



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106414565 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201580005704.0

(22)申请日 2015.02.09

(30)优先权数据

61/937057 2014.02.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/015053 2015.02.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/120401 EN 2015.08.13

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 M·黛米洛斯 T·P·卡里亚拉

C·G·阿方索 N·R·萨瓦加翁卡

R·M·帕特尔 S·德雅尔丹

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 吴培善 王国祥

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08F 210/02(2006.01)

C08F 210/16(2006.01)

C08F 4/634(2006.01)

C08F 4/638(2006.01)

C08F 4/637(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

聚乙烯组合物和由其制备的膜

(57)摘要

提供一种聚乙烯组合物,其包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物;其中所述聚乙烯组合物的特征在于以下特性中的一者或多者:根据ASTM D 1238 (2.16kg,在190℃下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min;密度(根据ASTM D-792测量)为0.910至0.935g/cc;熔体流动比率 I_{10}/I_2 ,其中 I_{10} 为根据ASTM D1238(10kg,在190℃下)测量,为6至7.4;以及分子量分布(M_w/M_n)为2.5至3.5。

1. 一种聚乙烯组合物,其包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物;其中所述聚乙烯组合物的特征在于以下特性中的一者或多者:

(a)根据ASTM D 1238(2.16kg,在190°C下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min;

(b)密度(根据ASTM D792测量)为0.910至0.935g/cm³;

(c)熔体流动比率 I_{10}/I_2 ,其中 I_{10} 根据ASTM D1238(10kg,在190°C下)测量,为6至7.4;以及

(d)分子量分布(M_w/M_n)为2.5至3.5。

2. 根据权利要求1所述的聚乙烯组合物,其中所述溶液聚合在单反应器中进行。

3. 根据权利要求1所述的聚乙烯组合物,其中所述溶液聚合在双反应器系统中进行,其中相同聚合物在所述双反应器中的每一反应器中制备。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯组合物,其中当所述聚乙烯组合物根据本文中所述方法形成具有0.8密耳厚度的单层膜时,所述膜用以下特性中的一者或多者表征:

(a)如本文中所述测量的大于290%的极限拉伸;以及

(b)如本文中所述测量的大于8.5lb的托盘上穿刺。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯组合物,其中当所述聚乙烯组合物根据本文中所述方法形成具有0.5密耳厚度的单层膜时,所述膜用以下特性中的一者或多者表征:

(a)如本文中所述测量的大于220%的极限拉伸;以及

(b)如本文中所述测量的大于8lb的托盘上穿刺。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯组合物,其中当所述聚乙烯组合物根据本文中所述方法形成具有0.8密耳厚度的多层膜时,所述膜用以下中的一者或多者表征:

(a)如本文中所述测量的大于305%的极限拉伸;以及

(b)如本文中所述测量的大于9lb的托盘上穿刺。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯被表征为包含每一百万份聚乙烯聚合物大于或等于1组合重量份的至少三种金属残余物的金属催化剂残余,其中此类金属选自由以下各者组成的群组:钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨和其组合,并且其中每种所述残余金属以至少0.2ppm存在。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯包含至少0.75ppm钒。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯包含至少0.3ppm锆。

10. 一种流延膜,其包含根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯组合物。

11. 根据权利要求10所述的流延膜,其中所述膜为单层膜。

12. 根据权利要求11所述的单层膜,其具有0.25至10密耳的厚度。

13. 一种多层膜,其中至少一个层包含根据权利要求10所述的流延膜。

14. 根据权利要求13所述的多层膜,其中所述至少一个层具有0.1至8密耳的厚度。

聚乙烯组合物和由其制备的膜

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯组合物和由其制备的膜。

背景技术

[0002] 目前,每年全世界对聚乙烯的需求量超过8千万公吨。由于在聚乙烯企业中存在对聚合物产物的显著和持续区分的需要,所以研究人员已投入了大量的精力致力于寻找将产生得到此类新产品的方法改变。一个焦点涉及探索新型催化剂。

[0003] 常规的解决方案,基于负载在沉淀 $MgCl_2$ 上的Ti前体的聚乙烯齐格勒纳塔(Ziegler Natta)催化剂产生具有宽分子量分布和组合物分布的线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0004] 在LLDPE生产中,乙烯一般与短链烯烃共聚单体(举例来说,1-丁烯、1-己烯和/或1-辛烯)共聚。所得聚合物基本上为线性的,但包括大量的短链分支,并且与低密度聚乙烯(LDPE)相比,这些特征给予其更高的拉伸强度、更高的耐冲击强度和更高的抗穿刺性。继而,这些改进的特性意味着可以吹塑较低厚度(规格)膜并且产品表现出改进的抗环境压力开裂性。LLDPE由于其韧性、柔性和相对透明度主要用于膜应用中。产品实例范围从农业膜、食物保护包装和气泡包装到多层和复合膜。

发明内容

[0005] 在第一实施例中,本发明提供聚乙烯组合物,其包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物;其中所述聚乙烯组合物的特征在于以下特性中的一者或多者:根据ASTM D 1238(2.16kg,在190℃下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min;根据ASTM D-792测量的密度为0.910至0.935g/cm³(g/cc);熔体流动比率 I_{10}/I_2 ,其中 I_{10} 根据ASTM D1238(10kg,在190℃下)测量,为6至7.4;以及分子量分布MWD(M_w/M_n)为2.5至3.5。

具体实施方式

[0006] 在第一实施例中,本发明提供聚乙烯组合物,其包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物;其中所述聚乙烯组合物的特征在于以下特性中的一者或多者:根据ASTM D 1238(2.16kg,在190℃下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min;根据ASTM D-792测量的密度为0.910至0.935g/cm³;熔体流动比率 I_{10}/I_2 ,其中 I_{10} 根据ASTM D1238(10kg,在190℃下)测量,为6至7.4;以及分子量分布MWD(M_w/M_n)为2.5至3.5。

[0007] 在某些实施例中,聚乙烯组合物表现出根据ASTM D 1238(2.16kg,在190℃下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min。从0.9到5g/10min的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,聚乙烯组合物的 I_2 可以从下限0.9、1.9、2.9、3.9或4.9g/10min到上限1、2、3、4或5g/10min。举例来说,聚乙烯组合物的 I_2 可以为0.9至5g/10min,或

在替代方案中,聚乙烯组合物的 I_2 可以为0.9至2.5g/10min,或在替代方案中,聚乙烯组合物的 I_2 可以为2.5至5g/10min,或在替代方案中,聚乙烯组合物的 I_2 可以为2至4.5g/10min,或在替代方案中,聚乙烯组合物的 I_2 可以为1.5至3.5g/10min。

[0008] 在具体实施例中,聚乙烯组合物的密度(根据ASTM D-792测量)为0.910至0.935g/cm³(g/cc)。从0.910g/cc到0.935g/cc的所有个别值和子范围包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,聚乙烯组合物的密度可以从下限0.910g/cc、0.915g/cc、0.92g/cc、0.925g/cc或0.930g/cc到上限0.915g/cc、0.92g/cc、0.925g/cc、0.930g/cc或0.935g/cc。举例来说,聚乙烯组合物的密度可以为0.910g/cc至0.935g/cc,或在替代方案中,聚乙烯组合物的密度可以为0.910g/cc至0.920g/cc,或在替代方案中,聚乙烯组合物的密度可以为0.920g/cc至0.935g/cc,或在替代方案中,聚乙烯组合物的密度可以为0.915g/cc至0.925g/cc,或在替代方案中,聚乙烯组合物的密度可以为0.912g/cc至0.920g/cc。

