

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B29C 55/28

//B29K23: 00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96108896.6

[45]授权公告日 2001年5月16日

[11]授权公告号 CN 1065815C

[22]申请日 1996.7.24 [24]颁证日 2001.2.3

[21]申请号 96108896.6

[30]优先权

[32]1995.7.24 [33]US [31]505,925

[73]专利权人 蒙岱尔北美股份有限公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 J·M·贾科伯 S·J·珀夫卡

审查员 齐宏毅

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

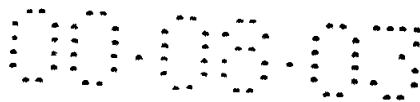
权利要求书1页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 聚丙烯吹塑膜

[57]摘要

披露了一种吹塑膜或片材料,它含有分子量分布 M_w/M_n 约 4—60、熔体流动速率约为 0.5—50dg/min、在 25℃时二甲苯中的不溶物大于或等于 94% 的宽分子量分布的丙烯聚合物材料,同时还可以使用一种宽分子量分布的丙烯聚合物材料和多相链烯聚合物组合物的混合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种膜或片材料,它含有分子量分布 M_w/M_n 为 4-60、熔体流动速率为 0.5-50 dg/min、在 25 °C 时二甲苯中的不溶物大于或等于 94%的宽分子量分布的丙烯聚合物材料,其特征在于该膜或片是吹塑膜或片。

2. 如权利要求 1 中所述的膜或片,其特征在于宽分子量分布的丙烯聚合物材料是宽分子量分布的丙烯均聚物,或乙烯/丙烯橡胶冲击改性宽分子量分布的丙烯均聚物。

3. 如权利要求 1 中所述的膜或片,其特征在于按组合物总重量计,所述膜或片还含有 10-90%多相链烯聚合物组合物,这种组合物是通过至少两步聚合制得的,它包括:

(a) 10-50 份等规指数大于 80 的丙烯均聚物,或选自**下列共聚物**

(i) 丙烯和乙烯, (ii) 丙烯、乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃,其中 R 为 C_{2-8} 直链或支链烷基,以及 (iii) 丙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃,其中 R 为 C_{2-8} 直链或支链烷基,所述共聚物的丙烯含量超过 80%,等规指数大于 80;

(b) 5-20 份半结晶的、结晶度为 20-60%基本为线型的共聚物部分,其中共聚物选自 (i) 乙烯含量超过 55%的乙烯和丙烯, (ii) 乙烯、丙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃,其中 R 为 C_{2-8} 直链或支链烷基,其中 α -烯烃含量为 1-10%、乙烯和 α -烯烃的含量超过 55%,以及 (iii) 乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃,其中 R 为 C_{2-8} 直链或支链烷基,所述 α -烯烃含量超过 55%,该共聚物在室温或环境温度下不溶于二甲苯;以及

(c) 40-80 份共聚物部分,其中共聚物选自 (i) 含有 20%-小于 40%乙烯的乙烯和丙烯, (ii) 乙烯、丙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃,其中 R 为 C_{2-8} 直链或支链烷基,其中 α -烯烃的含量为 1-10%,乙烯和 α -烯烃的含量为 20%-小于 40%,以及 (iii) 乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃,其中 R 为 C_{2-8} 直链或支链烷基,所述 α -烯烃的含量为 20%-小于 40%,和任选的 0.5-10%的二烯,所述共聚物部分在环境温度下能溶于二甲苯中,并且特性粘度为 1.5-4.0dl/g,

按 α -烯烃聚合物组合物的总重量计, (b) 和 (c) 部分的含量为 50-90%,

(b) / (c) 的重量比小于 0.4,所述组合物的挠曲模量小于 150Mpa。

4. 如权利要求 1 中所述的膜或片,其特征在于宽分子量分布的丙烯聚合物材料是丙烯均聚物,丙烯均聚物的分子量分布为 7-20,熔体流动速率为 0.5-2 dg/min,在 25 °C 二甲苯中的不溶物大于或等于 96%。

5. 如权利要求 3 中所述的膜或片,其特征在于宽分子量分布的丙烯聚合物材料是丙烯均聚物,丙烯均聚物的分子量分布为 7-20,熔体流动速率为 0.5-2 dg/min,在 25 °C 二甲苯中的不溶物大于或等于 96%。

聚丙烯吹塑膜

5 本发明涉及由宽分子量分布丙烯聚合物材料制得的吹塑热塑性膜或片。

10 丙烯均聚物难以在吹塑膜挤塑设备上进行处理，这是因为这种聚合物固有的低熔体强度使得膜泡不稳定以及很差的膜厚度控制。聚丙烯的加工条件范围相当窄并且难以控制。由于乙烯的均聚物和共聚物能在此类设备上很好地进行加工，所以常加入乙烯共聚物，如乙烯/丙烯共聚物，以利控制膜泡。但是这种共聚物的加工仍然是相当敏感的。

