

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 45/00

C08L 23/02

C08J 5/18 B32B 27/32

G02F 1/133

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94101361.8

[45]授权公告日 2000 年 6 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1053207C

[22]申请日 1994.2.8 [24]颁证日 2000.3.17

[21]申请号 94101361.8

[30]优先权

[32]1993.2.12 [33]DE [31]4304308.9

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 C·博尼特 M-J·伯里克诺

O·霍曼-肖恩豪 F·奥桑

[56]参考文献

EPA501370 1992. 9. 2

EPA504418 1992. 9. 23

审查员 王珍仙

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 董嘉扬

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图页数 3 页

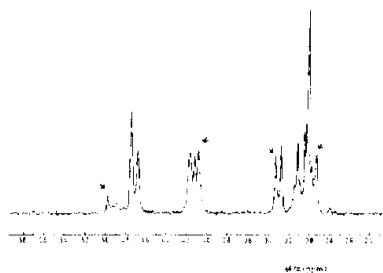
[54]发明名称 刚性环烯烃共聚物薄膜

[57]摘要

本发明涉及刚性单层或多层非定向或单轴定向或双轴定向的薄膜,该薄膜中至少有一层由环烯烃共聚物构成,所述的环烯烃共聚物的固有杨氏模数 E_i 与 玻璃化温度 T_g 有以下关系:

$$E_i = (0.0025[\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g[^\circ\text{C}]) + B[\text{GPa}]$$

式中 $B=2.93-3.19$ 。



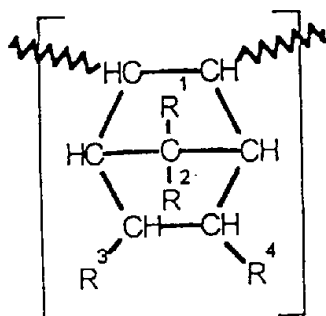
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

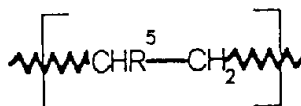
1. 单层或多层非定向或者单轴定向或双轴定向的薄膜, 其中至少有一层由环烯烃共聚物构成, 所述的环烯烃共聚物具有固有杨氏模数 E_i , E_i 与玻璃化转变温度有以下关系:

$$E_i = (0.0025 \text{ [GPa/°C] } \times T_g \text{ [°C] }) + B \text{ [GPa]}$$

式中 $B = 2.93$ 至 3.19 , 并且所述环烯烃共聚包含式 (I) 和 (II) 的重复单元



(I)



(II)

式中, R^1 至 R^5 可以相同或不同, 为 H、芳基、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 链烯基、 C_3 至 C_{10} 环烷基或 C_3 至 C_{10} 环烯基。

2. 单层或多层非定向或单轴定向或双轴定向的薄膜, 其中至少有一层由环烯烃共聚物构成, 所述的环烯烃共聚物的 ^{13}C 核磁共振谱图在 29.3, 33.3, 40.8 和 49.8ppm 处有峰。

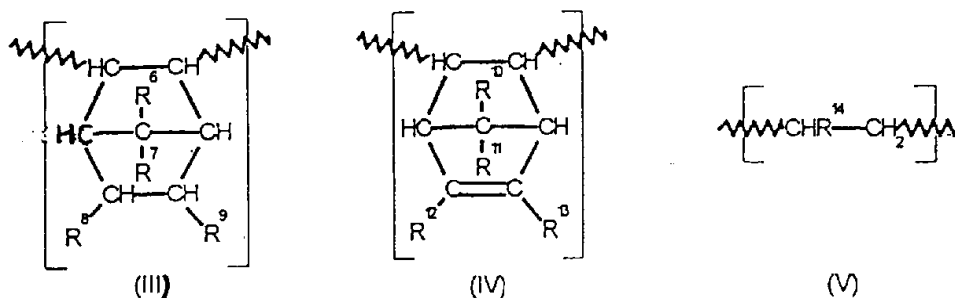
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 该薄膜为单层薄膜。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 该薄膜为单轴定向。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 该薄膜为双轴定向。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 其中的环烯烃共聚物亦包

含式 (III) 和/或式 (IV) 和/或式 (V) 的重复单元:



其中 (III) 不同于权利要求 1 中的 (I) , 并且

R^6 至 R^{14} 可以相同或不同并具有权利要求 1 中的 R^1 至 R^5 的含义, 或者在每种情况下其中的基团对 $R^6/R^7, R^8/R^9, R^{10}/R^{11}$ 和/或 R^{12}/R^{13} 互相键合, 和它们所键连的碳原子一起构成 C_4 至 C_{10} 环烷基或 C_4 至 C_{10} 环烯基基团, 该基团又可通过 $-C(R^1, R^2)$ 基团桥连, 其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 1 中给予 R^1 至 R^5 的含义。

7. 根据权利要求 1 所述的薄膜, 其中的 R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 为氢。

8.根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 其中的环烯烃共聚物用金属茂催化剂体系制备。

9.根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 其中的环烯烃共聚物的玻璃化转变温度在 50 ℃ 和 250 ℃ 之间。

10.根据权利要求 9 所述的薄膜, 其中的环烯烃共聚物的玻璃化转变温度在 80 ℃ 和 200 ℃ 之间。

11.根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 其中的环烯烃共聚物的粘度数值在 25 至 500mL/g 之间。

12.根据权利要求 11 所述的薄膜, 其中的环烯烃共聚物的粘度数值在 35 至 200mL/g 之间。

13.根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 以薄膜重量为基准, 该薄膜含有 0 至 2 % (重量) 的惰性颗粒。

