(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105980355 A
(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201580006356.9

(22)申请日 2015.01.30

(30)优先权数据
14/169,737 2014.01.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/013662 2015.01.30

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/116889 EN 2015.08.06

(71)申请人 弗纳技术股份有限公司
地址 美国得克萨斯州

(72)发明人 M·勒兰德 D·特纳 L·考特斯 M·米勒 R·克蒂斯

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 陆蔚 樊云飞

(51)Int.Cl.
*C07C 409/22*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

聚乙烯和由其制备的制品

(57)摘要

一种树脂，其包含：具有0.20-0.40的a参数和1-6的MWD的聚乙烯。本发明还涉及制备改进的聚乙烯膜和涂层的方法，所述聚乙烯膜和涂层包含：具有0.28-0.36的a参数和2-3.5的MWD的聚乙烯树脂。

CN 105980355 A

1.一种树脂,其包含:

聚乙烯,其具有0.20-0.40的a参数和1-6的MWD。

2.如权利要求1所述的树脂,其中所述a参数为0.28-0.36。

3.如权利要求1所述的树脂,其中所述MWD为2-3.5。

4.如权利要求1所述的树脂,其中,如通过ASTM D792测量,所述聚乙烯具有0.915-0.960g/$cm^3$的密度。

5.如权利要求1所述的树脂,其中,如通过ASTM D792测量,所述聚乙烯具有约0.918-0.950g/$cm^3$的密度。

6.如权利要求1所述的树脂,其中,如通过ASTM D1238测量,所述聚乙烯具有1-16的MI2(190℃/2.16kg)。

7.如权利要求6所述的树脂,其中,如通过ASTM D1238测量,所述聚乙烯具有3-6的MI2(190℃/2.16kg)。

8.一种用如权利要求1所述的树脂制备的浇铸膜。

9.一种用如权利要求1所述的树脂制备的涂料材料。

10.一种浇铸膜或涂料,其包含:

聚乙烯树脂,其具有0.28-0.36的a参数和2-3.5的MWD。

11.如权利要求10所述的浇铸膜或涂料,其中,如通过ASTM D792测量,所述聚乙烯树脂具有约0.918-0.950g/$cm^3$的密度。

12.如权利要求10所述的浇铸膜或涂料,其中,如通过ASTM D1238测量,所述聚乙烯树脂具有3-6的MI2(190℃/2.16kg)。

13.如权利要求10所述的浇铸膜或涂料,其中,如通过ASTM 1249测量,水蒸气传输速率为0.85-1.20g/100英寸$^2$/天/密耳。

14.如权利要求10所述的浇铸膜或涂料,其中,如通过ASTM D882,A测量,在机械加工方向上1%正割模量为17,000-23,000psi。

15.如权利要求10所述的浇铸膜或涂料,其中,如通过ASTM D882,A测量,在机械加工方向上拉伸屈服强度为900-1300psi。

16.如权利要求10所述的浇铸膜或涂料,其中,如通过ASTM D882,A测量,在横向方向上拉伸屈服强度为900-1300psi。

17.如权利要求10所述的浇铸膜或涂料,其中,如通过ASTM D882,A测量,在机械加工方向上屈服伸长率为8-16%。

18.如权利要求10所述的浇铸膜或涂料,其中,如通过ASTM D882,A测量,在机械加工方向上断裂伸长率为500-1100%。

# 聚乙烯和由其制备的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 无。

## 技术领域

[0003] 本发明主要涉及聚烯烃和制备聚烯烃的方法。更具体而言，本发明涉及制备改进的聚乙烯膜和涂料的方法。

[0004] 背景

[0005] 在挤出过程中，相对于线性低密度聚乙烯(LLDPE)而言，低密度聚乙烯(LDPE)的传统优势在于，例如浇铸膜和挤出涂料在加工过程中具有较低水平的内缩量(neck-in)。“内缩量”是指在平坦模具的边缘处膜回缩的趋势。较低水平的内缩量可在相同的模具尺寸中允许生产更宽的膜或涂层。此外，内缩量可能在挤出的膜或涂层的边缘处增厚所述膜，使得较高水平的材料浪费，而这必需被修剪掉。

[0006] 不过，LDPE可被限制在某一尺寸中，在该尺寸中LDPE可被牵拉。通常，在较低的尺寸时，LDPE膜撕裂并且在某些情况中不能形成较薄的膜或涂层。LLDPE通常更能被拉制成较薄的膜和涂层。对于最终膜或涂层性质，一些性质通过LLDPE改善而另一些性质通过LDPE改善。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明的一个实施方式涉及树脂。所述树脂是聚乙烯，其具有0.20-0.40的a参数和1-6的MWD。