15 美国专利 5,318,842 披露了一种膜或片，它包括 (a) 3-10 个碳原子的 α 链烯单体的结晶均聚物或某种丙烯共聚物的膜或片，以及 (b) 至少一层宽分子量分布丙烯聚合物材料的表面层。该多层膜是进行过共挤塑和双轴向取向的。美国专利 5,409,992 披露了 (a) 多相链烯聚合物材料和 (b) 宽分子量分布丙烯聚合物材料的掺合物，以及该掺合物在制备压延膜和片方面的应用。这两个专利都没有述及由宽分子量分布的丙烯聚合物材料制备吹塑膜。

20 需要开发一种丙烯聚合物，它能用于制备具有稳定的膜泡和具有紧密膜厚度可控性的吹塑膜。

25 本发明膜或片材料含有宽分子量分布的丙烯聚合物材料，该材料的分子量分布 M_w/M_n 约为 4-60，熔体流动速率约为 0.5-50dg/min，在 25°C 时二甲苯中的不溶物大于或等于 94%，其中膜或片是吹塑膜或片。宽分子量分布丙烯聚合物材料可以是，例如宽分子量分布的丙烯均聚物，或乙烯/丙烯橡胶冲击性改善的丙烯均聚物，其中丙烯均聚物具有宽分子量分布。

30 与以前可得到的丙烯均聚物相比，该宽分子量分布的丙烯聚合物材料具有更大的熔体强度和模量。发现这种聚合物可形成稳定的膜泡并且可控制膜的厚度，所以这种聚合物可用于制作吹塑膜。由这种宽分子量分布的丙烯聚合物材料和多相链烯聚合物组合物的掺合物制得的吹塑膜具有更强的耐冲击性和耐撕裂性。

35 用于制备本发明吹塑膜的丙烯聚合物材料具有约 4-60，最好约 4-20 的宽分子量分布 M_w/M_n ；熔体流动速率约为 0.5-50g/min，最好约为 0.5-2dg/min；在 25°C 时二甲苯中的不溶物大于或等于 94%，最好大于或等于 96%。与近期可得到的丙烯均聚物相比，该宽分子量分布的聚合物具有更大的熔体强度和模量。例如，近期可得到的丙烯均聚物的挠曲模量约为

240,000-250,000psi，而用于制备本发明吹塑膜的丙烯均聚物的挠曲模量通常为约 300,000psi。

5 宽分子量分布的丙烯聚合物材料可以是例如宽分子量丙烯均聚物，或乙烯/丙烯橡胶冲击性改善的宽分子量分布的丙烯均聚物。当丙烯均聚物材料是乙烯/丙烯橡胶冲击性改善的宽分子量分布的丙烯均聚物时，丙烯均聚物的性能与前面列出的性能相同，即具有约 4-60，最好约 4-20 的分子量分布 M_w/M_n ；熔体流动速率约为 0.5-50dg/min，最好约为 0.5-2dg/min；在 25°C 时二甲苯中的不溶物大于或等于 94%，最好大于或等于 96%。

10 可在载于活性形态的卤化镁上的齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂存在下，用至少两步的连续聚合法制备上述宽分子量分布丙烯聚合物材料。催化剂最好含作为主要成分的固体催化剂组分 (a)，该组分 (a) 含有至少具有一个钛-卤键的钛化合物，和一种电子授体化合物，两者都载于活性形态的卤化镁上。该催化剂能制得 25°C 时二甲苯中的不溶物大于或等于 94%，较好的是大于或等于 96% 的丙烯聚合物，并且该催化剂对分子量调节剂具有足够高的灵敏度以制得熔体流动速率 (MFR) 小于或等于 0.5、
15 大于或等于 50dg/min 的丙烯均聚物。

可使：(a) 上面提到的固体催化剂组分，

(b) 烷基铝化合物。以及

(c) 一个外电子授体化合物

20 相互掺合制得所使用的催化剂。

已在专利文献中披露了具有上述特性的固体催化剂组分 (a)。特别合适的固体催化剂组分披露在美国专利 4,339,054 和欧洲专利 45,977 中。其它例子可参见美国专利 4,472,524。

