



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103360672 B

(45) 授权公告日 2016.01.06

(21) 申请号 201310303109.8

(22) 申请日 2008.04.04

(30) 优先权数据

60/922,764 2007.04.10 US

(62) 分案原申请数据

200880019554.9 2008.04.04

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 西尔维·德斯贾丁斯

马克·斯普林斯 菲利普·赫斯塔德

内森·威克 杰瑟斯·尼托

韦德·康兹

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

C08L 23/08(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

(56) 对比文件

US 20020065384 A1, 2002.05.30,

US 6340532 B1, 2002.01.22, 全文.

CN 1242030 A, 2000.01.19, 全文.

审查员 蔡腾腾

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

聚乙烯膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚乙烯膜及其制备方法。根据本发明的聚乙烯膜包含至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,所述共聚物的密度为约0.910—约0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约2.8—3.8,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.3—约4g/10分钟,和I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>之比为6.5—约7.8。该膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于(6666-7012\*密度)g/mil,标准化撕裂强度为等于或大于

$$(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}}) \text{ g/mil, 和雾度为 } 3 -$$

10%。根据本发明的聚乙烯膜的制备方法包括下列步骤:(1)提供至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,所述共聚物的密度为约0.910—约0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约2.8—3.8,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.3—约4g/10分钟,I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>之比为6.5—约7.8;(2)通过吹塑膜挤出工艺或平挤膜挤出工艺加工所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;和(3)从而形成膜,所述膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于(6666-7012\*密度)g/mil,标准化撕裂强度为等于或大于

$$(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}}) \text{ g/mil, 和雾度为 } 3 - 10\%。$$

1. 一种制品,包含:

一种聚乙烯膜,该膜包含:

至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为  $0.910 - 0.930\text{g/cm}^3$ ,分子量分布为  $2.8 - 3.8$ ,熔体指数  $I_2$  为  $0.3 - 4\text{g}/10$  分钟,和  $I_{10}/I_2$  之比为  $6.5 - 7.8$ ;

其中所述膜的标准化落镖冲击强度 A 为等于或大于  $(6666-7012 \times \text{密度})\text{g/mil}$ ,标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})\text{g/mil}$ ,和雾度为  $3 - 10\%$ ,

其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物是乙烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃共聚单体在多组分催化剂体系存在下在单反应器中的共聚反应产物;

以及任选的添加剂,所述添加剂选自抗静电剂、颜色增强剂、染料、填料、颜料、抗氧化剂、加工助剂、稳定剂、中和剂,它们的共混物,以及它们的组合,其中所述添加剂的量小于  $5\text{wt}\%$ ,基于不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物和添加剂的总重量;

并且所述膜具有  $10 - 75\mu\text{m}$  的厚度。

2. 根据权利要求 1 的制品,其中所述膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于  $(6690-7012 \times \text{密度})\text{g/mil}$ ,标准化撕裂强度为等于或大于  $(470 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})\text{g/mil}$ ,和雾度为  $3 - 8\%$ 。

3. 根据权利要求 1 的制品,其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物是乙烯-1-辛烯共聚物。

4. 根据权利要求 1 的制品,其中所述加工助剂为润滑剂。

5. 一种多层膜,包含:

至少一个聚乙烯膜层,该聚乙烯膜层包含:

至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为  $0.910 - 0.930\text{g/cm}^3$ ,分子量分布为  $2.8 - 3.8$ ,熔体指数  $I_2$  为  $0.3 - 4\text{g}/10$  分钟,和  $I_{10}/I_2$  之比为  $6.5 - 7.8$ ;

其中所述聚乙烯膜层的厚度为  $10 - 75$  微米;标准化落镖冲击强度为等于或大于  $(6666-7012 \times \text{密度})\text{g/mil}$ ,标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})\text{g/mil}$ ,和雾度为  $3 - 10\%$ ;并且

其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物是乙烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃共聚单体在多组分催化剂体系存在下在单反应器中的共聚反应产物;

以及任选的添加剂,所述添加剂选自抗静电剂、颜色增强剂、染料、填料、颜料、抗氧化剂、加工助剂、稳定剂、中和剂,它们的共混物,以及它们的组合,其中所述添加剂的量小于  $5\text{wt}\%$ ,基于不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物和添加剂的总重量。

6. 根据权利要求 5 的多层膜,其中所述聚乙烯膜层的标准化落镖冲击强度为等于或大于  $(6690-7012 \times \text{密度})\text{g/mil}$ ,标准化撕裂强度为等于或大于  $(470 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})\text{g/mil}$ ,和雾度为  $3 - 8\%$ 。