14.权利要求 1 至 13 中任一项所述的薄膜用作电容器介电材料。

15.权利要求 1 至 13 中任一项所述的薄膜用作电绝缘体。

16.权利要求 1 至 13 中任一项所述的薄膜用作包装薄膜。

17.将权利要求 1 至 13 中任一项所述的薄膜用作再生薄膜。

18.将权利要求 1 至 13 中任一项所述的薄膜用作液晶显示元件的显示元件的显示窗。

说 明 书

刚性环烯烃共聚物薄膜

本发明涉及环烯烃共聚物的刚性薄膜，涉及这类薄膜的制造及其应用，特别是用于制造热成型件。

环烯烃共聚物具有以下对薄膜而言特别有利的性质：

- 高透明度(供光学应用)
- 良好的介电性质(作电容器介电材料)
- 较高的软化点，尤其是当环烯烃含量较高时(供高温应用)
- 良好的不透气的性质(用于包装领域)。

环烯烃共聚物是已知的。前东德专利 DD—A224 538 和 DD—A241 971 号介绍了乙烯—降冰片烯共聚物的铸塑薄膜。

欧洲专利 EP—A0 384 694 号也介绍了环状共聚物的薄膜。但是除了降冰片烯共聚物之外，其它所提到环烯烃起始物料都比较昂贵，因而是不太经济的。

迄今已知的所有聚烯烃共聚物薄膜的一个缺点是杨氏模数(E) (尤其是拉伸杨氏模数) 对于制造极薄的薄膜而言仍然太低。杨氏模数对薄膜的卷绕性质有直接影响。杨氏模数越低，由于薄膜卷绕过

程中的拉伸应力而出现不可逆延伸的危险越大。

因此需要生产刚性更高的环烯烃共聚物薄膜，这类薄膜尤其要在作为极薄薄膜时，易于处理，而且比方说要适合于用作电容器介电材料。另外还需要用于刚性更高的热成型件的环烯烃共聚物薄膜，例如用于制造具有同样刚性但更薄的制件(以节省材料)。

现已发现含有特定微结构的聚烯烃共聚物可以制成具有特别高的杨氏模数的定向环烯烃共聚物薄膜。这种特定微结构的特征是针对环烯烃而言较高的立构规正度。这样形成的较好的链构象防止在较小的伸长率时链与链之间的滑移。这又使较高的刚性(较高的杨氏模数)成为材料特性之一。

适合于制造本发明所述薄膜的若干环烯烃共聚物已在欧洲专利 *EP-A0 407 870*，*EP-A-0 503 422* 和原西德专利 *DE-A4 036 264* 号中介绍。这些专利申请说明书也提到可用这些原料制造薄膜。但是这些专利申请说明书中也包括了不适合于制造本发明所述薄膜的一些环烯烃共聚物，因为它们的延性太高，所以不能在尽可能小的膜厚度时达到最佳杨氏模数。在这些专利申请说明书中也没有介绍制备具有特定微结构的环烯烃共聚物的适用方法。

下面将本发明中所说的刚性理解为：用于制造薄膜的非定向环烯烃共聚物具有一个固有的杨氏模数，该杨氏模数按以下方程与环烯烃共聚物的玻璃化温度(T_g)相关：

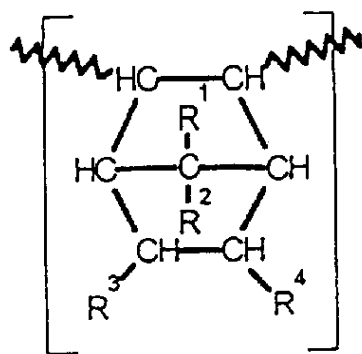
$$E_i = (0.0025[\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g[^\circ\text{C}]) + B[\text{GPa}]$$

式中 $B=2.93-3.19$ 。

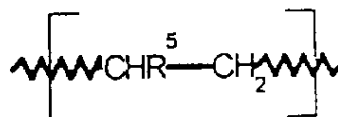
只有当环烯烃共聚物满足上述条件时这些聚合物才适合于制造薄膜。上述杨氏模数 E_i 值可用作根据本发明所要求的聚合物微结构存在的依据。

这种微结构的进一步证据是 ^{13}C 核磁共振谱图。构成本发明所述薄膜中至少一层的环烯烃共聚物的 ^{13}C 核磁共振谱除了其它差别之外,主要是在 40.8ppm 处有一个特征峰。

按本发明所述的薄膜包含至少一层主要由环烯烃共聚物构成的物料,这里“主要”一词是指至少 90%(重量)的程度,宜至少为 95%(重量)(以此层总重量为基准),所述的环烯烃共聚物包含重复单位(I)和(II)

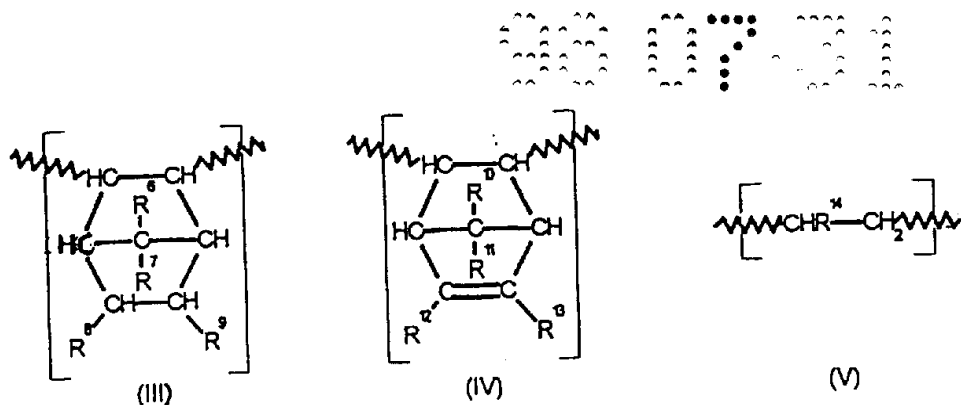


(I)



(II)

如果适宜的话也可包含(III)和/或(IV)和/或(V)



其中的(III)不同于(I),

R^1 至 R^5 可以相同或不同,可为 H ,芳基, C_1 至 C_{10} 烷基或 C_3 至 C_{10} 环烷基;

