[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08L 23/08
//(C08L23/08,23:14)

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99810170.2

[43]公开日 2001年9月26日

[11]公开号 CN 1314928A

[22]申请日 1999.7.2 [21]申请号 99810170.2
[30]优先权
[32]1998.7.7 [33]IT [31]MI98A001547
[86]国际申请 PCT/EP99/04597 1999.7.2
[87]国际公布 WO00/02960 英 2000.1.20
[85]进入国家阶段日期 2001.2.27
[71]申请人 巴塞尔技术有限公司
地址 荷兰胡夫多普
[72]发明人 G·切钦 G·科利纳 M·科维兹
M·恰拉福尼 R·阿尼巴尔蒂

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

权利要求书1页 说明书10页 附图页数0页

[54]发明名称 熔融态下具有改良机械性能和改良加工性的聚乙烯组合物

[57]摘要

聚乙烯组合物,其含有(重量百分比):A)60－95%的LLDPE共聚物,其密度为0.905—0.935克/厘米^3,M_w/M_n值小于4,F/E比率为10—20;B)5—40%的一种或多种丙烯结晶共聚物,其选自已定义的丙烯与乙烯和/或高级α—烯烃的共聚物。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.聚乙烯组合物，其包括(重量百分比):

A) 60-95%并且含有一种α-烯烃 CH_2=CHR 的乙烯共聚物，其中 R 是含有 1 到 18 个碳原子的烷基自由基，(LLDPE 共聚物)，所述共聚物的密度为 0.905-0.935 克/厘米^3，M_w/M_n 值小于 4，熔体流动速率 F/E 比率为 10-20;

B) 5-40%的一种或多种丙烯结晶共聚物，其选自：(i)含有 3-8%的乙烯的乙烯/丙烯共聚物；(ii)含有一种或多种α-烯烃 CH_2=CHR^I 的丙烯共聚物，其中 R^I 是含有 2-8 个碳原子的烷基或芳基，丙烯共聚物含有 6-25%的α-烯烃 CH_2=CHR^I；(iii) 含有乙烯和一种或多种α-烯烃 CH_2=CHR^I 的丙烯共聚物，其中 R^I 具有上述含义，丙烯共聚物含有 0.1-8%的乙烯和 0.1-20%的α-烯烃 CH_2=CHR^I，条件是共聚物(iii)中的乙烯和α-烯烃 CH_2=CHR^I 的总含量大于或等于 5%。

2.权利要求 1 的聚乙烯组合物，另外还含有相对于 A)+B)+C)总重量的 0.5-10%(重量)的 LDPE 聚乙烯(组分 C))。

3.权利要求 1 的聚乙烯组合物，其中组分 B)的密度小于 0.900 克/厘米^3。

4.权利要求 1 的聚乙烯组合物，其中组分 B)在 25℃二甲苯中的不溶解部分大于 70 %(重量)。

5.权利要求 1 的聚乙烯组合物，根据 ASTM D 1709 对厚度 25 微米的吹胀薄膜测量得到的落镖试验值大于或等于 300 克。

6. 单层或多层薄膜，其中至少一层含有权利要求 1 的聚乙烯组合物。

7. 根据权利要求 6 的吹胀薄膜。

说　明　书

熔融态下具有改良机械性能和改良加工性的聚乙烯组合物

本发明涉及包含窄分子量分布的线性低密度乙烯共聚物(LLDPE)和结晶丙烯共聚物的聚乙烯组合物。

从所述组合物得到的薄膜具有改进的机械性能和良好的光学性能的平衡。

此外，上述组合物在熔融态下易加工，因为它们在机器加工中不需要消耗大的能量并且机器本身机头不会产生高压。

用于本发明组合物的乙烯共聚物的分子量分布(重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)之间的比率即 M_w/M_n)相当窄(对应小于 4 的 M_w/M_n 值)，因此是采用茂金属催化剂得到的典型的聚乙烯。

在这方面，本发明组合物与公开专利申请 WO 93/03078 和 WO 95/20009 中所述组合物不同，其中 LLDPE 共聚物(它与结晶丙烯共聚物混合)是采用齐格勒-纳塔催化剂制备的，因此其 M_w/M_n 值一般大于或等于 4。

根据美国专利第 4,871,813 号,甚至所用催化剂是齐格勒-纳塔型，也可以制备 M_w/M_n 值小于 4(从 2.5 到 6)的 LLDPE 共聚物，而在所述实施例中只使用了一种 M_w/M_n 值为 4 的 LLDPE 共聚物。

