

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 297/08 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814851. X

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325528C

[22] 申请日 2003.6.19 [21] 申请号 03814851. X

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 24 [33] EP [31] 02396098. 2

[86] 国际申请 PCT/FI2003/000500 2003.6.19

[87] 国际公布 WO2004/000902 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.24

[73] 专利权人 博里利斯技术公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 贾里·阿里拉 艾琳·赫兰德

奥利·J·迈勒 乔朗·尼尔森

马库·瓦特里

[56] 参考文献

CN1308644 A 2001.8.15

CN1311801 A 2001.9.5

US5514455 1996.5.7

US5326835 1994.7.5

审查员 闫宇

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

线型低密度聚乙烯组合物的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备双峰型线型低密度聚乙烯聚合物组合物的方法，该组合物可用于制造薄膜。该聚合物组合物具有熔体流动速率 MFR_2 为 0.4 - 1.0g/10min 以及密度为 918 - 925kg/m³。该生产聚合物组合物的方法包括在环流反应器中乙烯与 α -烯烃共聚单体进行共聚，生产一种具有熔体流动速率 MFR_2 为 50 - 500g/10min 及密度为 945 - 953kg/m³ 的低分子量聚合物。该聚合反应在气相反应器中继续进行以生产一种高分子量聚合物，从而使最终聚合物组合物具有所需要的性能。该最终组合物包括 41 - 48% 重量的低分子量聚合物和 59 - 52% 重量的高分子量聚合物。所得薄膜具有优异的可视外观和良好的机械性能。该组合物易于制成薄膜。该方法可长时间操作而不用停工。

1. 一种适用于薄膜制备的双峰型低密度聚乙烯共聚物的制造方法，该方法包括：

(I) 使乙烯、氢和共聚单体在环流反应器的第一反应区、在聚合催化剂存在的条件下进行第一聚合或共聚反应来制造具有熔体流动速率 MFR_2 为 50-500g/10min，及密度为 940-955kg/m³ 的低分子量第一聚合产物；

(ii) 从第一反应区回收第一聚合产物；

(iii) 将第一聚合产物进料到气相反应器的第二反应区；

(iv) 将追加的乙烯、共聚单体和任选的氢进料到第二反应区；

(v) 使追加的乙烯和追加的一种或多种单体以及任选的氢在所述聚合催化剂和所述第一聚合产物存在下进行第二聚合反应；

(vi) 生产一种聚合物组合物，其包括 41-48% 重量的步骤(i)制备的低分子量聚合物和 59-52% 重量的步骤(v)制备的高分子量聚合物；

(vii) 双峰型低密度聚乙烯共聚物具有熔体流动速率 MFR_2 为 0.4-1.0g/10min，及密度为 918-925kg/m³；以及

(viii) 从所述第二反应区回收混合的聚合产物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中低分子量第一聚合产物的熔体流动速率 MFR_2 为 100-400g/10min。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中低分子量第一聚合产物的密度为 945-953kg/m³。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中双峰型低密度聚乙烯共聚物的熔体流动速率 MFR_2 为 0.4-0.7g/10min。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述聚合催化剂是已经通过将颗粒载体材料与(i)烷基铝氯化物；(ii)烷基镁与选自含有 6-16 个碳原子的直链和支链醇的一种醇的反应产物，以及(iii)含氯钛化合物进行接触而制备的。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述颗粒载体材料的体积平均粒度为 15-30 μ m。

7. 根据权利要求 5 或 6 的方法，其中所述颗粒载体材料是二氧化硅。

8. 一种聚合物薄膜的制备方法，其包括步骤：(i)根据权利要求 1 生产聚合物；(ii)任选地将该聚合物与添加剂混合；(iii)任选地，将该聚合物挤出

成粒料, 以及(iv)将所述聚合物组合物挤出成薄膜。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中所述薄膜是通过吹塑制备的。

10. 一种由线型低密度聚乙烯制造的薄膜, 该聚乙烯包括:

