, 且在 20°C 时在二甲苯中的可溶部分按重量计为 30% 或更多, 其中该共聚物是由丙烯与 α -烯烃在溶剂存在下用一种固体催化剂组分经共聚合反应而得到的, 其中该固体催化剂组分中, Ti, Mg, 卤原子和电子给体是必不可少的组分, 及

(C)按重量计为 0.5-5% 的结晶丙烯聚合物, 该聚合物具有用 DSC 测定的熔点为 150°C 或更高, 其中该组合物在 20°C 时在二甲苯中具有溶解部分按重量计为 12.9-20%。

7. 一种层合与取向的薄膜, 它具有权利要求 1 所限定的聚丙烯组合物的层作为其表面层。

8. 一种层合与取向的薄膜, 该薄膜是通过在结晶聚丙烯薄膜至少一个表面层合一种由权利要求 1 所限定的用于层合和取向薄膜的聚丙烯组合物, 然后取向该所得层合物而得到的。

说 明 书

聚丙烯组合物及其层 合及取向的薄膜

本发明涉及一种用于层合及取向薄膜的聚膜的聚丙烯组合物，以及在表面层有这种组合物的层合及取向薄膜，更特别的是，本发明涉及一种用于层合及取向薄膜的聚丙烯组合物，以及在表面层有这种丙烯组合物的层合及取向薄膜，它们使薄膜具有良好的耐溶剂性和热粘性的平衡并具有良好的成膜性，其中当形成膜时极少阻碍透明性和低温热密封性。

由于聚丙烯具有优秀的物理性能，因此它用途广泛例如包装膜领域等等，然而由于聚丙烯膜单层具有高温易密封性且其适宜的温度范围很窄，因此由乙烯和/或 α -烯烃无规共聚的聚丙烯无规共聚物通常被用于这种用途以增强在低温的热密封性。此外，无规共聚物还具有共聚单体的良好无规性，因而由于其低结晶度和低熔点而具有优良的透明性和热密封性。

另一方面，它有这样的缺点，即对某种有机溶剂例如饱和烃溶剂的溶解度随着乙烯和/或 α -烯烃含量的增加而显著增加，然而此溶解度对食品卫生是不可取的。

作为制备此丙烯无规共聚物的工艺，近所来已试图

用所谓的气相聚合方法来制备丙烯无规共聚物，在该方法中基本上不存在溶剂或活性单体液体。例如，根据日本未审专利公开 63-276541 (1988) 中所叙述的方法，主要成分为丙烯-丁烯-1 的共聚物就是由气相聚合方法制备的。然而由于它在 20℃ 二甲苯中有 15% 或更多的可溶部分从而使耐结块性和洇色增白性 (*bleed whitening*) 更差，因此它尚不适用于作为包装薄膜。尤其是在用大型加工机器来形成膜的情况下易于显现此缺点，此外，它还有许多低分子量组分作为低温热密封改性剂，而这些组分对于包装膜则是非优选的。因此，尽管它有良好的低温热密封性，然而当制膜时用垂直辊取向的情况下辊上的附着要长期增加且成膜性也变差。

此外，虽然日本未审专利公开 61-248740 (1986) 中所叙述的方法改进了低温热密封性，然而作为一种组合物（其主要成分是丙烯-乙烯共聚物和丙烯-乙烯-丁烯-1 共聚物）由于共聚单体低含量和高热易粘性强度的外观尚不充分因而主要组份具有 140℃ 或更高的高熔点，在日本未审专利公开 56-58861 (1981) 中，叙述了一种具有改进的透明性及低温热密封性的薄膜，但因其主要组分为丙烯-乙烯共聚物或丙烯-乙-丁烯-1 共聚物，由于共聚单体含量低，所以该共聚物成为具有高熔点的共聚物且该薄膜在热粘性方面有问题。在日本未审查专利公开 64-18633 (1989) 中，通过本体聚合方法制备主要组分是丙烯-乙烯的共聚物和丙烯-乙烯-丁烯-1

的共聚物，由于其共聚单体含量低因此不足以提供较好的热粘性。

在这些情况下，本发明人已应用日本专利申请6-92317 (1994) 作为具有低温热密封性和热粘性极好平衡的组合物。此外，本发明人应用日本专利申请5-262340 (1993) 以便得到具有低温热密封性和热粘性极好平衡的聚丙烯无规共聚物组合物。

本发明人对此聚丙烯无规共聚物组合物的发展有广泛的研究，结果，本发明人发现以上所述目的可通过一种组合物而实现，该组合物包括有特定范围 α -烯烃含量的结晶丙烯无规共聚物和特定范围的结晶丙烯均聚物，并因此而完成了本发明。

本发明的一个目的是提供一种用于层合和取向薄膜的聚丙烯组合物，以及在表面层有此组合物的层合及取向的薄膜。由该组合物形成的薄膜长时期不损害聚丙烯薄膜原有的优越性能，即透明性和热密封性，该组合物具有耐溶剂性和热粘性的极好平衡。

本发明涉及一种用于层合和取向薄膜的聚丙烯组合物，其特征在于包括 (A) 由丙烯与 α -烯烃或丙烯与 α -烯烃及乙烯共聚合而得到的73%至97%重量的结晶丙烯无规共聚物，该共聚物有60%至97%重量含量的丙烯，0-6%重量含量的乙烯和3-40%重量含量的 α -烯烃，(B) 由丙烯与 α -烯烃共聚合而得到的2.5%至17%重量的丙烯， α -烯烃无规共聚物，其丙烯重量含量为

