



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001663 B

(45)授权公告日 2020.09.04

(21)申请号 201580063427.9

(22)申请日 2015.11.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001663 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
14194867.9 2014.11.26 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/076960 2015.11.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/083208 EN 2016.06.02

(73)专利权人 博里利斯股份公司
地址 奥地利维也纳

(72)发明人 亚尔莫·凯拉 彼得·尼得苏斯
扎里·艾艾日莱 玛库·瓦哈特日
弗朗瑞恩·普拉德 约翰·杰米逊
威廉·德·韦维尔

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201
代理人 宋融冰

(51)Int.Cl.
C08J 5/18(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)

(56)对比文件
US 2010261848 A1,2010.10.14
CN 1628135 A,2005.06.15
CN 101103058 A,2008.01.09

审查员 刘央央

权利要求书3页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

用于薄膜层的聚乙烯组合物

(57)摘要

本发明涉及聚合物组合物、该聚合物组合物在薄膜应用中的用途和包括本发明聚合物组合物的薄膜。

1. 一种聚合物组合物, 包括

具有至少两种不同的选自具有4至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单体的乙烯的多峰型聚合物, 所述乙烯的多峰型聚合物具有

a) 0.5至10g/10min的根据ISO 1133在190°C, 2.16kg负荷下测量的熔体流动速率MFR₂,

b) 13至35的熔体流动比MFR₂₁/MFR₂, MFR₂₁在190°C, 21.6kg负荷下测量, 和

c) 5以下的通过凝胶渗透色谱GPC测定的分子量分布MWD, 所述分子量分布MWD由重均分子量M_w与数均分子量M_n的比M_w/M_n限定;

其中所述乙烯的多峰型聚合物至少具有乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B), 所述乙烯聚合物组分(A)的MFR₂不同于所述乙烯聚合物组分(B)的MFR₂,

所述乙烯聚合物组分(A)具有2至15g/10min的根据ISO 1133在190°C, 2.16kg负荷下测量的MFR₂, 且

所述乙烯聚合物组分(A)的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体不同于所述乙烯聚合物组分(B)的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体。

2. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其中乙烯聚合物组分(A)的MFR₂高于乙烯聚合物组分(B)的MFR₂。

3. 根据权利要求2所述的聚合物组合物, 其中乙烯聚合物组分(A)的MFR₂与最终乙烯的多峰型聚合物的MFR₂的比为2至50。

4. 根据权利要求3所述的聚合物组合物, 其中乙烯聚合物组分(A)的MFR₂与最终乙烯的多峰型聚合物的MFR₂的比为5至40。

5. 根据权利要求3所述的聚合物组合物, 其中乙烯聚合物组分(A)的MFR₂与最终乙烯的多峰型聚合物的MFR₂的比为10至30。

6. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物, 其中所述至少两种具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体是1-丁烯和1-己烯。

7. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物, 其中所述乙烯的多峰型聚合物相对于共聚单体含量进一步是多峰型的。

8. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物, 其中所述乙烯聚合物组分(A)的具有4至10个碳原子的所述 α -烯烃共聚单体为1-丁烯, 所述乙烯聚合物组分(B)的具有4至10个碳原子的所述 α -烯烃共聚单体为1-己烯。

9. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物, 其中乙烯聚合物组分(A)中存在的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的以摩尔%计的量与所述最终乙烯的多峰型聚合物的至少两种具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的以摩尔%计的量之比为0.2至0.6。

10. 根据权利要求9所述的聚合物组合物, 其中乙烯聚合物组分(A)中存在的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的以摩尔%计的量与所述最终乙烯的多峰型聚合物的至少两种具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的以摩尔%计的量之比为0.24至0.5。

11. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物, 其中所述乙烯聚合物组分(A)与所述乙烯聚合物组分(B)相比具有更低的以摩尔计的共聚单体的量。

12. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物, 其中所述乙烯聚合物组分(A)中存在的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的量为0.03至5.0摩尔%。

13. 根据权利要求12所述的聚合物组合物, 其中所述乙烯聚合物组分(A)中存在的具有

4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的量为0.05至4.0摩尔%。

14. 根据权利要求12所述的聚合物组合物,其中所述乙烯聚合物组分(A)中存在的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的量为0.1至3.0摩尔%。

15. 根据权利要求12所述的聚合物组合物,其中所述乙烯聚合物组分(A)中存在的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的量为0.1至2.0摩尔%。

16. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中所述乙烯聚合物组分(A)的密度高于所述乙烯聚合物组分(B)的密度。

17. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中所述乙烯聚合物组分(A)的密度为925至950kg/m³。

18. 根据权利要求17所述的聚合物组合物,其中所述乙烯聚合物组分(A)的密度为930至945kg/m³。

19. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中所述乙烯的多峰型聚合物的密度为910至935kg/m³。

20. 根据权利要求19所述的聚合物组合物,其中所述乙烯的多峰型聚合物的密度为915至930kg/m³。

21. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中所述乙烯的多峰型聚合物的熔体流动比MFR₂₁/MFR₂为13至30。

22. 根据权利要求21所述的聚合物组合物,其中所述乙烯的多峰型聚合物的熔体流动比MFR₂₁/MFR₂为15至30。

23. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中所述乙烯的多峰型聚合物相对于MFR、所述共聚单体的类型、共聚单体含量和密度是多峰型的。

24. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中根据ISO 527-1和ISO 527-3测定并且在厚度为40 μ m且由所述聚合物组合物组成的薄膜样品上测量时,所述聚合物组合物或所述乙烯的多峰型聚合物在纵向(MD)上的拉伸模量为200至350MPa。

25. 根据权利要求24所述的聚合物组合物,其中根据ISO 527-1和ISO 527-3测定并且在厚度为40 μ m且由所述聚合物组合物组成的薄膜样品上测量时,所述聚合物组合物或所述乙烯的多峰型聚合物在纵向(MD)上的拉伸模量为210至330MPa。

26. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物或所述乙烯的多峰型聚合物的根据ISO标准6721-1和6721-10测定的剪切稀化指数SHI_{2.7/210}为1.5至7,其中SHI_{2.7/210}由复数剪切模量G*的值等于2.7kPa时测定的单位为Pa.s的复数粘度的值除以复数剪切模量G*的值等于210kPa时测定的单位为Pa.s的复数粘度的值来定义。

27. 根据权利要求26所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物或所述乙烯的多峰型聚合物的根据ISO标准6721-1和6721-10测定的剪切稀化指数SHI_{2.7/210}为2至3.5,其中SHI_{2.7/210}由复数剪切模量G*的值等于2.7kPa时测定的单位为Pa.s的复数粘度的值除以复数剪切模量G*的值等于210kPa时测定的单位为Pa.s的复数粘度的值来定义。

28. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中使用单活性中心催化剂制备所述乙烯的多峰型聚合物。

29. 根据权利要求28所述的聚合物组合物,其中使用相同的单活性中心催化剂制备所述乙烯的多峰型聚合物的所述乙烯聚合物组分(A)和所述乙烯聚合物组分(B)。

30. 一种制品,包括根据权利要求1至29中任一项所述的聚合物组合物。

31. 一种薄膜,包括至少一个层,所述至少一个层包括根据权利要求1至29中任一项所述的聚合物组合物。

用于薄膜层的聚乙烯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物组合物,该聚合物组合物在薄膜应用中的用途和包括本发明聚合物组合物的薄膜。

背景技术

[0002] 通常将单峰型聚乙烯 (PE) 聚合物 (例如SSC产品) 用于薄膜应用。单峰型PE聚合物具有例如良好的光学性,如低雾度,但是这种聚合物的例如熔融加工性在生产上却不令人满意,还可能导致最终产品的质量。具有两种以上不同聚合物组分的多峰型PE聚合物能较好地加工,多峰型PE的例如熔融均质化可能会有问题,其导致了例如以最终产物的高凝胶含量证实的不均匀的最终产物。

[0003] Borealis的EP1472298A公开了具有两种不同共聚单体的多峰型PE聚合物组合物。多峰型PE聚合物是在金属茂催化剂存在下聚合的。示例公开了具有两种聚合物组分 (例如不同类型的共聚单体) 的多峰型PE聚合物。该公开似乎限定了最终多峰型PE聚合物的熔体流动比, MFR_{21}/MFR_2 ($FRR_{21/2}$) 的任何范围,然而所举例的聚合物的所述熔体流动比在38-55的范围内变化。

[0004] 存在着寻求具有不同平衡性能的多峰型PE聚合物的持续需求,以定制解决方案来满足终端应用制造者的日益增长的例如对于降低生产成本同时保持或甚至改善终端产品性质的需求。还需要定制的聚合物解决方案来满足在终端应用领域中不断发展的设备技术的要求。

附图说明

[0005] 图1显示了热粘温度和拉伸模量的关系。■参考产品 ◆发明示例

发明内容

[0006] 本发明涉及聚合物组合物,包括

[0007] 具有至少两种不同的选自具有4至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单体的 (a) 乙烯的多峰型聚合物,