(i) 一种低分子量组份, 其熔体流动速率 MFR_2 为 50-500g/10min, 以及密度为 $940-955\text{kg/m}^3$, 以及

(ii) 一种与所述低分子量组份(i)相比分子量更高、熔体流动速率更低和密度更低的高分子量组份, 从而使该聚合物组合物包含 41-48% 重量的低分子量组份(i)和 59-52% 重量的高分子量组份(ii), 并且该组合物的熔体流动速率 MFR_2 的范围为 0.4-1.0g/10min, 以及密度为 $918-925\text{kg/m}^3$, 其中所述的薄膜没有粒度大于 0.4mm 的凝粒。

11. 根据权利要求 10 的薄膜, 其中所述低分子量组份的熔体流动速率 MFR_2 为 100-400g/10min。

12. 根据权利要求 10 的薄膜, 其中所述低分子量组份的密度为 $945-953\text{kg/m}^3$ 。

13. 根据权利要求 10 的薄膜, 其中所述聚合物组合物的熔体流动速率 MFR_2 的范围为 0.4-0.7g/10min。

14. 根据权利要求 10 的薄膜, 其中该薄膜的落镖冲击强度至少为 100g, 纵向撕裂强度至少为 1.5N 和横向撕裂强度至少为 6N。

15. 根据权利要求 14 的薄膜, 其中该薄膜的落镖冲击强度至少为 150g, 纵向撕裂强度至少为 2.0N 和横向撕裂强度至少为 7.5N。

线型低密度聚乙烯组合物的制造方法

本发明背景

发明领域

本发明涉及一种双峰型线型低密度聚乙烯组合物的制造方法。另外，本发明还涉及双峰型线型低密度聚乙烯组合物及其制造的薄膜。具体地说，本发明涉及机械性能和加工性能之间的平衡得到了改善的双峰型薄膜。

相关技术说明

在薄膜吹塑生产线上的加工性能和所得薄膜的物理性能很大程度上取决于聚合物结构，特别是取决于分子量分布(MWD)。如果聚合物是双峰型，即如果 MWD 宽，则可预期该聚合物将表现出良好的加工性能。其它重要性能，包括机械性能，自然取决于该聚合物材料的应用。

由具有双峰型分子量分布的线型低密度聚乙烯(PE-LLD)制备的薄膜是现有技术所已知的。通常该聚合物是通过乙烯和 α -烯烃共聚单体在聚合催化剂存在下在双阶式反应器中聚合反应生产的。

这样的薄膜及其制备方法是已知的，例如可从 EP-A-692515，EP-A-691367，EP-A-773257，EP-A-57891 和 WO-A-9618662 得知。

EP-A-692515 公开了一种由聚合物现场共混挤塑的薄膜，其中一些实施例表明，低分子量组分的 MFR_2 约为 400g/10min 及密度约为 945kg/m³。高分子量组分的 MFR_{21} 为 4.4-5.4g/10min 及密度为 901-902kg/m³。最终聚合物的 MFR_2 为 0.7-1.3g/10min，密度为 926-929kg/m³ 以及比例为 47/53-45/55。该聚合反应在双阶式气相反应器中进行，该材料特别适用于做双轴取向薄膜。

EP-A-691367 公开了由双峰型线型低密度聚乙烯挤塑成的薄膜。该低分子量组分的 MFR_2 为 500-700g/10min，密度为 929-934kg/m³。最终聚合物的 MFR_{21} 为 8-14g/10min，密度为 918-926kg/m³ 以及比例为 40/60-36/64。所得薄膜具有低粘连性、良好的加工性能和良好的机械性能(特别是落镖冲击强度)。

EP-A-773257 公开了由乙烯聚合物的现场共混物制造的收缩薄膜。该共混物的 MFR_2 为 0.7g/10min， $FRR_{21/2}$ 为 98 及密度为 922kg/m³。没有给出低

分子量和高分子量组分的数据，比例为 53/47。

EP-A-57891 公开了适合于制造薄膜的乙烯聚合物组合物。该材料的熔体流动速率 MFR_2 为 0.2-10g/10min 及密度为 916-929kg/m³。所述薄膜具有良好的机械强度。该聚合物组合物是通过熔融共混、阶式淤浆聚合或阶式溶液聚合生产的。