25 通常，用在催化剂中的固体催化剂组分含有，作为电子授体，选自醚、酮、内酯的化合物；含 N、P 和/或 S 原子的化合物以及一元羧酸酯和二元羧酸酯。

30 特别合适的是苯二酸酯如：苯二酸二异丁酯、苯二酸二辛酯、苯二酸二苯酯和苯二酸苄基丁基酯；丙二酸酯，如丙二酸二异丁酯和丙二酸二乙酯；新戊酸烷酯和芳酯；马来酸烷酯、环烷酯和芳酯；碳酸烷酯和芳酯如碳酸二异丁酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸二苯酯；以及琥珀酸酯如琥珀酸乙酯和琥珀酸二乙酯。

35 可用几种方法制备这些催化剂。例如，在卤化镁呈活化的条件下将卤化镁 (含水量小于 1% 的无水卤化镁)、钛化合物和电子授体化合物进行碾磨。在 80-135 °C 将碾碎产物与过量的 $TiCl_4$ 一起处理一次或几次，然后用烃溶液 (如己烷) 重复洗涤至无氯离子。

在另一个方法中，用已知的方法将卤化镁预活化，然后使其与溶液中

含有电子授体化合物的过量 TiCl_4 反应。反应时的温度为 $80 - 135^\circ\text{C}$ 。可任选地用 TiCl_4 重新与之反应，得到的固体用己烷或其它烃溶剂洗涤以除去所有未反应的 TiCl_4 。

5 在另一个方法中，使 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ 加合物（具体形状为球形颗粒）， n 常为 1-3， ROH 是乙醇、丁醇或异丁醇，与溶液中含有电子授体化合物的过量 TiCl_4 反应。反应温度一般为 $80-120^\circ\text{C}$ 。然后分离出固体并使之再次与 TiCl_4 反应，此后再分离出固体，用烃溶液洗涤直至无氯离子。

10 还有一个方法是使醇化镁和氯醇化物（特别是根据美国专利 4,220,554 披露的方法制得的氯醇化物）与溶液中含有电子授体化合物的过量 TiCl_4 反应，反应条件与上述反应条件相同。

在固体催化剂组分（a）中，以 Ti 表示的钛化合物含量常为 0.5-10%（重量），固定在固体组分上的电子授体化合物（内电子授体）的量常为 5-20%（相对于二卤化镁的摩尔数）。

15 可用于制备固体催化剂组分（a）的钛化合物是卤化钛和卤代醇化钛。四氯化钛是优选的化合物。用三卤化钛（特别是 TiCl_3OR ，其中 R 是苯基）也可得到满意的结果。

上述反应形成了活性形态的卤化镁。除了这些反应外，在文献中也可得知其它从非卤化物形式的镁化合物（如羧酸镁）开始而形成的活性卤化镁。

20 在催化剂组分（a）中的卤化镁活性形态可以用催化剂组分的 X 射线谱确定，其中，在非活性氯化镁（表面积小于 $3\text{M}^2/\text{g}$ ）光谱上显示的主反射强度不再存在了，但在该处有个光晕，其最大强度相对于非活性二卤化镁的主反射强度位置有所迁移，或凭这样的事实，即主反射强度的半高处的宽度比显示在非活性氯化镁光谱中者至少大 30%。

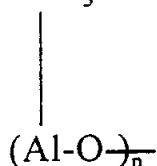
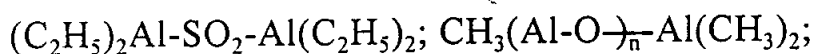
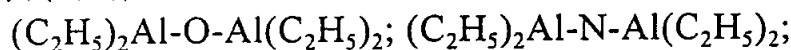
25 最活泼的形式是那些在组分的 X 射线光谱中有上述光晕的那些活泼形式。

在卤化镁中，氯化镁是较好的化合物。在最活泼形式的氯化镁的情况下，催化剂组分的 X 射线谱显示在非活性氯化镁的光谱中出现在 2.56\AA 的位置上有一个光晕取代了原来的反射。

30 用作共催化剂的烷基铝化合物（b）含有三烷基铝，如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝和含有两个或多个 Al-O 、 Al-N 键或铝原子与 SO_4 和 SO_3 基团键合的直链或环烷基铝化合物。

35

这些化合物的例子有：



其中，n 是 1-20 的数。

通常，烷基铝化合物的用量是这样—一个量，那就是使得 Al/Ti 的比率为 1—1000。

除了固体催化剂组分 (a) 和烷基铝化合物 (b) 外，催化剂还含有外电子授体化合物 (c)。外电子授体化合物选自硅烷，这种硅烷能授予由催化剂产生的聚合物产物以上述立体专一性的水平(由 25°C 二甲苯中的不溶物的高含量测定)以及对不管用什么分子量的调节剂灵敏度。