在所述美国专利中也引用了与丙烯共聚物混合的 LLDPE 共聚物，但是正如其低的熔融焓值(小于或等于 75 焦耳/克)、尤其结晶度等级(小于 35%)所显示的那样，这种丙烯共聚物的结晶度相当低。

上述文献表明将丙烯共聚物添加到 LLDPE 共聚物中，可得到在上述意义上的熔融态下具有改良加工性的聚乙烯组合物。

按照美国专利第 4,871,813 号，与从纯 LLDPE 共聚物得到的薄膜的相比，可以在薄膜的光学和机械性能基本不变的情况下获得这种效果。

按照公开专利申请 WO 95/20009，除提高在熔融态下的加工性之外，添加丙烯结晶共聚物还能提高聚乙烯薄膜的抗冲击性和抗撕裂性。

但是，包含采用齐格勒-纳塔催化剂得到的 LLDPE 共聚物和丙烯共聚物的所述组合物的机械性能比采用茂金属催化剂获得的那些典型的 LLDPE 共聚物的性能差，尤其抗冲击性(落镖试验)。

采用茂金属催化剂获得的 LLDPE 共聚物通常其落镖试验值高于约 300 克(按所述实施例中描述的方法对厚度为 25 微米的吹胀薄膜进行测量)。

与所述高落镖试验值相应的是这种 LLDPE 共聚物也具有令人满意的抗撕裂值(Elmendorf)(它通常呈反比例变化即随落镖试验值的减少而增加)和优异的光学性能。

但是，采用茂金属催化剂获得的 LLDPE 共聚物在熔融态下显示出令人不满意的加工性，这归因于决定它们特性的窄分子量分布。

因此，格外希望得到具有上述高等级的抗冲击性、最佳平衡的抗冲击性和抗撕裂性、改良的光学性能和在熔融态下的优良加工性的聚烯烃组合物。

在美国专利第 5,674,945 号中，对包含茂金属催化剂得到的 LLDPE 共聚物和密度大于或等于 0.900 克/厘米^{3}的丙烯共聚物的聚乙烯组合物作了描述。

具体而言，在所述实施例中使用含有 0.2%(摩尔)丁烯的共聚物和含有 3.4%(摩尔)乙烯和 1.6%(摩尔)丁烯的共聚物。

在两种情况下，所述聚乙烯组合物中的丙烯共聚物的相对量为 10%(重量)，与纯态下由相应的 LLDPE 共聚物得到的薄膜的透明性相比，发现从所述组合物得到的薄膜的透明性基本没有变化。

另外，从上述组合物得到的薄膜具有高拉伸模量值(优于纯态下相应的 LLDPE 共聚物得到的薄膜的拉伸模量值)以及高断裂应变值。

以上没有考虑抗冲击性和抗撕裂性达到理想平衡中所包括的技

术问题。

目前已生产的聚乙烯组合物能完全满足上述要求，归因于熔融态下机械性能、光学性能和加工性的独特的及特别有利的平衡。

因此，本发明提供的聚乙烯组合物包括(重量百分比):

A) 60-95%，优选 60-90%，更优选 70-88%的乙烯与一种 α-烯烃 CH_2=CHR 的共聚物，其中 R 是含有 1 到 18 个碳原子(LLDPE 共聚物)的烷基，所述共聚物的密度为 0.905-0.935 克/厘米^3，优选 0.910-0.930 克/厘米^3，更优选 0.915-0.925 克/厘米^3 (根据 ASTM D 4883 测量)，M_w/M_n 值小于 4，优选 1.5-3.5，更优选 1.5-3(根据 GPC 即凝胶渗透色谱法测量)和熔体流动速率 F/E 比率为 10-20，优选 12-20(根据 ASTM D 1238 测量);

B) 5-40%，优选 10-35%，更优选 12-30%的一种或多种丙烯结晶共聚物，所述共聚物选自: (i)含有 3-8%，优选 4-6%的乙烯的乙烯/丙烯共聚物; (ii) 丙烯与一种或多种 α-烯烃 CH_2=CHR^I 的共聚物，其中 R^I 是含有 2-8 个碳原子的烷基或芳基，所述共聚物含有 6-25%，优选 8-20%的 α-烯烃 CH_2=CHR^I; (iii) 丙烯与乙烯和一种或多种 α-烯烃 CH_2=CHR^I 的共聚物，其中 R^I 具有上述含义，含有 0.1-8%，优选 0.5-5%，更优选 1-4%的乙烯和 0.1-20%，优选 1-15%，更优选 2.5-15%，尤其是 2.5-10%的 α-烯烃 CH_2=CHR^I，条件是共聚物(iii)中的乙烯和 α-烯烃 CH_2=CHR^I 的总含量大于或等于 5%。

