[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480030729.8

[43] 公开日 2006 年 11 月 29 日

[11] 公开号 CN 1871292A

[22] 申请日 2004.8.12
[21] 申请号 200480030729.8
[30] 优先权
[32] 2003.8.19 [33] GB [31] 0319467.7
[86] 国际申请 PCT/GB2004/003483 2004.8.12
[87] 国际公布 WO2005/019333 英 2005.3.3
[85] 进入国家阶段日期 2006.4.19
[71] 申请人 英诺文尼欧洲有限公司
地址 英国米德尔塞克斯郡
[72] 发明人 C·K·柴
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 李连涛
权利要求书 4 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

聚合物共混物

[57] 摘要

一种新的聚合物混合物，所述聚合物混合物包含(a)1－99％重量的乙烯和3－10个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有以下特征(iv)密度范围0.905－0.940gcm^{-3}，(v)熔体弹性模量G′(G″=500Pa)范围10－150Pa，并且(vi)熔体流动指数范围5－50，和(b)1－99％重量的密度范围0.914－0.928g cm^{-3}低密度聚乙烯聚合物(LDPE)，其中(a)和(b)的总和为100％。 组分(a)共聚物用茂金属催化剂制备。 混合物显示范围30－200Pa的良好的熔体弹性模量。 混合物尤其适用于挤压贴胶的应用。

1. 一种聚合物共混物，所述聚合物共混物包含:

(a)1-99%重量的乙烯和 3-10 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有以下特征

(iv)密度范围 0.905 -0.940 gcm^{-3},

(v)熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)范围 10 -150 Pa，并且

(vi)熔体指数范围 5-50，和

(b)1-99%重量的密度范围 0.914-0.928g cm^{-3} 的低密度聚乙烯(LDPE)聚合物，

其中(a)和(b)的总和为 100%。

2. 权利要求 1 的聚合物共混物，其中组分(a)的共聚物的密度范围 0.907-0.915。

3. 权利要求 1 的聚合物共混物，其中组分(a)的共聚物的熔体指数范围 12-50。

4. 权利要求 1 的聚合物共混物，其中组分(a)的共聚物的熔体弹性模量 G'范围 11-90 Pa。

5. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中组分(a)的共聚物的流动活化能(Ea)范围 28-50。

6. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中组分(a)的共聚物的 Mw/Mn 范围 2-3.5。

7. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中组分(a)的共聚物的差示扫描热量法(DSC)谱图在 30°-150°C 之间具有多于一个的熔融峰。

8. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中组分(b)的 LDPE 的熔体指数范围 0.1-25。

9. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中组分(b)的 LDPE 的熔体弹性模量 G'范围 80-200 Pa。

10. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中组分(a)和组分(b)的重量比范围是60:75 -40:25。

11. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中共混物的熔体弹性模量G'范围30-200 Pa。

12. 权利要求11的聚合物共混物，其中共混物的熔体弹性模量G'范围30-200 Pa。

13. 权利要求12的聚合物共混物，其中共混物的熔体弹性模量G'范围60-120 Pa。

14. 权利要求13的聚合物共混物，其中共混物的熔体弹性模量G'范围75-100 Pa。

15. 一种聚合物共混物，所述聚合物共混物包含:

(a)1-99%重量的乙烯和3-10个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有以下特征

(vii)密度范围0.905 -0.940 gcm^{-3},

(viii)熔体弹性模量G'(G"= 500 Pa)范围10 -150 Pa，并且

(ix)熔体指数范围5-50，和

(b)1-99% 重量的密度范围0.914-0.928g cm^{-3} 的低密度聚乙烯(LDPE)聚合物，和

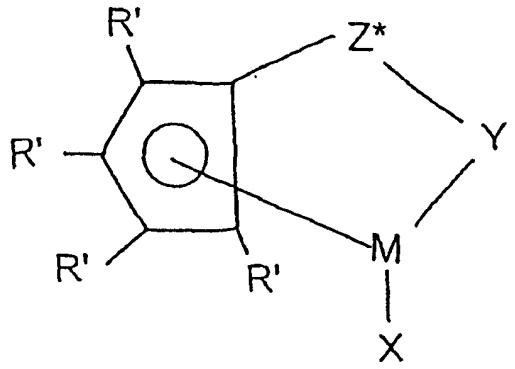
(c)0-98%重量的乙烯和3-10个碳原子的α烯烃的共聚物或低密度聚乙烯(LDPE),

其中(a)、(b)和(c)的总和为100%。

16. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中组分(a)通过使用包含过渡金属化合物的催化剂体系制备。

17. 权利要求16的聚合物共混物，其中过渡金属化合物是茂金属。

18. 权利要求17的聚合物共混物，其中茂金属的通式为:



其中：

R'每次出现独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤基、氰基和它们的组合，所述R'最多具有20个非氢原子，任选两个R'基团(R'不是氢、卤基或氰基)一起形成二价衍生物，与环戊二烯基环的相邻位置连接形成稠环结构；

X是中性η^4键合二烯基，最多具有30个非氢原子，与M形成π-络合物；

Y是-O-、-S-、-NR*-、-PR*-；

M是+2价氧化态的钛或锆；

Z*是SiR^*_2、CR^*_2、$SiR^*_2SiR^*_2$、$CR^*_2CR^*_2$、$CR^*=CR^*$、$CR^*_2SiR^*_2$；或GeR^*_2，其中：

R* 每次出现独立为氢，或选自烃基，甲硅烷基，卤代的烷基，卤代的芳基和它们的组合，

所述R*最多具有10个非氢原子，任选两个来自 Z* 的R* 基(R*不是氢)或一个来自Z*的R* 基和一个来自Y的R* 基形成环。

19. 权利要求16-18中任一项的聚合物共混物，其中共聚物在气相中制备。

20. 前述权利要求中任一项的聚合物共混物，其中组分(b)的低密度聚乙烯(LDPE)通过高压方法制备。

21. 一种包含聚合物共混物的挤压贴胶，所述聚合物共混物包含：

(a)1-99%重量的乙烯和3-10个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共

聚物具有以下特征

(i)密度范围 0.905 -0.940 gcm^{-3},

(ii)熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)范围 10 -150 Pa，并且

(iii)熔体指数范围 5-50，和

(b)1-99% 重量的密度范围 0.914-0.928g cm^{-3} 的低密度聚乙烯(LDPE)聚合物，

其中(a)和(b)的总和为 100%。

22. 一种包含聚合物共混物的挤压贴胶，所述聚合物共混物包含:

(a)1-99%重量的乙烯和 3-10 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有以下特征

(i)密度范围 0.905 -0.940 gcm^{-3},

(ii)熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)范围 10 -150 Pa，并且

(iii)熔体指数范围 5-50,

(b)1-99% 重量的密度范围 0.914-0.928g cm^{-3} 的低密度聚乙烯(LDPE)聚合物，和

(c)0-98%重量的乙烯和 3-10 个碳原子的α烯烃的共聚物或低密度聚乙烯(LDPE),

其中(a)、(b)和(c)的总和为 100%。

聚合物共混物

本发明涉及聚合物共混物，特别涉及包括乙烯-α-链共聚物和低密度聚乙烯的聚合物共混物。共聚物一般可以使用茂金属催化剂生产得到，该聚合物共混物特别适合挤压贴胶应用。

大量不同类型已知聚合物可根据它们的密度而适当地分类。例如，传统的 Ziegler-Nattta(齐格勒-纳塔)催化剂已被用于制备低密度聚乙烯(LDPE)，该聚乙烯密度范围一般为 0.915-0.928。中密度聚乙烯一般密度范围为 0.929-0.940，而高密度聚乙烯密度大于 0.940，这些都是公知的。最近已经生产出来的线型低密度聚乙烯(LLDPE)密度低于 0.915。

挤压贴胶材料通常都是采用高压聚合方法生产的 LDPE 材料。这些材料熔化强度高，容易挤压。另一方面，LLDPE 相对窄的分子量分布使得它们很难挤压。

然而上述两种类型的聚合物在挤压贴胶应用时都有缺点，例如在同某种基材结合时粘附性较差。

WO 02/48258 描述了包含 LLDPE、HDPE 和 LDPE 3-组分共混物，该共混物改进的机械性特性适合挤压贴胶应用。

WO 02/00436 描述了用于挤压贴胶的聚合物共混物，包括密度小于 0.916 的低密度聚乙烯和密度范围 0.916-0.940 的低密度聚乙烯的共混物。优选两种类型聚合物均采用茂金属催化剂生产，该共混物显示改善的机械性特性。

WO00/68285 描述了 LLDPE 共聚物具有各种性能的独特组合特性，尤其是 2-3.4 的窄分子量分布和 28-45 kJ/mol 的活化能。这些共聚物可用茂金属催化剂在气相中生产，该参考文献主要公开共聚物可以同其它聚合物组分例如低密度聚乙烯(LDPE)混合。

我们发现该聚合物共混物可基于 LLDPE 和 LDPE 制备，其中 LLDPE 虽然分子量分布窄，但却有独特的熔体指数和熔体流变性，得到尤其适合挤压贴胶应用的改进的共混物。

因此，本发明第一方面提供一种聚合物共混物，所述共混物包括:

(a)1-99%重量的乙烯和 3-10 个碳原子的 α 烯烃的共聚物，所述共聚物具有以下特征

(i)密度范围 0.905 -0.940 gcm^{-3},

(ii)熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)范围 10 -150 Pa，并且

(iii)熔体指数范围 5-50，和

(b)1-99%重量的密度范围 0.914-0.928g cm^{-3} 的低密度聚乙烯聚合物，其中(a)和(b)的总和为 100%。

本发明聚合物共混物组分(a)的共聚物优选密度范围 0. 907-0.930 gcm^{-3}，最优选范围 0.907-0.915g cm^{-3}。

共聚物优选熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)范围 10-100 Pa，最优选范围 12-90 Pa。

共聚物优选熔体指数范围 10-50，最优选范围 12-30。

共聚物一般显示分子量分布(Mn /Mn)范围 2-3.5。

共聚物一般流动活化能(Ea)范围 28-50，最优选范围 30-45。

共聚物的差示扫描量热法(DSC)图谱一般在 30℃-150℃之间显示多于一个熔融峰。

本发明的新共混物还可包括其它聚合物组分。

因此，本发明的第二个方面提供一种聚合物共混物，所述共聚物包括:

(a)1-99%重量的乙烯和 3-10 个碳原子的 α 烯烃的共聚物，所述共聚物具有以下特征

(i)密度范围 0.905 -0.940 gcm^{-3},

(ii)熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)范围 10 -150 Pa，并且

(iii)熔体指数范围 5-50，和

(b)1-99%重量的密度范围 0.914-0.928g cm^{-3} 的低密度聚乙烯聚合物，和

(c)0-98%重量的乙烯和 3-10 个碳原子的α烯烃的共聚物或低密度聚乙烯，

其中(a)、(b)和(c)的总和为 100%。

本发明的组分(c)可包括另一种具备组分(a)所定义的特性的共聚物或可包括组分(b)所定义的另一种 LDPE 聚合物。

因此，本发明聚合物共混物可包括例如具备组分(a)特性的两种不同聚合物和组分(b)的聚合物。或者，共混物可包括具备组分(b)特性的两种不同聚合物和组分(a)所定义的共聚物。

本发明组分(a)共聚物一般可通过使用包括过渡金属化合物的催化物制备。过渡金属化合物可在有合适助催化剂存在并且被载体装载的情况下使用。

合适的过渡金属化合物例如 IIIA、IVA 族或+2、+3 或+4 氧化态形式的镧系金属元素的衍生物。优选的化合物包括金属络合物，所述金属络合物包含 1-3 个阴离子或中性配基，可以是环或非环离域π键键合的阴离子配基。这样的π键键合的阴离子配基例如共轭或非共轭、环或非环二烯基、烯丙基、硼杂苯基、膦杂环戊二烯基和芳基。术语π键键合意思是配基通过共享来自部分离域π键的电子而与金属键合。

离域π键键合的基团的每个原子可独立地选自氢、卤素、烃基、卤烃基、烃基、取代的非金属基的基团取代，其中非金属选自周期表 IVB 族。术语"烃基"包括直链、支链和环状 Cl-C20 烷基、C6-C20 芳基等。此外，两个或多个这样的基可一起形成稠环，或者它们可与金属形成含金属环。