[0009] 本发明的另一实施方式涉及浇铸膜或涂层。所述浇铸膜或涂层包含聚乙烯树脂，其具有0.28-0.36的a参数和2-3.5的MWD。

[0010] 发明详述

[0011] 本文以下部分提供了许多不同的实施方式或实施例，以实施各种实施方式的不同特征。以下所述的组分和安排的具体实施例是为了简化本发明的叙述。当然，这些是主要实施例但并不是为了限制。

[0012] 本文公开的是在某些制品(特别是由其自身或与其它聚合物组合制备的吹塑膜)的制备中有效的聚乙烯聚合物的实施方式。这些聚乙烯聚合物通过具体的金属茂催化剂形成。

[0013] 金属茂可包括含有两个与金属原子结合的环戊二烯基环的有机金属化合物。金属茂催化剂通常包括位于两个有机环之间的过渡金属。金属茂催化剂是均相的(在烃中可溶)，其中齐格勒-纳塔催化剂是非均相的。金属茂催化剂可表征为一个或多个环戊二烯基(Cp)(可以是取代的或未取代的，各取代可以相同或不同)通过π键与过渡金属配位形成的配位化合物。Cp基上的取代基可以是直链、支化或环状烃基。所述环状烃基可以进一步形成其他的邻接环结构，包括但不限于茚基、薁基(azulenyl)和芴基。这些邻接环结构还可以被烃基例如$C_1$-$C_{20}$烃基进一步取代，或者也可以不被取代。例如，在本发明的某些实施方式中，使用外消旋-乙烯双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆金属茂催化剂制备所述聚乙烯聚合

物。

[0014] 可使用所需的聚合催化剂来实施任意所需的聚合工艺。在聚合工艺中可能使用的设备、工艺条件、反应物、添加剂和任何其他材料可取决于形成的聚合物所需的组成和性质发生变化。这些聚合方法可包括溶液相法、气相法、淤浆相法、本体相法、高压法或者它们的任意组合。(参见美国专利第4,271,060号、美国专利第5,001,205号、美国专利第5,236,998号和美国专利第No.5,525,678号、美国专利第5,589,555号;美国专利第6,420,580号;美国专利第6,380,328号;美国专利第6,359,072号;美国专利第6,346,586号;美国专利第6,340,730号;美国专利第6,339,134号;美国专利第6,300,436号;美国专利第6,274,684号;美国专利第6,271,323号;美国专利第6,248,845号;美国专利第6,245,868号;美国专利第6,245,705号;美国专利第6,242,545号;美国专利第6,211,105号;美国专利第6,207,606号;美国专利第6,180,735号和美国专利第6,147,173,这些专利通过引用全文纳入本文。)

[0015] 可以与本发明一起使用的气相聚合法可包括连续循环系统。连续循环系统可包括循环气流,所述循环气流可包括再循环流或其它流化介质,在反应器中通过聚合反应的热量来使所述循环气流加热。随后通过反应器外部的冷却系统从循环气流中去除热量。在反应条件下,在催化剂存在下,含一种或多种单体的循环气流可以连续循环通过流化床。循环气流可从流化床排出并再循环回到反应器中。聚合物产物可以同时从反应器排出,同时可加入新鲜单体以替换已聚合的单体(聚合物产物)。气相法可以在100-500psig、200-400psig或250-350psig的反应器压力范围下操作。气相法可在30-120℃,60-115℃,70-110℃或70-95℃的反应温度范围内操作。(参见,例如,美国专利第4,543,399号;美国专利第4,588,790号;美国专利第5,028,670号;美国专利第5,317,036号;美国专利第5,352,749号;美国专利第5,405,922号;美国专利第5,436,304号;美国专利第5,456,471号;美国专利第5,462,999号;美国专利第5,616,661号;美国专利第5,627,242号;美国专利第5,665,818号;美国专利第5,677,375号和美国专利第5,668,228号,这些专利通过引用全文纳入本文。)