R^6 至 R^{14} 可以相同或不同,并具有 R^1 至 R^5 的含义,或者是 C_2 至 C_{10} 链烯基或 C_3 至 C_{10} 环烯基,其中每一情况下的基团对 R^6/R^7 , R^8/R^9 , R^{10}/R^{11} 和/或 R^{12}/R^{13} 互相键合,与它们所键连的碳原子一起构成 C_4 至 C_{10} 环烷基或 C_4 至 C_{10} 环烯基基团,该基团又可通过一 $C(R^1, R^2)$ 基团桥链,

其中的 R^1 和 R^2 具有前面赋予 R^1 至 R^5 的含义。

R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 宜为氢。

在本发明的一个较好实施方案中,采用含有至少两个双键的单体,亦即基团 R^6 至 R^{14} 中至少一个基团是不饱和的。通过适当选择聚合条件(例如足够长的反应时间以达到较高的转化率)可以实现长链分支——在侧链上引入第二个双键。这类聚合物适用于制造吹制薄膜。另一方面,如果选择聚合条件使未反应的双键留在聚合物中,也就是说基团 R^6 至 R^{14} 中有一个或几个基团是不饱和的,则这些双键可用于后续接枝或用于交联(例如用来固定薄膜或热成型件的尺

寸),或者用于化学改性(例如用来通过双键氧化引入极性基团,如羟基或羧基)。

所述环烯烃共聚物中式(I)重复单位的含量为5%至95%(摩尔),宜为20%至70%(摩尔)。该环烯烃共聚物中式(II)重复单位的含量为95%至5%(摩尔),宜为30%至80%(摩尔)。式(III)重复单位不一定要要有,因此它在聚合物中的含量为0至5%(摩尔),宜为0至3%(摩尔)。式(IV)重复单位也不一定要有,因此它在聚合物中的含量为0至5%(摩尔),宜为0至3%(摩尔)。式(V)重复单位同样不一定要有,因此它在聚合物中的含量为0至5%(摩尔),宜为0至3%(摩尔)。所有上述摩尔百分数均与所用的环烯烃共聚物的重量相关。重复单位(I),(II),(III),(IV)和(V)的摩尔百分含量的总和为100%(摩尔)。

结构(I),(II),(III),(IV)和(V)的摩尔含量影响所得环烯烃共聚物的玻璃化温度(T_g)。在只含有式(I)和(II)重复单位(其中(II)为乙烯)的共聚物中,25%(摩尔)含量的(I)使 T_g 为50℃左右;65%摩尔含量的(I)使 T_g 为200℃左右。其它单体组合物具有类似的性质,亦即式(I)重复单位的摩尔含量越高,则玻璃化温度也越高。

对于本发明所述的刚性薄膜而言,玻璃化温度宜为50℃至250℃,尤其宜为80℃至200℃。

某些经过选择桥连金属茂催化剂体系(例如原西德专利DE-A 4 036 264和欧洲专利EP-A 0407 870号所述的体系)可用于

制备所述的聚合物。为了得到本发明所述的微结构,催化剂和聚合条件的选择至关重要。甲基铝恶烷/二苯基亚甲基-(环戊二烯基)-(9-芴基)-二氯化锆或异丙烯-(环戊二烯基)-(9-芴基)二氯化锆体系已经证明是适用的。但是只要能得到本发明所述的微结构,其它催化剂也适用于制备所述的聚合物。不能得到所需微结构的催化剂中的两个例子是外消旋二甲基甲硅烷基-(1-茚基)-二氯化锆和异丙烯-(环戊二烯基)-(1-茚基)-二氯化锆。所述环烯烃共聚物也可用原西德专利 DE-A 4 036 264 号中所述方法制备。这里宜遵循如下步骤:先将环烯烃和烯烃加入到聚合反应器中,加入溶解的或悬浮的催化剂体系并将混合物加热到反应温度。聚合物中单体的结合比以及受其影响的聚合物玻璃化温度可以通过适当选择反应温度而加以控制。通常为气态的烯烃的压力宜在聚合过程中保持恒定以实现均匀的结合速率。反应结束后,使催化剂失活化(例如通过加入一种醇类)并与聚合物分离。

通过固有杨氏模数(E_i)或者用 ^{13}C 核磁共振谱图可以验证是否有本发明所述的微结构存在。

拉伸试验中聚合物的机械性质可以表明有所述的微结构存在。这里很重要的是:试样中所含添加剂或其它聚合物不超过 2%,试样有足够厚度,试样完全各向同性,亦即不显示定向性。如果存在过多的外界物质,则测定的是混合物的性质而不是所述环烯烃共聚物的固有拉伸杨氏模数值。固有杨氏模数值 E_i 是在很低的伸长率(小于

0.1%,宜为0.03%至0.05%)下测定的。对于厚度大大低于1mm的很薄的(因而总的来说呈柔性的)薄膜而言,一般不可能将其很均匀地毫不变形地放入拉伸夹具中以使伸长率能足够准确地测定。因此应该用厚度至少为1mm的试样进行 E_i 值测定。由于试样的定向化会使拉伸杨氏模数值增大,所以在测量固有性质之前必须将试样转化为各向同性状态。这一各向同性过程可在 T_g 以上20℃的温度下热处理至少30分钟来实现。作为薄膜试样热处理的替代办法,也可以用聚合物制成非定向的注塑件用作 E_i 测定试样。

固有杨氏模数 E_i 是在伸长率小于0.1%的条件下按标准规范DIN53 547测定的杨氏模数值。为了能足够准确地测量伸长率,拉伸伸长率测试仪必须装有足够准确的位移传感器(分辨率为1微米左右)。光学或扫描位移传感器可能适用于此,但横向往返移动式位移传感器一般是不适用的。

本发明所述的刚性薄膜包含环烯烃共聚物,该共聚物的固有拉伸杨氏模数值按以下公式与聚合物的特定 T_g 有关:

$$E_i = (0.0025[\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g[^\circ\text{C}]) + B[\text{GPa}]$$