35-75%， α -烯烃重量含量为 25-65%，(C) 0.5-10% 重量的结晶丙烯聚合物。

此外，本发明涉及在表面层有上述组合物的层合薄膜。

根据本发明可得到一种含有结晶丙烯无规共聚物（其 α -烯烃含量范围足以显示出高热粘性强度），丙烯- α -烯烃无规共聚物（有少许含量的低分子量聚合物以增强低温热密封性）和结晶丙烯均聚物（以提高热粘性和极好的耐溶剂性）的组合物，而且通过在一结晶聚丙烯薄膜的一面或两面层合所说的组合物可得到具有极好耐溶剂性和极好热粘性的薄膜，这将不损害稳定的长期成膜性，透明性和热密封性。

以下对本发明详细加以说明。

用于本发明的聚丙烯组合物中的结晶丙烯无规共聚物(A)是这样一种无规共聚物，它是通过丙烯与 α -烯烃或丙烯与 α -烯烃和乙烯经共聚合而得到的，其丙烯重量含量为 60-97%。

α -烯烃包括有 4-10 个碳原子的 α -烯烃，例如丁烯-1，戊烯-1，乙烯-1，庚烯-1，辛烯-1，3-甲基戊烯-1 等等，在它们之中，最优选的是丁烯-1。

结晶丙烯无规共聚物(A)中丙烯，乙烯和 α -烯烃的含量分别是 60-97%，优选 65-92%（重量）。0-6%，优选 0-5%（重量）和 3-40%，优选 3-35%（重量）。

当丙烯含量小于 60% (重量) 时, 熔点太低且成膜性变差。当丙烯含量大于 97% (重量) 时, 熔点太高且低温热密封性变得不足。乙烯组分不是必不可少的组分但从长期成膜性和热粘性强度的观点优选该含量高达大约 6% (重量)。此外, α -烯烃含量优选 3-40% (重量)。当该含量小于 3% (重量) 时, 熔点高且不显示热粘性强度。当该含量大于 40% (重量) 时, 成膜性变差。此外在不含乙烯的丙烯- α -烯烃共聚物情况下, α -烯烃含量优选 15% (重量) 或更多。

结晶丙烯无规共聚物 (A) 优选在 20°C 二甲苯中可溶部分大于 25% (重量) (以下简称“CXS”), 更优选 1-20% (重量), 当 CXS 在以上范围内时, 该组合物的成膜性, 层合和取向薄膜的热粘性、防粘连性更佳。

作为结晶丙烯无规共聚物 (A), 优选使用的是这样的聚合物, 其中由丙烯与 α -烯烃共聚合而得到的无规共聚物可被热或过氧化物分解为 $M_w/M_n \leq 5.5$ 或更少。

结晶丙烯无规共聚物 (A) 通常 $[\eta]$ 为 0.3-6.0 dl/g, 优选 $[\eta]$ 为 0.8-5.0 dl/g, 更优选 $[\eta]$ 为 1.0-3.0 dl/g。

结晶丙烯无规共聚物 (A) 通常优选通过丙烯与 α -烯烃用齐格勒-纳塔催化剂进行共聚合而制备, 在某些情况下也可使用可溶催化剂, 例如金属茂。

优选的催化剂体系包括齐格勒-纳塔催化剂体系, 其中钛, 镁, 卤素和电子给体至少是必不可少的, 例如一种



催化剂体系由 (a) 一种包括钛, 镁, 卤素和电子给体作为基本组分的固体催化剂组分, (b) 一种有机金属化合物, 和 (c) 由通式 $R^1R^2Si(OR^3)_2$ 表示的硅氧烷化合物 (R^1 表示有 5-20 个碳原子的脂环烃基, R^2, R^3 表示有 1-20 个碳原子的烃基) 组成。

在上述催化剂体系中的固体催化剂组分 (a) 含有钛, 镁, 卤素和电子给体作为基本组分, 它一般是通过用一种酯化合物处理由有机镁化合物还原钛化合物而得到的固体产物之后再 用四氯化钛处理而得到的。

此钛化合物用通式 $Ti(OR)_bX_{4-b}$ 表示 (R 表示有 1-20 个碳原子的烃基, x 是卤, b 是 $0 < b \leq 4$ 的数) R 的例子是烷基例如甲基, 乙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 戊基, 异戊基, 己基, 庚基, 辛基, 癸基, 十二烷基等等, 芳基例如苯基, 甲苯基, 二甲苯基, 萘基等等, 环烷基例如, 环己基, 环戊基等等, 烯丙基例如丙烯基等等以及芳烷基例如苄基等等。

作为镁化合物, 可以使用任何类型的具有镁-碳键的有机镁化合物, 优选使用特别由通式 $RMgX$ 表示的格利雅 (Grignard) 化合物 (其中 R 表示有 1-20 个碳原子的烃基, X 是卤素) 和由通式 $RR'Mg$ 表示的镁化合物 (其中 R 和 R' 表示有 1-20 个碳原子的烃基且此处 R 和 R' 可相同或不同)。