[0009] 在某些实施例中,聚乙烯组合物具有6至7.4的熔体流动比率(I_{10}/I_2),其中 I_{10} 根据ASTM D1238测量(10kg,在190℃下)。从6到7.4的所有个别值和子范围包括在本文中并且公开在本文中;举例来说聚乙烯组合物的熔体流动比率可以从下限6、6.1、6.2、6.3、6.4、、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7、7.1或7.3到上限6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7、7.1、7.2或7.4。举例来说,聚乙烯组合物的熔体流动比率可以为6至7.4,或在替代方案中,聚乙烯组合物的熔体流动比率可以微6至6.7,或在替代方案中,聚乙烯组合物的熔体流动比率可以为6至7.2,或在替代方案中,聚乙烯组合物的熔体流动比率可以为6.2至7,或在替代方案中,聚乙烯组合物的熔体流动比率可以为6.3至6.9。

[0010] 在具体实施例中,聚乙烯组合物可具有2.5至3.5的分子量分布(MWD)(M_w/M_n)。从2.5至3.5的所有个别值和子范围包括在本文中并且公开在本文中;举例来说MWD可以从下限2.5、2.7、2.9、3.1、3.3或3.4到上限2.6、2.8、3、3.2、3.4或3.5。举例来说,聚乙烯组合物可具有2.5至3.5的MWD,在替代方案中,聚乙烯组合物可具有2.5至3.5的MWD,或在替代方案中,聚乙烯组合物可具有2.7至3.5的MWD,或在替代方案中,聚乙烯组合物可具有3至3.5的MWD,或在替代方案中,聚乙烯组合物可具有2.8至3.1的MWD,或在替代方案中,聚乙烯组合物可具有2.5至3.4的MWD。

[0011] 在替代实施例中,本发明提供包含一种或多种根据本文公开任何实施例的聚乙烯组合物的流延膜。

[0012] 聚乙烯组合物包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物。

[0013] 在具体实施例中,本发明提供根据本文中所述的任何实施例的聚乙烯组合物,不同之处在于溶液聚合在单反应器中进行。在另一实施例中,本发明提供根据本文中所述的任何实施例的聚乙烯组合物,不同之处在于溶液聚合在双反应器系统中进行,其中相同产物在双反应器中的每个反应器中产生。

[0014] 通过在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下使乙烯和任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体反应产生反应产物。用于产生反应产物的多金属前催化剂为至少三金属,但还可包括大于三种过渡金属,和因此在一个实施例中可以更全面地定义为多金属。在生产该催化剂之前,选择这些三种或更多种过渡金属。在具体实施例中,多金属催化剂包含作为一种元素的钛。

[0015] 可以首先从制备经调节的卤化镁基载体开始制备催化剂组合物。制备经调节的卤化镁基载体以选择有机镁化合物或包括有机镁化合物的络合物开始。此类化合物或络合物理想地可溶于惰性烃稀释剂中。优选组分的浓度,使得当活性卤化物(如金属或非金属卤化物)和镁络合物组合时,相对于镁所得浆液为约0.005摩尔至约0.2摩尔(摩尔/升)。合适的惰性有机稀释剂的实例包括液化的乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、正己烷、多种异构的己烷、异辛烷、具有5到10个碳原子的烷烃的石蜡混合物、环己烷、甲基环戊烷、二甲基环己烷、十二烷、由饱和或芳香族烃构成的工业溶剂,如煤油、石脑油和其组合,特别是当除掉任何烯烃化合物和其它杂质时,并且特别是具有约-50℃至约200℃范围内沸点的那些溶剂。也包括乙苯、异丙苯、十氢化萘和其组合作为合适的惰性稀释剂。

[0016] 合适的有机镁化合物和络合物可包括(举例来说)C2-C8烷基镁和芳基镁,烷氧化镁和芳基氧化镁、羧基化烷氧化镁和羧基化芳基氧化镁。镁部分的优选源可包括C2-C8烷基镁和C1-C4烷氧化镁。此类有机镁化合物或络合物在合适的条件下可以与金属或非金属卤化物源(如氯化物、溴化物、碘化物或氟化物)反应以便制备卤化镁化合物。此类条件可包括-25℃至100℃,优选0℃至50℃范围内的温度;1小时到12小时,优选4小时至6小时范围内的时间;或这两者。所得物质为卤化镁基载体。

[0017] 然后,在适合于形成经调节的卤化镁载体的条件下,卤化镁载体与选择的调节化合物反应,所述选择的调节化合物含有选自由以下各者组成的群组的元素:硼、铝、镓、铟和铋。然后,在足以产生经调节的卤化镁载体条件下,使此化合物和卤化镁载体接触。此类条件可包括0℃至50℃,优选25℃至35℃范围内的温度;4至24小时,优选6至12小时范围内的时间;或这两者。不希望受任何机制的理论束缚,建议该老化起到促进或增强附加金属吸附到载体上的作用。

[0018] 当制备并且适当地老化经调节的载体时,使其与钛化合物接触。在某些优选的实施例中,可以选择卤化钛或烷氧化钛或其组合。条件可包括在0℃至50℃,优选地25℃至35℃范围内的温度;3小时至24小时,优选6小时至12小时的时间;或这两者。该步骤的结果是至少一部分钛化合物吸附到经调节的卤化镁载体上。

[0019] 最终,两种附加金属(为方便起见在本文中称为“第二金属”和“第三金属”)也将吸附到镁基载体上,该“第二金属”和该“第三金属”独立地选自锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、铬(Cr)、钼(Mo)以及钨(W)。这些金属可以本领域的技术人员已知的多种方式中的任一种并入,但是一般地在(例如)液相(如适当的烃溶剂)中包括钛的经调节镁基卤化物载体和所选择的第二金属与第三金属之间的接触,将适合于确保附加金属的沉积以形成现可称为“前催化剂”的产物,所述前催化剂为多金属前催化剂。

[0020] 多金属前催化剂具有特定的摩尔比组成并且其在确保期望的聚合物特性中被认为是重要的特征,所述聚合物特性可以归因于由前催化剂制备的催化剂。特别地,在足以形成多金属前催化剂的条件下,前催化剂理想地表现出在30:1至5:1范围内的镁与钛和第二金属及第三金属的組合的摩尔比。因此,镁与钛的总摩尔比在8:1至80:1范围内。

[0021] 当形成前催化剂时,其可以用于通过使其与助催化剂组合以形成最终催化剂,所述助催化剂由至少一种有机金属化合物,如烷基铝或卤烷基铝、卤化烷基铝、格林纳试剂(Grignard reagent)、碱金属铝氢化物、碱金属硼氢化物、碱金属氢化物、碱土金属氢化物等组成。来自前催化剂与有机金属助催化剂的反应的最终催化剂的形成可以在原位进行,

或在进入聚合反应器之前进行。因此,可在各种条件下进行助催化剂和前催化剂的组合。此类条件可包括(举例来说)在惰性气氛(如氮气、氩气或其它惰性气体)下在0℃至250℃,优选15℃至200℃范围内的温度下使它们接触。在催化反应产物的制备中,不必使烃类可溶组分与烃类不可溶组分分离。用于在前催化剂和助催化剂之间接触的时间可理想为(举例来说)0至240秒,优选5秒至120秒。可以采用这些条件的各种组合。