式中 $B=2.93-3.18$ 。

不属于本发明范畴的薄膜的 E_i 值低于本发明所述薄膜的 E_i 值。环烯烃共聚物的固有拉伸杨氏模数值取决于链构成的微结构,其影响方式类似于其它聚合物的立构规正度对它们的机械性质的影响。在同样的 T_g 下,也就是说单体的摩尔含量大致相同的情况下,

本发明所述的聚合物具有较高的固有拉伸杨氏模数。

聚合物的这些固有杨氏模数值影响薄膜的机械性质，尤其是当薄膜为定向时。已经知道，模制品(包括薄膜)的刚性亦因定向化而增加。不属于本发明范畴的定向的薄膜确实也可能具有较本发明所述的非定向薄膜更高的刚性。但若将具有相同的定向程度，相同的摩尔组成和 T_g 的薄膜互相比较，则本发明所述的薄膜的刚性(杨氏模数)总是高于非本发明所述的环烯烃共聚物薄膜。薄膜或模制品的定向程度越高，则这一增加的刚性起作用的伸长率范围也越高。因而对非定向的薄膜或模制品而言，只能用 E_i 值测出增加的刚性，而很少用拉伸模数值；对定向的薄膜或模制品而言，则也可以用拉伸杨氏模数测量刚性。本发明所述薄膜在加热影响下亦显示改善的模数值。

定向薄膜的刚性往往也表述为杨氏模数值，但这不同于这里所说的固有杨氏模数值(E_i)。对薄膜而言，由于前已提到的在拉伸试验机夹具中夹持的困难，杨氏模数值必须在较高的伸长率下测定。薄膜试样的杨氏模数在 0.3% 至 0.5% 的伸长率下测定，也就是说 10 倍于测定固有杨氏模数时的伸长率。总的来说，用定向试样在较高伸长率下进行的这些杨氏模数测量所给出的结果数值不同于用非定向试样在较低的伸长率下测定的固有值。这些薄膜的数值是高于还是低于固有值取决于定向化程度。定向程度较高时(例如拉伸比为大于 1.5 左右时的情况)，薄膜数值高于用非定向试样测定的固有

值。定向程度较低时(例如约 1.0 至 1.5),固有值就高于薄膜数值。

本发明所述的微结构在 ^{13}C 核磁共振谱中产生若干特征峰。图 1 示出具有本发明所述微结构的环烯烃共聚物的典型谱图;作为比较,图 2 示出不具有本发明所述微结构的环烯烃共聚物的谱图。这些谱图显示若干共有的峰和某些差别,这些差别可能是由于聚合物的空间构成(“立构规正度”)不同。所述的特定微结构导致若干特征峰:

共有峰	特征峰
(ppm)	(ppm)
47.5	49.8
46.8	
41.7	40.8
32.8	33.3
30.1	29.3

由于单个峰的位置可随谱图记录条件不同而稍有变化,在所有谱图中共有的峰可用作参比点。具体诸峰的高度随单体组成而变化,但峰的位置是特征性的。29.3,33.3,40.8和49.8ppm处的峰无疑是属于本发明所述微结构的。(所提到的峰对特定微结构来说是特征性的,但谱图中一般还包含其它的峰)。添加剂和杂质会导致谱图中的附加峰。所以按本发明所述应用的聚合物的谱图也可能包含附加的峰。

本发明的优点在于:在一定的定向程度下,上述微结构得到的薄膜比含其它微结构或不含微结构的环烯烃共聚物的相应薄膜的刚性更高。

在一较好的实施方案中,薄膜中还包含能改善滑移和卷绕性能的细小惰性颗粒。这些含量可为0至1%的颗粒比方说有: SiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 含量至少为30%(重量)的硅酸盐,无定形和晶形氧化铝矿物,硅铝酸盐, Mg 、 Zn 、 Zr 和 Ti 的氧化物, Ca 、 Mg 和 Ba 的硫酸盐, Li 、 Na 和 Ca 的磷酸盐(包括一氢盐和二氢盐), Li 、 Na 和 K 的苯甲酸盐, Ca 、 Ba 、 Zn 和 Mn 的对苯二酸盐, Mg 、 Ca 、 Ba 、 Zn 、 Cd 、 Pb 、 Sr 、 Mn 、 Fe 、 Co 和 Ni 的钛酸盐, Ba 和 Pb 的铬酸盐,碳(例如炭黑或石墨),玻璃(玻璃粉和玻璃珠), Ca 和 Mg 的碳酸盐,萤石, Zn 和 Mo 的硫化物,有机聚合物(如聚四氟乙烯/聚乙烯),滑石,氟化锂和有机酸的 Ca 、 Ba 、 Zn 和 Mn 盐。

所述薄膜亦可包含适当的添加剂，例如稳定剂，润滑剂或抗氧化剂。用于聚烯烃(如聚乙烯或聚丙烯)的添加剂原则上也适用于环烯烃共聚物薄膜。可以使用的抗紫外线稳定剂例如有吸收剂(如羟苯基苯并三唑、羟基二苯酮、甲脒或亚苄基樟脑)，淬熄剂(如肉桂酸酯或镍螯合物)，能截留自由基的物质(如空间位阻酚)，能破坏过氧化物的物质(如含硫化合物的镍配合物或锌配合物)，或高耐磨低结构(HALS)型光稳定剂，以及它们的混合物。可用的润滑剂例如有：脂肪酸和酯，酰胺及其盐，硅氧烷或蜡(如聚丙烯蜡或聚乙烯蜡)。可以添加的抗氧化剂例如有：能截留自由基的物质(如取代酚和芳香胺)，和/或能破坏过氧化物的物质(如亚磷酸盐，膦酸盐和硫代化合物)。

本发明所述的薄膜可为单层或多层薄膜。至少有一层主要包含上述的环烯烃共聚物，这里的“主要包含”是指至少 85%(重量)，以 90%至 100%(重量)范围为好。单层薄膜为较好的实施方案。