[0008] 其中乙烯的多峰型聚合物 (a) 具有:

[0009] a) 0.5至10g/10min的 MFR_2 (根据ISO 1133在190°C, 2.16kg负荷下)

[0010] b) 13至35的 MFR_{21}/MFR_2 (MFR_{21} 在190°C, 21.6kg负荷下), 和

[0011] c) 5以下的MWD;

[0012] 和其中, 乙烯的多峰型聚合物 (a) 至少包括

[0013] -乙烯聚合物组分 (A) 和

[0014] -乙烯聚合物组分 (B),

[0015] 并且, 其中乙烯聚合物组分 (A) 的 MFR_2 不同于乙烯聚合物组分 (B) 的 MFR_2 。

[0016] 在本文的乙烯的聚合物 (a) 中, 术语“多峰型”是指相对于乙烯聚合物组分 (A) 和

(B)的熔体流动速率(MFR)的多峰性,即乙烯聚合物组分(A)和(B)具有不同的MFR值。如将在下文进行描述的,乙烯的多峰型聚合物(a)可以相对于乙烯聚合物组分(A)和(B)之间一个以上的其它性质具有其它的多峰性。

[0017] 上下文或权利要求中定义的本发明的聚合物组合物在本文中也被简称为“聚合物组合物”。

[0018] 上下文或权利要求中“(a)具有至少两种不同的选自具有4至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单体的乙烯的多峰型聚合物”或“(a)乙烯的多峰型聚合物”在本文中也被分别简称为“乙烯的聚合物(a)”。

[0019] 当提及两者时,乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)也被称为“乙烯聚合物组分(A)和(B)”。

[0020] 意外地,本发明的聚合物组合物为定制聚合物结构提供了灵活性,以最适于所选的应用。

[0021] 令人惊奇地,本发明的聚合物组合物的所要求保护的组合(即包括两种不同的共聚单体和具有窄的MWD、特定MFR₂₁/MFR₂比,结合有相对于MFR的多峰性)为聚合物组合物提供了优异的性能平衡,例如可加工性(表示为例如与单峰聚合物相比显著降低的挤出机压力)与改进的均匀性(表示为例如与“更宽”的多峰型乙烯聚合物相比凝胶的低含量)之间有利的性能平衡。

[0022] 优选地,除了所要求保护的聚合物组合物所实现的上述优异性能平衡之外,与例如具有相同最终密度的单峰型乙烯聚合物相比,机械性能例如较高的刚性(例如由纵向(MD)上的较高的拉伸模量表示)得到提高。

[0023] 进一步优选地,本发明的聚合物组合物具有优异的密封性能,由最大热粘力下的低热粘温度表示。该聚合物组合物即使在低温下也可提供起始密封。

[0024] 此外,由于本发明的性质平衡,聚合物组合物虽然是多峰型的,但也提供了良好的光学性能,如非常可行的雾度值。

[0025] 获得的性能平衡例如对于薄膜应用是非常可行的。

[0026] 本发明进一步涉及包括至少一个层的薄膜,该至少一个层中包括聚合物组合物。薄膜可以是包括聚合物组合物的单层膜或多层膜,其中至少一个层包括聚合物组合物。术语“单层膜”和“多层膜”在本领域中具有众所周知的含义。

[0027] 本发明的下文的优选的实施方案、聚合物组合物的性质和亚组、乙烯的聚合物(a)和其乙烯聚合物组分(A)和(B)和薄膜,包括本发明的优选范围,都可独立地概括,使得它们可以以任意顺序或组合被采用,以进一步限定本发明的聚合物组合物和制品的优选实施方案。

[0028] 聚合物组合物、乙烯的聚合物(a)以及乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)

[0029] 如上所述,由于乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)是在不同的聚合条件下制备的,其导致了不同的熔体流动速率(MFR,如MFR₂),所以乙烯的聚合物(a)在本文中被称为“多峰型”。即至少相对于两种乙烯聚合物组分(A)和(B)不同的MFR,聚合物组合物是多峰型的。术语“多”包括由具有不同所述MFR的两种组分组成的“双峰型”组合物。

[0030] 优选地,乙烯聚合物组分(A)的MFR₂为1至50g/10min,优选为1至40g/10min,更优选为1至30g/10min,更优选为2至20g/10min,更优选为2至15g/10min,进一步优选为2至

10g/10min。更优选地，乙烯聚合物组分(A)与乙烯聚合物组分(B)相比具有更高的MFR₂。

[0031] 甚至更优选地，乙烯聚合物组分(A)的MFR₂与最终乙烯的多峰型聚合物(a)的MFR₂的比为2至50、优选5至40、优选10至30、更优选10至25、更优选为15至25。

[0032] 优选地，聚合物组合物，优选乙烯的聚合物(a)的MFR₂优选为0.5至7g/10min，优选为0.5至5g/10min。优选地，聚合物组合物，优选为乙烯的聚合物(a)的MFR₂₁/MFR₂为13至30、优选为15至30、更优选为15至25。

[0033] 由于不能将组分(B)从至少乙烯聚合物组分(A)或(B)的混合物中分离出来，如果不能测量乙烯聚合物组分例如组分(B)的MFR₂，则可以使用所谓的Hagström方程(Hagström, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Sweden, August 19-21, 1997)来计算(下列的MI₂)：

$$[0034] \quad MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{等式 3})$$

[0035] 根据所述Hagström，在所述公式(等式3)中，对于MFR₂，a=5.2，b=0.7。此外，w是它具有更高MFR的乙烯聚合物组分(例如组分(A))的重量分数。因此，乙烯聚合物组分(A)可以作为组分1，乙烯聚合物组分(B)作为组分2。MI_b是最终乙烯的聚合物(a)的MFR₂。当乙烯聚合物组分(A)的MFR₁(MI₁)和最终乙烯的聚合物(a)的MFR₁(MI_b)是已知的，则乙烯聚合物组分(B)的MFR₂(MI₂)可以从等式1中求解出来。

[0036] 乙烯的聚合物(a)的具有4-10个碳原子的至少两种α-烯烃共聚单体优选为1-丁烯和1-己烯。

[0037] 自然地，除了相对于乙烯聚合物组分(A)和(B)的MFR的多峰性之外，即除了乙烯聚合物组分(A)和(B)的MFR之间的差异，本发明的聚合物组合物中的乙烯的聚合物组合物(a)例如相对于以下两个其它性质中的一个或两个也可以是多峰型的：

[0038] -相对于下列性质的多峰性，即下列性质之间的差异，

[0039] -存在于乙烯聚合物组分(A)和(B)中的共聚单体类型或共聚单体含量，或乙烯聚合物组分(A)和(B)中存在的共聚单体的类型和含量；和/或

[0040] -乙烯聚合物组分(A)和(B)的密度。

[0041] 优选地，聚合物组合物的乙烯的多峰型聚合物(a)相对于共聚单体类型和/或共聚单体含量(摩尔%)进一步是多峰型的，优选其中乙烯聚合物组分(A)的具有4-10个碳原子的α-烯烃共聚单体不同于乙烯聚合物组分(B)的具有4至10个碳原子的α-烯烃共聚单体，优选其中乙烯聚合物组分(A)的具有4至10个碳原子的α-烯烃共聚单体为1-丁烯，乙烯聚合物组分(B)的具有4-10个碳原子的α-烯烃共聚单体是1-己烯。

[0042] 优选地，[乙烯聚合物组分(A)中存在的具有4-10个碳原子的α-烯烃共聚单体的量(摩尔%)]与[最终乙烯的多峰型聚合物(a)的具有4-10个碳原子的至少两种α-烯烃共聚单体的量(摩尔%)]之比为0.2至0.6，优选为0.24至0.5，更优选地，乙烯聚合物组分(A)与乙烯聚合物组分(B)相比具有较低的共聚单体的量(摩尔%)。

[0043] 可以测量组分(A)和(B)的共聚单体含量，或者如果，优选地，在所谓的多阶段方法中，首先生产其中一种组分，然后在第一生产的组分的存在下再生产其它组分，然后可以测量第一生产组分(例如组分(A))的共聚单体含量，其它组分(例如组分(B))的共聚单体含量

可以根据下列公式计算：

[0044] 组分B中的共聚单体含量(摩尔%) = (最终产物中的共聚单体含量(摩尔%) - (组分A的重量分数*组分A中的共聚单体含量(摩尔%))) / (组分B的重量分数)

[0045] 乙烯聚合物组分(A)中的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的量(摩尔%) 优选为0.03至5.0摩尔%、优选为0.05至4.0摩尔%、更优选为0.1至3.0摩尔%、进一步优选为0.1至2.0摩尔%、更优选为0.15至1.5摩尔%、进一步优选为0.15至1.0摩尔%。

[0046] 更优选地, 乙烯的多峰型聚合物(a)中存在的共聚单体的总量为0.5至10摩尔%、优选为1.0至8摩尔%, 更优选为1.0至5摩尔%, 更优选为1.5至5.0摩尔%。