WO-A-9618662 公开了一种制造乙烯聚合物的方法，是用串联的预聚合反应器、环流反应器和气相反应器进行聚合。所得双峰型聚合物的熔体流动速率 MFR_{21} 为 14-17g/10min 及密度为 923-925kg/m³。

虽然上述文献公开了不同的薄膜材料和生产方法，但现在仍然需要一种适合于薄膜使用目的的制造双峰型线型低密度聚乙烯材料的方法，该材料具有良好的流动性能和良好的机械强度同时具有良好的目视外观，并且该方法能够以稳定的方式长时间操作。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种制造用于生产薄膜的低密度聚乙烯材料的改进方法。

从本发明如下的说明书和权利要求书，这些和其它目的、以及其与已知方法和产品相比的优点，应当成为是显而易见的了。

本发明提供双峰型聚乙烯组合物，该组合物包括

-具有低分子量的第一组分，其熔体流动速率 MFR_2 为 150-500g/10min，优选为 200-400g/10min，及密度为 940-955kg/m³，优选为 945-953kg/m³，该第一组分以 41-48% 重量的含量存在于该组合物中。

-至少一种与所述第一组分相比分子量较高、熔体流动速率较低和密度较低的其它组分，该第二组分以 52-59% 重量的含量存在于该组合物中。

所述组合物的熔体流动速率 MFR_2 范围为 0.4-1.0g/10min g/10min，优选为 0.4-0.7g/10min，及密度为 918-925kg/m³。

用于制造聚乙烯薄膜的所述组合物是通过在至少由第一反应器和第二反应器串联形成的反应器中将乙烯聚合或共聚来制造的，在此至少第一反应器是环流反应器和至少第二反应器是气相反应器。优选的是，该聚合反应在有催化剂存在的情况下进行，该催化剂是已经用载在平均粒度为 15-30 μ m 的二氧化硅载体上的镁化合物、铝化合物和钛化合物制备好的。

本发明的方法具有许多优点。本发明能够制备流动性能良好的树脂，以致可在薄膜生产线上得到高生产率和稳定的性能。该薄膜具有良好的机械性能，几乎与那些双峰型高分子量树脂的相同，并且具有良好的目视外观，这意味着凝粒或鱼眼数少。

此外，该方法能够以稳定的方式长时间操作而不需要在工艺过程中停工。特别是，在该方法中制造的细高分子(粒度小于 105 μm)量少。

由此制得的用于薄膜的组合物可以用于生产吹塑薄膜和流延薄膜两者，但是其特别适合于吹塑薄膜，具有改善的性能。

接下来，将借助以下的详细说明和实施例更严密地验证本发明。

发明详述

定义

用于本发明目的，“淤浆反应器”是指任何在淤浆中运作的反应器，在该反应器中聚合物形成颗粒状。作为合适的反应器例子，可以列举连续搅拌反应釜、间歇式搅拌反应釜或环流反应器。根据一种优选实施方式，该淤浆反应器包括环流反应器。

“气相反应器”是指任何机械混合或流化床反应器。优选该气相反应器包括气体速度至少为 0.2m/sec 的流化床反应器，其还可以具有机械搅拌。

“熔体流动速率”或简写的“MFR”是指在标准温度(聚乙烯为 190 $^{\circ}\text{C}$)下在具有标准活塞和载荷的实验室粘质流速计中通过标准圆柱形模头挤出的聚合物重量。MFR 是聚合物熔体粘度的度量并因此也是其分子量的度量。简写“MFR”通常具有的数字下标表示试验中的活塞载荷，因此，例如 MFR₂ 是指 2.16kg 载荷。利用例如以下试验之一：ISO1133C4，ASTM D 1238 和 DIN53735，可以测定 MFR。