在另一较好实施方案中，本发明所述的主层可带有一或两个玻璃化温度低于主层的很薄的聚合物顶层，所述玻璃化温度宜至少低 20℃。环烯烃共聚物特别适宜于用作顶层，但这些顶层不一定要含有特定的微结构。

所述薄膜可以涂覆以改变其性质。

本发明所述薄膜可包含其它相容或不同相容的聚合物以改善薄膜性质。这些聚合物可构成单独的层或者是与所述的环烯烃共聚物

相混合。这类聚合物的例子有：聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丁—1—烯、聚(4—甲基戊—1—烯)、聚丁—1—烯和聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氯丁二烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、丙烯腈/苯乙烯共聚物和丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯共聚物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯、聚烯丙基三聚氰胺、上述单体的共聚物(如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物)、聚环氧乙烯和二缩水甘油醚的聚合物、聚甲醛、聚氧乙烯和聚甲醛/环氧乙烷共聚物、聚苯基氧聚合物、聚碳酸酯、聚砒、聚氨酯、尼龙6、尼龙66，尼龙11和尼龙12、聚对苯二甲酸乙酯、聚对苯二甲酸丁酯和聚1,4—二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸亚乙酯、聚萘二甲酸亚乙酯联苯甲酸酯、酚醛树脂和三聚氰胺—甲醛树脂、纤维素、纤维素丙酸酯和纤维素醚及蛋白质。

所述薄膜可用各种方法制造。可用溶液铸塑，但一般来说热塑性加工更为有利。对于实验研究来说压片法特别适用，但对工业生产，像挤出或压延这样的连续过程更经济一些。

挤出的薄膜可以成型为管状或平面薄膜。对于多层薄膜制造而言宜采用复合挤压。

往往要对薄膜进行定向化处理以进一步改善机械性质。定向化是通过拉伸而实现的。拉伸温度宜在玻璃化温度以下 40°C ($T_g -$

40℃)至玻璃化温度以上 50℃ ($T_g+50^\circ\text{C}$)之间的温度范围内。定向作用可为单轴或双轴。

高于 T_g 的拉伸温度适用于工业生产，因为这时所达到的较高的拉伸速度可使生产加快。拉伸温度、拉伸速率和拉伸比必须互相协调以使薄膜不致于断裂。拉伸速度宜为 1%/min 至 500,000%/min。在每种情况下纵向和横向的拉伸比为 1.1:1 至 10:1，宜为 1.5:1 至 4:1。面积拉伸比宜为 3 至 20。

如果是在高于 T_g 的温度下进行拉伸，则在进行拉伸之后宜将薄膜速冷却至 T_g 以下。否则就有可能由于应力松弛而失去定向性。这一工艺措施对于无定形环烯烃共聚物而言，比对部分晶态的环烯烃共聚物更为重要。

在双轴定向时，可以是同时或依次进行两个轴向的拉伸。和同时拉伸框架一样，伸幅机处理也适用于平面薄膜。管形薄膜则用充气膨胀加上同时进行的纵向取料实现双轴定向化。

定向的无定形薄膜可用作皱缩薄膜。非定向的或只是略微定向的薄膜可用于生产热成型件。

薄膜表面可进行改性以达到某些特定性能，例如增加粘着性或可印刷性 或抗静电性或防粘性。这一改性作用可通过各种处理方法(例如电晕处理、火焰处理、等离子体处理或氧化处理)实现，或者用溶液或分散体系进行涂层涂敷来实现。

下面借助于实施例对本发明进行更详细的说明。

实施例

在下面的实施例中采用下列分析方法。

玻璃化温度(T_g)的测定是根据差示扫描量热(DSC)图上热容量的突然升高。DSC图用 *Perkin—Elmer* 公司生产的 DSC7 型仪器记录。

粘度数值(VN)是在 135°C 下在十氢化萘中按 DIN53 728 的规定测定的。

薄膜的机械性质是用 *Zwick* 公司生产的 1445 型拉伸试验机进行研究的,试样夹持长度为 100mm ,宽度为 15 毫米。拉伸杨氏模数是在伸长速度为 $10\text{mm}/\text{min}$,伸长率范围为 0.3%至 0.5%的条件下测定的。撕裂强度和断裂伸长率是在 $100\text{mm}/\text{min}$ 的条件下测定的。

E_i 值(固有模数)是用 *Zwick* 公司生产的拉伸试验机和注塑模制件按 DIN53 457 的规定测定的,该试验机装有机扫描长度变化传感器。所测定的 E_i 为伸长率在 0.03%至 0.05%范围内的杨氏模数。

实施例 1

制备具有本发明关键所在的特定微结构的聚合物:

清洁干燥的体积为 75dm^3 的带搅拌器的聚合反应器用氮气流洗,再用乙烯流洗。在 50°C 下加入 22,000g 降冰片烯熔体。在搅拌下使反应器温度保持为 50°C 并充入正压为 15bar 的乙烯。

随后往反应器中计量加入 580cm^3 的甲基铝恶烷的甲苯溶液 (MAO 溶液, 含甲基铝恶烷 10.1% (重量), 根据冰点降低法测定该甲基铝恶烷的分子量为 1300g/mol)。混合物在 50°C 下搅拌 15min, 用不断充入的办法使乙烯压力保持为 15bar。与此同时将 1000mg 二苯基亚甲基—(环戊二烯基)—(9-芴基)—二氧化锆 (金属茂催化剂) 溶解在 1000ml MAO 溶液中 (浓度和数量如前), 放置 15min 使之预活化。将此配合物溶液计量加入到反应器中, 并随即经斜管计量通入 3.5L 氢气以调节分子量。随后在搅拌 (转速 750rpm) 和 50°C 温度下进行 45min 聚合反应, 通过不断通入乙烯使压力保持为 15bar。然后将反应器中的物料迅速倒入先已加有 200cm^3 异丙醇的搅拌容器中。混合物逐滴加入到 500dm^3 的丙酮中并搅拌 10min, 接着过滤出悬浮的聚合物固体。