[0022] 当已经制备本发明的催化剂组合物时,它们适合于用于烯烃聚合反应。在具体实施例中,为制备LLDPE,这些为浆液(其中聚合物未溶解于载体中)聚合反应或溶液(其中温度足够高以使聚合物溶解在载体中)聚合反应等。一般来讲,这一般可以在反应介质(如异烷烃或其它脂族烃稀释剂)中进行,其中在所选择的催化剂(优选用作唯一催化剂)存在下使烯烃或烯烃的组合与反应介质接触。条件可以是任何合适的条件,并且分子量调节剂(通常为氢气)通常存在于反应器中以便抑制不期望高分子量聚合物的形成。关于制备和使用多金属催化剂的附加信息可在共同拥有、共同未决的美国申请第14/116070号中找到,所述专利的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0023] 聚乙烯组合物包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物。在一个实施例中,该反应产物为聚乙烯均聚物。在替代实施例中,反应产物为乙烯和一种或多种 α -烯烃的互聚物。在一个实施例中,一种或多种 α -烯烃选自C3-C20炔属不饱和单体和C4-C18二烯烃组成的群组。本领域的技术人员将理解,所选择的单体理想为不破坏常规的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂的那些单体。举例来说,在一个实施例中,以最终共聚物中的总单体计,可以使用乙烯或乙烯和约0.1重量%至约20重量%(wt%),举例来说约0.1wt%至约15wt%,或在替代方案中,约0.1wt%至约10wt%;或在替代方案中,0.1重量%至约5重量%的1-己烯、1-辛烯或类似更高级 α -烯烃的混合物:。

[0024] 在采用上述催化反应产物的聚合方法中,通过将催化量的多金属催化剂组合物添加至含有所选择的 α -烯烃单体的聚合反应器中实现聚合,反之亦然。在某些非限制性实施例中,将聚合反应器在150℃至300℃范围内的温度,优选在(例如)150℃至250℃的溶液聚合温度下维持5分钟至20分钟范围内的驻留时间。可替代地采用更长或更短的驻留时间。一般期望的是,在不存在水分和氧气的情况下并且在通常在每升稀释剂0.0001毫克原子过渡金属至约0.01毫克原子过渡金属范围内的催化量催化反应产物存在下进行聚合。然而,应理解,最有利的催化剂浓度将取决于聚合条件,如温度、压力、溶剂和催化剂毒物的存在,并且给定前述范围仅用于一个特定但是非限制性实施例的说明性目的。

[0025] 举例来说,压力可以相对低,例如,150psig至3,000psig(1.0MPa至20.7MPa),优选250psig至1,000psig(1.7MPa至6.9MPa),最优选450psig至800psig(3.1MPa至5.5MPa)。然而在本发明的范围内的聚合可在从常压到高达由聚合设备的能力确定的压力的压力下进行。

[0026] 一般在聚合方法中,一般采用可以是惰性有机稀释剂或溶剂或过量单体的载体。一般需要注意避免含有聚合物的溶剂的过饱和。若在催化剂耗尽之前发生此类饱和,则不可实现催化剂的全部效率。在具体实施例中,可以优选以反应混合物的总重量计,聚合物在载体中的量不超过30%。也可以非常期望搅拌聚合组分,以便获得期望的温度控制水平并且以便提高在整个聚合区中的聚合的均匀性。举例来说,在具有相对活性催化剂的相对更

快反应情况下,可以提供装置用于回流单体和稀释剂(若包括稀释剂),从而去除反应的一些热量。在任何情况下,应该提供适当的装置用于消散聚合的放热。因此,聚合可以间歇方式或连续方式进行,如(举例来说)通过使反应混合物穿过与合适的冷却介质外部接触以维持所期望反应温度的延长的反应管,或通过使反应混合物穿过平衡溢流反应器或一系列相同的反应器。

[0027] 为了提高在乙烯聚合中的催化剂效率,也可以期望维持在稀释剂中的某一乙烯浓度以便确保反应器稳定性和并且优选优化催化剂效率。在一些实施例中,这可包括1:2至1:8,优选1:3至1:5范围内的溶剂与乙烯的比率。为实现该目的,当过量乙烯馈送到系统中时,可以排出乙烯一部分。

[0028] 出于降低所得聚合物分子量的目的,在本发明的实践中通常采用氢气。出于本发明的目的,在聚合混合物中采用优选以每摩尔单体0.001摩尔至1摩尔浓度的氢气是有益的。在此范围内的较大的量的氢气可用于一般产生较低的分子量聚合物。对于本领域的技术人员众所周知的是,在单体添加至聚合容器之前、在这期间或在这之后,氢气可以随着单体料流添加至聚合容器,或单独地添加。然而,在优选实施例中,非常期望确保在添加催化剂之前或在这期间添加氢气,所述催化剂在每克Ti 200,000克至3百万克聚合物范围内,如(举例来说)每克Ti 600,000克至2百万克聚合物。

[0029] 在采用此类所得聚合物时,通过除去未反应的单体和稀释剂,可以有效地从聚合混合物中回收所得聚合物。不需要进一步去除杂质。所得聚合物可含有少量的如随后实例中示出的催化剂残余物,并且也具有相对窄的分子量分布。可进一步熔融筛选所得聚合物。在挤出机中进行熔融过程之后,使熔融的组合物穿过一个或多个活性筛网(以超过一个筛网串联安置),其中在约5lb/hr/in²至约100lb/hr/in²(1.0kg/s/m²至约20kg/s/m²)的质量通量下,每个活性筛网的微米保留尺寸为约2 μ m至约400 μ m(2×10^{-5} m至 4×10^{-5} m),并且优选为约2 μ m至约300 μ m(2×10^{-5} m至 3×10^{-5} m),并且最优选为约2 μ m至约70 μ m(2×10^{-6} m至 7×10^{-6} m)。此类进一步熔融筛选公开在美国专利第6,485,662号中,将其公开熔融筛选的内容以引用方式并入本文中。

[0030] 在替代实施例中,本发明提供根据本文公开任何实施例的聚乙烯组合物,不同之处在于聚乙烯组合物包含小于20重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元。小于20重量%的所有个别值和子范围包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,聚乙烯组合物可包含小于15重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含小于12重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含小于9重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含小于7重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含小于5重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含小于3重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含小于1重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含小于0.5重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元。

[0031] 聚乙烯组合物可包含至少80重量%的衍生自乙烯的单元。至少80重量%的所有个别值和子范围包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,聚乙烯组合物可包含至少85重

量%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含至少89重量%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含至少91重量%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含至少93重量%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含至少95重量%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含至少97重量%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含至少99重量%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,聚乙烯组合物可包含至少99.5重量%的衍生自乙烯的单元。

[0032] 聚乙烯组合物可进一步包含每一百万份聚乙烯组合物大于或等于1组合重量份的至少三种不同的金属残余物,所述金属残余物由多金属聚合催化剂、金属催化剂残余剩余(即,在聚乙烯组合物中一种催化剂产生三种不同的残余金属),其中此类金属选自自由以下各者组成的群组:钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨和其组合,其中每种金属残余存在至少0.2ppm,举例来说,在0.2ppm至5ppm范围内。大于或等于1ppm的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,聚乙烯组合物可进一步包含每一百万份聚乙烯组合物大于或等于2组合重量份的至少三种由多金属聚合催化剂剩余的金属残余物。

[0033] 在一个实施例中,聚乙烯组合物包含至少0.75ppm V(钒)。至少0.75ppm V的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说在聚乙烯组合物中V的下限可以是0.75ppm、1ppm、1.1ppm、1.2ppm、1.3ppm或1.4ppm。在又一实施例中,在聚乙烯组合物中V的上限为5ppm、4ppm、3ppm、2ppm、1.9ppm、1.8ppm、1.7ppm、1.6ppm、1.5ppm或1ppm。

[0034] 在又一实施例中,聚乙烯组合物包含至少0.3ppm Zr(锆)。至少0.3ppm Zr的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说在聚乙烯组合物中Zr的下限可以是0.3ppm、0.4ppm、0.5ppm、0.6ppm或0.7ppm。在又一实施例中,在聚乙烯组合物中Zr的上限为5ppm、4ppm、3ppm、2ppm、1ppm、0.9ppm 0.8ppm或0.7ppm。