合适的阴离子例如离域π键键合基团包括环戊二烯基、茚基、芴基、四氢茚基，四氢芴基、八氢芴基等，以及膦杂环戊二烯基和

硼杂苯基。

膦杂环戊二烯基是阴离子配体，包括含磷的环戊二烯基类似物。它们是本领域公知的，见 WO98/50392 所述。

硼杂苯是阴离子配体，包括含硼的苯类似物。它们是本领域公知的，见 Organometallics, 14,1, 471- 480(1995)。

优选的用于制备本发明组分(a)共聚物的过渡金属化合物是具有大配体的化合物，也指包括至少一个前述的离域π键键合基团，尤其是环戊二烯基配体的茂金属络合物。这样的茂金属络合物是 IVA 族金属例如钛、锆和铪的络合物。

茂金属络合物可由以下通式表示:

LxMQn

L 是环戊二烯基配体，M 是 IVA 族金属，Q 是离去基团，x 和 n 取决于所述金属的氧化态。

一般而言，IVA 族金属是钛、锆或铪，x 是 1 或 2，典型的离去基团包括卤素或烃基。环戊二烯基配体可被例如烷基或链烯基取代，或可包括稠环例如茚基或芴基。

EP 129368 和 EP 206794 公开了合适的茂金属络合物实例。这样的络合物可为非桥连络合物例如二氯化双(环戊二烯基)合锆、二氯化双(五甲基)环戊二烯基，或可为桥连络合物例如：二氯化亚乙基双(茚基)合锆或二氯化二甲基甲硅烷基(茚基)合锆。

其它合适的双(环戊二烯基)茂金属络合物为 WO 96/04290 所述的双(环戊二烯基)二烯络合物。这样的络合物实例有(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)·双(环戊二烯基)合锆和(1,4-二苯基丁二烯)·亚乙基双(茚基)合锆。

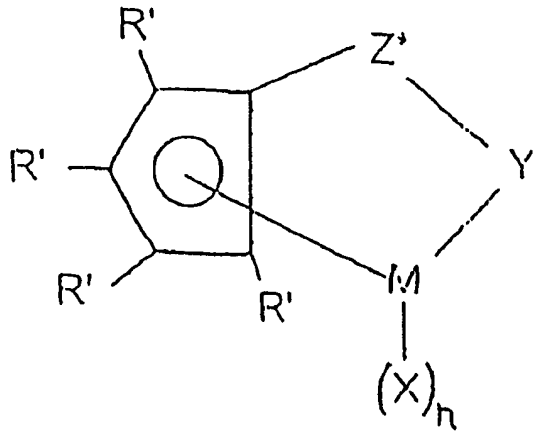
适用于本发明的单环戊二烯基或取代的环戊二烯基络合物的实例见 EP416815、EP 418044、EP 420436 和 EP 551277 所述。合适的络合物可由以下通式表示:

CpMXn

其中 Cp 是单环戊二烯基或取代的环戊二烯基，任选通过取代

基共价结合到M，M是VIA族金属，以η^5键合模式结合到环戊二烯基或取代的环戊二烯基上。X每次出现为氢或选自卤素、烷基、芳基、芳氧基、烷氧基、烷氧烷基、氨基烷基、甲硅烷氧基烷基等最多具有20个非氢原子的部分，以及最多具有20个非氢原子的中性路易斯碱(Lewis base)配体或任选一个X和Cp和M形成含金属环，n取决于金属的原子价。

特别优选的单环戊二烯基络合物具有下式的结构:



其中:

R'每次出现为独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤素、氰基，和它们的组合物，所述的R'最多具有20个非氢原子，任选两个R'基团(R'不是氢，卤基或氰基)一起形成二价衍生物，与环戊二烯基环上的相邻位置连接形成稠环结构;

X是氢或选自卤素、烷基、芳基，芳氧基，烷氧基，烷氧烷基、氨基烷基、甲硅烷氧基烷基等的最多具有20个非氢原子的部分，最多具有20个非氢原子的中性路易斯碱(Lewis base)配体，

Y是-O-、-S-、-NR*-、-PR*-，

M是铪、钛或锆，

Z*是SiR^*_2、CR^*_2、$SiR^*_2SiR^*_2$、$CR^*_2CR^*_2$、$CR^*=CR^*$、$CR^*_2SiR^*_2$，或

GeR^*_2，其中:

R* 每次出现独立为氢、或选自烃基、甲硅烷基、卤代的烷基，

卤代的芳基和它的组合，

所述的R* 最多具有10个非氢原子，任选两个来自 Z* 的R* 基(R*不是氢)或一个来自 Z*的 R* 基和一个来自 Y 的 R* 基形成环，

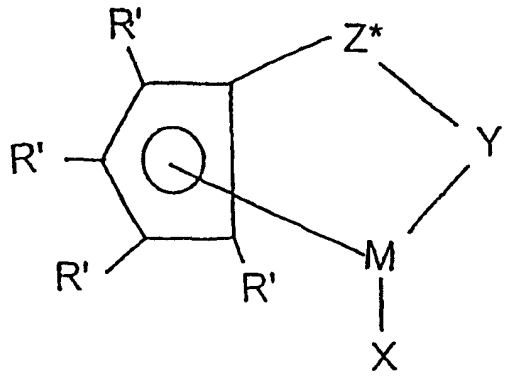
n是 1 或 2，取决于 M 的原子价。

合适的单环戊二烯基络合物的实例有二氯化二甲基(四甲基-η^5-环戊二烯基)甲硅烷基(叔丁基)氨基钛和二氯化二甲基(四甲基-η^5-环戊二烯基)甲硅烷基(2-甲氧基)苯氨基钛。

其它合适的单环戊二烯基络合物是包括膦亚胺配体的络合物，见 WO 99/40125、WO 00/05237、WO 00/05238 和 WO00/32653 所述。这种络合物的典型实例有二氯化[三(叔丁基)膦亚胺]·(环戊二烯)合钛。

另外合适的过渡金属化合物的合适类型有包含杂-烯丙基部分的单环戊二烯基络合物，例如(环戊二烯基)·三(二乙基氨基甲酸根合)锆，见 US5527752 和 WO 99/61486 所述。