滤出的聚合物再加到 2dm^3 由两份 3N 盐酸和一份乙醇组成的混合物中, 将该悬浮液搅拌 2h。随后再次滤出聚合物, 用水洗涤至中性, 在 0.2bar 压力和 80°C 温度下干燥 15h。得到的产物数量为 4500g。用该产物测得的粘度数值 (VN) 为 $103\text{cm}^3/\text{g}$, 玻璃化温度 (T_g) 为 123°C 。

用 400MHz 核磁共振设备 (Bruker 公司生产的 AM400 型) 记录该聚合物在六氯丁二烯和四氯乙烷- D_2 中的溶液的 ^{13}C 核磁共振谱图。由图 1 可见, 该谱图中具有 29.3, 33.3, 40.8 和 49.8ppm 诸特征峰。

实施例 2,3 和 4

制备具有本发明关键所在的特定微结构的其它聚合物:

类似于实施例 1 制备具有不同玻璃化温度的聚合物,但免去加氢步骤。在实施例 4 中用异丙烯—(环戊二烯基)—(9—芴基)—二氯化锆作为金属茂催化剂。

表 1 概括了变化的反应条件。

^{13}C 核磁共振谱中也有所述微结构所特有的 29.3, 33.3, 40.8 及 49.8ppm 诸峰出现。

表 1

实施例	降冰片 烯量	温度	乙烯 压力	金属 茂用 量	催化剂 溶液	时间	产量	T _g	VN
	克	(°C)	巴	毫克	毫升	分钟	克	(°C)	(cm ³ /g)
2	22000	70	10	500	500	140	4400	168	208
3	22000	70	15	500	500	80	5500	144	163
4	23000	70	10	25	500	35	4200	153	129

实施例 5(比较例)

制备不含有本发明关键所在的特定微结构的聚合物：

类似于实施例 1 制备不含有特定微结构的聚合物、用外消旋二甲基甲硅烷基—二(1—茚基)—二氯化锆作为金属茂催化剂以代替二苯基亚甲基—(环戊二烯基)—(9—茚基)—二氯化锆。

表 2 列出了反应条件。按实施例 5 所得聚合物的¹³C 核磁共振谱示于图 2 中。图中设有特定微结构所特有的 29.3, 33.3, 40.8 和 49.8ppm 诸峰。

表 2

实施例	降冰片烯量	温度	乙烯压力	金属茂用量	催化剂溶液	时间	产量	T _g	VN
	克	(°C)	巴	毫克	毫升	分钟	克	(°C)	(cm ³ /g)
5	24800	70	15	3000	1000	220	5100	147	90

实施例 6

在具有所述特定微结构的聚合物中 E_i 值与玻璃化温度之间的关系

类似于实施例 1 至 3, 用二苯基亚甲基—(环戊二烯基)—(9-芴基)—二氯化锆 制备具有特定微结构但玻璃化温度各不相同的其它聚合物, 通过降冰片烯与乙烯的结合比改变玻璃化温度。所有这些聚合物的谱图中均有 29.3, 33.3, 40.8 和 49.8ppm 特征峰。

将这些聚合物熔化并用注模机按 DIN53 457 标准成型为哑铃状的条形试样。用这些试样测定固有杨氏模数值 (E_i 值)。玻璃化温度 (T_g) 也用差示扫描量热法 (DSC) 测定。

图 3 示出 E_i 值与各个聚合物的 T_g 的关系。这些聚合物都遵循以下关系式:

$$E_i = (0.0025[\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g[^\circ\text{C}]) + B[\text{GPa}]$$

式中 $B = 2.93 - 3.18$ 。

实施例 7(比较例)

不含有特定微结构的聚合物中 E_i 值与玻璃化温度之间的关系

类似于实施例 4, 用外消旋二甲基甲硅烷基—二(1-茚基)—二氯化锆制备不含有特定微结构且玻璃化温度各不相同的其它聚合物, 通过降冰片烯与乙烯的结合比改变玻璃化温度。在这些聚合物的谱图中没有 29.3, 33.3, 40.8 和 49.8ppm 诸特征峰。

图3示出 E_i 值与各个聚合物的 T_g 的关系。这些聚合物的 E_i 值明显低于下述关系式所算出的值:

$$E_i = (0.0025[\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g[^\circ\text{C}]) + B[\text{GPa}]$$

式中 $B = 2.93 - 3.18$ 。

实施例8

制作不含有本发明关键所在的特定微结构的非定向薄膜:

由实施例5得到的聚合物在 250°C 下用压片机压成厚度为 $350\mu\text{m}$ 的薄膜。该薄膜透明无色。薄膜的机械性质为:

杨氏模数 2.6GPa

撕裂强度 30MPa

断裂伸长度 2%

实施例9(比较例)

制作不含有本发明关键所在的特定微结构的刚性定向薄膜:

由实施例5得到的聚合物在 250°C 用压片机压成厚度为 $320\mu\text{m}$ 的薄膜。该薄膜透明无色。薄膜的机械性质为:

杨氏模数 2.6GPa

撕裂强度 50MPa

断裂伸长度 3%

实施例10

制作具有本发明关键所在的特定微结构的刚性定向薄膜:

实施例8中的非定向薄膜在 180°C 下用一台薄膜拉伸设备

(Siegsdorf 市 Bruckner 公司生产的 Karo III 型)进行纵向和横向拉伸,每个方向的拉伸系数为 2.3。

该薄膜的机械性质为:

杨氏模数 3.6GPa

撕裂强度 47MPa

断裂伸长度 2%

实施例 11(比较例)

制作不含有本发明关键所在的特定微结构的 定向薄膜:

将实施例 9 中的非定向薄膜类似于实施例 10 进行拉伸。所得机械性质为:

杨氏模数 3.2GPa

撕裂强度 60MPa

断裂伸长度 2%

实施例 12

制作热成型件。

实施例 8 所得的薄膜在真空热成型机中加热至 180℃左右,然后在冷的热成型模中成型为锥形烧杯。测试烧杯的刚性。烧杯底部的试样条的杨氏模数为 3.5GPa。

实施例 13(比较例)