[0047] 乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)之间的共聚单体类型和共聚单体含量之间的进一步特定的多峰性(即差异), 进一步有助于非常有利的密封性能, 例如有助于提高如上所述的热粘性能, 还优选有助于即使在低温下也优异的密封起始温度。光学性能(如雾度)也在有利的水平。

[0048] 甚至更优选地, 聚合物组合物的乙烯的多峰型组合物(a)相对于乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)之间的密度的差异也是多峰型的。优选地, 乙烯聚合物组分(A)的密度与乙烯聚合物组分(B)的密度不同, 优选比乙烯聚合物组分(B)的密度更高。更优选地, 乙烯聚合物组分(A)的密度为925至950kg/m³, 优选为930至945kg/m³。

[0049] 乙烯的多峰聚合物(a)优选是具有公知含义的线型低密度聚乙烯(LLDPE)。甚至更优选地, 乙烯的多峰型聚合物(a) (优选为聚合物组合物的多峰型聚合物(a))的密度为910至935kg/m³, 优选为915至930kg/m³。

[0050] 相对于密度的多峰性进一步有助于聚合物组合物的有益的机械性能。

[0051] 此外, 聚合物组合物的乙烯的聚合物(a)也可相对于乙烯聚合物组分(A)和(B)的(重均)分子量是多峰型的, 即具有乙烯聚合物组分(A)和(B)的(重均)分子量之间的差异。重均分子量的多峰性意味着这种多峰型聚乙烯的分子量分布曲线的形式, 即作为其分子量的函数的聚合物重量分数的曲线图的外观将显示出两个以上极大值或与单个组分的曲线相比至少明显变宽。

[0052] 更优选地, 如在包括任何聚合物组合物的优选范围或实施方案的上下文或权利要求中所述的, 乙烯的多峰型聚合物(a)至少是相对于MFR₂、共聚单体类型和共聚单体含量(摩尔%)是多峰型的, 即该乙烯的多峰型聚合物(a)具有MFR₂、共聚单体类型和共聚单体含量(摩尔%)之间的差异, 以及相对于乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)之间的密度是多峰型的, 即具有乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)之间的密度之间的差异。

[0053] 最优选地, 如上下文或权利要求定义的本发明的聚合物组合物包括乙烯的多峰型聚合物(a), 乙烯的多峰型聚合物(a)包括乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B), 优选由乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)组成, 其中,

[0054] -乙烯聚合物组分(A)与乙烯聚合物组分(B)相比具有更高的MFR₂;

[0055] -更优选地, 乙烯聚合物组分(A)的MFR₂为1至50g/10min、优选为1至40g/10min、更优选为1至30g/10min、更优选为2至20g/10min、更优选为2至15g/10min、进一步优选为2至10g/10min;

[0056] -甚至更优选地, 乙烯聚合物组分(A)的MFR₂与最终乙烯的多峰型聚合物(a)的MFR₂的比为2至50、优选5至40、优选为10至30、更优选为10至25、更优选为15至25;

[0057] 并且其中

[0058] -乙烯聚合物组分(A)具有与乙烯聚合物(B)不同的共聚单体;

[0059] -更优选地,乙烯聚合物组分(A)与乙烯聚合物组分(B)相比具有更低的共聚单体的量(摩尔%),甚至更优选地,[乙烯聚合物组分(A)中存在的具有4-10个碳原子的 α -烯烃共聚单体的量(摩尔%)]与[最终乙烯的多峰型聚合物(a)的具有4-10个碳原子的至少两种 α -烯烃共聚单体的量(摩尔%)]之比为0.2至0.6,优选为0.25至0.5;

[0060] -甚至更优选地,其中乙烯聚合物组分(A)的具有4至10个碳原子的 α -烯烃共聚单体为1-丁烯,乙烯聚合物组分(B)的具有4-10个碳原子的 α -烯烃共聚单体是1-己烯;

[0061] 并且其中

[0062] -乙烯聚合物组分(A)的密度与乙烯聚合物组分(B)的密度不同,优选比乙烯聚合物组分(B)的密度更高;

[0063] -更优选地,乙烯的多峰型聚合物(a)的密度,优选为聚合物组合物的密度为910至935kg/m³,优选为915至930kg/m³;

[0064] -甚至更优选地,乙烯聚合物组分(A)的密度为925至950kg/m³,优选为930至945kg/m³。

[0065] 当根据如下文中在测定方法中定义的“动态剪切测量”测定时,聚合物组合物、优选乙烯的多峰型聚合物(a)优选具有1.5至7、优选2至3.5的剪切稀化值(SHI_{2.7/210})。

[0066] 当如下面“测定方法”中所述的根据ISO 527-1和ISO 527-3测定并在由聚合物组合物组成的薄膜样品(40 μ m厚度)上测量时,该聚合物组合物,优选乙烯的多峰型聚合物(a)优选地在纵向(MD)上的拉伸模量为200至350MPa,优选为210至330MPa。

[0067] 聚合物组合物,优选乙烯的多峰型聚合物(a)在40 μ m膜的MD方向上的拉伸模量与热粘温度(获得最大热粘力的最低温度)之间优选地具有以下相关性:

[0068] 热粘温度<0.0794的MD拉伸模量+83。

[0069] MD拉伸模量和热粘温度的测定如下文“测定方法”中的描述所定义。

[0070] 该聚合物组合物具有低于112 $^{\circ}$ C的如上在“测定方法”中所述的根据ASTM F 1921-98(2004)方法B测定并且在由聚合物组合物组成的薄膜样品(40 μ m厚度)上测量时的热粘温度。优选地,热粘温度为80 $^{\circ}$ C以上。更优选地,热粘温度为111至85 $^{\circ}$ C。

[0071] 更优选地,该聚合物组合物具有1.95N以上的如上在“测定方法”中所述的根据ASTM F 1921-98(2004)方法B测定并且在由聚合物组合物组成的薄膜样品(40 μ m厚度)上测量时的热粘性(最大热粘力)。优选地,热粘性高达5.0N。更优选地,热粘性为2.1至5.0N。

[0072] 优选地,基于乙烯的聚合物(a)的总量(100重量%),乙烯的多峰型聚合物(a)包括30至70重量%、优选40至60重量%、更优选35至50重量%、更优选40至50重量%的乙烯聚合物组分(A)和70至30重量%、优选为60至40重量%、更优选为50至65重量%、更优选为50至60重量%的乙烯聚合物组分(B)。最优选地,乙烯的聚合物(a)由作为仅有的聚合物组分的乙烯聚合物组分(A)和(B)组成。因此,乙烯聚合物成分(A)与乙烯聚合物成分(B)之间的分裂(split)为(30至70):(70至30)、优选为(40至60):(60至40)、更优选为(35至50):(65至50),更优选(40至50):(50至60)重量%。

[0073] 聚合物组合物可以包含其它聚合物组分和任选的添加剂和/或填料。在此注意到,添加剂可以存在于乙烯的聚合物中(a)和/或例如在生产聚合物组合物的复合步骤中与乙

烯的聚合物(a)混合。在聚合物组合物包含其它聚合物组分的情况下,基于乙烯(a)的聚合物和其它聚合物组分的结合量,其它聚合物组分的量通常在3至20重量%之间变化。

[0074] 任选的添加剂和填料及其用量在薄膜应用领域是常规的。该添加剂的示例尤其是抗氧化剂、加工稳定剂、UV稳定剂、颜料、填料、抗静电添加剂、防结块剂、成核剂、除酸剂以及聚合物加工剂(PPA)等。

[0075] 在此理解的是,可以将任何添加剂和/或填料都任选地加入到所谓的母料中,该母料包括相应的添加剂以及载体聚合物。在这种情况下,基于聚合物组合物的总量(100重量%),不将载体聚合物计算为聚合物组合物的聚合物组分,而是计算为相应添加剂的量。

[0076] 优选地,基于聚合物组合物和任选地和优选地添加剂的总量(100重量%),聚合物组合物包括至少80重量%的乙烯的聚合物(a)。

[0077] 在本文中应注意的,乙烯的聚合物(a)可任选地包括多达20重量%的预聚物组分,其具有本领域众所周知的含义。在这种情况下,基于乙烯的聚合物(a)的总量,预聚物组分被计算为在乙烯聚合物组分(A)或(B)之一,优选地被计算为乙烯聚合物组分(A)的量。

[0078] 因此,优选使用配位催化剂制备乙烯的多峰型聚合物(a)。更优选地,乙烯的聚合物(a)的乙烯聚合物组分(A)和(B)优选使用包括金属茂催化剂和非金属茂催化剂的单活性中心催化剂进行制备,所有这些术语在本领域都具有公知的含义。术语“单活性中心催化剂”在本文是指催化活性金属茂化合物或与助催化剂组合的络合物。金属茂化合物或络合物在本文也被称作有机金属化合物(C)。