格利雅化合物包括氯化甲基镁, 氯化乙基镁, 溴化甲基镁, 溴化乙基镁, 碘化乙基镁, 氯化丙基镁, 溴化

丙基镁，氯化正丁基镁，溴化正丁基镁，氯化仲丁基镁，溴化仲丁基镁，氯化叔丁基镁，溴化叔丁基镁，氯化戊基镁，氯化异戊基镁，氯化苯基镁，溴化苯基镁等等，由 $RR'Mg$ 表示的镁化合物包括二乙基镁，二正丙基镁，二异丙基镁，二正丁基镁，二仲丁基镁，二叔丁基镁，正丁基仲丁基镁，二戊基镁，二苯基镁等等。

用于与固体催化剂组分结合的有机铝化合物 (b) 在其分子中有至少一个铝-碳键。此有机铝化合物 (b) 的例子包括三烷基铝例如三乙基铝，三异丁基铝，三己基铝等等，二烷基铝卤化物，例如，二乙基铝卤化物（如氯，溴），二异丁基铝卤化物（如氯，溴）等等，三烷基铝和二烷基铝卤化物的混合物，铝氧烷例如四乙基二铝氧烷，四丁基二铝氧烷等等。在这些有机铝化合物中，优选三烷基铝，三烷基铝和二烷基铝卤化物的混合物，以及四乙基二铝氧烷。

此外可以使用与硼化合物结合的有机铝化合物例如三苯甲基-四（五氟苯基）硼酸盐和 N, N' -二甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐。所用有机铝化合物的量可在固体催化剂中每原子钛摩尔量 1-1000 摩尔的范围内选择，特别优选 5-600 摩尔。

由通式 $R^1R^2Si(OR^3)_2$ 表示的电子给体硅氧烷化合物 (C) 是例如，环己二甲氧基硅烷，环己丙基二甲氧基硅烷，环己异丙基二甲氧基硅烷，环己丁基二甲氧基硅

烷，环己异丁基二甲氧基硅烷，环己叔丁基二甲氧基硅烷，环己戊基二甲氧基硅烷，环己基己基二甲氧基硅烷，环己乙基二乙氧基硅烷，环己丙基二乙氧基硅烷，环己异丙基二乙氧基硅烷，环己丁基二乙氧基硅烷等等。

通过提供氢以便控制分子量来进行丙烯和 α -烯烃的聚合，条件为所用催化剂系统中组分 (b) 中铝原子 / 组分 (a) 中钛原子的摩尔比为 1-1000，优选 5-600，组分 (c) / 组分 (b) 中铝原子的摩尔比为 0.02-500，优选 0.05-10。聚合温度为 20-150°C，优选 50-95°C。聚合压力为大气压-40kg/cm²G。

其次，构成本发明聚丙烯组合物的另一组分，丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 是由丙烯和 α -烯烃经聚合而得到的。它是这样的丙烯- α -烯烃无规共聚物，其中丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 中丙烯的含量为 35-75% (重量)， α -烯烃的含量为 25-65% (重量)。

丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 中丙烯的含量为 35-75% (重量)，优选 40-70% (重量)。此外， α -烯烃的含量为 25-65% (重量)，优选 30-60% (重量)。当丙烯含量少于 35% (重量) 时，热粘性强度变差而当丙烯含量大于 75% (重量) 时低温热密封性变差。

作为构成丙烯- α -烯烃无规共聚 (B) 的 α -烯烃，可以同样使用结晶丙烯无规共聚物 (A) 中所用的 α -烯烃。也就是说， α -烯烃包括有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃，例如，丁烯-1，戊烯-1，己烯-1，庚烯-1，辛烯

-1, 3-甲基戊烯-1, 等等。在它们之中, 最优选丁烯-1, 此外, 在不危害本发明目的范围内也可含有少量乙烯。

鉴于, 从所得层合及取向薄膜低温热密封性丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的 CXS 优选为 30% (重量) 或更高, 更优选 50% (重量) 或更高, 最优选 70% (重量) 或更高。

作为制备本发明丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的催化剂, 可以同样使用结晶丙烯无规共聚物 (A) 中所用的催化剂且更优选使用齐格勒纳塔催化剂, 该催化剂含有固体催化剂组分其中钛, 镁, 卤素和电子给体是必不可少的。作为这些催化剂, 固体催化剂组分, 作为例子的是其中钛, 镁, 卤素和电子给体是必不可少的并用于制备结晶丙烯无规共聚物 (A), 以及可以提到的该催化剂系统包括此固体催化剂组分, (B) 有机金属化合物和 (C) 由通式 $R^1R^2Si(OR^3)_2$ 表示的硅氧烷化合物 (其中 R^1 表示有 5-20 个碳原子的脂环烃基, R^2 和 R^3 表示有 1-20 个碳原子的烃基)。

共聚物 (B) 的制备可在液相或气相进行但该聚合特别优选在这样的条件下进行, 即共聚物溶解在液相中, 也就是说存在溶剂。在液相进行聚合的情况下, 可以使用溶剂方法, 其中聚合在惰性溶剂中进行, 例如一种烃如己烷, 庚烷和煤油。脂环烃例如环己烷和芳香烃如苯, 甲苯和二甲苯。或者可以使用本体方法其中烯烃本

身被用作反应溶剂。在此之中最优选在溶剂存在下进行聚合。

本发明所用的共聚物可类似于烯烃聚合反应那样通常使用齐格勒-纳塔催化剂来进行。共聚合的温度通常选择在 $30-140^{\circ}\text{C}$ 的范围内，优选 $50-120^{\circ}\text{C}$ 。此外，该聚合优选在压力下进行通常优选在大约常压至 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 进行。通过改变聚合条件例如聚合温度，使用催化剂组分的速率等等来将分子量控制到一定程度，但是最有效的是在聚合系统中加氢。