[0016] 淤浆相法(Slurry phase processe)可包括形成固体、颗粒聚合物在液体聚合介质中的悬浮液,向介质中加入单体、催化剂和任选的氢。可间歇地或连续地从反应器中去除该悬浮液。随后可将去除的悬浮液经过分离步骤,在该步骤中可将挥发性组分从聚合物中分离并回收到反应器中。所述悬浮液还可包括稀释液,例如$C_3$-$C_7$烷烃/烃类(如己烷或异丁烯),其在聚合条件条件下通常是液体并且是较为惰性的。本体相法与淤浆法类似,区别在于,在本体相法中液体介质也是反应物(如单体)。在一个实施方式中,聚合方法可以是本体法、淤浆法或本体淤浆法。

[0017] 在一个实施方式中,淤浆法或本体法可以在一个或多个环管反应器中连续进行。可将作为浆料或干燥的自由流动的粉末的催化剂间歇地或连续的注入到反应器环管中。在另一实施方式中,可在过程中加入氢从而有助于控制得到的聚合物的分子量。可在27-50巴或35-45巴的压力下和38-121℃的温度下操作环管反应器。在一个实施方式中,可通过任何合适的方法通过环管反应器的壁去除反应热,例如通过双夹套管或者热交换器。

[0018] 在一个实施方式中,淤浆聚合法可在搅拌反应器中进行,例如连续搅拌罐式反应器(CSTR)。可以采用其他类型的聚合反应方法,例如串联、并联或者它们的组合形式的搅拌反应器。在离开反应器后,可以对聚合物进行进一步加工,例如加入添加剂和/或挤出操作。

[0019] 如通过ASTM D792测量，根据本发明的某些实施方式制备的聚乙烯具有0.915-0.960g/cm$^3$，0.918-0.950g/cm$^3$或约0.920-0.940g/cm$^3$的密度。如使用ASTM D1238的方法测量(190℃/2.16kg)，在本发明的某些实施方式中，所述聚乙烯可具有1.0-16.0，或2.0-8.0或3.0-6.0的MI2。a参数范围为约0.20-0.40，或0.25-0.38或0.28-0.36。所述a参数(也称为宽度参数或流变宽度参数)在美国专利第6,914,113,号中阐述，该专利通过引用全文纳入本文。通过GPC测得MWD(Mw/Mn)的范围为1-6，或1.5-5或2-3.5。

[0020] 本发明的聚乙烯可用于本领域技术人员已知的应用，包括成形操作(例如，膜、片材、管材和纤维的挤出和共挤出，以及吹塑、注塑和旋转式模塑和挤出涂布)。膜包括通过挤出、共挤出或通过层压形成的吹塑膜、取向膜或浇铸膜。有用的膜是例如收缩膜、食品保鲜膜、拉伸膜、密封膜、重型袋、杂货大口袋、食品包装、医用包装、商业包装、工业衬料和薄膜的那些。纤维包括纵切薄膜、单丝、熔融纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维。有用的纤维是例如织造或非织造纤维的那些，它们可用于制造大包、袋子、绳子、细绳、地毯背衬、地毯纱线、过滤器、尿布织物、医用服装和土工织物(geotextiles)。挤出制品包括医用软管，电线和电缆涂层，以及片材，例如热成型片材(例如塑性瓦楞纸板)，土工膜(geomembrane)和池塘衬料。模塑制品包括单层和多层构造物，其形式为瓶子、槽、筒、大型中空制品、刚性食品容器和玩具。

[0021] 在一个实施方式中，本发明的聚乙烯用于形成膜。在另一实施方式中，所述聚乙烯用于形成浇铸膜和挤出涂层。当用于在固体基材(例如聚合物膜、纸或卡纸)的表面上形成浇铸膜或涂层时，根据本发明生产的聚乙烯具有在某些方面与LDPE相似而在其它方面与LLDPE相似的加工特性。

[0022] 如通过ASTM 1249测量，根据本发明制备的膜的水蒸气传输速率的范围为0.80-1.30或0.85-1.20或约0.90-1.1g/100英寸$^2$/天/密耳。

[0023] 对于应力应变，如通过ASTM D882,A测量，根据本发明制备的膜在机械加工方向上的1％正割模量(1％Secant Modulus)为16,000-24,000psi，或17,000-23,000psi或18,000-22,000psi。