[0035] 在另一个实施例中,本发明提供根据本文公开实施例中任一项的聚乙烯组合物,不同之处在于当聚乙烯组合物形成具有根据本文中所述的方法测量的0.8密耳厚度的单层膜时,该膜用以下特性中的一者或多者表征:如本文中所述测量的大于290%的极限拉伸;以及如本文中所述测量的大于8.5lb的托盘上穿刺。大于290%的所有个别值都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说极限拉伸的下限可以是290%、295%、300%、305%、310%或315%。在一个具体实施例中,极限拉伸的上限可以为500%,或在替代方案中为450%,或在替代方案中为400%,或在替代方案中为350%。8.5lb的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,托盘上穿刺可以是8.5lb、8.7lb、8.9lb或9.1lb的下限。在一个具体实施例中,托盘上穿刺的上限可以为15lb,或在替代方案中为14.5lb,或在替代方案中为14lb,或在替代方案中为13.5lb。

[0036] 在另一实施例中,本发明提供根据本文公开实施例中任一项的聚乙烯组合物,不同之处在于当聚乙烯组合物形成具有根据本文中所述的方法测量的0.5密耳厚度的单层膜时,该膜用以下特性中的一者或多者表征:如本文中所述测量的大于220%的极限拉伸;以及如本文中所述测量的大于8lb的托盘上穿刺。大于220%的所有个别值都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说极限拉伸的下限可以是220%、225%、250%、275%、300%或310%。在一个具体实施例中,极限拉伸的上限可以为500%,或在替代方案中为450%,或在替代方案中为400%,或在替代方案中为350%。从8lb的所有个别值和子范围都包括在本文

中并且公开在本文中;举例来说,托盘上穿刺可以是81b、8.251b、8.51b、8.81b或9.11b的下限。在一个具体实施例中,托盘上穿刺的上限可以为151b,或在替代方案中为14.51b,或在替代方案中为141b,或在替代方案中为13.51b。

[0037] 在另一实施例中,本发明提供根据本文公开实施例中任一项的聚乙烯组合物,不同之处在于当聚乙烯组合物形成具有根据本文中所述的方法测量的0.8密耳厚度的单层膜时,该膜用以下特性中的一者或多者表征:如本文中所述测量的大于305%的极限拉伸;以及如本文中所述测量的大于91b的托盘上穿刺。大于305%的所有个别值都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说极限拉伸的下限可以是305%、310%、320%、330%、340%、350%或355%。在一个具体实施例中,极限拉伸的上限可以为500%,或在替代方案中为450%,或在替代方案中为400%,或在替代方案中为350%。从91b的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,托盘上穿刺可以是91b、9.41b、9.81b或10.11b的下限。在一个具体实施例中,托盘上穿刺的上限可以为151b,或在替代方案中为14.51b,或在替代方案中为141b,或在替代方案中为13.51b。

[0038] 本发明的聚乙烯组合物可进一步包含附加的组分,如其它聚合物和/或添加剂。此类添加剂包括(但不限于)抗静电剂、增色剂、染料、润滑剂、填料、色素、主抗氧化剂、次抗氧化剂、加工助剂、UV稳定剂和其组合。本发明的聚乙烯组合物可以含有任何量的添加剂。以包括此类添加剂的本发明聚乙烯组合物的重量计,本发明的聚乙烯组合物可包含约0组合重量%至约10组合重量%的此类添加剂。约0重量%至约10重量%的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,以包括此类添加剂的本发明聚乙烯组合物的重量计,本发明的聚乙烯组合物可包含0组合重量%至7组合重量%的添加剂;在替代方案中,以包括此类添加剂的本发明聚乙烯组合物的重量计,本发明的聚乙烯组合物可包含0组合重量%至5组合重量%的添加剂;或在替代方案中,以包括此类添加剂的本发明聚乙烯组合物的重量计,本发明的聚乙烯组合物可包含0组合重量%至3组合重量%的添加剂;或在替代方案中,以包括此类添加剂的本发明聚乙烯组合物计,本发明的聚乙烯组合物可包含0组合重量%至2组合重量%的添加剂;或在替代方案中,以包括此类添加剂的本发明聚乙烯组合物的重量计,本发明的聚乙烯组合物可包含0组合重量%至1组合重量%的添加剂;或在替代方案中,以包括此类添加剂的本发明聚乙烯组合物的重量计,本发明的聚乙烯组合物可包含0组合重量%至0.5组合重量%的添加剂。抗氧化剂(如IRGAFOS 168和IRGANOX 1010)可以用于保护本发明的聚乙烯组合物免于热和/或氧化降解。IRGANOX 1010为可购自汽巴嘉基公司(Ciba Geigy Inc.)(现为BASF的一部分)的四(亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酯))。IRGAFOS 168为可购自汽巴嘉基有限公司(Ciba Geigy Inc.)(现为BASF的一部分)的三(2,4-二-叔-丁基苯基)亚磷酸酯。

[0039] 可以采用任何常规的乙烯(共)聚合反应来产生本发明的聚乙烯组合物。此类常规的乙烯(共)聚合反应包括(但不限于)使用一种或多种常规反应器(例如,环流反应器、搅拌槽反应器、并联的间歇反应器、串联的间歇反应器和/或其任何组合)的浆液相聚合方法、溶液相聚合方法及其组合。在一个实施例中,聚合反应器可包含串联、并联的两个或更多个反应器或其组合。在一个实施例中,聚合反应器为一个反应器。

[0040] 在具体实施例中,由此产生的聚合物可包括各种产物,包括LLDPE,但是也包括高密度聚乙烯(HDPE)、塑性体、中等密度聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯共聚物。用于这些和其它应

用,可以制备由于聚合物更窄的分子量分布而显示出整体质量增加的制品。用于聚合物的可用的形成操作可包括(但不限于)膜、片材、管材和纤维挤出及共挤出以及吹塑、注塑并且可以实行旋转式模塑。膜包括通过共挤出或通过层合形成的吹塑或流延膜,其适用作(举例来说)在食品接触和非食品接触应用中的收缩膜、粘附膜、拉伸膜、密封膜、取向膜、零食包装、重载袋、杂货袋、烘焙和冷冻食品包装、医学包装、工业衬垫、农业膜和隔膜。纤维可包括熔融纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维操作,用于编织或非编织形式,以制造过滤器、医疗服装、土工布等挤出制品包括医用导管、电线和电缆涂层、土工膜和水池衬垫。模塑物品包括呈瓶子、槽、大的中空制品、僵硬食物容器和玩具等形式的单层和多层构造。

[0041] 在另一实施例中,本发明提供根据本文公开任何实施例的流延膜,不同之处在于该膜为单层膜。

[0042] 在又一实施例中,本发明提供根据本文公开任何实施例的流延膜,不同之处在于该膜为具有0.25密耳至10密耳厚度的单层膜。0.25密耳至10密耳的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,单层膜的厚度可以从下限0.25密耳、0.5密耳、1密耳、2密耳、5密耳、7.5密耳或8密耳至上限0.5密耳、1.5密耳、2.5密耳、6密耳、8密耳或10密耳。

[0043] 在替代实施例中,本发明提供多层膜,其中至少一个层包含根据本文公开任何实施例的流延膜。

[0044] 在另一实施例中,本发明提供多层膜,其中至少一个层包含根据本文公开任何实施例的具有0.1密耳至8密耳厚度的流延膜。0.1密耳至8密耳的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开在本文中;举例来说,单层膜的厚度可以从下限0.1密耳、0.4密耳、3密耳、6密耳或7密耳至上限0.2密耳、0.5密耳、1密耳、4密耳、7密耳或8密耳。

[0045] 在又一实施例中,本发明提供聚乙烯组合物,其包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物;其中所述聚乙烯组合物的特征在于以下特性中的至少两者:根据ASTM D 1238(2.16kg,在190℃下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min;根据ASTM D-792测量的密度为0.910至0.935g/cm³;熔体流动比率 I_{10}/I_2 ,其中 I_{10} 为根据ASTM D1238(10kg,在190℃下)测量,为6至7.4;以及分子量分布MWD(M_w/M_n)为2.5至3.5。