作为本发明丙烯无规共聚物组合物中的结晶丙烯聚合物(C)通常使用丙烯在齐格勒-纳塔催化剂作用下进行聚合而得到的结晶丙烯均聚物。然而，在某些情况下，也可使用少量(小于3% (重量)) α -烯烃(乙烯，丁烯-1等等)共聚合的聚合物。用DSC测量的结晶丙烯聚合物(C)的熔点优选是 150°C 或更高，更优选 155°C 或更高。

此外，本发明的聚丙烯组合物在沸腾的正庚烷中的不溶部分通常是在晶体的熔融峰值测定的，而该峰值是由结晶丙烯聚合物(C)在 152°C 至 168°C 的差示扫描量热测量所得到的DSC曲线而取得的。此熔融峰值依赖于根据结晶丙烯聚合物(C)的夹杂物量的熔融量热变化，当检测不到此峰值时，很难得到聚丙烯无规共聚物组合物令人满意的各种性质平衡(antinomic)的性能，例如耐溶剂性和热粘合性。

本发明的聚丙烯无规共聚物组合包括结晶丙烯无规共聚物 (A)，它具有丙烯含量 60-97% (重量)，乙烯含量 0-6% (重量) 和 α -烯烃含量 3-40% (重量)，该共聚物是由丙烯与 α -烯烃或丙烯与 α -烯烃和乙烯共聚合而得到的，丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B)，它具有丙烯组分含量 35-75% (重量) 和 α -烯烃组分含量 25-65% (重量)，该共聚物是由丙烯与 α -烯烃共聚合而得到的，以及结晶丙烯聚合物 (C)。此组合物可以是结晶丙烯聚合物 (C)，结晶丙烯无规共聚物 (A) 和丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的掺混物，或是由丙烯或丙烯与少量乙烯先预聚合之后再由丙烯与 α -烯烃或丙烯与 α -烯烃和乙烯共聚合而得到的。

本发明聚丙烯无规共聚物组合物中结晶丙烯无规共聚物 (A)，丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 和结晶丙烯聚合物 (C) 的组合比是 73-97% (重量)，优选 80-95.5% (重量)，更优选 85-94.5% (重量) 的结晶丙烯无规共聚物 (A)，2.5-17% (重量)，优选 4-15% (重量)，更优选 5-10% (重量) 的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B)；和除此之外的 0.5-10% (重量)，优选 0.5-5% (重量)，更优选 0.5-2.7% (重量) 的结晶丙烯聚合物 (C)。

当结晶丙烯无规共聚物 (A) 的含量少于 73% (重量) 时，热密封性变得不足。另外，当丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 少于 2.5% (重量) 时，就分辨不出在低

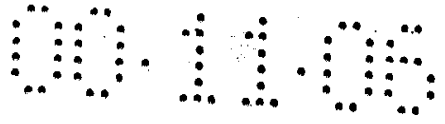
温范围热粘性的改进效果，而当其超过 17%（重量）时，热密封性虽被改进，但贯穿整个封口的热粘性变得更差。另一方面，当结晶丙烯聚合物（C）的含量少于 0.5%（重量）时耐溶剂性不足而当它大于 10%（重量）时，透明性变差且热粘强度变差因此这是不推荐的。

另外，优选使用所说的组合物在 20°C 二甲苯中有 20%（重量）或更少的可溶部分，超出此范围的组合物很难成为具有极佳成膜性，极佳耐溶剂性和极佳热粘性而不损害透明性和热密封性的聚丙烯组合物，而这正是本发明的目的。

从透明性和成膜的高速加工性能观点看优选熔融流动速率范围为 1-50 克 / 10 分钟，优选 2-30 克 / 10 分钟，更优选 3-20 克 / 10 分钟的聚丙烯组合物。此外，优选使用软的且通常在 135°C 1, 2, 3, 4-四氢化萘中所测量的特性粘度在 1-3dl/g 范围的聚丙烯组合物。

对于本发明的无规共聚物组合物可根据需要掺入通常使用的抗氧化剂，中和剂，润滑剂，防粘剂和抗静电剂等等只要其不妨碍本发明就行。

其次，说明本发明的层合与取向薄膜，在表面层有本发明聚丙烯组合物的取向薄膜可以是长久形成的薄膜而不损害其透明性及热粘合性，即，可以得到聚丙烯薄膜原本具有的优越性能，并可得到具有极佳平衡耐溶剂性和热粘性的取向薄膜，该薄膜的表面层层合在基体材料膜的一侧或两侧。

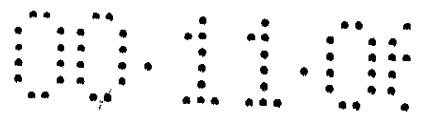


本发明的层合及取向薄膜可通过在基体材料膜的一侧或两侧层合上述聚丙烯组合物而得到。作为基体材料，例如可以使用结晶 α -烯烃聚合物且特别是优选使用结晶聚丙烯。优选使用的该结晶聚丙烯通常在沸腾的庚烷中不溶部分有80%或更高，特性粘度 $([\eta])$ 为1.3-4.2dl/g且聚合物中丙烯含量为95%或更多。另外，结晶聚丙烯可以是含有乙烯和/或丁烯-1组分5%或更少的共聚物。