“比例”或“反应比例”在此意思是低分子量聚合物与高分子量聚合物的重量比。

“平均粒度”在此意思是体积平均粒度。

聚合催化剂

该聚合催化剂是一种通常所说的齐格勒-纳塔催化剂。该聚合催化剂优选含有承载在特定载体上的镁化合物、铝化合物和钛化合物。

该特定载体可以是无机氧化物载体，例如二氧化硅、氧化铝、二氧化

钛、二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-二氧化钛，优选的载体是二氧化硅。

该二氧化硅载体的平均粒度通常为 10-100 μm 。但是，如果该载体的平均粒度为 15-30 μm ，优选为 18-25 μm ，结果得到的产品有特殊的优点。尤其是，已经发现本发明方法制造的聚合物的平均粒度相同，其与催化剂是在 20 μm 载体上制备还是在 40 μm 载体上制备无关。事实上，已经发现如果使用平均粒度为 20 μm 的载体，则细高分子颗粒的比例将比较低，该细高分子颗粒的减少使堵塞的危险减少，并因此提供了稳定的操作。另一方面，这又有助于生产均匀性好的聚合物薄膜。合适的载体材料例子是，由 Ineos Silica(fomer Crossfield)制造和销售的 ES747JR，以及由 Grace 制造和销售的 SP9-491。

镁化合物是二烷基镁和醇的反应产物，该醇是直链或支链脂肪族单醇，优选该醇具有 6-16 个碳原子，特别优选支链醇，该优选的醇的一个例子是 2-乙基-1-己醇。二烷基镁可以是镁结合两个烷基的任何化合物，该烷基可以是相同或者不同。优选的二烷基镁的一个例子是丁基-辛基镁。

铝化合物是含氯烷基铝。特别优选的化合物是烷基铝二氯化物和烷基铝三氯化物。

钛化合物是含卤素的钛化合物，优选含氯钛化合物，特别优选的钛化合物是四氯化钛。

催化剂可以通过载体与上述化合物依次接触而制备，如 EP-A-688794 所述。或者，如 WO-A-01/55230 所述，可以通过首先由各组分制备一种溶液，然后使该溶液接触载体来制备催化剂。

将上述固体催化剂组分与一种烷基铝助催化剂接触，其优选为一种三烷基铝化合物，之后其可用于聚合反应。该固体催化剂组分与该烷基铝助催化剂的接触可以是在将催化剂引入聚合反应器之前进行，或可以是通过将两种组分分开引入聚合反应器进行。

聚合反应方法

为制造本发明的聚合物组合物，将乙烯在高温和高压下以及聚合催化剂存在下进行聚合。聚合反应是在选自淤浆和气相反应器的一系列聚合反应器中进行的，在下文，该反应器体系按顺序包括一种环流反应器(称为“第一反应器”)和一种气相反应器(称为“第二反应器”)。

然而，应该了解的是该反应器体系除了第一反应器和第二反应器之外，

还可包括其它反应器，因此，可能包括例如用于预聚合反应的反应器，或者将反应器中任一个分成两个或多个反应器。

为了防止反应物的夹带物从第一聚合反应步骤进入第二步骤，在反应器之间通常需要有分离步骤，该分离步骤通常在比第一聚合反应步骤低的压力下进行，因此，在分离步骤中，至少大多数挥发性组分，特别是大部分氢气，从聚合物气流中被分离出来。

用于该聚合反应的催化剂是齐格勒-纳塔催化剂，根据优选实施方式，没有新的催化剂加入第二聚合反应步骤。

在每一聚合反应步骤中，可能也使用选自一组 C_3-18 烯烃的共聚单体，优选为 C_4-10 烯烃例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和 1-癸烯、以及它们的混合物。

除了用于生产双峰型乙烯均聚物或共聚物的现行聚合反应器之外，该聚合反应体系也可以包括许多另外的反应器，例如预反应器。如果必要的话，该预反应器包括任何用于催化剂预聚合和用于烯属原料改性的反应器，该反应器体系的所有反应器优选布置成串联(阶式)。