[0079] 有机金属化合物(C)包括周期表(IUPAC 2007)第3至10族的过渡金属(M)或钪系元素或镧系元素。

[0080] 根据本发明的术语“有机金属化合物(C)”包括任意的过渡金属的金属茂化合物或非金属茂化合物,该化合物含有至少一个有机(配位)配体,并单独表现出其催化活性或与助催化剂一起表现出催化活性。过渡金属化合物是本领域公知的,本发明涵盖了来自周期表(IUPAC 2007)的第3至10族的、例如第3至7族、或第3至6族、如第4至6族的金属以及镧系元素或钪系元素的化合物。

[0081] 在实施方案中,有机金属化合物(C)具有下式(I):

[0082] $(L)_m R_n M X_q$ (I)

[0083] 其中,

[0084] “M”是周期表(IUPAC 2007)第3至10族的过渡金属(M),

[0085] 每个“X”独立地是单阴离子配体,如 σ -配体,

[0086] 每个“L”独立地是与过渡金属“M”配位的有机配体,

[0087] “R”是连接所述有机配体(L)的桥联基团,

[0088] “m”为1、2或3,优选2

[0089] “n”为0、1或2,优选为1,

[0090] “q”是1、2或3,优选2,且

[0091] $m+q$ 等于过渡金属(M)的化合价。

[0092] “M”优选地选自由锆(Zr)、铪(Hf)或钛(Ti)组成的组,更优选地选自由锆(Zr)和铪(Hf)组成的组。“X”优选地为卤素,最优选为Cl。

[0093] 最优选地,有机金属化合物(C)是金属茂络合物,其包括如上定义的包含环戊二烯

基、茛基或茛基配体作为取代基“L”的过渡金属化合物。此外，配体“L”可以具有取代基，例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、甲硅烷基、甲硅烷氧基、烷氧基或其它杂原子基团等。合适的金属茂催化剂在本领域是已知的，并且尤其在WO-A-95/12622、WO-A-96/32423、WO-A-97/28170、WO-A-98/32776、WO-A-99/61489、WO-A-03/010208、WO-A-03/051934、WO-A-03/051514、WO-A-2004/085499、EP-A-1752462和EP-A-1739103等中被公开。

[0094] 最优选的单活性中心催化剂是金属茂催化剂，其表示如上定义的催化活性金属茂络合物和助催化剂（其也被称为活化剂）。合适的活化剂是金属烷基化合物，特别是本领域已知的烷基铝化合物。与金属茂催化剂一起使用的特别合适的活化剂是烷基铝氧化合物，例如甲基铝氧烷(MAO)、四异丁基铝氧烷(TIBAO)或六异丁基铝氧烷(HIBAO)。

[0095] 更优选地，乙烯的聚合物(a)的乙烯聚合物组分(A)和(B)是使用相同的金属茂催化剂、即在相同的金属茂催化剂存在下制备的。

[0096] 乙烯的多峰型聚合物(a)可以用本领域已知的任何合适的聚合方法制备。将乙烯、任选地惰性稀释剂和任选地氢和/或共聚单体引入聚合区。优选在第一聚合区中生产乙烯聚合物组分(A)，在第二聚合区中生产乙烯聚合物组分(B)。第一聚合区和第二聚合区可以以任何顺序连接，即第一聚合区可以在第二聚合区之前，或者第二聚合区可以在第一聚合区之前，或者，聚合区可以并联连接。然而，优选以级联模式操作聚合区。聚合区可以在淤浆、溶液或气相条件下或它们的组合下进行操作。尤其在WO-A-92/12182和WO-A-96/18662中公开了包括级联淤浆和气相聚合阶段的合适方法。

[0097] 通常优选在将聚合物引入后续聚合阶段之前，从聚合物中除去前述聚合阶段的反应物。当将聚合物从一个聚合阶段转移到另一个聚合阶段时，这是优选的。

[0098] 可以通过本领域已知的任何方法将催化剂转移到聚合区中。例如，可以将催化剂悬浮在稀释剂中并将其保持为均匀的淤浆，以将催化剂与润滑脂和油的粘性混合物混合，并将所得糊料进料至聚合区域中或使催化剂沉降并将部分由此得到的催化剂泥浆引入至聚合区。

[0099] 优选在第一聚合区中，在淤浆中进行聚合、优选为乙烯聚合物组分(A)的聚合。然后，聚合中形成的聚合物颗粒与破碎和分散在颗粒内的催化剂一起悬浮在流体烃中。搅拌淤浆以使反应物从流体转移到颗粒中。

[0100] 通常在惰性稀释剂、典型地在烃类稀释剂，诸如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等或它们的混合物中进行聚合反应。优选地，稀释剂是具有1至4个碳原子的低沸点烃，或是这些烃类的混合物，优选的稀释剂是丙烷。

[0101] 淤浆的流体相中的乙烯含量可以为2至约50摩尔%、优选约2至约20摩尔%、特别是约3至约12摩尔%。

[0102] 淤浆聚合的温度通常为50至115°C、优选为60至110°C、特别优选为70至100°C。压力为1至150巴，优选10至100巴。

[0103] 淤浆聚合可以在用于淤浆聚合的任何已知的反应器中进行。此类反应器包括连续搅拌的釜式反应器和环流式反应器。特别优选在环流式反应器中进行聚合。在此类反应器中，通过使用循环泵，将淤浆沿着密封管道高速循环。环流式反应器在本领域中通常是已知的，在例如US-A-4582816、US-A-3405109、US-A-3324093、EP-A-479186和US-A-5391654中给出了其示例。

[0104] 有时有利的是在流体混合物的临界温度和压力之上进行淤浆聚合。这种操作在US-A-5391654中有所描述。在这种操作中,温度通常为85至110°C、优选为90至105°C,压力为40至150巴,优选为50至100巴。

[0105] 淤浆可以连续地或间歇地从反应器中取出。间歇取出的优选方式是从反应器中取出一批浓缩淤浆之前,使用可以浓缩浆液的沉降腿(settling leg)。连续取出有利地与合适的例如在EP-A-1310295和EP-A-1591460中所公开的浓度方法进行组合。

[0106] 如本领域已知,可以将氢气进料到反应器中控制聚合物的分子量。此外,向反应器中加入一种以上的 α -烯烃共聚单体以例如控制聚合物产物的密度。这种氢气和共聚单体进料的实际量取决于所用的催化剂和所得聚合物的所需熔体指数(或分子量)和密度(或共聚单体含量)。

[0107] 在第二聚合区中,聚合、优选乙烯聚合物组分(B)的聚合是在气相中、优选在流化床反应器中、在快速流化床反应器中或在沉降床反应器中或它们的任何组合中进行。第二聚合区中的聚合更优选在流化床气相反应器中进行,其中在聚合催化剂存在下,优选在来自包括向上移动的气流中的乙烯聚合物组分(A)的第一聚合区的反应混合物的存在下,将乙烯与至少一种共聚单体一起聚合。反应器通常包含流化床,其包括含有位于流化栅格上方的活性催化剂的生长聚合物颗粒。

[0108] 借助于包括烯烃单体、最终的共聚单体、最终的链增长控制剂或链转移剂(诸如氢气)和最终的惰性气体的流化气体,将聚合物床进行流化。流化气体被引入反应器底部的入口室。可以将一种以上上述组分连续地加入到流化气体中,以补偿由尤其是反应或产物取出而引起的损失。

[0109] 流化气体通过流化床。流化气体的表观速度必须高于包含在流化床中的颗粒的最小流化速度,否则不会发生流化。另一方面,气体的速度应该低于气动传输的起始速度,否则整个床都会被流化气体带出。

[0110] 当流化气体与含有活性催化剂的床接触时,气体的反应组分,诸如单体和链转移剂在催化剂的存在下反应以产生聚合物产物。同时气体被反应热加热。

[0111] 将未反应的流化气体从反应器顶部除去并在热交换器中冷却以除去反应热。该气体被冷却至低于床的温度,以防止床由于反应而被加热。可以将气体冷却到部分气体冷凝的温度。当液滴进入反应区时,它们被汽化。然后,蒸发热有助于去除反应热。这种操作被称为冷凝模式,并且尤其在WO-A-2007/025640、US-A-4543399、EP-A-699213和WO-A-94/25495中公开了其变化。如EP-A-696293中所公开,还可以在再循环气流中加入冷凝剂。冷凝剂是在冷却器中至少部分冷凝的不可聚合组分,例如正戊烷、异戊烷、正丁烷或异丁烷。

[0112] 然后将气体压缩并再循环进入反应器的入口室。在进入反应器之前,将新鲜的反应物引入流化气流中以补偿由反应和产物取出而引起的损失。通常已知的是,分析流化气体的组成并引入气体组分以保持组成恒定。实际组成由产物的所需性质和聚合中使用的催化剂决定。

[0113] 可以以各种方式连续或间歇地将催化剂引入反应器。当气相反应器是级联的反应器的一部分时,催化剂通常分散在来自之前的聚合阶段的聚合物颗粒内。聚合物颗粒可以如EP-A-1415999和WO-A-00/26258中所公开的那样被引入气相反应器中。如EP-A-887379、EP-A-887380、EP-A-887381和EP-A-991684所公开,特别是如果前述反应器是淤浆反应器,