[0024] 对于机械加工方向上的拉伸屈服强度，如通过ASTM D882,A测量，根据本发明制备的膜的机械加工方向上的拉伸屈服强度为800-1400psi，或900-1300psi或1000-1200psi。对于机械加工方向上的断裂拉伸强度，如通过ASTM D882,A测量，根据本发明制备的膜的机械加工方向上的断裂拉伸强度为3000-6000psi，或3500-6000psi或4000-5500psi。对于横向方向上的拉伸屈服强度，如通过ASTM D882,A测量，根据本发明制备的膜的横向方向上的拉伸屈服强度为800-1400psi，或900-1300psi或1000-1250psi。对于横向方向上的断裂拉伸强度，如通过ASTM D882,A测量，根据本发明制备的膜的横向方向上的断裂拉伸强度为2500-6500psi，或3000-6000psi或3500-5500psi。对于机械加工方向上的屈服伸长率，如通过ASTM D882,A测量，根据本发明制备的膜的机械加工方向上的屈服伸长率为7-17％，或8-16％或约9-15％。对于机械加工方向上的断裂伸长率，如通过ASTM D882,A测量，根据本发明制备的膜的机械加工方向上的断裂伸长率为400-1200％，或500-1100％或600-1000％。

## 实施例

[0025] 在中试规模的浇铸膜生产线上进行试验。由不同聚乙烯聚合物制备浇铸膜并评估

各个加工性能。这些聚乙烯聚合物是由根据本发明的外消旋-乙烯双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆金属茂催化剂制备的聚乙烯(具有4.5的熔融指数(MI2)和0.925g/cc的密度，“样品”)，具有4.5的熔融指数(MI2)和0.925g/cc的密度的LDPE，以及具有2.0的熔融指数(MI2)和0.919g/cc的密度的LLDPE。

[0026] 用于制备浇铸膜的挤出机是装备有两个1英寸直径卫星挤出机和1.5英寸直径的主挤出机的戴维斯-标准-迷你-共挤出生产线(Davis-Standard Mini-Co-Extrusion line)。只有主挤出机以40磅/小时的最大产率使用。主挤出机与克劳伦供给帽模(Cloeren feed block)和10英寸宽的衣架形模头匹配。所述模头以45度角固定从而熔融帘垂直落到冷辊上。

[0027] 挤出筒配有四个热区域：区域1＝400°F，区域2＝410°F，区域3＝420°F，区域4＝430°F。熔融温度保持在413°F。供给帽模接合器温度为338°F，供给帽模温度为397°F。模头温度保持在450°F。挤出螺杆速度为27.6rpm。

[0028] 通过以下方式测量内缩量：以英寸计的当熔融帘离开模头时的宽度与以英寸计的当熔融帘粘附到冷辊上时的宽度的差值。在此实施例中，LLDPE的熔融帘为10英寸，而所述膜的宽度为8英寸，因此内缩量为2英寸。挤出稳定性是基于挤出过程中熔融帘宽度的稳定性。

[0029] 树脂被下拉成较薄膜的能力由逐步增加直到膜破裂的冷辊和卷取机的速度量化。当膜破裂时记录冷辊速度。如下述表1所反映的，辊的速度越快，树脂可被下拉得更多。样品具有内缩量的水平接近于LDPE的内缩量，同时显示下拉特性更接近于LLDPE。

[0030] 表1

[0031]

| 产率 | 内缩量(英寸) | 辊速度(FPM) |
|---|---|---|
| LDPE | 0.75 | 20 |
| 样品 | 1 | 70 |
| LLDPE | 2 | 70 |

[0032] 使用如上所述的设备，将三种类型的聚乙烯制成2密耳厚的膜从而比较相对流变性。如下表2所示，对于所有测试的性质，用样品制备的膜超过LLDPE和LDPE的性质或与这两种材料中较好的一种一致。具体地，在光学的情况中，相比于LDPE，用样品制备的膜的雾度和光泽度值更接近于LLDPE的值，而LLDPE是两者中较好的那个。相似地，样品的穿刺能和机械加工方向上的拉伸强度在值上更接近于LLDPE。在水蒸气传输速率(WVTR)、落镖冲击强度(dart impact strength)和抗撕裂的情况中，所述样品在所有三种材料中得到最佳的膜性质。

[0033] 表2

[0034]