[0046] 在又一实施例中,本发明提供聚乙烯组合物,其包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物;其中所述聚乙烯组合物的特征在于以下特性中的至少三者:根据ASTM D 1238(2.16kg,在190℃下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min;根据ASTM D-792测量的密度为0.910至0.935g/cm³;熔体流动比率 I_{10}/I_2 ,其中 I_{10} 为根据ASTM D1238(10kg,在190℃下)测量,为6至7.4;以及分子量分布MWD(M_w/M_n)为2.5至3.5。

[0047] 在又一实施例中,本发明提供聚乙烯组合物,其包含在包含多金属前催化剂的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物;其中所述聚乙烯组合物的特征在于所有以下特性:根据ASTM D 1238(2.16kg,在190℃下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min;根据ASTM D-792测量的密度为0.910至0.935g/cm³;熔体流动比率 I_{10}/I_2 ,其中 I_{10} 为根据ASTM D1238(10kg,在190℃下)测量,为6至7.4;以及分子量分布MWD(M_w/M_n)为2.5至3.5。

[0048] 在又一实施例中,本发明提供聚乙烯组合物,其包含在主要由三金属前催化剂组成的催化剂组合物存在下经由溶液聚合的乙烯与任选地一种或多种 α -烯烃共聚单体的反应产物;其中所述聚乙烯组合物的特征在于以下特性中的至少一者:根据ASTM D 1238 (2.16kg,在190℃下)测量的熔融指数 I_2 为0.9至5g/10min;根据ASTM D-792测量的密度为0.910至0.935g/cm³;熔体流动比率 I_{10}/I_2 ,其中 I_{10} 为根据ASTM D1238(10kg,在190℃下)测量,为6至7.4;以及分子量分布MWD(M_w/M_n)为2.5至3.5。

[0049] 实例

[0050] 制备多金属催化剂(催化剂1)并且制备非多金属催化剂(催化剂A)。然后,催化剂1用于制备在中溶液聚合的本发明聚乙烯组合物(LLDPE聚合物)。催化剂A用于制备比较聚乙烯组合物。随后,本发明聚乙烯组合物和比较聚乙烯组合物用于分别制备本发明流延膜和比较流延膜。对聚乙烯组合物和流延膜两者进行测试。

[0051] 制备催化剂的一般描述

[0052] 可以首先从制备经调节的卤化镁基载体开始制备催化剂组合物。制备经调节的卤化镁基载体以选择有机镁化合物或包括有机镁化合物的络合物开始。此类化合物或络合物理想地可溶于惰性烃稀释剂中。在一个实施例中,组分的浓度为使得当活性卤化物(如金属或非金属卤化物)和镁络合物组合时,相对于镁而言所得浆液为约0.005摩尔至约0.3摩尔(摩尔/升)。合适的惰性有机稀释剂的实例包括液化的乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、正己烷、多种异构的己烷、异辛烷、具有5到10个碳原子的烷烃的石蜡混合物、环己烷、甲基环戊烷、二甲基环己烷、十二烷、由饱和或芳香族烃构成的工业溶剂,如煤油、石脑油和其组合,特别是当除掉任何烯烃化合物和其它杂质时并且特别是具有约-50℃至约200℃范围内沸点的那些溶剂。也包括乙苯、异丙苯、十氢化萘和其组合作为合适的惰性稀释剂。

[0053] 合适的有机镁化合物和络合物可包括(举例来说)C2-C8烷基镁和芳基镁,烷氧化镁和芳基氧化镁、羧基化烷氧化镁和羧基化芳基氧化镁。镁部分的优选源可包括C2-C8烷基镁和C1-C4烷氧化镁。此类有机镁化合物或络合物在合适的条件下可以与金属或非金属卤化物源(如氯化物、溴化物、碘化物或氟化物)反应以便制备卤化镁化合物。此类条件可包括-25℃至100℃,或可替代地0℃至50℃范围内的温度;1至12小时,或可替代地4至6小时范围内的时间;或这两者。所得物质为卤化镁基载体。

[0054] 然后,在适合于形成经调节的卤化镁载体的条件下,卤化镁载体与选择的调节化合物反应,所述选择的调节化合物含有选自由以下各者组成的群组的元素:硼、铝、镓、铟和铊。然后,在足以产生经调节的卤化镁载体的条件下,使此化合物和卤化镁载体接触。此类条件可包括0℃至50℃,或可替代地25℃至35℃范围内的温度;4至24小时,或可替代地6至12小时范围内的时间;或这两者。不希望受任何机制的理论束缚,建议该老化起到促进或增强附加金属吸附到载体上的作用。

[0055] 当制备并且适当地老化经调节的载体时,使其与钛化合物接触。在某些优选的实施例中,可以选择卤化钛或烷氧化钛或其组合。条件可包括在0℃至50℃或可替代地25℃至35℃范围内的温度;3小时至24小时,或可替代地6小时至12小时的时间;或这两者。该步骤的结果是的至少一部分钛化合物吸附到经调节的卤化镁载体上。

[0056] 在制备用于制备本发明聚乙烯组合物的多金属催化剂中的附加步骤

[0057] 对于用于制备本发明聚乙烯组合物的那些催化剂,即本文中的多金属催化剂,两

种附加金属(为方便起见在本文中称为“第二金属”和“第三金属”)也将吸附到镁基载体上,“第二金属”和“第三金属”独立地选自锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、铬(Cr)、钼(Mo)和钨(W)。这些金属可以本领域的技术人员已知的多种方式中的任一种并入,但是一般地在(例如)液相(如适当的烃溶剂)中在包括钛的经调节镁基卤化物载体与所选择的第二金属和第三金属之间的接触,将适合于确保附加金属的沉积以形成现可称为“前催化剂”的产物,所述前催化剂为多金属前催化剂。

[0058] 在某些实施例中,多金属前催化剂在足以形成多金属前催化剂条件下表现出在30:1至5:1范围内的镁与钛和第二及第三金属组合的摩尔比。因此,镁与钛的总摩尔比在8:1至80:1范围内。

[0059] 当形成前催化剂时,其可以用于通过使其与助催化剂组合以形成最终催化剂,所述助催化剂由至少一种有机金属化合物,如烷基铝或卤烷基铝、卤化烷基铝、格林纳试剂、碱金属铝氢化物、碱金属硼氢化物、碱金属氢化物、碱土金属氢化物等组成。来自前催化剂与有机金属助催化剂的反应的最终催化剂的形成可以在原位进行,或在进入聚合反应器之前进行。因此,可在各种条件下进行助催化剂和前催化剂的组合。此类条件可包括(举例来说)在惰性气氛(如氮气、氩气或其它惰性气体)下在0℃至250℃,或可替代地15℃至200℃范围内的温度下使它们接触。在催化反应产物的制备中,不必使烃类可溶组分与烃类不可溶组分分离。用于前催化剂和助催化剂之间接触的时间可(举例来说)从0秒至240秒,或可替代地5秒至120秒。可以采用这些条件的各种组合。

[0060] 催化剂A制备

[0061] 将(C₂H₅)AlCl₂(48mL的1.0M己烷溶液)添加至800mL的MgCl₂(0.20M,在ISOPAR™ E中)。使所得混合物在室温下搅拌过夜。然后,将Ti(OiPr)₄的溶液(异丙醇钛,48mL的0.25M ISOPAR™ E溶液)添加至镁/铝悬浮液。使所得混合物搅拌过夜以完成前催化剂老化。