7. 根据权利要求 5 的多层膜, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物是乙烯-1-辛烯共聚物。

8. 根据权利要求 5 的多层膜, 其中所述加工助剂为润滑剂。

## 聚乙烯膜及其制备方法

[0001] 本申请是中国发明专利申请(申请日:2008年4月4日;申请号:200880019554.9(国际申请号:PCT/US2008/059338);发明名称:聚乙烯膜及其制备方法)的分案申请。

### [0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请是非-临时申请,并要求2007年4月10日申请的、主题为“POLYETHYLENE FILMS AND METHOD OF MAKING THE SAME”的美国临时专利申请 No. 60/922,764 的优选权,其中的教导在这里被全文引入,就如同下文全文复制一样。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及聚乙烯膜及其制备方法。

### 背景技术

[0005] 用聚乙烯来制备适于各种商用产品的膜是众所周知的。可以使用各种不同的方法来形成此类聚乙烯膜。此类方法包括,但不限于,挤出-吹膜工艺和挤出-铸膜工艺。每个工艺都具有其自身的优点和缺点。这两种工艺的主要区别是熔融聚合物的挤出片材的冷却方式不同。

[0006] 所述挤出-吹膜工艺是一种众所周知的用于制备塑料膜的工艺。所述挤出-吹膜工艺使用挤出机加热、熔融并输送所述熔融聚合物,使其通过一个环形口模。从所述口模中抽出所述熔融聚合物形成管状形态,最后通过一对拉伸或压轧辊子。然后从芯轴中引入内部压缩空气,使所述管的直径增大,从而形成希望尺寸的膜泡。同时在膜泡的四周引入外部空气以在口模的出口处冷却所述熔体。膜的宽度通常通过引入膜泡中的内部空气的多少进行改变,以此来增大或减小膜泡的尺寸。膜厚度通常通过增大或减小所述拉伸辊或压轧辊的速度,即通过控制拉细(draw-down)速率而进行控制。在通过所述拉伸或压轧辊之后,所述膜泡立即被塌陷成两个双层膜。然后,所述冷却膜可以通过切割或密封被进一步加工,以制备各种消费品。

[0007] 此外,膜的性能也会受到聚合物的分子结构和/或加工条件的影响,例如吹胀比率,即吹气膜泡的直径与环形口模的直径的比率。

[0008] 对于各种应用,明显需要进一步改进的膜性能,例如改进的光学性能和改进的机械性能。各种工艺已经被提及用于实现这类改进的性能。

[0009] 美国专利 No. 4,346,834 公开了用于由薄管型膜制备无缝处理带(seamless-wall handled strap bags)的共混聚烯烃树脂,所述膜基本上由HDPE、LLDPE和普通支化LDPE的均质共混物组成。

[0010] 美国专利 No. 4,377,720 公开了总产物 Mn 为 200—700、包含至少 90mol% 线性  $\alpha$ -烯烃的线性  $\alpha$ -烯烃和蜡的制备方法,其中包括在卤化锆与铝助催化剂的反应产物的存在下、在稀释剂的存在下、在约 50°C—200°C 的温度和高于约 3.5MPa 的乙烯压力下聚合包含乙烯的气体,其中通过铝助催化剂/卤化锆的摩尔比来控制所述聚合产物的 Mn,所述摩

尔比为低于约 1 ;另外,所述铝助催化剂选自二烷基铝醇化物或芳氧基和二烷基铝二取代酰胺。

[0011] 美国专利 No. 4, 533, 578 公开了通过夹层泡沫、吹膜共挤出来制备 3- 层垃圾袋的方法。所述表层基本上由高性能聚烯烃如线性低密度聚乙烯组成。所述泡沫中间层给予所述袋改进的结构完整性和刚性、独立于所述表层的撕裂机构和改进的 TD 撕裂强度。

[0012] 美国专利 No. 4, 579, 912 公开了与至多约 10wt% 的芳族聚合物共混的线性低密度共聚物 (LLDPE), 所述芳族聚合物是, 例如聚苯乙烯或聚(对-甲基苯乙烯), 以使得膜相比于单独的所述 LLDPE, 具有改进的 MD 撕裂强度或等效的 MD 撕裂强度以及更高的刚性。

[0013] 美国专利 No. 4, 614, 764 公开了通过向基础树脂添加化学改性乙烯聚合物使得性能得到改进的线性乙烯聚合物, 特别是线性低密度聚乙烯 (LLDPE)。通过使用自由基产生剂引起所述改性, 优选有机过氧化物如过氧化苯甲酰, 任选还使用一种不饱和硅烷如乙烯基三甲氧基硅烷。