特别优选用于制备本发明组分(a)的共聚物的茂金属络合物可由以下通式表示：



其中：

R'每次出现独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤素、氰基和它们的组合，所述 R'最多具有 20 个非氢原子，任选两个 R'基团(R'不是氢，卤基或氰基)一起形成二价衍生物，与环戊二烯基环上的相邻位置连接形成稠环结构 ；

X 是中性 η^4 键合的二烯基，最多具有 30 个非氢原子，同 M

形成π-络合物;

Y是-O-、-S-、-NR*-、-PR*-,

M是+2价氧化态的钛或锆;

Z*是SiR^*_2、CR^*_2、$SiR^*_2SiR^*_2$、$CR^*_2CR^*_2$、CR*=CR*、$CR^*_2SiR^*_2$,或

GeR^*_2,其中:

R*每次出现独立为氢,或选自烃基、甲硅烷基、卤代的烷基、卤代的芳基和它们的组合,

所述R*最多具有10个非氢原子,任选两个来自Z*的R*基(R*不是氢)或一个来自Z*的R*基和一个来自Y的R*基形成环。

合适的X基实例包括s-反式-η^4-1,4-二苯-1,3-丁二烯、s-反式-η^4-3-甲基-1,3-戊二烯、s-反式-η^4-2,4-己二烯、s-反式-η^4-1,3-戊二烯、s-反式-η^4-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯、s-反式-η^4-1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯、s-顺式-η^4-3-甲基-1,3-戊二烯、s-顺式-η^4-1,4-二苄基-1,3-丁二烯、s-顺式-η^4-1,3-戊二烯、s-顺式-η^4-1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯,所述s-顺式二烯基同金属形成如本文定义的π-络合物。

最优选R'是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、苄基或苯基或2个R'基(除氢外)结合在一起,因此完整的$C_5R'_4$为例如茚基、四氢茚基、芴基、四氢芴基或八氢芴基。

更优选的Y基团是含氮或含磷基团,包括符合式-N(R")-或-P(R")-,其中R"是C_{1-10}烃基的基团。

最优选的络合物是氨基甲硅烷或氨基链烷二基络合物。

最优选其中M是钛的络合物。

特别的络合物是公开于WO 95/00526并通过引入结合到本文中的那些络合物。

特别优选的络合物是(η^4-1,3-戊二烯)·(四甲基-η^5-环戊二烯基)二甲基甲硅烷基(叔丁基)氨基钛。

用于制备本发明组分(a)共聚物的合适的助催化剂通常是使用前

述过渡金属化合物。

这些包括铝氧烷例如甲基铝氧烷(MAO), 硼烷例如三(五氟苯基)甲硼烷和硼酸盐。

铝氧烷是本领公知的，优选包括低聚物线型和/或环型烷基 铝氧烷。铝氧烷可通过许多方法制备，优选通过使水和三烷基铝化合物(例如三甲基铝)，在合适的有机介质例如苯或脂肪族烃类接触的方法制备。

优选的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)。

其它合适的催化剂有有机硼化合物，特别是三芳基硼化合物。特别优选的三芳基硼化合物是三(五氟苯基)甲硼烷。

其它适合作助催化剂的化合物是包含阳离子和阴离子的化合物，阳离子一般是能够提供质子的布朗斯台德酸(Bronsted acid)，阴离子一般是能够稳定阳离子的可配伍的非配位的庞大体积类物质。

这样的助催化剂可由如下通式表示:

$(L^*\text{-}H)^+_d(A^{d-})$

其中

L*是中性路易斯碱

$(L^*\text{-}H)^+_d$是布朗斯台德酸

A^{d-}是 d^-价的非配位可配伍阴离子，

d 是 1-3 的整数。

离子化合物的阳离子可选自酸性阳离子、碳鎓阳离子、甲硅烷阳离子、氧鎓阳离子、有机金属阳离子和阳离子氧化剂。

较优选的阳离子包括三烃基取代的铵阳离子，例如三乙基铵、三丙基铵、三(正丁基)铵等。同样适合的有 N,N-二烷基铵阳离子例如 N,N-二甲基苯铵阳离子。

优选的用作助催化剂的离子化合物为其中离子化合物中的阳离子包括烃基取代的铵盐，阴离子包括芳基取代的硼酸盐的那些化合物。

典型的适合作为离子化合物的硼酸盐包括:

四苯基硼酸三乙基铵,

四苯基硼酸三乙基铵,

四苯基硼酸三丙基铵,

四苯基硼酸三(正丁基)铵,

四苯基硼酸三(叔丁基)铵,

四苯基硼酸 N,N-二甲基苯铵,

四苯基硼酸 N,N-二乙基苯铵,

四(五氟苯基)硼酸三甲基铵,

四(五氟苯基)硼酸三乙基铵,

四(五氟苯基)硼酸三丙基铵,

四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵,

四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵,

四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯铵。

优选的适合同茂金属络合物一起使用的助催化剂类型包括包含阳离子和阴离子的离子化合物，其中阴离子至少具有一个包括活性氢部分的取代基。

此种类型的合适的助催化剂见 WO 98/27119，相关部分通过引用结合到本文中。

这种类型的阴离子实例包括:

三苯基(羟苯基)硼酸根

三(对甲苯基)(羟苯基)硼酸根

三(五氟苯基)(羟苯基)硼酸根

三(五氟苯基)(4-羟苯基)硼酸根

这类助催化剂合适的阳离子包括三乙基铵，三异丙基铵，二乙基甲基铵，二丁基乙基铵等。

尤其适合的是具有较长烷基链的阳离子，例如二己基癸基甲基铵，二(十八烷基)甲基铵，二(十四烷基)甲基铵，双(氢化牛脂烷基)