根据本发明的优选实施方式，该聚合反应包括以下步骤：

- (i) 使乙烯、氢和共聚单体在环流反应器的第一反应区、在聚合催化剂存在的条件下进行第一聚合或共聚反应来制造具有熔体流动速率 MFR_2 为 50-500g/10min、优选为 100-400g/10min，及密度为 $940-955\text{kg/m}^3$ 、优选为 $945-953\text{kg/m}^3$ 的低分子量第一聚合产物；
- (ii) 从第一反应区回收第一聚合产物；
- (iii) 将第一聚合产物进料到第二反应区或反应器；
- (iv) 将追加的乙烯、共聚单体和任选的氢进料到气相反应器中的第二反应区；
- (v) 使追加的乙烯和追加的单体(一种或更多)以及任选的氢在所述聚合催化剂和第一聚合产物存在下进行第二聚合反应；
- (vi) 生产一种聚合物组合物，其包括 41-48% 重量的步骤(i)制备的低分子量聚合物和 59-52% 重量的步骤(v)制备的高分子量组分；
- (vii) 该组合物具有熔体流动速率 MFR_2 范围为 0.4-1.0g/10min、优选为 0.4-0.7g/10min，及密度为 $918-925\text{kg/m}^3$ ，以及
- (viii) 从第二反应区回收混合的聚合产物。

在该方法的第一步骤中,将乙烯和共聚单体(一种或更多)进料到第一聚合反应器,同这些组分一起进料的还有氢,其作用是作为分子量调节剂。氢的量取决于该聚合物所需的分子量,可以将催化剂与反应物一起加入反应器,或优选以单独料流进料,通常用稀释剂冲洗。

聚合反应介质通常包括单体(即乙烯)和/或碳氢化物,特别是轻微惰性碳氢化物,例如丙烷、异丁烷、正丁烷或异戊烷。该流体是液体或者气体。在环流反应器的情形中,该流体是液体并且聚合物悬浮液连续地通过淤浆反应器循环,由此将制得颗粒状聚合物在碳氢化物介质或单体中的悬浮液。

选择环流反应器的条件以使全部产物中的 41-48wt%、优选 43-47 wt% 是在环流反应器中聚合的。该温度范围是 40-110℃,优选范围为 70-100℃。该反应压力范围是 25-100bar,优选为 35-80bar。通常反应混合物中乙烯的摩尔分数为 4-10%,优选为 5-9%。 α -烯烃共聚单体与乙烯的比例取决于第一步骤中制得的聚合物密度;通常它是 250-800mol/kmol,优选为 400-800 mol/kmol。

也将氢进料到第一反应器中以控制该聚合物的分子量(或熔体流动速率),氢与乙烯的精确比例取决于待制备聚合物所需的熔体流动速率;通常它是 100-600 mol/kmol,优选为 150-400 mol/kmol。

聚合反应热通过使具有冷却套的反应器冷却来除去。在淤浆反应器中的停留时间必须至少为 10 分钟,优选为 40-80 分钟,以便得到足够的聚合反应程度。

在第一反应区之后,反应介质的至少部分挥发性组分蒸发。蒸发结果,从产物气流中除去了至少大部分氢,然后使该产物气流在气相反应器中在追加的乙烯存在下进行第二聚合反应步骤以生产高分子量聚合物。

第二反应器是气相反应器,其中乙烯、共聚单体和优选含有的氢在气体反应介质中以及聚合催化剂存在下进行下聚合。

该气相反应器可以是一种普通流化床反应器,虽然其它类型的气相反应器也可以使用。在一种流化床反应器中,该床的组成是已形成和正在生长的聚合物颗粒以及与聚合物气流一起进入反应器的仍然有活性的催化剂。通过引入气体组分将该床保持在流化状态,例如来自反应器底部的单体和共聚单体(一种或多种)的流动速率使颗粒被气流承载而不是被气流夹带。该流化气体也可含有惰性气体,像氮和丙烷还有氢一样作为分子量改

性剂。该流化床气相反应器可以配备机械搅拌器。

该气相反应器可以在 50-115℃ 的温度范围内运作，优选在 60-100℃ 之间，并且反应压力在 10-40bar 之间，以及乙烯的分压力在 2-20bar 之间，优选为 3-8bar。