[0014] 美国专利 No. 4, 657, 811 公开了通过夹层泡沫、吹膜共挤出来制备 3- 层塑料膜的方法。所述表层由高性能聚烯烃如线性低密度聚乙烯组成。所述泡沫中间层给予膜改进的结构完整性和刚性、独立于所述表层的撕裂机构和改进的 TD 撕裂强度。

[0015] 美国专利 No. 4, 716, 201 公开了与至多约 10wt% 的芳族聚合物共混的线性低密度共聚物 (LLDPE), 所述芳族聚合物是, 例如聚苯乙烯或聚(对-甲基苯乙烯), 以使得膜相比于单独的所述 LLDPE, 具有改进的 MD 撕裂强度或等效的 MD 撕裂强度以及更高的刚性。

[0016] 美国专利 No. 5, 000, 992 公开了一种塑料容器封闭体, 比如瓶盖衬垫或密封塞, 它们通过共挤出多层泡沫膜形成。所述共挤出多层泡沫膜具有至少一个第一聚烯烃共混物实心膜层和至少一个第二聚烯烃共混物泡沫层, 所述第一聚烯烃共混物包含线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯和任选的高密度聚乙烯, 而所述第二聚烯烃共混物包含线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯和任选的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0017] 美国专利 No. 5, 210, 167 公开了一种具有  $M_z/M_w$  比为大于 3.5 的乙烯的线性低密度共聚物的膜。

[0018] 美国专利 No. 5, 258, 463 公开了一种由共混组合物形成的膜, 所述共混组合物包含乙烯与微量的包含 4 到 10 个碳原子的烯烃的线性低密度共聚物。

[0019] 美国专利 No. 5, 569, 693 公开一种适于托盘包封的拉伸/食品膜, 所述膜通过吹膜工艺制备。该膜由以下物质共混制备: 40 — 80% 重量的与  $\alpha$ - 烯烃共聚单体聚合得到的线性低密度聚乙烯, 其熔体指数为 0.8 — 1.2, 密度为 0.916 — 0.920 ; 60 — 20% 重量的柔性半结晶聚乙烯, 其熔体指数为 0.8 — 2.0, 密度为 0.86 — 0.91 ; 3 — 9% 重量的液体聚烯烃; 和 0.1 — 4.0% 重量的表面活性剂。

[0020] 美国专利 No. 6, 204, 335 公开了一种由组合物制备的膜, 所述组合物包含约 80 — 约 99wt% 的线性超低密度聚乙烯和约 1 — 约 20wt% 的丙烯聚合物, 基于所述组合物; 所述丙烯聚合物包含 0 — 约 40wt% 的具有 2 — 10 个碳原子的烯烃共聚单体单元和约 60 — 约 100wt% 的丙烯, 基于所述丙烯聚合物, 所述丙烯聚合物具有在 190 °C 为约 1 到约 30,000mPa · s 的 Brookfield Thermosel 粘度。

[0021] 美国专利 No. 6, 340, 532 公开了由伪齐次线性低密度聚乙烯树脂制造的(包装用)收缩膜。所述伪齐次树脂由 Ziegler Natta 催化剂制备, 优选使用中压溶液聚合工艺。

[0022] 美国专利 No. 6, 500, 901 公开了一种由组合物制备的膜, 所述组合物包含约 80 — 约 99wt% 的线性超低密度聚乙烯和约 1 — 约 20wt% 的丙烯聚合物, 基于所述组合物; 所述丙烯聚合物包含 0 — 约 40wt% 的具有 2 — 10 个碳原子的烯烃共聚单体单元和约 60 — 约 100wt% 的丙烯, 基于所述丙烯聚合物。

[0023] 美国专利 No. 6, 696, 166 公开了一种塑料膜, 所述膜由伪齐次线性低密度聚乙烯树脂在特定挤出条件下使用特定的环形挤出模头制备。

[0024] 美国专利 No. 6, 767, 599 公开了一种充满可流动材料的袋的制备方法, 使用垂直成型、填充和密封装置, 其中所述袋通过吹膜一种共混物制得, 所述共混物包含: 乙烯与至少一种  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃在单位点催化剂聚合方法中制备的线性聚合物, 和至少一种下列物质: (a) 乙烯与至少一种  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃在多位点催化剂聚合方法中制备的线性聚合物; (b) 高压低密度聚乙烯; 和 (c) 选自稳定剂、抗粘连剂和挤出助剂的添加剂。