甲基铵等。

特别优选这类助催化剂是三(五氟苯基)4-(羟苯基)硼酸烷基铵。尤其优选的催化剂是三(五氟苯基)(4-羟苯基)硼酸双(氢化牛脂烷基)甲基铵。

关于这类助催化剂，优选的化合物是三(五氟苯)-4-(羟苯基)硼酸烷基铵和有机金属化合物的反应产物，有机金属化合物例如三乙基铝或铝氧烷例如四异丁基铝氧烷。

用于制备本发明组分(a)共聚物的催化物可适当地装载于载体上。

合适的载体材料包括无机金属氧化物或聚合物载体例如聚乙烯、聚丙烯、粘土、沸石等。

根据本发明的方法，最优选用于载体上的催化剂的载体材料是二氧化硅。合适的二氧化硅包括 Ineos ES70 和 Grace Davison 948 二氧化硅。

载体材料可通过热处理和/或化学处理以减少载体材料的水含量或羟基含量。化学脱水剂一般是活性金属氢化物，铝烷基化物和卤化物。载体材料在使用之前可在 100℃-1000℃，优选在 200-850℃惰性气体环境中，减压情况下处理。

多孔载体优选用有机金属化合物预处理，优选有机铝化合物，最优选稀释溶剂中的三烷基铝化合物。

载体材料使用有机金属化合物在-20℃-150℃温度，优选 20℃-100℃温度下预处理。

最优选载体是已经采用至少两种不同有机铝化合物预处理的材料。

优选有机铝化合物是每个烷基包含 1-20 个碳原子的三烷基铝化合物。优选的三烷基铝化合物是三甲基铝，三乙基铝，三异丙基铝和三异丁基铝。

在预处理本发明载体中优选铝和二氧化硅的比率使得能够将所

有可用的羟基用铝化合物预处理钝化。

在优选的实施方案中，载体材料用各种有机铝化合物连续预处理。

制备本发明组分(a)共聚物的合适的催化剂见 WO 04/018530, WO 04/018531，WO04/020487 或 WO04/055062 所述。

本发明组分(a)共聚物可在淤浆或气相中进行制备。

淤浆方法一般使用惰性烃稀释剂，温度大约 0℃至合成的聚合物基本上刚好溶解在惰性聚合介质中的温度以下。合适的稀释剂包括甲苯或烷烃类，例如己烷、丙烷或异丁烷。优选温度大约 30℃-大约 200℃，优选大约 60℃-100℃。在淤浆聚合方法中广泛使用环管反应器。

烯烃的气相聚合方法，特别是乙烯和 α-烯烃，例如 1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯的共聚是本领域公知的。

典型的气相操作条件是 20℃-100 ℃，最优选 40℃-85℃，气压为低于大气压-100 bar。

特别优选的气相方法是流化床操作方法。这种方法的实例见述于 EP 89691 和 EP 699213，后者为采用本发明载体上的催化剂的特别优选的方法。

优选 α-烯烃是 1-丁烯、I-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

本发明聚合物共混物组分(b)的低密度聚乙烯(LDPE)可通过本领域公知的方法制备，也可使用过渡金属催化剂(例如上述茂金属)制备。

LDPE 可例如使用常规高压技术或管式反应器技术制备。

LDPE 可以是乙烯的均聚物或乙烯和 3-10 个碳原子的 α-烯烃(例如 1-丁烯、I-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯)的共聚物。

其他合适的共聚单体包括极性乙烯基类单体，共轭和非共轭二烯类单体等等。例如乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物可作为合适的 LDPE 组分。

LDPE 也可以包括三聚物。

LDPE 密度范围 0.914-0.928。

LDPE 的熔体指数范围一般为 0.1-25，优选 0.1-10，最优选 2-8。

LDPE 的熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)的范围通常为 30 -300 Pa，优选 40-250 Pa，最优选范围 80-200 Pa。

合适的 LDPE 见我们早期申请 WO99/35174，可具有较高的长链支化的程度。

本发明聚合物共混物优选包括 60-75 %重量的共聚物组分(a)和 25-40 %重量的低密度聚乙烯组分(b)。

本发明聚合物共混物的熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)范围一般为 30-200 Pa，优选 45-150 Pa，最优选 60 -120 Pa。

最优选熔体弹性模量范围 75-100 Pa。

本发明聚合物共混物的差示扫描热量法(DSC)图谱通常在 30℃和 150℃之间具有多于一个的熔融峰。

本发明聚合物共混物可通过配混或干混的方法生产。

本发明聚合物共混物可用于本领域公知的应用，例如薄膜，贴胶和制品。

薄膜可通过常规方法例如流延法制备。聚合物共混物可用作单层或多层薄膜的组分。

挤压贴胶一般用比薄膜高的温度处理，使得贴胶可以粘附到基体上。

薄膜或贴胶一般可用在例如纸、箔或聚合物材料等基体上，优选用于液体包装结构。

本发明聚合物共混物优选用于挤压贴胶应用。

因此，本发明的另一方面是提供一种挤压贴胶，所述挤压贴胶包括包含以下组分的聚合物共混物:

(a)1-99%重量的乙烯和 3-10 个碳原子的 α 烯烃的共聚物，所述共聚物具有以下特征

(i)密度范围 0.905 -0.940 gcm^{-3},

(ii)熔体弹性模量 G'(G"= 500 Pa)范围 10 -150 Pa，并且

(iii)熔体指数范围 5-50，和

(b)1-99%重量的密度范围 0.914-0.928g cm^{-3} 低密度聚乙烯聚合物;

其中(a)和(b)的总和为 100%。

上述多组分的共混物也适用于薄膜和挤压贴胶应用。

通过下述实施例以解释本发明。

实施例

缩写

TEA 三乙基铝

TiBA 三异丁基铝

TiBAO 四异丁基铝氧烷

离子化合物 A $[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2][B(C_6F_5)_3(p\text{-}OHC_6H_4)]$

络合物 $A(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4\text{-}1,3\text{-戊二烯})$

下述步骤描述制备适合用作本发明共混物组分(a)乙烯共聚物。

步骤 A

催化剂制备

将 10 g Grace 948 二氧化硅(预先在氮气下、250℃煅烧 5 小时)加入到 8.4 ml TiBA 的已烷溶液，0.952mol/l(0.8 mmol Al/g 二氧化硅),随后再加入 7.8 ml TEA 的已烷溶液,1.027mol/l(0.8 mmol Al/g 二氧化硅)。使混合物反应 2 小时，然后倾倒出二氧化硅，洗涤三次，真空干燥。