为了提高光学性能，除组分 A)和 B)外本发明的所述组合物任选含有相对于 A)+B)+C)的总重量的 0.5-10%，优选 1-6%(重量)的 LDPE 聚乙烯(组分 C)。

从前面的描述可清楚的看到，含有两种或两种以上共聚单体的聚合物也包括在共聚物的定义中。

表征上述组合物的落镖试验值通常大于或等于 300 克，优选大于或等于 350 克，尤其 300-800 克,优选 350-800 克(按所述实施例中描述的方法对厚度为 25 微米的吹胀薄膜进行测量)。

此外，本发明组合物本身或与落镖试验值对比都表现出相当高的抗撕裂值(Elmendorf)。通常，该值在横向(TD)上大于或等于 400 克(按所述实施例中描述的方法对厚度为 25 微米的吹胀薄膜进行测量)，尤其 400-800 克，在轴向(MD)上大于或等于 200 克，优选大于或等于 250 克，尤其 200-500 克，优选 250-500 克。

通常，本发明组合物的组分 A)的乙烯含量大于或等于 60%(重量)，尤其 60-99%。优选大于或等于 70%(重量)，尤其是 70-99%，更优选大于或等于 80%(重量)，特别是 80-99%。

本发明组合物的组分 A)中存在的 α-烯烃 CH_2=CHR 的实例有丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯。

优选实例为 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

通常，组分 A)的熔体流动速率 E 值(根据 ASTM D 的 1238 MFR E)为 0.1-100 克/10 分钟。

此外，优选的所述组分 A)在 25℃二甲苯中的溶解率小于或等于 5%(重量)。

优选所述组分 A)的 DSC(差示扫描量热法)图谱显示唯一熔融峰(典型的单结晶相)，该峰所处温度通常大于或等于 100℃。

具有上述特征的用于组分 A)的 LLDPE 共聚物在本领域中已为人们所熟知并可通过一般的聚合方法(气相聚合、悬浮聚合或溶液聚合)使用茂金属催化剂获得，茂金属催化剂可任选以固体载体(例如二氧化硅或多孔聚合载体)作为支承。

茂金属催化剂由通常在元素周期表 IV B、V B 或 VI B 族中选择的过渡元素的茂金属化合物(特别是钛、锆或铪)和共催化剂(特别是铝氧烷(alumoxane))结合而制备的。

茂金属化合物通常可用化学式 $Cp_x M A_y B_z$ 表示，其中 Cp 是环戊二烯环，它也可能是多环结构诸如茚基或芴基的一部分，x 是 1、2 或 3，M 是上述过渡元素，A 和 B 相同或不同，选自氢、卤和烷基

基团，任选含有杂原子，y 和 z 为 0 或总数大于 0，条件是 x，y 和 z 的总和与 M 的氧化态一致。

优选至少一个环戊二烯环 Cp 被取代，特别是用烷基取代；此外两个环戊二烯环可通过双价基团(例如亚烷基(聚亚甲基)或二烷基硅烷基团)连接起来。

具体例子是具有多个取代的环戊二烯环的双(环戊二烯)二氯化锆的衍生物。

铝氧烷包含下式的低聚线性化合物:

$R\text{-}[Al(R)\text{-}O]_n\text{-}AlR_2$

和下式的环状化合物:

$[\text{-}Al(R)\text{-}O\text{-}]_m$

其中 n 为 1-40，m 为 3-40 和 R 是优选含有 1 到 8 个碳原子的烷基基团。

A 的具体例子是甲基铝氧烷。

除了铝氧烷外，能形成茂金属烷基阳离子的一类化合物可用作共催化剂。

这类化合物的实例是化学式为 Y^+Z^- 的化合物，其中 Y^+ 是 Brϕnsted 酸，它能给出一个质子并且能与茂金属化合物中的取代基 A 或 B 进行不可逆反应，Z^- 是相容性的阴离子，它不能配位，它能稳定两种化合物反应所产生的活性催化物质，并且它特别容易被烯烃物质取代。优选阴离子 Z^- 包括一个或多个硼原子，更优选化学式 $BAr_4^{(-)}$ 的阴离子，其中取代基 Ar 相同或不同，为芳基诸如苯基、五氟苯基和双(三氟甲基)苯基。