则将淤浆直接进料到气相反应器的流化床中是有利的。

[0114] 聚合产物可以连续地或间歇地从气相反应器中取出。也可以使用这些方法的组合。连续取出尤其被公开在WO-A-00/29452中。间歇取出尤其被公开在US-A-4621952、EP-A-188125、EP-A-250169和EP-A-579426中。

[0115] 如果需要,也可以将抗静电剂(如水、酮类、醛类和醇类)引入气相反应器。反应器还可以包括机械搅拌器以进一步促进流化床内的混合。

[0116] 通常,流化床聚合反应器在50至100°C范围内,优选65至90°C的温度下进行操作。压力适宜为10至40巴,优选15至30巴。

[0117] 预聚合步骤可以在第一和第二聚合区中至少乙烯聚合物组分(A)和乙烯聚合物组分(B)的聚合之前。预聚合的目的是在低温和/或低单体浓度下将少量聚合物聚合到催化剂上。通过预聚合,可以提高淤浆中催化剂的性能和/或改变最终聚合物的性能。预聚合步骤可以在淤浆或气相中进行。预聚合优选地在淤浆中进行,优选在环流式反应器中进行。然后预聚合优选在惰性稀释剂中进行,优选稀释剂是具有1至4个碳原子的低沸点烃类或这些烃类的混合物。

[0118] 预聚合步骤中的温度通常为0至90°C、优选为20至80°C、更优选为40至70°C。

[0119] 压力不是关键的,通常为1至150巴、优选为10至100巴。

[0120] 优选地将催化剂组分全部引入预聚合步骤。优选然后将预聚合步骤的反应产物引入第一聚合区。如上所述,还优选将预聚物组分计算为乙烯聚合物组分(A)的量。

[0121] 在各步骤以及进料流和停留时间内,将聚合条件调整为获得所要求的乙烯的多峰型聚合物(a)是在技术人员知识范围内的。

[0122] 由第二聚合区(优选如上所述的气相反应器)得到的包括至少乙烯聚合物组分(A)和(B)、优选仅包括乙烯聚合物组分(A)和(B)的乙烯的多峰型聚合物(a)进行传统的聚合后处理以除去即未反应组分。

[0123] 此后,通常将得到的聚合物挤出并造粒。挤出可以以本领域中通常已知的方式进行,优选在双螺杆挤出机中进行。合适的双螺杆挤出机的一个示例是同向旋转双螺杆挤出机。它们尤其是由Coperion或Japan Steel Works制造的。另一个示例是反向旋转双螺杆挤出机。此类挤出机尤其是由Kobe Steel和Japan Steel Works制造的。在挤出之前,如上所述,将至少部分所需的添加剂优选地与聚合物混合。挤出机通常包括将聚合物熔融的熔融段和将聚合物熔体均质化的混合段。通过将能量引入聚合物来实现熔融和均化。特定能量输入(SEI)的合适水平为约150至约450千瓦时/吨聚合物,优选为175至350千瓦时/吨。

[0124] 本发明的薄膜

[0125] 本发明的薄膜包括至少一层包括该聚合物组合物的层。薄膜可以是包括聚合物组合物的单层膜或多层膜,其中至少一个层包括聚合物组合物。术语“单层膜”和“多层膜”在本领域中具有众所周知的含义。

[0126] 本发明的单层或多层膜的层可以由聚合物组合物本身组成,或者由聚合物组合物与其它聚合物的共混物组成。在共混物的情况下,任何其它的聚合物是不同于乙烯的聚合物(a)的聚合物,且优选为聚烯烃。下文提到的部分添加剂,如加工助剂,可以任选地在薄膜制备过程中加入到聚合物组合物中。

[0127] 优选地,本发明的至少一个层包括至少50重量%、优选至少60重量%、优选至少70

重量%、更优选至少80重量%的本发明的聚合物组合物。更优选地,本发明的薄膜的所述至少一个层由聚合物组合物组成。

[0128] 因此,本发明的薄膜可以包括单一的层(即单层)或可以是多层的。多层膜通常并优选地包括至少3个层。

[0129] 优选通过本领域已知的任何常规薄膜挤出方法制备薄膜,包括流延膜挤出和吹塑膜挤出。最优选地,薄膜是吹塑或流延薄膜。例如吹塑薄膜是通过环状模头挤出并通过在凝固之后形成轧辊(nip roller)之间破裂的气泡而吹塑成管状薄膜而生产的。然后可以根据需要将该薄膜裁剪、切割或转化(例如接以三角片)。在这方面可以使用传统的薄膜制造技术。如果优选的吹塑膜或流延膜是多层膜,则通常各个层都是共挤出的。技术人员将知晓合适的挤出条件。

[0130] 所得薄膜可以具有本领域常规的任何厚度。薄膜的厚度不是关键的,并且取决于最终用途。因此,膜可以具有例如300 μm 以下、典型地6至200 μm 、优选10至180 μm 、例如20至150 μm 或20至120 μm 的厚度。如果需要,本发明的聚合物的厚度可以低于100 μm ,例如低于50 μm 。也可以制造厚度甚至低于20 μm 同时保持良好的机械性能的本发明薄膜。

[0131] 测定方法

[0132] 除非在说明书或实验部分中另有说明,以下方法用于如文本或实验部分中所指定的聚合物组合物、极性聚合物和/或其任何样品制备物的性质测定。

[0133] 熔体流动速率

[0134] 熔体流动速率(MFR)根据ISO 1133确定,以g/10min表示。MFR是聚合物的流动性和因此加工性的指示。熔体流动速率越高,聚合物的粘度越低。在190 $^{\circ}\text{C}$ 下测定聚乙烯的MFR。MFR可以在不同的负荷下测定,例如2.16kg(MFR₂)、5kg(MFR₅)或21.6kg(MFR₂₁)。

[0135] 密度

[0136] 聚合物的密度是在根据EN ISO 1872-2(2007年2月)制备的压缩成型的试样上,根据ASTM;D792,方法B(23 $^{\circ}\text{C}$ 下的平衡密度)测定,单位为kg/m³。

[0137] 分子量、分子量分布(Mn、Mw、MWD)-GPC

[0138] 采用配有折射计(RI)、在线四毛细管桥式粘度计(PL-BV 400-HT)和采用15 $^{\circ}$ 和90 $^{\circ}$ 角的双光散射检测器(PL-LS 15/90光散射检测器)的PL 220(Agilent)GPC。在160 $^{\circ}\text{C}$ 下,采用来自Agilent的3 \times 0lexis和1 \times 0lexis Guard柱作为固定相和1,2,4-三氯苯(TCB,用250mg/L的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定)作为流动相,并以1mL/min的恒定流速进行。每次分析注入200 μL 样品溶液。在160 $^{\circ}\text{C}$ 下在连续缓慢震荡下,通过将8.0-12.0mg聚合物溶解在10mL(160 $^{\circ}\text{C}$)稳定的TCB(与流动相相同)中2.5小时(PP)或3小时(PE)来制备所有样品。在160 $^{\circ}\text{C}$ 下的聚合物溶液的注射浓度(c_{160 $^{\circ}\text{C}$})如下确定。

$$[0139] \quad c_{160^{\circ}\text{C}} = \frac{w_{25}}{V_{25}} * 0,8772$$

[0140] 其中:w₂₅(聚合物重量)和V₂₅(25 $^{\circ}\text{C}$ 下TCB的体积)。

[0141] 使用摩尔质量为132900g/mol和粘度为0.4789d1/g的窄PS标准(MWD=1.01)测定相应的检测器常数以及内部检测器延迟体积。TCB中所用PS标准的相应dn/dc为0.053cm³/g。使用Cirrus Multi-Offline SEC软件,版本3.2(Agilent)进行计算。

[0142] 通过使用15 $^{\circ}$ 光散射角计算每个洗脱切片(slice)的摩尔质量。使用Cirrus Multi

SEC软件版本3.2进行数据采集、数据处理和计算。使用Cirrus软件中“样品计算选项子选项切片MW数据(sample calculation options subfield slice MW data from)”中的“采用LS 15角度(use LS 15 angle)”的选项计算分子量。用于测定分子量的dn/dc由RI检测器的检测器常数、样品的浓度c和分析样品的检测器响应面积来计算。

[0143] 每个切片的分子量都由C.Jackson和H.G.Barth(*Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Technologies*, C.-S.Wu, 第二版, Marcel Dekker, New York, 2004, 第103页中的C.Jackson和H.G.Barth, “Molecular Weight Sensitive Detectors”)所述的方法在低角度进行计算。对于低和高分子量区域(其中LS检测器或RI检测器分别检测到较少信号),采用线性拟合使得洗脱体积与相应分子量相关。线性拟合区域相对于样品进行调整。

[0144] 分子量平均值(M_z 、 M_w 和 M_n)、分子量分布(MWD)和其由多分散指数 $PDI = M_w/M_n$ (其中 M_n 是数均分子量和 M_w 是重均分子量)所描述的宽度通过凝胶渗透色谱法(GPC)根据ISO 16014-1:2003和ASTM D 6474-99使用以下公式测定:

$$[0145] \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum(A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$[0146] \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$[0147] \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum(A_i/M_i)} \quad (3)$$