[0062] 催化剂1制备

[0063] 将7.76kg EADC溶液(15wt%的庚烷溶液)添加至约109kg 0.20M MgCl₂浆液,接着搅拌8小时。然后,添加TiCl₄/VOCl₃(分别为85mL和146mL)的混合物,接着添加Zr(TMHD)₄的溶液(0.320kg的0.30M Isopar E溶液)。在彼此的1小时内顺序地执行这两个添加。所得催化剂预混合物在使用之前在搅拌下老化另外8h。

[0064] 然后,上文制备每种催化剂用于制备如下文所描述的聚乙烯组合物。

[0065] 制备发明聚乙烯组合物实例1和2(发明PE组合物实例1和发明PE组合物实例2)和比较聚乙烯组合物实例A和B(比较PE组合物实例A和比较PE组合物B)

[0066] 所有原材料(乙烯、1-己烯、1-辛烯)和方法溶剂(以商品名ISOPAR的异烷烃溶剂,其可商购自埃克森美孚公司(ExxonMobil Corporation))在引入至反应环境中之前用分子筛纯化。氢气在加压气缸中以高纯度级别供应并且不进行进一步纯化。反应器单体进料(乙烯)流经由机械压缩机加压到高于反应压力的压力,例如750psig。溶剂和共聚单体(1-辛烯或1-己烯)进料经由机械正排量泵加压到高于反应压力的压力,例如750psig。用经纯化的溶剂(ISPAR E)将个别催化剂组分手动地分批稀释到指定的组分浓度并且加压到高于反应压力的压力,例如750psig。用质量流量计测量所有反应进料流量并用计算机自动化阀门控制系统独立地控制。

[0067] 该连续溶液聚合反应器由充满液体、非绝热、等温、循环环路组成。独立地控制所

有新鲜溶剂、单体、共聚单体、氢气和催化剂组分进料是可能的。该组合的溶剂、单体、共聚单体和氢气进料通过将进料流穿过热交换器而温控至5℃至50℃之间的任何位置并且通常为40℃。将进料至聚合反应器的新鲜共聚单体对准以将共聚单体添加至再循环溶剂中。将聚合反应器的总新鲜进料在两个位置注射于反应器中,其中每一注射位置之间的反应器体积大致相等。典型地用每个注射器控制新鲜进料,接受总新鲜进料质量流量的一半。将催化剂组分通过特别设计的注射进口装置注射到聚合反应器中并且在注入于反应器中之前组合进入一种混合的前催化剂/助催化剂进料流。助催化剂组分(TEA)基于与前催化剂组分的指定摩尔比的计算值来进料。在每一新鲜注入位置(进料或催化剂)之后,立即用凯尼斯(Kenics)静态混合元件将进料流与循环聚合反应器内含物混合。使反应器的内含物连续地循环穿过热交换器,所述热交换器负责去除大量反应热,并且冷却液侧的温度负责将等温反应环境维持在指定反应器温度下。通过螺杆泵提供围绕反应器环路的循环。来自聚合反应器的流出物(含有溶剂、单体、共聚单体、氢气、催化剂组分和熔融聚合物)离开反应器环路并且进入流出物与去活化及酸清除剂(通常为硬脂酸钙以及伴随的水合的水)接触的区域以停止反应并清除氯化氢。此外,此时可以添加各种添加剂(如抗氧化剂)。然后,物料流经过另一组凯尼斯静态混合元件以均匀地分散催化剂去活化剂和添加剂。

[0068] 添加添加剂后,流出物(含有溶剂、单体、共聚单体、氢气、催化剂组分和熔融聚合物)穿过热交换器以升高制备中的流体温度,从而使聚合物与其它较低沸点反应组分分离。然后,使料流穿过压力排泄控制阀(负责将反应器的压力维持在指定目标处)。然后,流体进入二级分离和脱挥发系统,在所述系统中聚合物从溶剂、氢气和未反应的单体和共聚单体中移出。在再次进入反应器之前从再循环料流中去除杂质。将经分离并且脱挥发的聚合物熔体泵送通过经特别设计用于水下粒化的模具,切割成均匀固体球,干燥并且转移到料斗中。在验证初始聚合物特性之后,将固体聚合物球转移至储存装置。

[0069] 可以再循环或破坏在脱挥发步骤中去除的部分。举例来说,大部分溶剂在穿过纯化床之后再循环回到该反应器中。该再循环溶剂中仍然可以具有未反应的共聚单体,其在再进入反应器前经新鲜共聚单体增浓。该再循环溶剂可仍具有一些氢气,其然后用新鲜氢气增浓。

[0070] 表1至3总结了发明聚乙烯组合1和2以及比较聚乙烯组合A和B的聚合条件。这些聚合反应中所使用的添加剂为400ppm硬脂酸钙,500ppm DHT-4a,1000ppm IRGAFOS 168(其为三(2,4二-叔丁基苯基)亚磷酸酯),250ppm IRGANOX 1076(其为十八基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)和200ppm IRGANOX 1010(其为四(亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)))。DHT-4a为可商购自Kisuma Chemicals BV的合成水滑石。IRGAFOS 168、IRGANOX 1076和IRGANOX 1010可商购自BASF。

[0071] 表4和表5提供所选择的特性和发明及比较聚乙烯组合物的金属催化剂残余物。

[0072] 表1

[0073]

反应器进料	比较 PE 组 合物实例 A	发明 PE 组 合物实例 1	比较 PE 组 合物实例 B	发明 PE 组 合物实例 2
主反应器进料温度 (°C)	15	40	40	40
主反应器总溶剂流量 (lb/hr)	1,387	1,387	1,420	1,948
主反应器新鲜乙烯流量 (lb/hr)	365	365	373	375
主反应器总乙烯流量 (lb/hr)	376	376	384	390
共聚单体类型	1-辛烯	1-辛烯	1-己烯	1-己烯
主反应器新鲜共聚单体流量 (lb/hr)	52	45	43	41
主反应器总共聚单体流量 (lb/hr)	234	207	201	210
主反应器进料溶剂/乙烯比率	3.80	3.80	3.81	5.19
主反应器新鲜氢气流量 (sccm)	4608	4206	2805	5096
主反应器氢气摩尔%	0.188	0.172	0.112	0.200

[0074] 表2

[0075]

反应条件	比较 PE 组合物实 例 A	发明 PE 组合物 实例 1	比较 PE 组合物 实例 B	发明 PE 组合物 实例 2
主反应器控制温度 (°C)	190	180	188	175
主反应器压力 (Psig)	725	725	725	725
主反应器 FTnIR 出口[C2] (g/L)	8.6	8.6	8.6	8.1
主反应器 log ₁₀ 粘度 (log(cP))	2.86	2.93	2.83	2.29
主反应器聚合物浓度 (wt%)	23.0	22.6	22.4	17.2
主反应器换热器热传递系数 (BTU/ (hr ft ² °F))	38	32	29	33
主反应器聚合物驻留时间 (hr)	0.11	0.11	0.11	0.08
通过通气口总乙烯转化率 (wt%)	93.4	93.4	93.4	92.0

[0076] 表3

[0077]

催化剂	比较 PE 组 合物实例 A	发明 PE 组 合物实例 1	比较 PE 组 合物实例 B	发明 PE 组 合物实例 2
主反应器催化剂	催化剂 A	催化剂 1	催化剂 A	催化剂 1
主反应器催化剂流量 (lb/hr)	1.80	1.32	1.14	1.02
主反应器催化剂浓度 (ppm)	500	258	500	258
主反应器催化剂效率 (M lbs Poly/lb Zr)	0.45	1.17	0.71	1.52
主反应器催化剂金属分子量 (g/mol)	47.9	47.9	47.9	47.9
主反应器助催化剂-1 摩尔比	4.0	10.0	4.0	10.0
主反应器助催化剂-1 类型	TEA*	TEA	TEA	TEA
主反应器助催化剂-1 流量 (lb/hr)	2.14	2.03	1.36	1.57
主反应器助催化剂-1 浓度 (ppm)	4,000	4,000	4,000	4,000