低分子量聚合反应器和高分子量聚合反应器之间的产量比例为(41-48%): (59-52%)，基于聚合物组合物重量。优选的是，43-47wt-的乙烯共聚物的制备是以提供 MFR_2 为 50-500g/10min、优选为 100-400g/10min，及密度为 940-955kg/m³，优选为 945-953kg/m³ 的聚合物为条件。分别优选的是，50-57% 的乙烯共聚物是在提供高分子量聚合物的一些条件下制造的，其制造条件要使最终的聚合物组合物具有 MFR_2 为 0.4-1.0g/10min、优选为 0.4-0.7g/10min，及密度为 918-925kg/m³。

如上所述，选择第二反应器中共聚单体与乙烯的比例以使最终的聚合物组合物具有所希望的密度，适当的范围是 500-900mol/kmol、优选为 500-800mol/kmol。

以类似的方式，选择第二反应器中氢与乙烯的比例以使最终的聚合物组合物具有所希望的熔体流动速率，典型的范围是 1-30mol/kmol，优选为 3-20mol/kmol。

该乙烯共聚物可以与本领域常规使用的添加剂和辅助剂混合和任选地化合。因此，适当的添加剂包括抗静电剂、阻燃剂、光和热稳定剂、颜料、加工助剂和炭黑。填料如白垩、滑石、和云母也可以使用。

如果希望这样，该乙烯共聚物也可以与其它聚合物共混。因此，例如它可以与一种高压方法制备的低密度聚乙烯或极性乙烯共聚物共混。它也可以与其它线型聚乙烯或其它聚烯烃，例如聚丙烯共混。

薄膜制备

根据上述方法制得的聚合物可以在常规薄膜生产线，特别是吹塑薄膜生产线上转变成厚度薄的薄膜。它们也可用于取向薄膜等。

根据本发明方法制造的聚合物特别适合于在所谓的“低颈缩”条件下生产吹塑薄膜。虽然吹胀比和霜白线高度的值取决于该薄膜生产线的类型和规模，但是对于具有模头直径为 250mm、模口间隙为 1mm 和产量约为 85kg/h 的机器，吹胀比可约为 4:1 及霜白线高度约为 500mm。这些值不会在任何方面限制本发明，而仅仅是给予表明在“低颈缩”条件下的情况。

本发明薄膜具有良好的机械性能，包括适度的落镖冲击强度和在两个方向上良好的撕裂强度，并结合了优异的均匀性(凝粒或鱼眼数少)。

该薄膜的落镖冲击强度值受薄膜制备条件的依赖性极强。因此，如果制备“高颈缩”(霜白线高度值高)薄膜，其落镖冲击强度高于如果同样的聚合物在“低颈缩”薄膜生产线上进行生产的薄膜。而且，该薄膜的厚度影响最终产品。然而 40 μ m 的本发明薄膜至少具有 100g 的落镖冲击强度，优选至少为 150g。

本发明薄膜在纵向(MD)和横向(TD)两者上也都具有高撕裂强度，因此，对于 40 μ m 的本发明薄膜的撕裂强度在纵向上至少为 1.5N，优选至少为 2.0N，以及在横向上至少为 6N，优选至少为 7.5N。

凝粒(或鱼眼)数通常表示每一标准薄膜面积的薄膜均匀性，“凝粒”一词在本文中用于表示薄膜中目视可见的、明显小的不均匀性。如果切断薄膜并分析，通常可发现该凝粒的分子量比薄膜基质的分子量高。本发明薄膜不应该具有粒度大于 0.4mm 的凝粒。

分析方法的说明

平均粒度

用 Coulter LS Particle Size Analyser 来分析载体材料、催化剂和聚合物的体积(或重量)平均粒度。

密度

根据一种超声波测量方法，利用 Tecrad DS 500 装置，测定在 23 $^{\circ}$ C 水浴中由压缩模塑试样的密度。该方法用根据 ISO1183 测定了密度的试样来校准。

熔体流动速率

根据 ISO1133 在 190 $^{\circ}$ C 下测定该聚合物的熔体流动速率，载荷表示为下标，例如，MFR₂₁ 是在 21.6kg 载荷下测定。

落镖冲击强度

落镖冲击强度是利用 ISO7765-1 来测量。

凝粒计数

通过将粒度为 A4 大小(210 \times 297mm)的薄膜置于扫描仪上来测定凝粒计数，其检测凝粒并根据凝粒的粒度将它们分类成三类：0.2-0.4mm，0.4-0.7mm 和大于 0.7mm。然后再计算由此得到的数目来表示每平方米的凝