本发明的层合及取向薄膜可以例如通过以下的方法来制备。即，本发明的层合及取向薄膜，可通过这样一种方法来制备，将基体材料和事先用上述聚丙烯组合物成型的片材同时穿过一压辊，或另一方法，通过刷涂一种溶液或分散的制品来进行层合，其中在甲苯中溶有以上所说的聚丙烯组合物。或另一方法，用熔融挤出在基体材料上涂覆以上所说的聚丙烯组合物而进行层合，或再一种方法，将以上所说的聚丙烯组合物和用挤出机中普通模头或在出品挤出的基体材料粘附在一起与此同时二者都处于熔融状态中等等。

可以使用本发明的层合薄膜，可是实际上以上所说的聚丙烯组合物优选在层合后以单轴或双轴取向进行取向，此层合及取向薄膜按如下的已知方法进行制备。

即，有方法1，用所谓的共挤出制备最初的层合法，其中二者附着在模头内挤出成型一片材或在出口时二者均处于熔融态然后继续双轴取向，方法2，将以上



所说的聚丙烯组合物在一基体片材上进行挤出层合加工，然后继续双轴取向方法3，用包括金属辊的辊组在加热状态下于纵向（*MD*）单轴取向基体片材，进行挤出层合加工上述聚丙烯组合物至该片材上，然后继续在横向（*TD*）取向等等。在这些方法中方法3是主要通用的。

用以上方法制备的层合及取向薄膜可以是长久形成的膜而不损害其透明性和热密封性，并具有极好的耐溶剂性和热粘性的平衡，因此它具有极大的实际使用价值。

用下面的实施例来说明本发明，但本发明不受其限制。

此外，在详细叙述本发明及实施例中所提及的每项测定值均按以下方式进行测量。

(1) 丁烯-1的含量。

用 C^{13} 核磁共振光谱方法测定。

(2) 乙烯的含量。

用红外光谱法测定，该方法叙述于《聚合物分析手册》（256页）“（i）无规共聚物”的条款中（1985年由 *Asakura* 书商出版）。

(3) 熔体流动速率（以下简称：MFR）。

根据 *JISK7210* 条件 14 测定。

(4) 雾度：

根据 *JISK7105* 测定。



(5) 在沸騰的正庚烷中的不溶部分。

将根据 JISK6758 成型得到的 1mm 厚片材放入圓筒玻璃过滤器中作为大约 1mm × 1mm × mm 的細小样品，用索氏(soxhlet)提取器萃取 14 小时。在此情况下回流频率是一次 / 5 分钟。通过称重干燥后的不溶部分而测定不溶部分的 % 重量。

(6) 熔点 (T_m)

用差示扫描量热计 (由 *Perkin Elmer Company*, 制造, DSC) 在 220°C 于氮气下熔融 10mg 的测试件 5 分钟, 之后, 通过下落 5°C / 分钟的速率把温度降至 40°C, 测试件结晶。这之后, 温度以 10°C / 分钟的速率升高, 所得熔融吸热曲线的最大峰值温度就是熔点。此外, 用压力测量装置在升高 10°C / 分钟的速率下所测得的錒 (I_n) 的熔点为 156.6°C。

(7) 低温热密封性 (热密封温度°C)。

将两个薄膜的同侧密封表面堆叠, 用一台热合机 (由 *Toyo Seiki Company* 制造) 在 2kg/cm² 负荷下将其夹持 2 秒钟加热至一固定温度而进行热密封, 使其单独放置一夜后, 测量其密封温度其中用 200mm / 分钟的剥离速率, 23°C 剥离角为 180 度, 所剥离的耐剥离强度为 300g / 25mm, 这就是该热密封温度。

(8) 热粘性 (g / 75mm):

将两个薄膜的同侧密封表面堆叠用一台热合机 (由 *Tester Sangyo Company* 制造) 在 2kg/cm² 负荷下将其

夹待 2 秒钟加热至一固定温度而进行热密封，接着在卸掉负荷后立即用一平面弹簧将一剥离强度加在密封部分，测量 1/8 英寸 (3.2mm) 剥离长度所显示的剥离强度。

(9) 在 20°C 二甲苯中的溶解部分 (CXS) (%重量):

在 100ml 沸腾的二甲苯中完全溶解 1 克样品后，将其降至 20°C 并使其单独停放 4 小时，接着通过过滤分离出沉积物和溶液。将过滤物干燥并在 70°C 真空中干燥，测量其重量并测定其重量%。

(10) 重均分子量 / 数均分子量 (M_w / M_n):

在以下条件下用凝胶渗透色谱法 (GPC) 进行测量。另外用标准聚苯乙烯作出校准曲线。

机器种类 由 milipore Water Company 制造的 150CV 型

柱 shoclex M / s 80

测量温度 45°C 溶剂 邻二氯代苯

样品的浓度 5mg / 8ml

此外，用该条件测量 NBS (国家标准局) 的标准参考材料 706 ($M_w / M_n = 2.1$ 的聚苯乙烯)，得到 2.1 的分子量分布 (M_w / M_n)。