[Al] = 1.35 mmol/g(ICP 测量法)。

使 0.927 ml 离子化合物 A(11.1%重量，甲苯)溶液和 0.148mlTiBA 的甲苯溶液(0.265mol/l)(摩尔比 Al/B=0. 5)反应。用所述溶液缓慢浸透 2. 5g 上述钝化二氧化硅(15 分钟)，手动搅拌直到看不见块状物，随后保持 30 分钟。

随后缓慢加入(15 分钟)0.440 络合物 A 的庚烷(9.17 %重量)溶液，手动搅拌直到看不见块状物，随后保持 30 分钟。用 13 ml 精油洗涤催化剂三次，然后真空干燥。

[Ti] =31 μmol/g ; [Al] =1.23 mmol/g

聚合数据

将 2.5 l 双夹套恒温不锈钢高压高压釜在 70℃下用氮气吹扫至少 1 小时。加入 150g PE 粒料(预先在 80℃下真空干燥 12 小时)，反应器用氮气吹扫 3 次(7 bar-大气压压力)。减压加入～0.13 g TEA 处理的二氧化硅(1.5 mmol TEA/g)，搅拌下清除杂质至少 15 分钟。由此形成气相(加入乙烯，1-己烯和氢)，注入载体上的催化剂(～0.1 g)和二氧化硅/TEA(～0.1 g)混合物。运转过程中维持乙烯恒压和乙烯/共聚单体的恒压比率。将反应器通风以终止运转，然后用氮气吹扫反应器 3 次，通过简单的过筛从 PE 种子床分离出运转过程中产生的 PE 粉末。

运转条件

228 g PE 粒料作床

T= 70℃

PC2= 6.5 Bar.

PC6/PC2 = 0.586(%体积)

PH2/PC2=1.12(%体积)

Si02/浸渍 TEA 用作净化剂。

催化剂量：90 mg,

聚合时间= 90 分钟

聚合反应结束，产生的聚合物(33 g，活度 45 g/ghb)具备以下特性：

步骤 B

将 10 g Grace 948 二氧化硅(预先在氮气下 250℃煅烧 5 小时)加入到 8.4 ml TiBA 的已烷溶液。0.952mol/1(0.8 mmol Al/g 二氧化硅)，随后再加入 7.8 ml TEA 的已烷溶液，1.027mol/1,(0.8 mmol Al/g 二氧化硅)。使混合物反应 2 小时，然后倾倒出二氧化硅，洗涤三次，真空干燥。

[Al] = 1.35 mmol/g(ICP 测量法)。

1.11ml 离子化合物 A(11.1%重量，甲苯)溶液和 0.233ml TiBAO 的环己烷溶液(0.081mol/1)(摩尔比 TiBAO/B=2)反应。用该溶液缓慢浸透(15 分钟)3g 上述钝化二氧化硅，手动搅拌直到看不见块状物，随后保持 30 分钟。

随后缓慢加入(15 分钟)0.528 CGC-7 庚烷溶液(9.17 %重量)，手动搅拌直到看不见块状物，随后保持 30 分钟。用 15ml 精油洗涤催化剂三次，然后真空干燥。

聚合数据

在下述条件下重复实施例 1 的通用方法:

221 g PE 粒料作床

T = 70℃

PC2= 6.5 Bar.

PC6/C2 = 0.595(%体积)

PH2/PC2 = 1. 23

SiO2/浸渍 TEA 用作净化剂。

催化剂量: 91 mg

聚合时间 =75 分钟

聚合反应结束，产生的聚合物(24 g，活度 35 g/ghb)具备以下特性:

步骤 C

将 30 g Ineos ES70 二氧化硅(预先在氮气、500℃下煅烧 5 小时，孔体积 1.55 ml/g)加入到由 28.1 ml 三异丁基铝(TiBA)在 18.4 ml 己烷中制成的溶液(0.96mol/l)中。真空及搅拌下，使混合物反应 2 小时。

使 15.1 ml 离子化合物 A(11.1%重量，甲苯)溶液和 2.4 ml TiBA 的甲苯溶液(0.265mol/1)(摩尔比 Al/B=0. 5)反应制备得到活化剂溶液。将活化剂溶液缓慢浸透(15 分钟)到上述 TiBA 处理过的二氧化硅，手动搅拌直到看不见块状物。

加入 10 ml l-己烯，搅拌混合物 30 分钟。

缓慢加入(15 分钟)7.16 ml 络合物 A 的庚烷(9.17 %重量)溶液，手动搅拌直到看不见块状物。保持混合物 1 小时。

真空干燥催化剂。

步骤 D

二氧化硅钝化

将 10 Kg Silica ES70(预先在 500℃下煅烧 5 小时)加入到 10.5 升 950 mMAl/升在己烷中的 TiBA，随后加入 5 升己烷。30℃下搅拌 2 小时后，于 60℃下真空干燥二氧化硅。

制备催化剂

5.7 L 在甲苯(11.1 %重量)中的离子活化剂 A 加入 3. 4 L 己烷中，然后加入在环己烷(0.812mol/1)1.2 L TIBAO，使混合物反应 1 小时。搅拌下缓慢(1 小时)用此溶液浸渍所述钝化的二氧化硅，随后保持 2 小时。搅拌下缓慢加入(1 小时)2.2 L 络合物 A 在庚烷(11.64 %重量)中的溶液，随后保持 1 小时。将混合物真空干燥，然后搅拌下缓慢加入(30 分钟)28.5 L 己烷，随后保持 1.5 小时。将合成的催化剂最终真空干燥。

步骤 E

二氧化硅钝化

将 10 Kg Silica ES70(预先在 500℃下煅烧 5 小时)加入到 10.5 升 950 mMAl/升在己烷中的 TiBA，随后加入 5 升己烷。30℃下搅拌 2 小时后，60℃下真空干燥二氧化硅。

制备催化剂

将 4.2 L 离子活化剂 A 在甲苯(11.1 %重量)中的溶液加入 1.5 L 己烷中，然后加入在环己烷(0.950mol/1)中的 0.19 L TIBA，使混合物反应 1 小时。在搅拌下，用此溶液缓慢浸渍(1 小时)所述钝化的二氧化硅，随后保持 1 小时。随后在 30 分钟内加入 3.8 1-己烷，然后保持 30 分钟。搅拌下缓慢加入 1.6 L 络合物 A 在庚烷(11.64 %重量)中的溶液，随后保持 1 小时。最后将合成的催化剂真空干燥。