粒数。

拉伸强度

根据 ISO1184 方法进行试验。试样以一定的速度沿着其主轴伸长。在薄膜拉伸试验中，通常可以使用 50mm 夹具之间的距离(计量长度)。拉伸模量测量需要 125mm 的计量长度，所以对于横向上 100mm 的流延薄膜，这是不可能的。

撕裂强度

根据 ASTM 1922 进行撕裂试验。纵向更容易些，因为能更好地在严格的试验方向上控制厚度变化。在横向上厚度变化更大些，并且在严格的试验面积上以保证厚度均等的方式来取试样有时会发生困难。

借助下面的实施例进一步举例说明本发明。

实施例 1(催化剂的制备)

制备络合物

将 87kg 甲苯加入反应器。然后还将 45.5kg 庚烷中的 BOMAG-A 加入该反应器中。然后将 161kg 的 99.8% 2-乙基-1-己醇在流动速度为 24-40kg/h 下引入该反应器。BOMAG-A 和 2-乙基-1-己醇之间的摩尔比 1: 1.83。

固体催化剂组分的制备

将在 600℃ 氮气中活化的 275kg 二氧化硅(ES747JR of Crossfield, 平均粒度为 20 μ m)进料到催化剂制备反应器。然后，在室温下将在 555 升戊烷中稀释的 411kg 20% EADC(2.0 mmol/g 二氧化硅)用 1 小时加入该反应器。然后将温度升至 35℃ 同时搅拌该活性二氧化硅 1 小时。将该二氧化硅在 50℃ 下干燥 8.5 小时。然后在 23℃ 下用 10 分钟加如上所述制备的络合物 655kg。在 22℃ 下用 10 分钟将 86kg 戊烷加入该反应器。将该淤浆在 50℃ 下搅拌 8 小时。最后，在 45℃ 下用 0.5 小时加 52kg TiCl₄。将该淤浆在 40℃ 下搅拌 5 小时。然后通过用氮清洗来干燥催化剂。

实施例 2

在温度为 85℃ 和压力为 60bar 的操作条件下，将丙烷稀释剂、乙烯、氢和 1-丁烯共聚单体以反应混合物中乙烯含量为 6.7mol%、氢与乙烯的摩尔比为 240mol/kmol 和 1-丁烯与乙烯的摩尔比为 550mol/kmol 的流量连续引入到 500dm³ 环流反应器中。同时连续引入反应器的是根据实施例 1 制备的聚合催化剂和三乙基铝助催化剂，其引入量使乙烯聚合物的生产率为 30kg/h。

助催化剂中的铝与催化剂中的钛的摩尔比为 20。该聚合物的 MFR_2 为 300g/10min 及密度为 951kg/m^3 。

利用沉降臂(settling leg)将该聚合物从环流反应器中取出, 并且将该聚合物淤浆引入在压力为 3bar 和温度为 20°C 下操作的闪蒸罐。

将该聚合物从闪蒸罐引入流化床气相反应器, 其在温度为 80°C 和压力为 20bar 下运转。将追加的乙烯、氢和 1-丁烯引入该气相反应器并进行氮冲洗以保持连接和管道畅通。因此, 乙烯在反应器气体中的浓度为 19mol-%, 氢与乙烯的摩尔比为 7mol/kmol 以及 1-丁烯与乙烯的摩尔比为 650mol/kmol。将该聚合物以 67kg/h 的速率从该反应器中取出, 在收集该聚合物之后, 在反向旋转双螺杆挤出机 JSW CIM90P 中将所得聚合物与添加剂混合并挤出成粒料。所得聚合物的 MFR_2 为 0.61g/10min 及密度为 923kg/m^3 。在环流反应器中制得的聚合物与气相反应器中制得的聚合物之比为 45/55。