[0078] *TEA为三乙基铝。

[0079] 表4

[0080]

	I ₂ , g/10min	密度, g/cm ³	I ₁₀ /I ₂	Mw/Mn
比较PE组合物实例A	2.16	0.9168	7.32	3.49

比较PE组合物实例B	2.34	0.9181	7.54	3.82
发明PE组合物实例2	2.91	0.9181	6.96	2.94
发明PE组合物实例1	2.15	0.9164	6.97	3.00

[0081] 表5*

[0082]

实例	Al, ppm	Mg, ppm	Ti, ppm	V, ppm	Hf, ppb	Zr, ppm	Cl, ppm
比较 PE 组合物实例 A	53 ± 2	110 ± 10	1.9 ± 0.2	在 0.01 下未检测到	在 0.05 下未检测到	在 0.5 下未检测到	39 ± 2
比较 PE 组合物实例 B	51 ± 2	100 ± 10	1.4 ± 0.2	在 0.01 下未检测到	在 0.05 下未检测到	在 0.5 下未检测到	47 ± 2
发明 PE 组合物实例 1	53 ± 2	110 ± 10	0.8 ± 0.1	1.5 ± 0.2	在 0.05 下未检测到	0.7 ± 0.1	45 ± 2
发明 PE 组合物实例 2	62 ± 3	130 ± 10	0.3 ± 0.1	1.06 ± 0.05	在 30 下未检测到	0.70 ± 0.07	39 ± 2

[0083] *在如每种元素之后的圆括号中指示的,在实例中的任一项中在其相应的检测限处未检测到铌(Nb)(5ppm)、钽(Ta)(50ppb)、铬(Cr)(0.5ppm)、钼(Mo)(50ppb)以及钨(W)(5ppm)。

[0084] 单层膜生产(第一组)

[0085] 所有的膜用下表中所示的条件在5层Egan-Davis标准流延挤出生产线上制备。发明单层膜2-1和2-2使用发明聚乙烯组合物2生产。发明单层膜2-1具有0.8密耳的厚度并且发明单层膜2-2具有0.5密耳的厚度。比较单层膜A1和A2使用比较聚乙烯组合物A生产。比较单层膜A1具有0.8密耳的厚度并且比较单层膜A2具有0.5密耳的厚度。表6至8提供膜生产细节和单层膜的所选择物理特性。

[0086] 表6:用于单层膜流延生产线的运行条件

[0087]

PE 组合物	单层膜	熔融温度[°F]		外部速度[RPM]		速率[lb/hr]	最高外部压力[psi]
		最小值	最大值	最小值	最大值		
比较 PE 组合物实例 A	比较 A1 (0.8 密耳)	517	552	26	63	409	2531

[0088]

比较 PE 组合物实例 A	比较 A2 (0.5 密耳)	517	552	26	63	393	2419
发明 PE 组合物实例 2	发明 2-1 (0.8 密耳)	497	540	26	63	333	2521
发明 PE 组合物实例 2	发明 2-2 (0.5 密耳)	490	541	26	63	401	2534

[0089] 表7:在0.8密耳下的单层流延膜特性。

[0090]

单层膜	膜厚度(密耳)	极限拉伸(%)	托盘上穿刺(1b)
比较A1	0.8	268	9.0
发明2-1	0.8	319	9.0

[0091] 表8:在0.5密耳下的单层流延膜特性.

[0092]

单层膜	膜厚度(密耳)	极限拉伸(%)	托盘上穿刺(1b)
比较A2	0.5	208	8.0
发明2-2	0.5	248	8.5

[0093] 多层膜生产

[0094] 在5层Egan-Davis标准流延挤出生产线中制备具有0.8密耳目标总厚度的五层(A/B/C/D/E)膜,并且其中每层为总厚度的20%。用于每种树脂的处理条件示出在表9中。比较多层膜A使用由比较聚乙烯组合物A制备的3个芯层制备。比较多层膜B使用由比较聚乙烯组合物B制备的3个芯层制备。发明多层膜1使用由发明聚乙烯组合物1制备的3个芯层制备。发明多层膜2使用由发明聚乙烯组合物2制备的3个芯层制备。

[0095] 表9:用于多层膜流延生产线的运行条件

[0096]

	熔融温度[°F]		外部速度[RPM]		速率[lb/hr]	最高外部压力[psi]
	最小值	最大值	最小值	最大值		
比较多层膜 A	514	543	24	59	391	2,383
发明多层膜 2	523	541	25	60	391	2,255
比较多层膜 B	504	537	24	60	387	2,374
发明多层膜 1	521	544	24	59	411	2,543

[0097] 表10提供用于每个多层膜的层组合物。每种多层膜包含由DOWLEX 2247G制备的释放层,可商购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的具有2.3g/10min I₂和0.917g/cc密度的聚乙烯树脂。每种多层膜包含由ATTANE 4404G制备的粘附层,可商购自陶氏化学公司的具有4.0g/10min I₂和0.904g/cc密度的聚乙烯树脂。表11提供该多层膜的所选择物理性能。

[0098] 表10

[0099]

	释放	芯层			粘附
	层 A 树脂	层 B 树脂	层 C 树脂	层 D 树脂	层 E 树脂
比较多层膜 A	DOWLEX 2247G	比较 PE 组合物 A	比较 PE 组合物 A	比较 PE 组合物 A	ATTANE 4404G
发明多层膜 2	DOWLEX 2247G	发明 PE 组合物 2	发明 PE 组合物 2	发明 PE 组合物 2	ATTANE 4404G
比较多层膜 B	DOWLEX 2247G	比较 PE 组合物 B	比较 PE 组合物 B	比较 PE 组合物 B	ATTANE 4404G
发明多层膜 1	DOWLEX 2247G	发明 PE 组合物 1	发明 PE 组合物 1	发明 PE 组合物 1	ATTANE 4404G

[0100] 表11

[0101]

	比较多层膜A	发明多层膜2	比较多层膜B	发明多层膜1
极限拉伸(%)	310	328	307	322
托盘上穿刺(lbs)	8.0	10.5	9.0	9.5

[0102] 单层膜生产(第二组)

[0103] 在生产上文所论述的第一组膜后约十个月,使用发明聚乙烯组合2生产第二组膜。所有此类膜用在下表中所示的条件在5层Egan-Davis标准流延挤出生产线上制备。发明单层膜2-3使用发明聚乙烯组合2生产。发明单层膜2-3的厚度为0.8密耳。比较单层膜C1使用比较聚乙烯组合C生产。比较聚乙烯组合C为TUFLIN HS-7001 NT 7线性低密度聚乙烯树脂,聚乙烯树脂可商购自陶氏化学公司,其具有3.2g/10min的I₂和0.9178g/cc的密度。比较单层膜C1的厚度为0.8密耳。65%发明聚乙烯组合1/35%比较实例C的共混物以及35%发明聚乙烯组合1/65%比较实例C的共混物也以0.8密耳厚度制备。每种调配物在MAGUIRE重力掺合器上混配。

[0104] 表12至13提供膜生产细节和单层膜的所选择物理特性。表13表明,该发明聚乙烯组合与比该发明聚乙烯组合具有更高拉伸性但较低穿刺的线性低密度聚乙烯共混,使得拉伸性和穿刺的平衡被改变。根据期望的拉伸性和穿刺的平衡,该发明聚乙烯组合的%可以如表13中所示改变。

[0105] 因为制造条件可对性能有影响,所以膜的不同特性可显示出试验到试验的一些变化。因此,评估树脂的最佳方法为比较在使用类似条件的相同试验期间制备的那些膜的性能。其中制造膜的该流延生产线在收集第一组膜数据(单层膜生产(第一组))之后被升级。该升级包括改变对流延到冷却辊上后的膜施加张力的绕线器系统。该新型绕线器来自Webex有限公司并且允许达到1200ft/min而用于第一组膜的卷绕器仅能够达到900ft/min。该升级进一步包括也可影响膜特性的新型模具(包括用于制备第一组膜的不同模具设计)。