步骤 F

钝化二氧化硅

将 10 Kg 在 110 升己烷中的二氧化硅 Grace-Davison948(预先在 250℃下煅烧 5 小时)加入到 12.9 升 0.7MAl/升在己烷中的 TIBA 中，随后加入 18 升 0.5MAl/升的 TEA 戊烷。30℃下搅拌 2 小时后，二氧化硅用 130 升己烷洗涤 5 次，真空干燥。

制备催化剂

7.3 L 离子活化剂 A 在甲苯(9.7 %重量)中的溶液加入 1.5 L 己烷中，然后加入 1.3 L 在环己烷(0.816mol/1)中的 TIBAO(摩尔比 TiBAO / 离子活化剂 A=2)，使混合物反应 1 小时。搅拌下用此溶液缓慢浸渍(1 小时)所述钝化的二氧化硅，随后保持 1 小时。搅拌下缓慢加入 3.1 L 络合物 A 在庚烷(8.58 %重量)中的溶液，随后保持 1 小时。加入 60L 己烷，搅拌悬浮液 1 小时。合成的催化剂用 150 升己烷洗涤 3 次，真空干燥。

步骤 G

钝化二氧化硅

将 10 Kg 在 110 升己烷中的二氧化硅 Grace-Davison948(预先在 250℃下煅烧 5 小时)加入到 36 升 0.5MAl/升在己烷中的 TEA。30℃下搅拌 1 小时后，二氧化硅用 130 升己烷洗涤 5 次，真空干燥。

制备催化剂

1.43 L 在戊烷中的 TEA(0.5mol/1)加入 9.7L 离子活化剂 A 在甲苯中的溶液(9.6%重量)，使混合物反应 15 分钟，搅拌下用此溶液缓慢浸渍(45 分钟)所述钝化的二氧化硅，随后保持 30 分钟。

将 2.8 1-己烯在搅拌下加入 4 L 络合物 A 在庚烷(8.63 %重量)中的溶液，在 30 分钟内将所得的混合物加入上述处理过的载体，随后保持 1 小时。最后将所得的催化剂真空干燥。

步骤 C-G 制备的催化剂用于按照步骤 A 和 B 所述的相同方法，共聚乙烯和 1-己烯。

物理性质

使用 GPC/在线粘度测量法测量分子量分布(M_w/M_n).

表观分子量分布以及相关的平均分子量(未对长链支化作用作校正)使用 Waters 的 GPCV 2000 用凝胶渗透色谱法测定。使用由相同供应商提供的 Alliance 软件进行数据采集。

仪器设置如下:

柱温度:150℃

注射器温度 : 150℃

泵温度:50℃

注射体积: 217,5μl

洗脱时间: 60 分钟

洗脱液: 用 0.05% BHT 稳定的 1,2,4-三氯苯

流速: 1 ml/min

柱设置: 2Shodex AT806MS + 1 Waters HT2，塔板数(半柱高)一般为 26,000

检测器: 差示折光仪。

洗脱前，在 150℃下，聚乙烯样品在用 0.05% BHT 稳定的 1,2,4-三氯苯中搅拌 2 小时溶解。聚乙烯浓度是 0.1%重量。

使用窄分布聚苯乙烯(PS)标准物构造校正曲线，分子量和溶解浓度如下表所示:

#管形瓶	M(PS)	PD	30ml 容剂质量(mg)
1	76600	1.03	34.125
2	3900000	1.05	6.75
	50400	1.03	42.75
3	1950000	1.04	8.625
	30300	1.02	42.75
4	995000	1.04	8.625
	21000	1.02	42.75
5	488400	1.05	17.25
	9860	1.02	51.375
6	195000	1.02	25.5
	2100	1.05	68.25

记录各聚苯乙烯标准物的洗脱体积 V。

PS 分子量使以下 MarkHouwink 常数转换为 PE 当量:

α_{PS}= 0. 67　　K_{PS} = 0. 000175

α_{PE} = 0. 706　K_{PE} = 0. 00051

校正曲线 Mw_{PE} = f(V)采用三次多项方程式进行拟合。

所有计算采用 Waters 的 Millennium 32 软件。

采用 NIST 认证的聚乙烯 BRPEO 检验校正曲线，得到的值为 Mw 53,000 和 Mn 19,000。

动态流变学分析

流变学性能通过动态流变仪(例如 RheometricsRDS-2, ARES)，使用 25 mm 直径平行板，以动态模式测量。对于所有的实验，流变仪热稳定在 190 ℃至少 30 分钟，然后将适当的稳定的(用抗氧化剂)压缩样品插入到平行板上。随后闭合板，计量器上显示为常规的正压力以确保安全接触。在 190℃下大约 5 分钟后，轻轻地压缩板，修整板周围过剩的聚合物。再于热稳定状态下保持 10 分钟，正压力减回到 0。将所有已经在 190℃下平衡大约 15 分钟的样品进行同样的测试，测试完全在氮气气氛保护下进行。

双应变扫描(SS)实验以 190 ℃为起始温度进行测量进行，以测量全频范围(例如 0.01-100 rad/s)内可能产生大于传感器低刻度 10%的转矩信号的线性粘弹性应变。第一次 SS 实验在低应用频率 0.1 rad/s 下进行。本试验测量在低频时转矩敏感性。第二次 SS 实验在高应用频率 100 rad/s 下进行。这是确保所选择的应变刚好在聚合物线性粘弹性区域之内，以至于在实验中振荡流变测试不会诱发聚合物结构改变。此外，时间扫描(TS)实验在所选的应变(由 SS 实验测定)采用低应用频率 0.1 rad/s 来检验试验中样品的稳定性。

190 ℃下测量熔体弹性模量 G'(G"=500 Pa)

频率扫描(FS)实验在 190 ℃下进行，使用上述适当挑选的应变水平，测量出动态流变学数据，然后使用流变仪软件(即 Rheometrics RHIOS V4.4 或 Orchestrator 软件)分析，以测定熔体弹性模量 G'(G" = 500 Pa)常数，熔体粘性模量(G")为常数参考值(500 Pa)。