实施例 3

重复实施例 2 的步骤, 除了乙烯浓度、氢与乙烯的比例和 1-丁烯与乙烯的比例根据表 1 改变。该聚合物的特性也可在表 1 中找到。

实施例 4

重复实施例 2 的步骤, 除了乙烯浓度、氢与乙烯的比例和 1-丁烯与乙烯的比例根据表 1 改变。该聚合物的特性也可在表 1 中找到。

实施例 5

重复实施例 2 的步骤, 除了乙烯浓度、氢与乙烯的比例和 1-丁烯与乙烯的比例根据表 1 改变。该聚合物的特性也可在表 1 中找到。

对比例 1

重复实施例 1 的步骤, 除了乙烯浓度、氢与乙烯的比例和 1-丁烯与乙烯的比例根据表 1 改变。而且使用根据 EP-A-699794 中实施例 3 制备的聚合催化剂(平均粒度为 $40\mu\text{m}$)。

表 1

实施例	2	3	4	5	CE1
环流反应器中乙烯的浓度, mol-%	6.7	6.7	6.8	6.4	6.7
环流反应器中氢与乙烯的比例, mol/kmol	240	255	150	150	265
环流反应器中 1-丁烯与乙烯的摩尔比, mol/kmol	550	570	720	730	514
环流反应器中的聚合物产生率, kg/h	30	25	25	28	26
环流反应器中制备的聚合物的 MFR ₂ g/10min	300	300	90	100	580
环流反应器中制备的聚合物密度, kg/m ³	951	951	946	946	951
气相反应器中乙烯的浓度, mol-%	19	19	22	20	7.8
气相反应器中氢与乙烯的比例, mol/kmol	7	3	11	4	7
气相反应器中 1-丁烯与乙烯的摩尔比, mol/kmol	650	645	650	580	460
粉料的平均粒度, mm	ND	0.38	0.46	ND	0.36
最终聚合物的 MFR ₂ , g/10min	0.61	0.47	0.66	0.45	0.21
最终聚合物的密度, kg/m ³	923	922	924	924	924
比例, 环流反应器/气相反应器	45/55	45/55	47/53	48/52	43/57

ND 表示没有测定相应性能

值得注意的是, 在本发明方法中聚合物颗粒的平均粒度与对比例制得的颗粒类似, 尽管该催化剂的初始粒度仅为对比例中的 50%。事实上, 在本发明方法中, 细高分子颗粒和非常大的高分子颗粒两者的比例减少了, 并因此生产出一种粒度分布窄的聚合物。

实施例 6

将实施例 2-5 和对比例 1 的聚合物在 Reifenhäuser KK2 薄膜吹塑生产线上吹胀成薄膜。用螺杆直径为 70mm 的单螺杆挤出机将该聚合物通过直径为 250mm 和模口间隙为 1.0mm 的环形口模挤出。该口模的温度为 215℃。产量为 85kg/h。所得薄膜厚度为 40μm。吹胀比(BUR)为 2.5 以及霜白线高度(FLH)为 500mm。该薄膜性能可在表 2 中找到。

从该表可见, 与 MFR 较低的材料相比, 由利用本发明方法得到的聚合物制备的薄膜均匀性和抗撕裂性得到了改善。同预料的一样, 根据本发明方法制备的材料的落镖冲击强度较低, 因为其分子量较低。因此, 本发明薄膜可用于需要均匀性良好(即凝粒数少)和机械强度适度的应用中。

表 2

聚合物实施例	2	3	4	5	CE1
落镖冲击强度, g	158	168	147	170	309
抗撕裂性(MD), N	2.8	3.5	2.9	2.2	0.7
抗撕裂性(TD), N	8.9	9.4	8.8	9.4	4.3
拉伸强度(MD), MPa	43	44	46	46	ND
拉伸强度(TD), MPa	38	38	39	38	ND
粒度为 0.2-0.4mm 的凝粒数	ND	ND	ND	16	53
粒度为 0.4-0.7mm 的凝粒数	ND	ND	ND	0	3
粒度大于 0.7mm 的凝粒数	ND	ND	ND	0	0

ND 表示没有测定相应性能