[0148] 对于恒定的洗脱体积间隔 ΔV_i , 其中 A_i 和 M_i 是通过GPC-LS测定的色谱峰切片面积和聚烯烃分子量(MW)。

[0149] 共聚单体含量:

[0150] 通过NMR谱对微结构的量化

[0151] 定量核磁共振(NMR)谱用于聚合物共聚单体含量的量化。

[0152] 在熔融状态下采用Bruker Advance III 500NMR光谱仪对于 ^1H 和 ^{13}C 分别在500.15MHz和125.76Hz下操作来记录定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱。在150°C下使用氮气用于所有气动装置,利用 ^{13}C 优化的7mm魔角旋转(MAS)探头记录所有光谱。将大约200mg的材料装入7mm外径的氧化锆MAS转子中并以4kHz旋转。该设置主要是为了快速识别和准确定量所需的高灵敏度。 $\{\text{klime06}, \text{parkinson07}, \text{castignolles09}\}$ 利用短循环延迟 $\{\text{pollard04}, \text{klime06}\}$ 下的NOE和RS-HEPT去耦方案 $\{\text{fillip05}, \text{griffin07}\}$ 进行标准单脉冲激发。每个光谱获得总共1024(1k)个瞬态。

[0153] 对定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱进行处理、积分,并且从积分确定定量性质。所有化学位移内部参考在30.00ppm处的本体亚甲基信号(δ^+)。

[0154] 乙烯的含量使用亚甲基(δ^+)在30.00ppm处的积分且考虑每个单体报道位点数量来定量:

$$[0155] \quad E = I_{\delta^+} / 2$$

[0156] 基于存在的孤立共聚单体单元的数量来校正存在的孤立共聚单体单元:

$$[0157] \quad E_{\text{总}} = E + (3*B + 2*H) / 2$$

[0158] 其中B和H被定义为各自的共聚单体。对于连续和非连续共聚单体的引入(如果存在)的校正以类似的方式进行。

[0159] 观察到对应于1-丁烯引入的特征信号,并且该共聚单体分数被计算为相对于聚合物中所有单体的聚合物中的1-丁烯的分数:

$$[0160] \quad f_{B总} = (B总 / (E总 + B总 + H总))$$

[0161] 用EEBEE序列中孤立1-丁烯的量用38.3ppm处的*B2位点的积分且考虑每个共聚单体报道位点的数量进行定量:

$$[0162] \quad B = I_{*B2}$$

[0163] 在EEBBEE序列中,连续引入1-丁烯的量用39.4ppm处的 $\alpha\alpha B2B2$ 位点的积分且考虑每个共聚单体报道位点的数量来定量:

$$[0164] \quad BB = 2 * I_{\alpha\alpha B2B2}$$

[0165] 在EEBEBEE序列中,不连续引入1-丁烯的量用24.7ppm处的 $\beta\beta B2B2$ 位点的积分且考虑每个共聚单体报道位点的数量来定量:

$$[0166] \quad BEB = 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

[0167] 由于孤立(EEBEE)和非连续引入的(EEBEBEE)1-丁烯的*B2和* $\beta\beta B2B2$ 位点分别重叠,基于存在的非连续1-丁烯的量校正孤立1-丁烯引入的总量:

$$[0168] \quad B = I_{*B2} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

[0169] 基于孤立、连续和非连续引入的1-丁烯的总和计算总1-丁烯含量:

$$[0170] \quad B总 = B + BB + BEB$$

[0171] 然后将聚合物中1-丁烯的总摩尔分数计算为:

$$[0172] \quad f_B = (B总 / (E总 + B总 + H总))$$

[0173] 观察到对应于1-己烯的引入的特征信号,并且共聚单体分数按相对于聚合物中所有单体的聚合物中的1-己烯的分数来计算:

$$[0174] \quad f_{H总} = (H总 / (E总 + B总 + H总))$$

[0175] 在EEHEE序列中引入的孤立1-己烯的量用39.9ppm处的*B4位点的积分且考虑每个共聚单体报道位点的数量进行定量:

$$[0176] \quad H = I_{*B4}$$

[0177] 在EEHHEE序列中连续引入1-己烯的量用40.5ppm处的 $\alpha\alpha B4B4$ 位点的积分且考虑每个共聚单体报道位点的数量进行定量:

$$[0178] \quad HH = 2 * I_{\alpha\alpha B4B4}$$

[0179] 在EEHEHEE序列中不连续引入的1-己烯的量用24.7ppm处的 $\beta\beta B4B4$ 位点的积分且考虑每个共聚单体报道位点的数量进行定量:

$$[0180] \quad HEH = 2 * I_{\beta\beta B4B4}$$

[0181] 然后将聚合物中1-己烯的总摩尔分数计算为:

$$[0182] \quad f_H = (H总 / (E总 + B总 + H总))$$

[0183] 共聚单体引入的摩尔百分比由摩尔分数计算:

$$[0184] \quad B[摩尔\%] = 100 * f_B$$

$$[0185] \quad H[摩尔\%] = 100 * f_H$$

[0186] 共聚单体引入的重量百分比由摩尔分数计算:

$$[0187] \quad B[重量\%] = 100 * (f_B * 56.11) / ((f_B * 56.11) + (f_H * 84.16) + ((1 - (f_B + f_H)) * 28.05))$$

$$[0188] \quad H[重量\%] = 100 * (f_H * 84.16) / ((f_B * 56.11) + (f_H * 84.16) + ((1 - (f_B + f_H)) * 28.05))$$

- [0189] 参考:
- [0190] klimke06
- [0191] Klimke,K.,Parkinson,M.,Piel,C.,Kaminsky,W.,Spiess,H.W.,Wilhelm,M.,
Macromol.Chem.Phys.2006;207:382.
- [0192] parkinson07
- [0193] Parkinson,M.,Klimke,K.,Spiess,H.W.,Wilhelm,M.,
Macromol.Chem.Phys.2007;208:2128.
- [0194] pollard04
- [0195] Pollard,M.,Klimke,K.,Graf,R.,Spiess,H.W.,Wilhelm,M.,Sperber,O.,Piel,
C.,Kaminsky,W.,Macromolecules 2004;37:813.
- [0196] filip05
- [0197] Filip,X.,Tripon,C.,Filip,C.,J.Mag.Resn.2005,176,239.
- [0198] griffin07
- [0199] Griffin,J.M.,Tripon,C.,Samoson,A.,Filip,C.,and Brown,S.P.,Mag.Res.in
Chem.2007 45,S1,S198.
- [0200] castignolles09
- [0201] Castignolles,P.,Graf,R.,Parkinson,M.,Wilhelm,M.,Gaborieau,M.,Polymer
50 (2009) 2373.
- [0202] busico01
- [0203] Busico,V.,Cipullo,R.,Prog.Polym.Sci.26 (2001) 443.
- [0204] busico97
- [0205] Busico,V.,Cipullo,R.,Monaco,G.,Vacatello,M.,Segre,A.L.,Macromolecules
30 (1997) 6251.
- [0206] zhou07
- [0207] Zhou,Z.,Kuemmerle,R.,Qiu,X.,Redwine,D.,Cong,R.,Taha,A.,Baugh,
D.Winniford,B.,J.Mag.Reson.187 (2007) 225.
- [0208] busico07
- [0209] Busico,V.,Carbonniere,P.,Cipullo,R.,Pellecchia,R.,Severn,J.,Talarico,
G.,Macromol.Rapid Commun.2007,28,1128.
- [0210] resconi00
- [0211] Resconi,L.,Cavallo,L.,Fait,A.,Piemontesi,F.,Chem.Rev.2000,100,1253.
- [0212] 纵向(MD)拉伸模量:采用厚度为40 μm 的薄膜样品,根据ISO 527-1(试样类型2,速度为1mm/min,宽度为15mm)和ISO527-3(试样类型2,速度为200mm/min,宽度为15mm)测定。薄膜样品通过下文“实验部分”中所述的制备。
- [0213] 密封性能:采用下文“实验部分”中所述的制备的厚度为40 μm 的薄膜样品,根据ASTM F 1921-98(2004),方法B测量热粘温度和热粘力。在热粘温度下采用热粘性的以下设置:
- [0214] 根据以下设置测量热粘温度(获得最大热粘力的最低温度)和热粘性(最大热粘力):