[0025] 尽管存在上述研究具有改进的性能如改进的机械性能和 / 或改进的光学性能的聚乙烯膜的工作, 但人们仍然期望存在一种新的聚乙烯膜, 它同时具有改进的机械性能和改进的光学性能, 以及所述新的聚乙烯膜的制造方法。

#### [0026] 发明概述

[0027] 本发明涉及一种聚乙烯膜及其制备方法。根据本发明的聚乙烯膜包含至少一种不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物, 所述共聚物的密度为约 0.910 — 约 0.930g/cm<sup>3</sup>, 分子量分布为约 2.8 — 3.8, 熔体指数 ( $I_2$ ) 为约 0.3 — 约 4g/10 分钟, 和  $I_{10}/I_2$  之比为 6.5 — 约 7.8。该膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于 (6666-7012\* 密度) g/mil, 标准化撕裂强度为等

于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil, 和雾度为 3 — 10%。根据本发明的聚乙烯膜的制备方法

包括下列步骤: (1) 提供至少一种不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物, 所述共聚物的密度为约 0.910 — 约 0.930g/cm<sup>3</sup>, 分子量分布为约 2.8 — 3.8, 熔体指数 ( $I_2$ ) 为约 0.3 — 约 4g/10 分钟, 和  $I_{10}/I_2$  之比为 6.5 — 约 7.8; (2) 通过吹塑膜挤出工艺或平挤膜挤出工艺加工所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物; 和 (3) 从而形成膜, 所述膜的标准化落镖冲击强度为等

于或大于 (6666-7012\* 密度) g/mil, 标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil, 和雾度为 3 — 10%。

[0028] 具体地, 本发明涉及以下内容:

[0029] 项 1. 一种聚乙烯膜, 包含:

[0030] 至少一种不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为约 0.910 — 约 0.930g/cm<sup>3</sup>, 分子量分布为约 2.8 — 3.8, 熔体指数 ( $I_2$ ) 为约 0.3 — 约 4g/10 分钟, 和  $I_{10}/I_2$  之比为 6.5 — 约 7.8;

[0031] 其中所述膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于 (6666-7012\* 密度) g/mil, 标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil, 和雾度为 3 — 10%。

[0032] 项 2. 根据项 1 的聚乙烯膜, 其中所述膜具有 10 — 75  $\mu$ m 的厚度。

[0033] 项 3. 根据项 1 的聚乙烯膜, 其中所述膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于

(6690-7012\*密度) g/mil, 标准化撕裂强度为等于或大于  $(470 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil, 和雾度为 3 — 8%。

[0034] 项 4. 根据项 1 的聚乙烯膜, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物是乙烯-1-辛烯共聚物。

[0035] 项 5. 根据项 1 的聚乙烯膜, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物是乙烯与至少一种  $\alpha$  - 烯烃共聚单体在多组分催化剂体系存在下在单反应器中的共聚反应产物。

[0036] 项 6. 一种制品, 包含:

[0037] 一种聚乙烯膜, 该膜包含:

[0038] 至少一种不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物的密度为约 0.910 — 约 0.930 g/cm<sup>3</sup>, 分子量分布为约 2.8 — 3.8, 熔体指数 (I<sub>2</sub>) 为约 0.3 — 约 4 g/10 分钟, 和 I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> 之比为 6.5 — 约 7.8;

[0039] 其中所述膜的标准化落镖冲击强度 A 为等于或大于 (6666-7012\*密度) g/mil, 标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil, 和雾度为 3 — 10%。

[0040] 项 7. 根据项 6 的制品, 其中所述膜具有 10 — 75  $\mu$ m 的厚度。

[0041] 项 8. 根据项 6 的制品, 其中所述膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于 (6690-7012\*密度) g/mil, 标准化撕裂强度为等于或大于  $(470 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil, 和雾度为 3 — 8%。

[0042] 项 9. 根据项 6 的制品, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物是乙烯-1-辛烯共聚物。

[0043] 项 10. 根据项 6 的制品, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物是乙烯与至少一种  $\alpha$  - 烯烃共聚单体在多组分催化剂体系存在下在单反应器中的共聚反应产物。

[0044] 项 11. 一种聚乙烯膜的制备方法, 包含下列步骤:

[0045] 提供至少一种不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物的密度为约 0.910 — 约 0.930 g/cm<sup>3</sup>, 分子量分布为约 2.8 — 3.8, 熔体指数 (I<sub>2</sub>) 为约 0.3 — 约 4 g/10 分钟, 和 I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> 之比为 6.5 — 约 7.8;