[0106] 表12:用于单层膜(第二组)流延生产线的运行条件

[0107]

PE 组合物	单层膜	熔融温度[°F]		外部速度[RPM]		速率 [lb/hr]	最高外部压力[psi]
		最小值	最大值	最小值	最大值		
发明 PE 组合物实例 2	发明 2-3(0.8密耳)	517	540	28	68	449	2120
比较 PE 组合物实例 C	比较 C1(0.8密耳)	513	538	25	62	428	1871
65%发明 PE 组合物实例 1/35%比较实例 C	发明共混物 1-1 (0.8密耳)	514	538	26	63	433	2006
35%发明 PE 组合物实例 1/65%比较实例 C	发明共混物 1-2 (0.8密耳)	514	538	26	63	445	1875

[0108] 表13:在0.8密耳下的单层流延膜特性。

[0109]

单层膜	膜厚度(密耳)	极限拉伸(%)	托盘上穿刺(ib)
发明 2-3	0.8	341	13
比较 B	0.8	384	9.75
65%发明 PE 组合物实例 2/35%比较实例 B	0.8	362	11.5
35%发明 PE 组合物实例 2/65%比较实例 B	0.8	372	10.5

[0110] 测试方法

[0111] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定所述聚合物的凝胶渗透色谱(GPC)数均分子量和重均分子量(分别为 M_n 和 M_w)以及分子量分布(M_w/M_n)。色谱系统由具有包括折射计的聚合物实验室PL-220型高温色谱组成。使用PolymerChAR(巴伦西亚,西班牙)(Valencia, Spain) GPC One软件和收集界面完成数据采集。该系统配备有来自聚合物实验室公司(Polymer Laboratories)的在线溶剂脱气装置。

[0112] 柱室和传送室在140℃下运作。所使用的柱为3PL凝胶混合B 10微米柱和10微米保护管柱。所用溶剂是1,2,4三氯苯。样品以50mL溶剂中0.1g聚合物的浓度制备。色谱溶剂和样品制备溶剂含有200ppm的丁基化羟基甲苯(BHT)。对两种溶剂源进行氮气鼓泡。该样品在160℃下搅拌2小时。所用注射体积是200μL,并且流动速率是1.0mL/min。GPC柱组的校准用最小的20种窄MWD的分子量在580g/mol至8,400,000g/mol范围内的聚苯乙烯标准品执行,所述聚苯乙烯标准品购自聚合物实验室(英国什罗普郡)(Shropshire, UK),其中大于500,000的分子量的个别浓度为0.5mg/ml和0.25mg/ml。用PolymerChAR GPC One软件执行数据简化。使用Williams, T.和Ward, I.M.,《用于使用聚苯乙烯馏分的凝胶渗透色谱法的聚乙烯校准曲线的构成(The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions)》,《高分子科学杂志聚合物快报(J. Polym. Sci. Polym. Lett.)》,6,621(1968)中所公开的方法,将聚苯乙烯标准峰分子量转化成聚乙烯分子量:

[0113] $M_{\text{聚乙烯}} = A(M_{\text{聚苯乙烯}})^B$

[0114] 其中M为分子量,A的值为0.4316并且B等于1.0。3阶多项式拟合用于聚乙烯当量logMW的校准作为洗脱体积的函数。在个别样品和校准物的分析期间,流量标记物(癸烷)用于纠正微小(<1%)的流量差异。聚乙烯当量分子量计算使用PolymerChAR GPC One软件版本进行。

[0115] 用于金属的中子活化方法

[0116] 通过将约3.5克该球转移到预先清洁的2打兰聚乙烯小瓶中制备两组重复样品。由其NIST可跟踪标准溶液(来自SPEX的Certi纯)为所测试的每种金属制备标准品,到2打兰聚乙烯小瓶中使用milli-Q纯水将它们稀释至6ml,并且热密封小瓶。然后,使用Mark I TRIGA核反应堆分析样品和标准品的这些元素。用于这些元素的反应和实验条件汇总在下表中。将样品转移至未受辐照的小瓶,随后进行γ-光谱分析。使用CANBERRA软件和标准比较技术计算元素浓度。ND意指在NAA测量系统的引用检测极限下未检测到。表12提供用于金属测定的测量参数。

[0117] 表14:在NAA期间用于元素的反应和实验条件

[0118]

元素	核反应	同位素	半衰期	反应器功率	辐照时间	等待时间	计数时间	γ 能, KeV
Al	$^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$	^{28}Al	2.24 m	250 kW	2 m	4 m	4.5 min	1778.5
Cl	$^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$	^{38}Cl	37.2 m	250 kW	2 m	4 m	4.5 min	1642.5, 2166.5
Cr	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$	^{51}Cr	27.7 d	250 kW	90 m	5 h	1.6 h	320
Hf	$^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$	^{181}Hf	42.4 d	250 kW	90 m	5 h	1.6 h	133,482
Mg	$^{26}\text{Mg}(n, \gamma)^{27}\text{Mg}$	^{27}Mg	9.46 m	250 kW	2 m	4 m	4.5 min	843.8, 1014
Mo	$^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$	^{99}Mo	66.0 h	250 kW	90 m	5 h	1.6 h	181,739.7, 141
Nb	$^{93}\text{Nb}(n, \gamma)^{94\text{m}}\text{Nb}$	$^{94\text{m}}\text{Nb}$	6.26 m	250 kW	2 m	4 m	4.5 min	871
Ta	$^{181}\text{Ta}(n, \gamma)^{182}\text{Ta}$	^{182}Ta	114.4 d	250 kW	90 m	5 h	1.6 h	1121,1222
Ti	$^{50}\text{Ti}(n, \gamma)^{51}\text{Ti}$	^{51}Ti	5.76 m	250 kW	2 m	4 m	4.5 min	320

[0119]

W	$^{186}\text{W}(n, \gamma)^{187}\text{W}$	^{187}W	23.7 h	250 kW	90 m	5 h	1.6 h	135,481
V	$^{51}\text{V}(n, \gamma)^{52}\text{V}$	^{52}V	3.75 m	250 kW	2 m	4 m	4.5 min	1434
Zr	$^{96}\text{Zr}(n, \gamma)^{97}\text{Zr}$	^{97}Zr	16.91 h	250 kW	90 m	5 h	1.6 h	743.4

[0120] 极限拉伸

[0121] 在来自强光工业的强光膜测试系统上测试极限拉伸。该膜辊放在机器的展开部分上并且该膜穿过一组辊。然后,该膜随着增加力而展开直至其达到其最终的拉伸点。称重传感器测量所施加的力的量并且作出计算以测定存在于膜中拉伸的量,以%测量。

[0122] 托盘上穿刺:

[0123] 该测试使用Bruceton阶梯方法以测定膜可以经过用于三种包装而没有故障的测试探针的负载的最大力。测试探针以期望的突起距离插入到测试台中。该膜被安置以使得测试探针与膜的中心对准。将该膜连接至测试台并启动的包装器。当包装器达到200%预先拉伸时,就使得该膜通过用于最大三种包装的探针。在任何包装期间膜的任何断裂被认为是负载设定的力处的故障。根据在负载设定处的膜的性能(即通过或失败),向上或向下调节负载的力并且在新负载设定处重复该测试。持续进行该过程直至找到没有故障发生的最大力。表15提供在该方法中使用的设备和设置。

[0124] 表15

[0125]

设备:	Lantech SHC膜测试包装器
预拉伸:	200%
转台速度	9rpm
负载的力(F2)	变量
探针类型	4"×4"钝棒
探针突起距离	12in