流动活化能(Ea)测量

所有聚合物的大多数动态流变学性质(如 G'、G"和 η*)在 170℃、190℃和 210℃下测量。在每一温度，扫描器以由上述步骤适当测定的恒定剪切应变的角剪切频率(100-0.01 rad/s)为函数进行扫描。

使用流变测定法软件分析动态流变学数据。为时间-温度(t-T)加

原理选择以下条件，并根据阿仑尼乌斯方程测定流动活化能(Ea)，aT = exp(Ea/kT)，该式将移动因子(aT)与 Ea 相关联:

流变学参数 :G'(ω)、G"(ω)&η*(ω)

参比温度：190℃

移动模式：2D(即水平&垂直移动)

移动精确度：高

插值模型：样条内插法

熔体指数(190℃/2.16 kg)，根据 ISO1133 方法测量。

密度 根据 ISO 1872/1-1986，使用密度梯度柱测量，但不将熔体指数挤压物退火，而是在聚合材料片上冷却 30 分钟。

熔融性能 按照 ASTM D3417 描述的方法，使用 Perkin Elmer DSC-7 仪器差示扫描热量法测量，不同之处在于在 20℃/min 进行第一次加热。取在聚合物第二次加热(升温速率 10℃/min)期间观测到的最大热流量相应温度作为熔融峰温度。

本发明组分(a)乙烯-1-己烯共聚物物理性质见表 1。

表1

实施例	制备方法	密度(g/mol)	熔体指数(g/10ml)	G'(G"=500Pa)Pa	Ea (kJ/mol)	Mw/Mn	熔融峰温度(℃)
1	A	0.9080	14.9	35			
2	B	0.9130	23.6	34			
3	C	0.9121	20.9	13.9	37.8	2.7	99.2/117.2
4	C	0.9121	14.8	13.8	34.7	2.7	99.5/116.7
5	C	0.9111	19.2	15.0	38.9	2.6	99.5/116.9
6	C	0.9118	16.6	13.6	36.5	2.8	99.6/117.0
7	C	0.9137	19.4	13.2	37.0	2.7	99.6/115.7
8	C	0.9134	17.3			2.5	99.1/116.3
9	C	0.9124	18.6	13.0	37.0		
10	D	0.9120	28.7	31.8		2.6	
11	D	0.9150	10.8	41.4		3.2	
12	E	0.9175	21.5	21.0		2.6	
13	E	0.9090	15.0	19.1		2.7	
14	F			13.9			
15	G	0.9115	21.0	18.0		2.7	97.4/114.7/119.4
16	G	0.9105	19.7	14.0		3.0	
17	G		19.6	12.4		2.5	89.2/111.7/117
18	G	0.9113	21.3	15.9	33.37	3.4	96.0/116.7/121.5
19	G	0.9176*	11.53	21.8	33.1	3.6	97.7/118.5/122.7

*注释：根据 ASTM D 792 测量密度。

以下的线型低密度聚乙烯(LDPE)用作本发明共混物的组分(b):

表 2

LDPE	标记	密度(g/mol)	G'(G"=500Pa)Pa	熔体指数 (g/mol)
A	BP19N430	0.920	115.2	7.5
B	BP21H460	0.922	96.3	1.5
C	BP18R430	0.918	103	15
D	BP EXP2350	0.917	154.2	4
E	Exxon LD250	0.916	117.2	5

LDPE 样品 A-D 使用 BP 的高压聚合方法制备，它们的密度根据 ISO 1872/1 测量，样品 A-C 商业上可获得，样品 E 是商业上可获得的材料。

下列 双组分共混物用上面的共聚物和低密度聚乙烯(LDPE)制备。共混物通过直径 20mm 的挤压机(单螺杆)熔融混合制备，L: D 比率 24 :1，螺杆速度 70rpm，温度范围 170℃-190℃。

表3

LLDPE (实施例)	LDPE	LLDPE/ LDPE	密度 (g/mol)	熔体指数 (g/10ml)	G'(G"= 500Pa)Pa	Ea (kJ/mol)	Mw/Mn	熔融峰温度(℃)
9	C	60:40	0.9130	16.8	45.9	60.4		100.5/116.2/120.2
9	C	75:25	0.9132	7.1	37.4	57.8		100/116.9/120.6
10	B	70:30			78		3.6	
11	A	70:30			81		4.3	
12	B	70:30			85.9		3.6	
13	A	70:30			63		3.9	
3	B	70:30			74.1		3.9	
14	E	70:30			68.4			
15	E	67:33	0.9146	10.48	88.8			100.7/112.5
16	D	70:30	0.9128	12	75.4			102.2/114.9
17	E	70:30	0.9081		73.1			100.2/109.7
19	D	75:25	0.9172*	8.46	68			102/118.5/123.1
19	D	60:40	0.9170*	7.17	89.1			102/117.5/122.2
19	A	60:40	0.9178*	8.38	72.9			103.2/117.7/122.4
18	E	75:25	0.9142*	14.37	67.4			101/114.6
18	E	60:40	0.9146	10.76	96.9			102/113.1
18	A	60:40	0.9155*	13.35	76.1			103.7/113.4

*注释：根据 ASTM D 792 测量密度。

基于 70% Exact0210(ExxonMobil)制备用作对比的共混物，密度 0.902(ISO 1183)，熔融峰温度(DSC)96.0℃，熔体指数 10(ISO 1133)，G'36.6 Pa，来自表 2 的 30% LDPE E(Exxon LD250)。对比共混物的密度 0.907.4，熔体指数 7.85，G'72.4 Pa。对比共混物显示了清晰的 101.4℃处的单熔融峰。对比共混物基于具有不同于本发明组分(a)性质的共聚物。

本发明新共混物的优点是共混物的低熔融温度，当共混物组分(a)共聚物的结构提供极好的热粘性强度时，这对于密封性质(低的最小熔化温度)是很重要的。对于将这些共混物用于例如包装的挤压贴胶应用，这些优点特别重要。共混物组分(a)共聚物，除了它们极好的加工性能外，不具有近似纯 LDPE 的性能，当与组分(b)LDPE 混和时显示低缩幅和高颈缩。