(11) 成膜性

薄膜由形成薄膜的垂直取向辊的分离是良好的且用肉眼观察该辊几乎没有不干净的就被评定为 0，对于从

辊上分离性良好且略微脏点儿的辊被评定为 Δ 。

参考例 1

(a) 有机镁化合物的合成。在带有搅拌器、回流冷却器、滴液漏斗和温度计的 1 升烧瓶中用氩取代其空气之后，将 32.0 克用于 Grignard (格利雅) 的镁薄片投入该烧瓶。向滴液漏斗加入 120 克正丁基氯和 500ml 二正丁基醚，通过向烧瓶中的镁滴加大约 30ml 而开始反应。开始反应之后，在 50°C 继续滴加 4 小时，滴加后该反应在 60°C 继续 1 小时。接着将该反应溶液冷却至室温通过过滤分离出固体物质，用 1 当量的硫酸水解二正丁基醚中的正丁基氯化镁，其浓度通过用酸酐作为指示剂用 1 当量氢氧化钠的反滴定来测定。该浓度为 2.1 摩尔/升。

(b) 固体产物的合成。

在带有搅拌器和滴液漏斗的 500ml 烧瓶中用氩取代其空气之后，加入 240ml 己烷，5.4 克 (15.8mmol) 四正丁氧钛 (tetra-*n*-butoxytitan) 和 61.4 克 (295mmol) 四乙氧硅烷，得到一均相溶液。然后将 (a) 中合成的 150ml 有机镁化合物从滴液漏斗用 4 小时逐渐滴加并保持烧瓶中温度在 5°C，滴加后进一步搅拌 1 小时，接着在室温下进行固-液分离。用 240ml 己烷重复洗涤三次后在真空下干燥得到 45.0 克棕色固体产物。在该固体产物中含有 1% (重量) 钛原子，33.8% (重量) 乙氧基和 2.9% (重量) 正丁氧基，另外，在该固



体产物的 Cu-K α 射线的宽 X-射线衍射光谱中完全不能分辨出清楚的衍射峰值，它是非结晶的。

(C) 用酯处理的固体的合成

100ml 烧瓶用氩置换后，加入 6.5 克在 (b) 中合成的固体产物，16.2ml 甲苯和 4.3ml (16mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯然后它们在 95°C 反应 1 小时。

(d) 固体催化剂的合成 (活化处理)

在以上所提到的 (C) 进行洗涤后，在该烧瓶中加入 16.2ml 甲苯，0.36ml (1.3mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯，2.2ml (13mmol) 正丁基醚和 38.0ml (346mmol) 四氯化钛，它们在 95°C 反应 3 小时。反应后在 95°C 进行固-液分离，接着用 33ml 甲苯在相同温度洗涤两次。在相同条件下用以上所提到的邻苯二甲酸二异丁酯，正丁醚和四氯化钛的混合物再次重复处理一次，用 33ml 己烷洗涤三次得到 5.0 克中国黄固体催化剂。在该固体催化剂中含有 2.4% (重量) 的钛原子，18.4% (重量) 的镁原子和 16.8% (重量) 的邻苯二甲酸酯。

(e) 用于丙烯预聚合的催化剂制备方法

在 220 升反应容器中将内部用氩气充分置换加入 97.9 升丁烷。400 克如参考例 (d) 所得的中国黄固体催化剂，2.6mol 三乙基铝 (以下简写为 TEA) 和 0.384mol 苯基三甲氧基硅烷，然后丙烯单体在 16°C 反应 4.7 小时，接着，收集用于预聚合的催化剂，除去溶剂并在 60°C 干燥 3 小时，得到预聚合比 (PP/cat) 的催化剂

= 99 克-PP/1g-催化剂，从其一部分中除去灰分，用 DSC 测定用辊捏合的聚合物的熔点 (T_m) 是 165°C 。

结晶丙烯无规共聚物 (A-1) 的制备。

通过使用内容积为 1000 升带有搅拌器的流化床型反应器进行丙烯和丁烯-1 的共聚合。首先从反应器下部以 $140\text{m}^3/\text{小时}$ 的流动速率加入环流氮气，接着加入 60kg 丙烯-丁烯-1 共聚物颗粒用作分散预先干燥并取代的催化剂。将聚合物颗粒保持在流化状态。用丙烯将压力升高至 $12.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 将 142.8 克/小时预聚合催化剂， $39.2\text{mmol}/\text{小时}$ 三乙基铝和 $2.95\text{mmol}/\text{小时}$ 环己基乙基二甲氧基硅烷 (以下简称为 CHEDMS) 加到该反应容器之后，再加入氢，丙烯和丁烯-1 同时调整氮的浓度为 $0.14\%\text{mol}$ ，丁烯-1 的浓度为 $21.9\%\text{mol}$ ，开始聚合同时调整流化床温度为 65° ，当聚合物颗粒保持在 60kg 时，通过不同的压力将该聚合物颗粒陆续排出至筒仓，将单体与聚合物颗粒分离后，加入 $0.0075\text{升}/\text{公斤}$ 甲醇和 $0.0016\text{g}/\text{kg}$ 正十八烷基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯 (商品名: Irganox1076) (由 Ciba-Geigy Co 制造)，并用 60°C 热氮气处理 2 小时。接着用 60°C 热氮气进一步干燥 1.5 小时，得到 $10.6\text{kg}/\text{小时}$ 白色粉状聚合物。该聚合物的 M_w/M_n 是 3.3，在 135°C 1,2,3,4-四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 是 $2.76\text{dl}/\text{g}$ ，用 ^{13}C 核磁共振光谱法测定的共聚物的丁烯-1 含量为 22.4% (重量)，CXS 为 7.9% (重量)。