| 测试 | 值 | LLDPE | 样品 | LDPE | 单位 |
|---|---|---|---|---|---|
| 光学 | 雾度 | 6.2 | 8.3 | 13.1 | % |
| | 光泽度(45°) | 78 | 72 | 38 | % |
| WVTR | 渗透(每密耳单位) | 1.14 | 0.96 | 1.11 | g/100 英寸$^2$/天/密耳 |
| 冲击强度 | 落镖 | 181 | 200 | 144 | g |
| 穿刺 | 总能量 | 2.436 | 2.016 | 1.238 | 英寸-磅 |
| | 断裂时的力 | 3.15 | 3.34 | 3.34 | 磅 |
| | 断裂伸长 | 1.11 | 0.94 | 0.69 | 英寸 |
| 正割 | 1% 正割模量，MD | 20200 | 20700 | 18100 | psi |
| 英斯特朗（Instron）方法 | 拉伸屈服强度,MD | 1200 | 1100 | 1000 | psi |
| | 拉伸断裂强度,MD | 5000 | 4400 | 1800 | psi |
| | 拉伸屈服强度,TD | 1140 | 1140 | 1100 | psi |
| | 拉伸断裂强度 TD | 3700 | 4700 | 2600 | psi |
| | 屈服伸长率,MD | 12.8 | 12.4 | 11.5 | % |
| | 断裂伸长率,MD | 785 | 796 | 549 | % |
| 埃乐曼多夫(Elmendorf)抗撕裂强度 | 抗撕裂强度–MD | 350 | 390 | 420 | g |
| | 抗撕裂强度–TD | 470 | 640 | 270 | g |
| | 撕裂强度比 TD/MD | 1.4 | 1.6 | 0.6 | |

[0035] 对三种膜各自进行流变分析。以平行板几何形状使用TA仪器ARES应变流变仪从而在三个温度(230,200,170℃)和多个频率下收集剪切响应数据。随后使用时间-温度迭加以将三个剪切响应数据设置转换成单独温度形成的通用曲线。随后将卡利欧-雅苏达(Carreau-Yasuda,CY)粘度模型拟合通用曲线,形成描述该曲线的CY参数。

[0036] 数据的卡利欧-雅苏达拟合将剪切稀化行为分成弛豫时间和流变宽度分量。拟合结果在下述表3中显示。该数据说明,相比于LLDPE,样品的宽度参数更接近于LDPE。在加工试验中,表示材料流变宽度的宽度参数与较小的内缩量相一致。同时,在撕裂数据中(表2中的撕裂比)中看到的样品中的取向度较高,这与LLDPE相似。这些结果表明,在剪切过程中材料较大的取向趋势。为了更好地解释该性质,以从相对于聚丙乙烯标样获得的GPC数据得到的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比计算所有三种材料的分子量分布(MWD)。该值显示在下述表3中。较低的值例如在样品和LLDPE中看到的那些引起了材料在剪切过程中更多的取向,使得相比于LDPE可能的情况,所述材料在浇铸膜或涂布工艺中能被下拉至更薄的规格。

[0037] 表3

[0038]

| 参数 | | 样品 | LDPE | LLDPE | 单位 |
|---|---|---|---|---|---|
| 活化能 | Ea | 30.2 | 47.2 | 27.7 | kJ/mol |
| 幂次 | n | 0 | 0 | 0 | |
| 0 剪切粘度 | | 2255 | 4612 | 5890 | Pa s |
| 弛豫时间 | | 0.001 | 0.014 | 0.01 | s |
| 宽度参数 | a | 0.33 | 0.29 | 0.40 | |
| 温度 | $T_o$ | 190 | 190 | 190 | °C |
| MWD (Mw/Mn) | | 2.6 | 6.6 | 3.9 | |

[0039] 上文概括了几个实施方式的特征，从而本领域普通技术人员可更好地理解本发明的方面。所述特征可由许多等同替代形式中的任意一种替代，本文仅公开了一些等同替代形式。本领域普通技术人员应理解，他们可容易地试验本发明作为基础，从而设计或改进其它方法和结构以得到相同的目的和/或获得本文介绍的实施方式的相同的益处。本领域普通技术人员还应理解，所述等同结构并不背离本发明的精神和范围，其在本文中可进行各种改变、替代和变化而不背离本发明的精神和范围。

[0040] 清楚地指出数值范围或限值时，应理解，这些明确范围或限值包括落在该明确表示的范围或限值内的同样量级的重复范围或限值(如，约1-10包括2,3,4等；大于0.10包括0.11,0.12,0.13等)。

[0041] 虽然前面的内容是就本发明的实施方式、形式和实例而言的，但列举它们的目的是使本领域的普通技术人员在将本专利的资料与可获得的其他资料和技术结合时能够实现和利用本发明，本发明不限于这些特定的实施方式、形式和实例。同样地，本文所揭示的方面和实施方式可与本文所揭示的每一个其他实施方式和/或方面一起使用和结合且在本文的范围之内，因此，本文允许本文揭示的实施方式的任意与所有结合。只要不偏离本发明的基本范围，可以设计本发明的其他和进一步的实施方式、形式和实例，本发明的范围由所附权利要求书确定。