- [0215] Q-name仪器:热粘-密封测试仪
- [0216] 型号:J&B型号4000MB
- [0217] 密封条长度:50[mm]
- [0218] 密封条宽度:5[mm]
- [0219] 密封条形状:平
- [0220] 密封条涂层:NIPTEF®
- [0221] 密封条粗糙度:1[μm]
- [0222] 密封温度:可变化[$^{\circ}\text{C}$]
- [0223] 密封时间:1[s]
- [0224] 冷却时间:0.2[s]
- [0225] 密封压力:0.15[N/mm²]
- [0226] 夹钳分离速度:200[mm/s]
- [0227] 样品宽度:25[mm]
- [0228] 密封温度:采用如下设置。如下文“实验部分”中所述的制备厚度为40 μm 的膜样品。
- [0229] Q-name仪器:热粘-密封测试仪2
- [0230] 型号:J&B型号1 4000MB
- [0231] 密封条长度:50[mm]
- [0232] 密封条宽度:5[mm]
- [0233] 密封条形状:平
- [0234] 密封条涂层:NIPTEF®
- [0235] 密封条粗糙度:1[μm]
- [0236] 密封温度:可变化[$^{\circ}\text{C}$]
- [0237] 密封时间:1[s]
- [0238] 冷却时间:30[s]
- [0239] 密封压力:0.4[N/mm²]
- [0240] 夹钳分离速度:42[mm/s]
- [0241] 样品宽度:25[mm]
- [0242] 凝胶含量测定:
- [0243] 凝胶计算:
- [0244] 使用CCD(电荷耦合设备)相机、图像处理器和评估软件(仪器:OCS-FSA100,供应商OCS GmbH(Optical Control System))执行并检查约70 μm 厚的流延薄膜样品。根据薄膜缺陷尺寸(最长尺寸)测量和分类薄膜缺陷。
- [0245] 流延薄膜制备、挤出参数
- [0246] 1.输出25 \pm 4g/min
- [0247] 2.挤出温度分布:230-230-230-220-210(熔融温度223 $^{\circ}\text{C}$)
- [0248] 3.薄膜厚度约70 μm
- [0249] 4.冷却辊温度55-65 $^{\circ}\text{C}$
- [0250] 5.不需要气刀(Airkife)
- [0251] 挤出机技术数据:

[0252] 1. 螺杆类型:3区,硝化

[0253] 2. 螺杆直径:25mm

[0254] 3. 螺杆长度:25D

[0255] 4. 进料区:10D

[0256] 5. 压缩区:4D

[0257] 6. 模头100mm

[0258] 根据尺寸(μm)/ m^2 分类缺陷:

[0259] 100-299

[0260] 300-599

[0261] 600-999

[0262] >999

[0263] 流变性:

[0264] 动态剪切测量(频率扫描测量)

[0265] 通过动态剪切测量对聚合物熔体的表征符合ISO标准6721-1和6721-10。测量在配备了25mm平行板几何形状的Anton Paar MCR501应力控制旋转流变仪上进行。使用氮气气氛在压缩成型板上进行测量,并在线性粘弹性区域内设定应变。振荡剪切试验在190℃下进行,频率范围在0.0154和500rad/s之间,并设置1.2mm的间隙。

[0266] 在动态剪切实验中,探针在正弦变化剪切应变或剪切应力(分别为应变和应力控制模式)下进行均匀变形。在受控的应变实验中,探针经历的正弦应变可以由下式表示

$$[0267] \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

[0268] 如果施加的应变在线性粘弹性区域之内,则得到的正弦应力响应可由下式给出

$$[0269] \quad \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

[0270] 其中 σ_0 和 γ_0 分别是应力和应变振幅; ω 是角频率; δ 是相位移(施加应变与应力响应之间的损耗角); t 是时间。

[0271] 动态试验结果通常表现为几个不同的流变学函数,即剪切储能模量 G' 、剪切损耗模量 G'' 、复数剪切模量 G^* 、复数剪切粘度 η^* 、动态剪切粘度 η' 、复数剪切粘度的非同相分量 η'' 和损耗角正切 $\tan\eta$,可以表示如下:

$$[0272] \quad G' = \frac{\sigma}{\gamma_0} \cos\delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$[0273] \quad G'' = \frac{\sigma}{\gamma_0} \sin\delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$[0274] \quad G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$[0275] \quad \eta^* = \eta' + i\eta'' \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (6)$$

$$[0276] \quad \eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (7)$$

$$[0277] \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (8)$$

[0278] 除了上述流变学函数之外,还可以确定其它流变学参数,如所谓的弹性指数 $EI(x)$ 。 x kPa的弹性指数 $EI(x)$ 是由损耗模量 G'' 的值测定的储能模量 G' 的值,可由等式9表示。

$$[0279] \quad EI(x) = G' \text{ (对于 } G'' = x \text{ kPa)} \text{ [Pa]} \quad (9)$$

[0280] 例如,由储能模量 G' 的值(由 G'' 等于5kPa的值时测定)限定 $EI(5\text{kPa})$ 。

[0281] 所谓的剪切稀化指数的确定如方程式10所述进行。

$$[0282] \quad SHI \left(\frac{x}{y} \right) = \frac{Eta^* \text{ 对于 } (G^*=x \text{ kPa})}{Eta^* \text{ 对于 } (G^*=y \text{ kPa})} [Pa] \quad (10)$$

[0283] 例如,SHI_(2.7/210)由单位为Pa·s的复数粘度的值(由G*值等于2.7kPa时测定)除以单位为Pa·s的复数粘度的值(由G*值等于210kPa时测定)来定义。

[0284] 作为频率(ω)的函数,得到储能模量(G')、损耗模量(G'')、复数模量(G*)和复数粘度(η^*)的值。

[0285] 因此,例如 $\eta^*300\text{rad/s}$ ($\eta^*300\text{rad/s}$)被用作300rad/s频率下的复数粘度的缩写, $\eta^*0.05\text{rad/s}$ ($\eta^*0.05\text{rad/s}$)用作0.05rad/s频率下的复数粘度的缩写。

[0286] 这些值通过Rheoplus软件定义的单点内推程序来确定。在给定G*值不是通过实验所达到的情况下,通过使用与之前相同的步骤,通过外推法确定该值。在两种情况下(内推或外推),应用Rheoplus中“由参数内推y值到x值”和“对数插值类型”的选项。

[0287] 参考文献:

[0288] [1]Rheological characterization of polyethylene fractions”Heino,E.L., Lehtinen,A.,Tanner J., **Seppälä**,J.,Neste Oy,Porvoo,Finland,Theor.Appl.Rheol., Proc.Int.Congr.Rheol,11th(1992),1,360-362.

[0289] [2]The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene”,Heino,E.L.,Borealis Polymers Oy,Porvoo,Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society,1995.)

[0290] [3]Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers,Pure&Appl.Chem.,第70卷,第3期,第701-754页,1998.

[0291] 实验部分

[0292] 示例的制备

[0293] 催化剂示例:催化剂制备

[0294] 将130克金属茂络合物双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)二氯化锆(IV)(CAS号151840-68-5)和9.67kg市售甲基铝氧烷(MAO)的30%的甲苯溶液相结合,加入3.18kg干的、纯化的甲苯。将由此获得的络合物溶液通过非常慢的均匀喷施在2小时内加入到17kg二氧化硅载体Sylopol 55SJ(由Grace提供)上。温度保持在30℃以下。在30℃下将络合物加入后,使混合反应3小时。

[0295] 聚合:本发明示例1:本发明的具有1-丁烯和1-己烯共聚单体的乙烯的多峰型聚合物

[0296] 预聚合:在60℃的温度和65巴的压力下操作体积为50dm³的环流式反应器。向反应器内引入2.5kg/h乙烯、30kg/h丙烷稀释剂和50g/h 1-丁烯。将16g/h催化剂的示例也引入反应器。聚合物生产率约为2kg/h。

[0297] 聚合:

[0298] 将来自反应器的淤浆间歇取出并引入体积为500dm³的环流式反应器中,并在85℃温度和64巴压力下进行操作。进一步向反应器中加入25kg/h丙烷和乙烯以及1-丁烯共聚单体和氢气,使得反应混合物中的乙烯含量为4摩尔%,氢气与乙烯的摩尔比为0.3摩尔/千摩尔,1-丁烯与乙烯的比为110摩尔/千摩尔。熔体指数MFR₂为6g/10min、密度为938kg/m³的乙

烯共聚物的生产率为50kg/h。

[0299] 通过使用沉降支腿间歇地将淤浆从环流式反应器中取出并引导到在50℃的温度和3巴的压力下操作的闪蒸容器中。在那里将聚合物引导到在20巴的压力和75℃的温度下操作的气相反应器(GPR)中。加入额外的乙烯、1-己烯共聚单体、氮气(作为惰性气体)和氢气,使反应混合物中的乙烯含量为37摩尔%,氢气与乙烯的比为0.4摩尔/千摩尔,1-己烯与乙烯的比为38摩尔/千摩尔。气相反应器中的聚合物生产率为70kg/h,因此来自气相反应器的总聚合物排出速率为122kg/h。聚合物的熔体指数MFR₂为1.5g/10min,密度为918kg/m³。生产分裂(split)(%环流式/%GPR组分)为42/58。将预聚合产物的量计算为环流式产物的量。

[0300] 将聚合物与2400ppm的Irganox B561混合。然后通过使用CIMP90挤出机将其在氮气气氛下复合并挤出以造粒,使得SEI为230kWh/kg,熔体温度为250℃。(示例1的聚合物组合)