将实施例 9 所得的薄膜类似于实施例 12 成型为烧杯状。刚性测试给出的杨氏模数值为 3.1GPa。

说明书附图

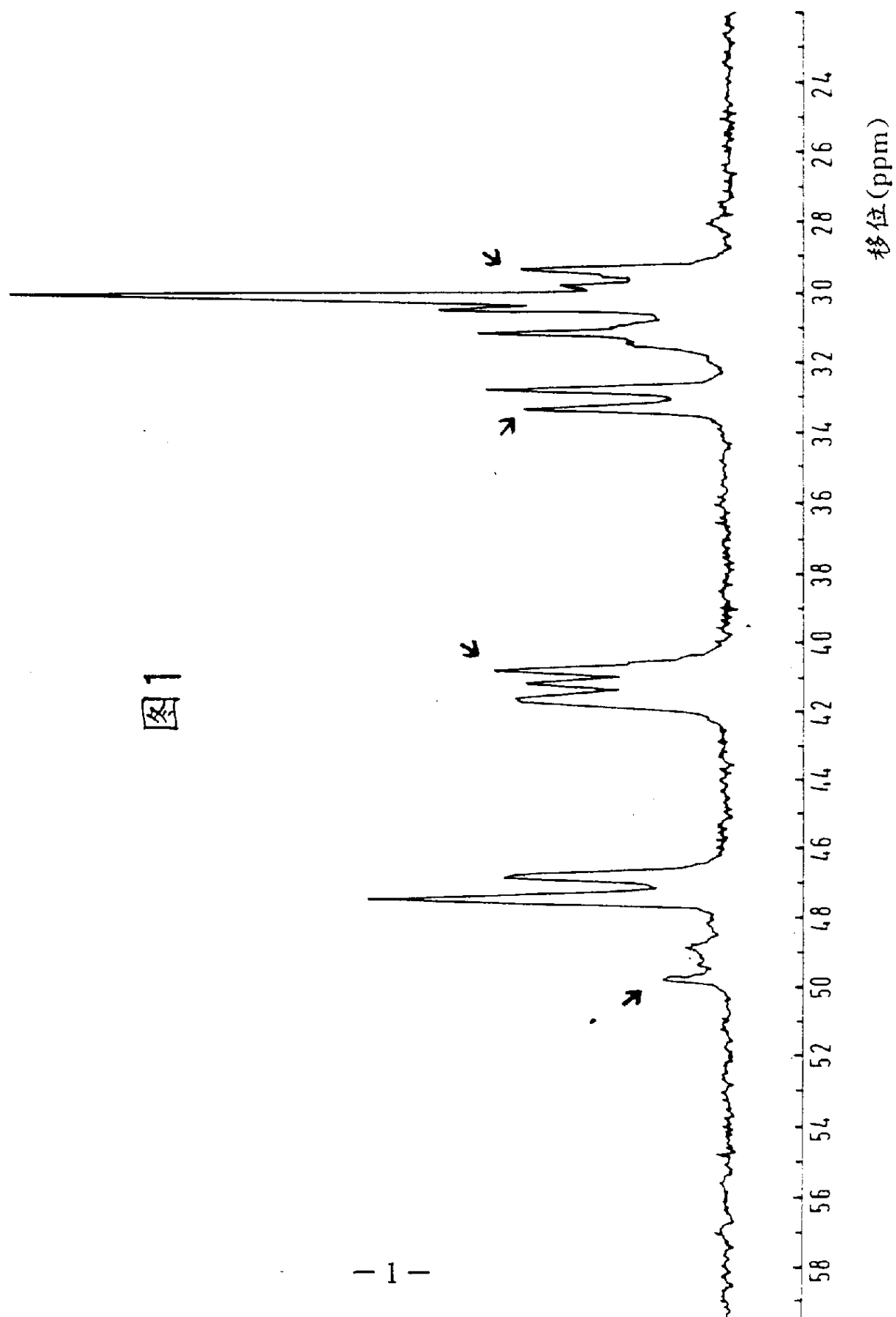
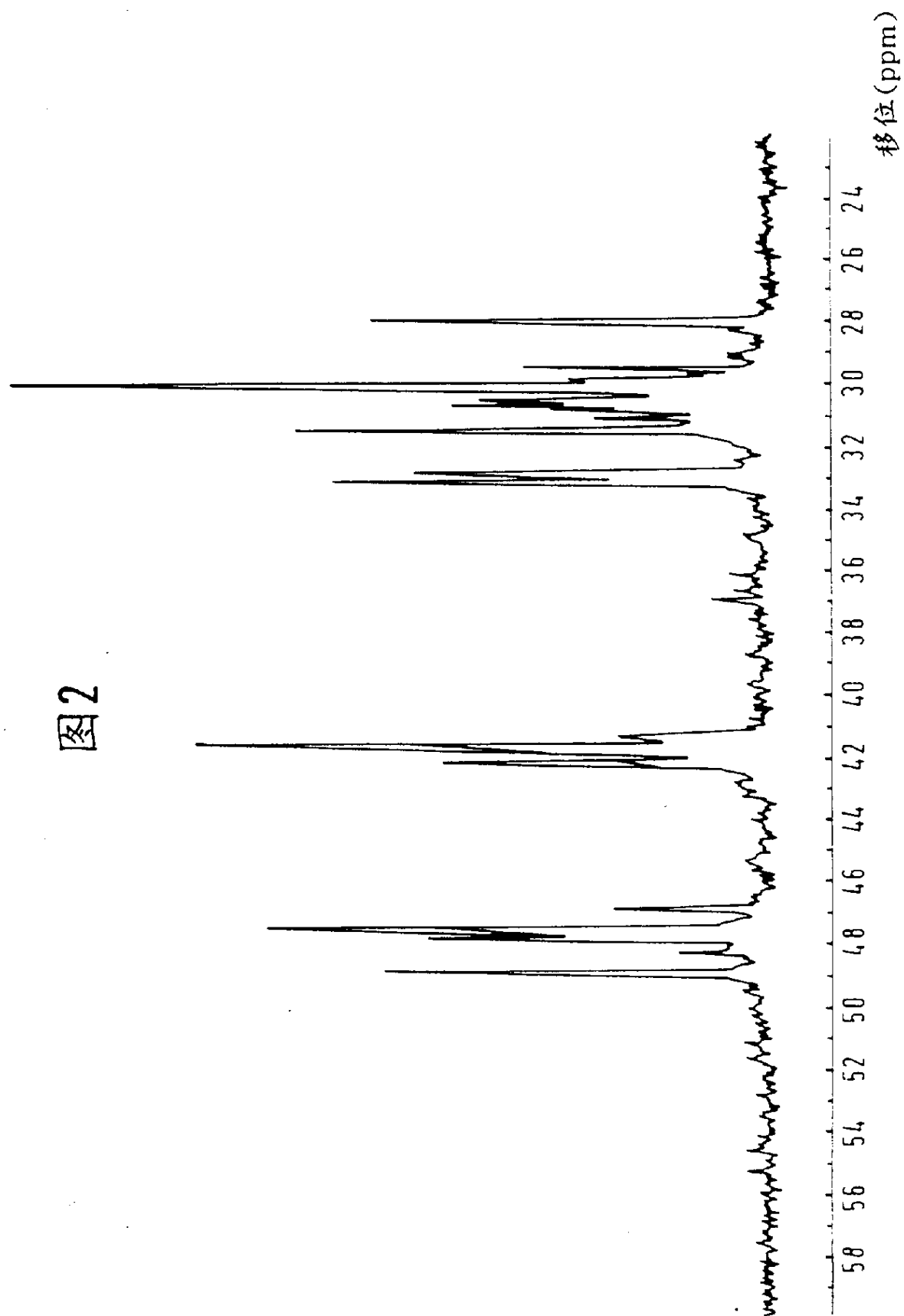