参考例 2

(a) 用于丙烯聚合的催化剂的制备方法。

将 150 升充分精制的己烷加到带有搅拌器的 250 升反应器中，将内部用氮气充分置换后，加入 3.2 摩尔 TEA、0.32 摩尔 CHEDMS 和 51.8 克转化为钛原子的固体催化剂，该催化剂是预先所述的参考例 (d) 中所得到的。在保持 25°C 时 2 小时连续加入 2.8kg 丙烯。

结晶丙烯无规共聚物 (A-1) 的制备。

使用内容积 1000 升的聚合反应器，在聚合反应器氢浓度为 0.22% (重量) 时加入丙烯，乙烯和丁烯-1，同时加入在参考例 2 (a) 中制备的催化剂组分以平均停留 6 小时的时间进行气相聚合，聚合条件为聚合温度 80°C 聚合压力 18kg/cm²，同时加入 5mmol/小时的 CHEDMS (TEA/CHEDMS=10:1 摩尔比)。所得共聚物为 4.4% (重量) 乙烯含量，4.1% (重量) 丁烯-1，另外，MFR 为 2.1，CXS 为 6.8% (重量)，Mw/Mn 为 2.9。

参考例 3

(a) 预聚合丙烯的催化剂制备方法

将 100ml 充分精制的己烷加入 500ml 带搅拌器的反应器中，在内部用氮气充分置换后，加入 1.24 毫摩尔 TEA、0.124 毫摩尔 CHEDMS 和 0.01 克在以前所述参考例 1 (d) 中所得固体催化剂的所转化的钛原子。在保持 20°C 或更低时，连续加入丙烯并调整吸收量，所得用于预聚合聚丙烯的丙烯催化剂 / 固体催化剂 = 2.4 (重量

比)。

丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的制备

使用前述参考例中用于预聚合丙烯的催化剂制备中所得到的固体催化剂通过连续聚合过程制备丙烯-丁烯-1 共聚物。该聚合反应在满罐状态下在内容积为 100 升带有热水夹套和搅拌器的反应器中连续进行。首先涉及将预聚合催化剂加到反应器中，将 150 升正己烷和 27.5 克保护催化剂的 TEA (在内容积 100 升带搅拌器的反应器中进行制备的)，将 70.5 克预聚合催化剂和 27.5 克 TEA 同时投入，搅拌并环流。将该悬浮溶液以 15 升/hr 的速率连续加入该反应器中，涉及向反应器加助催化剂，在一 80 升内容积带搅拌器的制备反应器中将 TEA 用正己烷稀释，并将 TEA 以 0.035kg/hr 加到该反应器中。关于向反应器加入单体，首先向内容积为 300 升的制备反应器中连续加入 3.6kg/hr 丙烯和 12.9kg/hr 丁烯-1，同时为了保持制备反应器在一固定液位也加入正己烷。此单体溶液的压力通过从制备反应器的泵送而提高，并被冷却在大约 -5°C 。接着将其以 64kg/hr 的速率连续加入反应器中。氢被用作分子量调节剂并通过将其合并到单体溶液管线而连续加到反应器中，通过调整单体系管的冷却温度和热水夹套的温度而将反应器温度保持在 40°C 。反应器的压力被调整保持在 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ (反应器中聚合物浓度为 3.1%)。从反应器抽出的聚合物溶液中加入少量甲醇就可停止聚合反应，未反应的单体通

过除去压力而排除。此外，用碱水溶液洗涤之后通过许多水蒸汽除去溶剂而以 2kg/ 小时的速率得到该共聚物。将其在真空干燥器中用加热装置进行干燥。丁烯-1 的含量用 ^{13}C 核磁共振光谱法测量为 57.9% (重量)。特性粘度 $[\eta]$ 在 135°C 于 1,2,3,4-四氢化萘中测量为 1.6dl/g, MFR 是 5.6, M_w/M_n 是 3.6。

例 1

在参考例 1 中制备的结晶丙烯无规共聚物 (A-1) 中加入 0.15% (重量) 硬脂酸钙, 0.1% (重量) 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (商品名: Sumilizer BHT), 0.05% (重量) (四个-[亚甲基-3-]3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基(丙酸酯)甲烷) 商品名: Irganox1010) 和 2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁过氧)己烷, 用 Henschel 混合机将其混合后, 将其切粘粒造粒同时用 40mm ϕ 挤出机使该粒料被过氧化物分解。所得粒料的 MFR 是 6.7。将参考例 3 中所得 5% (重量) 的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 和 1% (重量) 均聚聚丙烯 (特性粘度 = 1.83dl/g MFR=5.1) 作为结晶均聚物 (C) 用 Henschel 混合机进行混合, 然后用 40mm ϕ 的挤出机进行粒化和制粒。这样得到表 1 所说明的聚丙烯无规共聚物组合物。然后把丙烯-乙烯无规共聚物 (商品名: Sumitomo Noblen2011D) (由 Sumitomo Chemical Company 制造, MFR=2.5g/10min) 用作为基体材料层, 把以上提到的粒料用作表面的热密封层, 使用一棚架型拉伸机得到 3 层 2 种类的层合及取向薄膜。此基体材料层树脂温度为 257°C。热密封层树脂温度为 222°C, 将其熔融捏合和固化为 0.9mm 厚的片材, 用 30°C 的冷却辊进速冷却。接着