[0301] 如本发明示例1但采用表1中给出的聚合条件制备示例2和示例3的本发明聚合物及其最终的聚合物组合和对比例及其最终聚合物组合。

[0302] 本发明的共混物组合物本发明共混物1和本发明共混物2的示例:

[0303] 本发明共混物1:90重量%的本发明示例1的最终聚合物组合物和10重量%的在高压过程中生产的商业线型低密度聚乙烯(以商品名FT5230(供应商Borealis,MFR₂:0.75g/10min;密度:923kg/m³,拉伸模量MD为230MPa)销售)。重量%基于两种聚合物组分的组合量。

[0304] 本发明共混物2:80重量%的本发明示例1的最终聚合物组合物和20重量%在高压过程中生产的商业线型低密度聚乙烯(以商品名LDPE LD150BW(供应商埃克森美孚,MFR₂:0.75g/10min;密度:923kg/m³,拉伸模量MD为240MPa)销售)。重量%基于两种聚合物组分的组合量。

[0305] 用于拉伸模量、热粘温度、热粘性和密封起始测量的薄膜样品制备

[0306] 采用5层共挤出吹塑薄膜线(Hosokawa Alpine)制备40μm厚度的本发明聚合物组合物(最终聚合物组合物)、本发明共混物组合物和各个比较或参考聚合物组合物组成的测试薄膜。

[0307] 该设备有5台挤出机,其中4台挤出机设备的螺杆直径为65mm,1台挤出机为90mm(中间的挤出机最大)。模头宽度为:400mm,模具间隙1.8mm,膜厚40μm。

[0308] -吹胀比(BUR):2.5

[0309] -温度分布,℃:30-190-190-190-190-190-195-195-195-所有5台挤出机具有相同的挤出机温度分布,每台挤出机的生产量为60kg/h

[0310] -模头温度205℃,所有5台挤出机具有相同的模头温度

[0311] -FLH:模头直径的两倍

[0312] 在制备本发明共混物组合物的薄膜样品的情况下,在进料到挤出机之前,将两种聚合物组分进行干混。

[0313] 表1:聚合条件和聚合物性质

[0314]

聚合条件和聚合物性质	单位	本发明示例 1	本发明示例 2	本发明示例 3	对比例
预聚合			与示例 1 相	与示例 1 相	与示例 1 相同

[0315]

			同	同	
环流式 H2/C2	摩尔/千摩尔	0.3	0.3	0.3	1
环流式 C4/C2	摩尔/千摩尔	110	105	110	130
环流式 MFR ₂	g/10min	6	7	6	80
环流式密度	kg/m ³	938	940	938	935
环流式中 C4 含量	摩尔%	0.75	0.70	0.75	0.85
GPR H2/C2	摩尔/千摩尔	0.4	0.3	0.3	0.2
GPR C6/C2	摩尔/千摩尔	38	33	23	42
GPR 的 MFR ₂ (计算的)	g/10 min	0.64		0.64	0.18
生产分裂 (环流式/GPR)	重量%/重量%	42/58	45/55	42/58	50/50
最终 MFR ₂	g/10min	1.5	1.2	0.9	1.0
最终密度	kg/m ³	918	922	926	918
最终聚合物组合物的性质					
MFR ₂	g/10min	1.5	1.2	0.9	1.0
密度	kg/m ³	918	922	926	918
MFR ₂₁ /MFR ₂ 比		21	20	19	50
最终产物的共聚单体含量	摩尔%	2.9	2.5	2	3
MFR ₂ 比 (第一/最终)		4.6	5.8	4.6	80.0
共聚单体含量比(第一/最终)	摩尔%/摩尔%	0.26	0.28	0.38	0.28
MWD (Mw/Mn)		3.7	3.6	3.6	5.8

[0316]	凝胶数/m ² (600-999 μm)	pcs/m ²	1	1	2	>100
	凝胶数/m ² (>999 μm)	pcs/m ²	0	0	0	>10
	MFR _{21.6}	g/10min	31.5	24	17.1	50
	SHI _{2.7/210}		3.0	3.1	3.5	5.3
	拉伸模量	MPa	227	267	302	218

[0317] 表2:热粘温度和热粘力

[0318]	产物	MFR(190/2.16) (g/10 min)	密度 (kg/m ³)	拉伸模量 MD (Mpa)	热粘温度(°C)	热粘力 (N)
	本发明示例 1	1.5	918	227	95	3.14
	本发明示例 2	1.2	922	267	103	2.69
	本发明示例 3	0.9	926	302	110	2.29
	本发明共混物示 例 1*				95	4.04
	本发明共混物示 例 2*				100	3.96
	对比例	1.0	918	218	103	2.37
	参考 1	1.0	918	192	101	2.28
	参考 2	1.2	920	224	104	2.57
	参考 3	1.0	916	197	99	2.89
	参考 4	1.0	920	229	104	1.71

[0319]	参考 5	1.0	918	195	103	2.42
	参考 6	1.3	927	332	112	1.93

[0320] *各聚合物组分的MFR、密度和拉伸模量如上所述。

[0321] 表3:功率消耗

		参考 2	参考 1	本发明 示例 1	参考 5	参考 4	参考 3	参考 6	本发明 示例 2	
[0322]	总功率 挤出线	kW	118	134.7	115.5	131.3	132.2	126.4	119.2	149
	特定能量输入 (挤出机 1-5)	kWh/kg	0.294	0.308	0.275	0.293	0.293	0.279	0.268	0.273

[0323] 将市售的单峰型膜LLDPE等级作为参考

[0324] 参考1是用金属茂催化剂生产的1-己烯共聚单体与乙烯的单峰型线型低密度共聚物

[0325] 参考2是用金属茂催化剂生产的1-己烯共聚单体与乙烯的单峰型线型低密度共聚物

[0326] 参考3是用金属茂催化剂生产的1-辛烯共聚单体与乙烯的单峰型线型低密度共聚物

[0327] 参考4是用齐格勒-纳塔催化剂生产的1-辛烯共聚单体与乙烯的单峰型线型低密度共聚物

[0328] 参考5是用金属茂催化剂制备的1-己烯共聚单体与乙烯的单峰型线型低密度共聚物

[0329] 参考6是用金属茂催化剂制备的1-己烯共聚单体与乙烯的单峰型线型低密度共聚物。

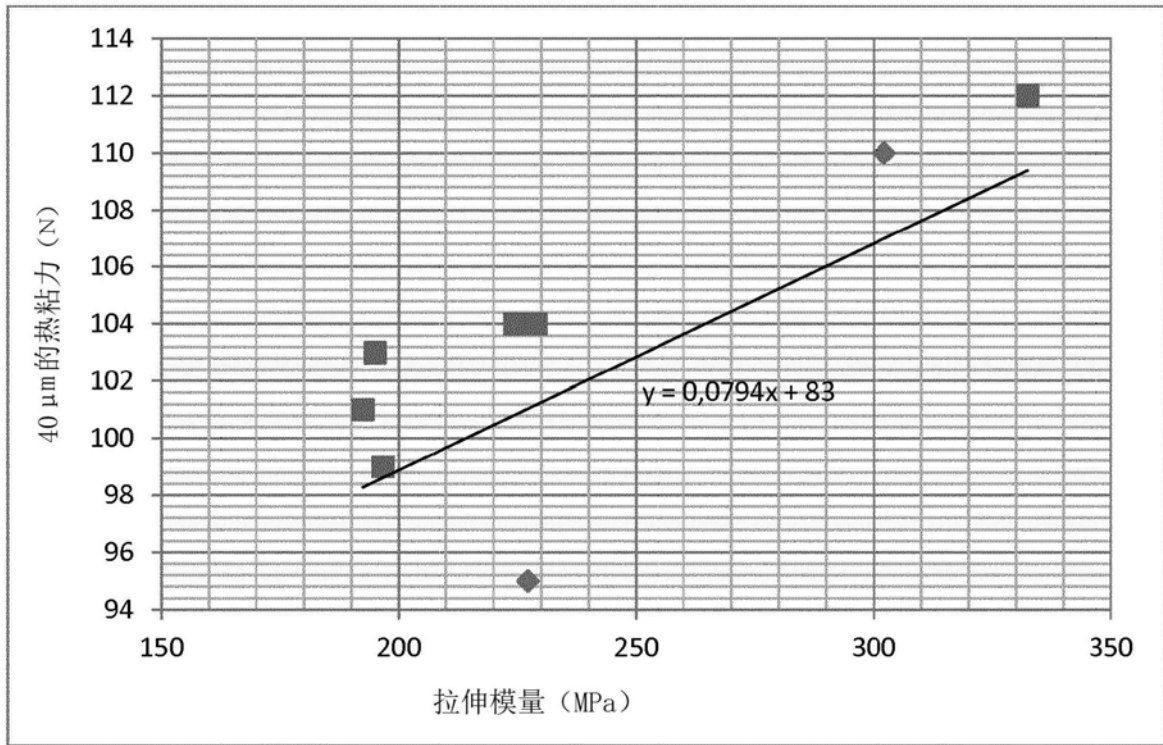


图1