特别优选四(五氟芳基)硼酸盐。此外，优选使用化学式 BAr_3 的化合物，其中 B 是硼，取代基 Ar 相同或不同，具有上面描述的含义。

上述催化剂和聚合方法的实施例在已引用的美国专利第 5,647,945 号和公开专利申请 EP-A-129 368 和 WO 94/26816 中进行了描述。

本发明组合物的组分 B)中的 α-烯烃 $CH_2=CHR^1$ 的实例是 1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯，优选 1-丁烯。

通常，组分 B)的熔体流动速率 L 值(根据 ASTM D 的 1238 MFR L)为 0.1-500 克/10 分钟，优选 1-50，更优选 6-25 克/10 分钟。

优选所述组分 B)的密度(根据 ASTM D 4883 测量)小于 0.9 克/厘米^3，特别是 0.890-0.899，更优选 0.892-0.899。

此外，优选的所述组分 B)具有以下特征:

· 在 25℃二甲苯中的不溶解物含量大于 70%(重量)，更优选大于或等于 75%，尤其大于或等于 85%(重量);

· 熔融焓(根据 ASTM D 3418-82 测量)大于 50 焦耳/克，更优选大于或等于 60 焦耳/克，尤其是大于或等于 70 焦耳/克，例如 75-95 焦耳/克。

· 熔点(根据 ASTM D 3418-82 测量)小于 140℃，更优选 120-140℃。

· M_w/M_n 值大于 3.5，尤其是 3.5-15。

具有上述特征且用于组分 B)的丙烯结晶共聚物在本领域中已为人们所熟知并可通过常规聚合方法使用以卤化镁为载体的立体定向齐格勒-纳塔催化剂来得到。该催化剂含有主要组分的包括具有至少一个钛-卤键的钛化合物的固体催化剂组分和一个给电子化合物，两者都以卤化镁为载体。就共催化剂而言，一般可使用铝-烷基化合物和给电子化合物。

具有上述特征的催化剂在例如美国专利第 4,399,054 号和欧洲专利第 45977 号中进行了描述。

构成本发明组合物的组分 C)的 LDPE 聚合物(低密度聚乙烯)是乙烯均聚物或含有少量共聚单体诸如丙烯酸丁酯的乙烯共聚物，它是在高压下使用自由基引发剂通过聚合而制备的。

所述的 LDPE 聚合物的密度通常在 0.910~0.925 克/厘米^3 之间变化(根据 ASTM D4883 测量).

所述的低密度聚乙烯聚合物的 MFR E 值通常为 0.1~50 克/10 分钟，优选 0.3~20 克/10 分钟。

具有上述特征且用于组分 C)的 LDPE 聚合物在本领域中已为人们所熟知。具体例子就是商品名为 Escorene®和 Lupolen®(BASF)的商品聚合物。

除上述组分外，本发明组合物可以包含其它聚合物组分诸如烯烃弹性体，尤其乙烯/丙烯橡胶(EPR)或乙烯/丙烯/二烯弹性体(EPDM)，以及本领域中通常使用的添加剂诸如稳定剂(尤其是酚醛防老剂和加工稳定剂诸如有机磷酸酯)、颜料、填料、成核剂、滑爽剂、润滑剂和抗静电剂、阻燃剂和增塑剂。

本发明组合物可通过聚合方法以两个或多个连续阶段来制备。至少在一个阶段使用上述的用于制备组分 A)的茂金属催化剂和至少在另一个阶段使用上述的用于制备组分 B)的齐格勒-纳塔催化剂和任选在熔融态下通过混合添加组分 C)。

当然，也可在熔融态下通过混合组分 A)，B)和任选的 C)来制备本发明组合物。

在熔融态下可以方便使用的混合方法是常规型方法并且基于使用本领域中人们熟知的混合设备诸如单螺杆和双螺杆挤出机。

鉴于它们在熔融态下的易加工性和优异的机械性能，本发明组合物特别适合制备通用的模压制品以及特别的单层或多层，流延、单轴取向或双轴取向(包括吹胀薄膜)薄膜，其中至少有一层包括上述组合物。

制备吹胀薄膜的方法在本领域中已经广为人知并且含有一个通过配有环形孔的机头进行挤出的阶段。

来自这一阶段的产品是一种管状挤出物，随后用空气充气制得管状泡，经冷却和夹膜制得所述薄膜。

下面给出的实施例是为了说明而不是为了限制本发明。

这些实施例，使用以下物质。

A)LLDPE 共聚物

乙烯/1-己烯共聚物，含有 7.6%(重量)的 1-己烯(通过 IR 光谱确定)

并具有以下特征:

密度(ASTM D 4883):	0.9190 克/厘米 ^{3}
M_w/M_n(GPC):	2.5
MFR E(ASTM D 1238):	1.0 克/10 分钟
F/E (ASTM D 1238):	16
25℃二甲苯可溶物 %(重量):	1

B)结晶丙烯共聚物

使用的丙烯共聚物 B1)-B3)具有以下特征:

	B1)	B2)	B3)
丁烯含量 %(重量):	5.3	--	--
乙烯含量 %(重量):	2.21	3.3	3.3
密度(克/厘米 ^{3}):	0.895	0.898	0.898
MFR L (克/10 分钟):	6	2	9
25℃二甲苯可溶物 %(重量):	10	7	7

上述丁烯和乙烯含量是通过 IR 光谱测量的，密度根据 ASTM D4883 进行测量，组分 A)和组分 B)的二甲苯不溶物含量 (由此得到溶解物含量)可通过下面的方法确定。

将 2.5 克共聚物和 250 厘米 ^{3} 邻二甲苯一起添加到配有冷凝器和磁力搅拌器的锥形玻璃瓶中。升高温度在 30 分钟内达到溶剂的沸点。由此形成的澄清溶液在搅拌下再回流 30 分钟。然后将封口瓶放入冰水浴中 30 分钟并随后在 25℃的恒温水浴槽中放置 30 分钟。所形成的固体以较高的过滤速率在纸上过滤。将过滤得到的 100 厘米 ^{3} 的液体送入铝槽，精确称重，将其全部放置在加热盘上，在氮气流下将液体蒸发。随后将铝槽放置到 80℃的烘箱中并在真空下保持到恒重。

上述的丙烯共聚物是使用高产率和立体定向的以氯化镁为载体的齐格勒-纳塔催化剂通过聚合制备的。

C) LDPE 聚合物

乙烯均聚物是在自由基引发剂的存在下通过聚合制备的，其密度为 0.919 克/厘米 ^{3}(根据 ASTM D 4883 测量)，MFR E 值为 0.3 克/10 分钟(ASTM D 1238)。

实施例 1-5

上述组分 A)，B1)-B3)和 C)按下面条件在熔融态下在单螺杆挤出机(Bandera TR-60)中混合:

温度分布: 185、195、200、205、210、215、235

熔融温度 230℃;

螺杆转速: 70 转/分钟;

挤出量: 67 公斤/小时

用于每个实施例的上述组分的相对量(%(重量))(相对于所述组合物的总重量)如下所示:

实施例号	1	2	3	4	5
A)	80	80	80	70	77.68
B1)	20	--	--	--	19.42
B2)	--	20	--	30	--
B3)	--	--	20	--	--
C)	--	--	--	--	2.9

将由此得到的所述组合物，在下面条件下使用设备 COLLIN-25 可制得厚度 25 微米的吹胀薄膜:

温度分布: 155、165、175、185、190、190、190、190

熔融温度 230℃;

螺杆转速: 90 转/分钟;

挤出量: 4.2 公斤/小时

吹胀比率: 2.5

就每个实施例而言，表 1 列出的性能是对由此制备的所述薄膜进行测量得到的。出于对比的目的，表 1 也显示了按实施例 1-5 的相同条件进行制备和测试的吹胀薄膜的性能，但是使用的是纯态的组

分 A)(参考实施例 1)或纯态的 LLDPE 共聚物，其含有 10.5%(重量)的 1-辛烯并具有以下特征(参考实施例 2):

密度:		0.9175 克/厘米 ^{3}
M_w/M_n:		5
MFR E	:	1.00 克/10 分钟
F/E:		31

表 1

实施例号	1	2	3	4	5	参考实施例 1	参考实施例 2
机头压力(兆帕)	22	26	19.5	21	19.7	27	26
电动机输入(安培)	8.8	9.0	8.2	8.5	9.1	9.3	8.1
雾度(%)	28	33	27	27	6	30	19
光泽(‰)	22	24	25	27	65	25	39
落镖试验(克)	560	375	365	330	390	860	270
Elmendorf							
横向(克)	570	450	490	435	645	330	600
轴向(克)	350	240	320	245	295	310	370

参考表 1，机头压力对应挤出机机头上测量的压力，而发动机的转动次数对应挤出机发动机。

此外，表 1 所示薄膜的性能是按照下面标准的 ASTM 法测量的:

雾度:	ASTM D 1003
光泽:	ASTM D 2457
落镖试验:	ASTM D 1709
Elmendorf:	ASTM D 1922