能满足上述要求的硅烷至少含一个与硅原子相连的环戊基、一个或多个同样与硅原子相连的-OR 基，其中 R 是 1-18 个碳原子的烷基、3-18 个碳原子的环烷基、6-18 个碳原子的芳基或 7-18 个碳原子的芳烷基。较好的 R 是甲基或乙基。特别合适的是二环戊基二甲氧基硅烷。上述外电子授体的用量通常为 0.001-15 摩尔，最好为 1-10 摩尔(相对于烷基铝化合物 (b) 的摩尔数)。

相继的聚合是在上述催化剂的存在下进行的，并且聚合反应至少分两步进行。通过独立的和相继的步骤制得片段 (A) 和 (B)，在各个步骤中存在着前面步骤生成的聚合物和催化剂。

可以根据已知的技术用分批加料或连续加料的方式进行聚合，在有或无惰性稀释剂存在的情况下在液相中、或在气相中、或在气-液相中进行聚合。其中气相是优选的。

聚合反应的时间和温度无具体的规定，但是聚合反应的温度最好为 20-100 °C。

使用已知的调节剂（特别是氢）进行分子量的调节。

5 催化剂可预先与少量的烯烃进行接触（预聚），预聚可改善催化剂活性和聚合物结构。

预聚时将催化剂悬浮在烃（如己烷或庚烷）中，悬浮的时间以足以产生 0.5-3 倍于固体组分的重量的聚合物为准。聚合的温度是环境温度-60 °C。预聚也可在上述温度条件下在液态丙烯中进行。每克催化剂组分所能制得的聚合物的量可达到 1000 克。

10 也可以在宽分子量分布的丙烯均聚物中掺合约 10-90%（按组合物总重量计）多相链烯聚合物组合物，使制得的膜具有更强的耐冲击性和耐撕裂性。多相链烯聚合物组合物的用量取决于要求的膜的性能。多相链烯聚合物组合物是通过至少两步聚合制得的，它包括：

（a）约 10-50 份等规指数大于 80 的丙烯均聚物，或选自

15 （i）丙烯和乙烯，（ii）丙烯、乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃（其中 R 为 C_2-8 直链或支链烷基），以及（iii）丙烯和如（ii）中定义的 α -烯烃的共聚物，所述共聚物的丙烯含量超过 80%，等规指数大于 80；

20 （b）约 5-20 份半结晶的、结晶度约为 20-60% 基本为线型的共聚物部分，其中共聚物选自（i）乙烯含量超过 55% 的乙烯和丙烯，（ii）乙烯、丙烯和如（a）（ii）中定义的 α -烯烃，其中 α -烯烃含量为 1-10%、乙烯和 α -烯烃的含量超过 55%，以及（iii）乙烯和如（a）（ii）中定义的 α -烯烃，所述 α -烯烃含量超过 55%，该共聚物在室温或环境温度下不溶于二甲苯；以及

25 （c）约 40-80 份共聚物部分，其中共聚物选自（i）含有 20%-小于 40% 乙烯的乙烯和丙烯，（ii）乙烯、丙烯和如（a）（ii）中定义的 α -烯烃，其中 α -烯烃的含量为 1-10%，乙烯和 α -烯烃的含量为 20%-小于 40%，以及（iii）乙烯和如（a）（ii）中定义的 α -烯烃，所述 α -烯烃的含量为 20%-小于 40%，和任选的 0.5-10% 的二烯，所述共聚物部分在环境温度下能溶于二甲苯中，并且特性粘度为 1.5-4.0 dl/g。

30 按 α -烯烃聚合物组合物的总重量计，（b）和（c）部分的含量约为 50-90%，（b）/（c）的重量比小于 0.4，所述组合物的挠曲模量小于 150 Mpa。

美国专利 5,212,246 披露了多相链烯聚合物组合物的制备，该专利的方法在此被引作参考。

35 本发明膜或片还可以含有在本领域中经培训的人员所熟悉的添加剂，例如填料如滑石粉和碳酸钙、颜料、抗氧化剂、滑爽剂和防粘剂。

使用 ASTM D-1238 , 条件 L 测定丙烯聚合物材料的熔体流动速率。

二甲苯中的不溶物的测定方法如下: 在 135 °C 下将 2 克聚合物溶解在 200 毫升二甲苯中, 在恒温槽中冷却至 22 °C , 然后用快速滤纸过滤。将滤得的试样蒸发至干, 称重残留物, 算得溶解部分的重量百分比。