图2



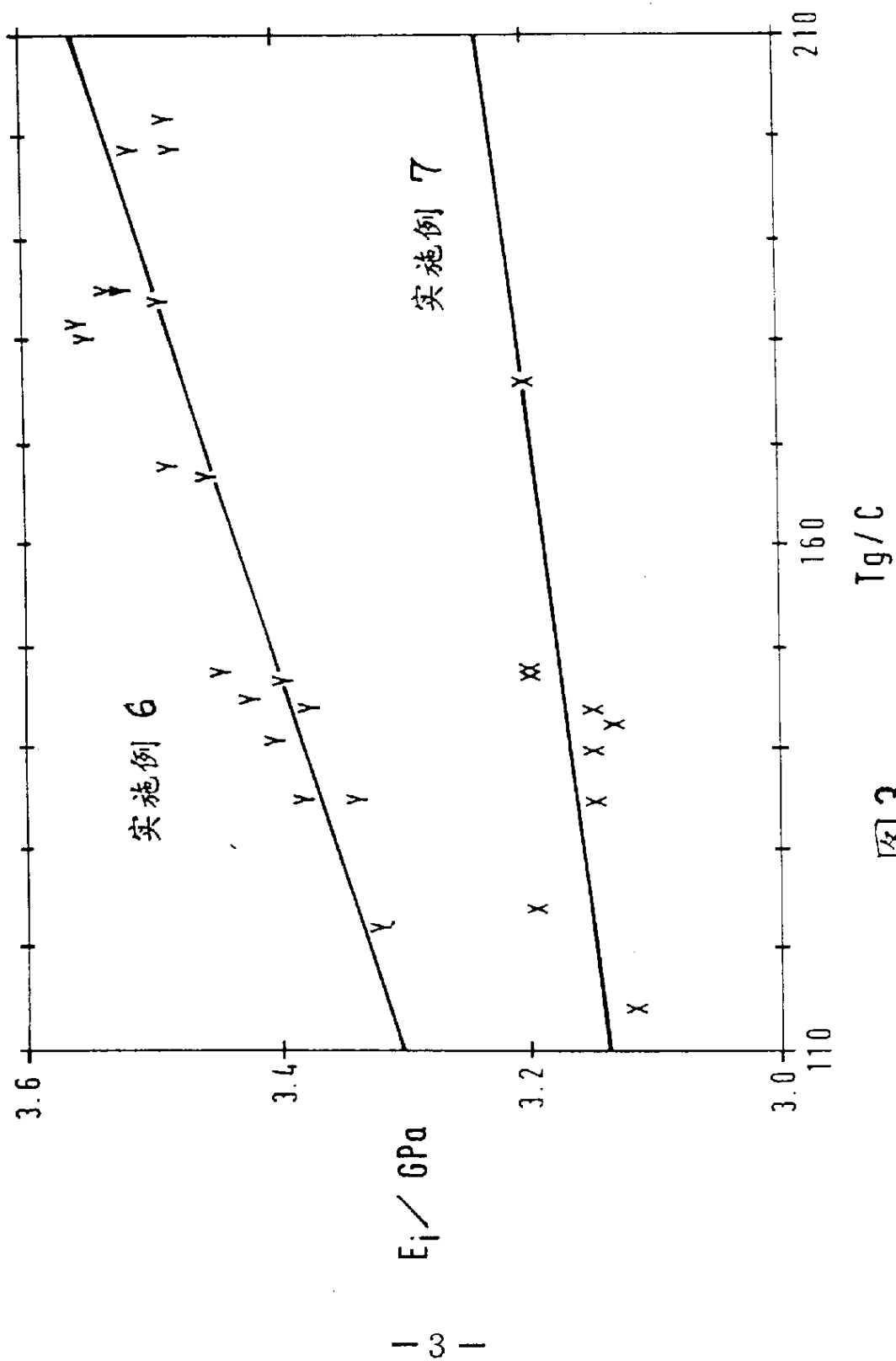


图 3