层 2 种类的层合及取向薄膜。此基体材料层树脂温度为 257℃。热密封层树脂温度为 222℃，将其熔融捏合和固化为 0.9mm 厚的片材，用 30℃ 的冷却辊进速冷却。接着在预热后在 120℃ 于垂直方向通过垂直拉伸机的圆周速度差以五倍量进行拉伸，接着，依次在 157℃ 于水平方向八倍拉伸，在 165℃ 进行热处理，所得层合与取向薄膜有 2 个种类 3 层，其密封厚度为 1 μ m 而基体材料厚度为 20 μ m，

没有因甚至长时间附着在辊子上而使成膜性变差。所得薄膜的成膜性，热密封温度，热粘性强度和透明性（雾度）均在表 2 中说明。

例 2

以类似于例 1 的方式进行评定，只是改变结晶丙烯无规共聚物 (A-1) 丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的混合比，得到表 1 中所说的聚丙烯无规共聚物组合物。评定结果在表 2 中加以说明。

例 3

在参考例 2 中制备的结晶丙烯无规共聚物 (A-2) 中加入 0.1% (重量) 硬脂酸钙。0.2% (重量) 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (商品名: Sumilizer BHT), 0.05% (重量) 四个-[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 (商品名: Irganox1010) 和 2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己烷, 用 Henschel 混合机将其混合后, 将其切拉造粒同时用一 40mm 挤出机使其被过氧化物分解。所得粒料的 MFR 为 5.9。得到 84% (重量) 的粒料。将 15% (重量) 例 1 中所用的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 与 1% (重量) 结晶均聚聚合物 (C) 用 Henschel 混合机混合, 用 40mm 挤出机类似地切粒造粒, 这样就得到表 1 中所说明聚丙烯无规共聚物组合物。评定结果在表 2 中加以说明。

对比例 1

评定结晶丙烯无规共聚物 (A-1) 的样品, 评定结果在表 2 中加以说明。

对比例 2

以与例 1 相同的方式进行评定, 只是使用参考例 1 中所得的结晶丙烯无规共聚物 (A-1) 和参考例 3 中得到的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 并改变其混合比, 得到表 1 中所说明的聚丙烯无规共聚物组合物。评定结果在表 2 中加以说明。

对比例 3

以类似例 1 的方式进行评定, 只是消去结晶均聚物 (C), 得到表 1 中所说明的聚丙烯无规共聚物组合物, 评定结果在表 2 中加以说明。

当共聚物的组分和组合物的组分超出本发明范围时, 成膜性, 透明性, 低温热密封性和具有热粘性的耐溶剂性的平衡变差, 不能实现本发明的目的。

根据本发明提供一种具有极佳成膜性的聚丙烯组合物并给出一种具有极佳的耐溶剂性与热粘性平衡的层合与取向薄膜, 所得到的层合与取向薄膜在其一个表面上有此组合物。

表 1

	结晶丙烯无规共聚物(A)					丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)			
	含量 wt%	丙烯含量 wt%	乙烯含量 wt%	丁烯-1 含 量 wt%	CXSwi %	含量 wt%	丙烯含量 wt%	丁烯-1 含量 wt%	CXSwi %
例 1	94	77.6	0	22.4	7.9	5	42.1	57.9	90.4
例 2	89	77.6	0	22.4	7.9	10	42.1	57.9	90.4
例 3	84	91.5	4.4	4.1	6.8	15	41.6	58.4	91.5
对比 例 1	99	77.6	0	22.4	7.9	0
对比 例 2	79	77.8	0	22.4	7.9	20	42.1	57.9	90.4
对比 例 3	85	91.5	4.4	4.1	6.8	15	41.6	58.4	91.5

表1(续)

	结晶丙烯均聚物(C)			聚丙烯组合物				
	含量 wt%	M.P * .℃	MFR g/ 10min	丙烯含量 wt%	乙烯含量 wt%	丁烯-1含 量 wt%	CXSwi %	IP** WT%
例1	1	165	7.1	76.1	0	23.9	12.9	47.4
例2	1	165	6.9	74.3	0	25.7	16.5	44.7
例3	1	165	6.7	84.1	3.7	12.2	19.5	60.0
对比 例1	1	165	6.7	77.6	0	22.4	7.9	69.7
对比 例2	1	165	7.1	70.7	0	29.3	24.5	48.8
对比 例3	0	165	7.1	84.1	3.7	12.2	20.4	2.7

* 熔点

** 在沸腾的正庚烷中的不溶部分

表 2

	热密封 温度℃	热粘性(g/75mm)											透明性	成膜性
		65℃	75℃	85℃	95℃	105℃	115℃	125℃	135℃	145℃	155℃	165℃	%	
例 1	92		53>	70	187	276	295<	295<	295<	116	53>		1.4	0
例 2	82	53>	63	133	214	295<	295<	295<	295<	86	53>		1.5	0
例 3	79		53>	60	92	121	127	138	283	71	53>		2.2	0
对比 例 1	101				53>	177	295<	295<	295<	180	63	53>	0.9	0
对比 例 2	74		53>	64	67	71	132	240	257	61	53>		1.2	△
对比 例 3	78		53>	67	94	116	136	170	104	84	53>		2.2	0