5 在 145 °C , 用带差示折射率检测器的 Waters 150-C ALC/凝胶渗透色谱仪在三氯苯中测定分子量分布 M_w/M_n 。

10 用 0.1pph 硬脂酸钙、 0.2pph Ciba Geigy 制的 Irganox B225 稳定剂 (Irgafos 168 亚磷酸盐稳定剂和 Irganox 1010 位阻酚稳定剂的 1: 1 掺合物)、 0.3pph W.R.Grace 制的 Sylobloc 45 防粘剂, 以及 0.3pph Croda 制的 Kemamide E 滑爽添加剂稳定成膜材料。用如下方法制备空气淬冷吹塑膜: 将组合物加至单螺杆挤塑机中, 通过圆型模头进行挤塑并用下列设备和加工条件用足量的空气将其吹塑成 1 或 2mil 厚的膜。在表中, fpm 为呎/分钟。

15 机筒温度分布图

段	1	410°F
段	2	410°F
段	3	410°F
段	4	410°F
20	模头温度	425°F
	熔体温度	430°F
	模头压力	1500psi
	模口隙距	0.038in.
	线速度	51fpm

25 尽管在下列实施例中制备和试验了空气淬冷膜, 但应该指出, 也可以用水淬冷代替空气淬冷对膜进行处理。

用于测试最终膜性能的试验有: 屈服点 (yield) 拉伸强度 (ASTM D-638)、断裂点 (break) 拉伸强度 (ASTM D-638)、屈服点拉伸伸长 (ASTM D-638)、断裂点拉伸伸长 (ASTM D-638)、落镖冲击 (ASTM

30 D — 4272 — 83) 以及 2%割线模量 (ASTM D — 882)。

在本说明书中, 除非另有说明, 所有份和百分比都是重量份和百分比。

实施例 1

35 用 MFR 为 3.8dg/min、在室温下二甲苯中的不溶物为 98.4%、 M_w/M_n 为 13.9 的宽分子量分布的丙烯均聚物按前述制得厚度为 1mil 的膜, 膜的物理性能列于表 1。

表 1

屈服点拉伸强度 纵向 (psi) 横向 (psi)	6,300 4,900
屈服点拉伸伸长 纵向 (%) 横向 (%)	4.4 3.1
断裂点拉伸强度 纵向 (psi) 横向 (psi)	10,965 4,900
断裂点拉伸伸长 纵向 (%) 横向 (%)	460 3
2%割线模量 纵向 (psi) 横向 (psi)	198,570 176,400

5

实施例 2

由宽分子量分布的丙烯均聚物和多相链烯聚合物组合物的掺合物，通过改变掺合物中两个组分的量制备厚度为 1mil 和 2mil 的膜。掺合物中各个组分的量和由掺合物制得的膜的物理性能列于表 2。使用的添加剂和挤塑条件与实施例 1 相同。

在表中，A 是熔体流动速率为 0.8dg/min 的多相链烯聚合物组合物。该多相组合物的丙烯均聚物的含量为 35%，半结晶线型乙烯共聚物部分的含量为 5%，可溶解在二甲苯中的乙烯共聚物部分的含量为 60%（按组合物总重量计）。B 是 MFR 为 1.2dg/min，分子量分布 M_w/M_n 为 4.2，25℃二甲苯中的不溶物为 98.7% 的宽分子量分布的丙烯均聚物。

20

表 2

聚合物中聚合物比例 (A/B)(%)	30/70	30/70	50/50	50/50	70/30	70/30
膜厚(mils)	1.00	2.00	1.00	2.00	1.00	2.00
落镖冲击(g)	< 45	59	51	201	108	300
埃尔曼多夫撕裂强度(g)	2/420	12/630	5/450	19/570	5/620	27/760
屈服点拉伸强度 纵向/横向(psi)	6000/4370	4830/3760	5390/3200	4210/3210	4280/2420	3070/2260
断裂点拉伸强度 纵向/横向 (psi)	10300/4390	8500/3930	12370/3210	8200/3740	10100/3040	6500/2960
屈服点拉伸伸长 纵向/横向 (psi)	34/6	30/8	44/12	39/17	48/16	46/26
断裂点拉伸伸长 纵向/横向 (psi)	441/41	540/520	530/540	540/540	480/540	540/540
2%割线模量 纵向/横向 (psi)	144,000/ 138,000	117,000/ 116,000	88,000/ 94,000	83,000/ 85,000	59,000/ 65,000	51,000/ 53,000

5 阅读以上的披露后，那些经培训的人能很快地了解本发明的其它特点、优点和在此披露的实例。就此而言，尽管已经相当详细地描述了本发明的具体实例，但是，可在不背离本发明所描述和要求的精神和范围的情况下对这些实例进行各种变化和改进。

10

15