[0046] 通过吹塑膜挤出工艺或平挤膜挤出工艺加工所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚物; 和

[0047] 从而形成膜, 所述膜的标准化落镖冲击强度 A 为等于或大于 (6666-7012\*密度) g/mil, 标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil, 和雾度为 3 — 10%。

[0048] 项 12. 根据项 11 的聚乙烯膜的制备方法, 其中所述膜具有 10 — 75  $\mu$ m 的厚度

[0049] 项 13. 根据项 10 的聚乙烯膜的制备方法, 其中所述膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于 (6690-7012\*密度) g/mil, 标准化撕裂强度为等于或大于  $(470 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil, 和雾度为 3 — 8%。

[0050] 项 14. 根据项 11 的聚乙烯膜的制备方法, 其中所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共

聚物是乙烯-1-辛烯共聚物。

[0051] 项 15. 根据项 11 的聚乙烯膜的制备方法,其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物是乙烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃共聚单体在多组分催化剂体系的存在下在单反应器中的共聚反应产物。

[0052] 项 16. 一种多层膜,包含:

[0053] 至少一个聚乙烯膜层,该聚乙烯膜层包含:

[0054] 至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为约 0.910—约 0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约 2.8—3.8,熔体指数 ( $I_2$ ) 为约 0.3—约 4g/10 分钟,和  $I_{10}/I_2$  之比为 6.5—约 7.8;

[0055] 其中所述聚乙烯膜层的厚度为 10—75 微米;标准化落镖冲击强度为等于或大于 (6666-7012\*密度)g/mil,标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil,和雾度为 3—10%。

[0056] 项 17. 根据项 16 的多层膜,其中所述聚乙烯膜层具有 10—75  $\mu\text{m}$  的厚度。

[0057] 项 18. 根据项 16 的多层膜,其中所述聚乙烯膜层的标准化落镖冲击强度为等于或大于 (6690-7012\*密度)g/mil,标准化撕裂强度为等于或大于  $(470 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil,和雾度为 3—8%。

[0058] 项 19. 根据项 16 的多层膜,其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物是乙烯-1-辛烯共聚物。

[0059] 项 20. 根据项 16 的多层膜,其中所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物是乙烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃共聚单体在多组分催化剂体系存在下在单反应器中的共聚反应产物。

[0060] 发明详述

[0061] 根据本发明的聚乙烯膜包含至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,所述共聚物的密度为约 0.910—约 0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约 2.8—3.8,熔体指数 ( $I_2$ ) 为约 0.3—约 4g/10 分钟,和  $I_{10}/I_2$  之比为 6.5—约 7.8。该膜的标准化落镖冲击强度为等于或大于 (6666-7012\*密度)g/mil,标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil,和雾度为 3—10%。该膜的厚度为 10—75 微米。根据本发明的聚乙烯膜的制备方法包括下列步骤:(1) 提供至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,所述共聚物的密度为约 0.910—约 0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约 2.8—3.8,熔体指数 ( $I_2$ ) 为约 0.3—约 4g/10 分钟,和  $I_{10}/I_2$  之比为 6.5—约 7.8;(2) 通过吹塑膜挤出工艺或平挤膜挤出工艺加工所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;和 (3) 从而形成膜,所述膜的厚度为 10—75 微米,标准化落镖冲击强度为等于或大于 (6666-7012\*密度)g/mil,标准化撕裂强度为等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil,和雾度为 3—10%。

[0062] 在本发明中使用的术语“不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,”是指在单个反应器中通过多组分催化剂体系制备的线性低密度聚乙烯,将在下文中进行更详细的描述。

[0063] 在本发明中使用的术语“分子量分布”是指重均分子量 ( $M_w$ ) 与数均分子量 ( $M_n$ ) 的

比率,即  $(M_w/M_n)$ ,将在下文中进行更详细的描述。

[0064] 在本发明中使用的术语“(共)聚合”是指存在共聚单体的乙烯聚合。

[0065] 所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以,例如,具有约 0.910—约 0.940g/cm<sup>3</sup> 的密度。约 0.910—约 0.940g/cm<sup>3</sup> 的全部独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度可以为 0.910—0.935g/cm<sup>3</sup>,或者,为 0.910—0.930g/cm<sup>3</sup>。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以,例如,具有约 2.8—3.8 的分子量分布。约 2.8—3.8 的全部独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的分子量分布可以为 2.8—3.7;或者,为 2.8—3.6;或者,为约 2.9—约 3.5。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以,例如,具有约 0.3—约 4dg/分钟的熔体指数 ( $I_2$ )。约 0.3—约 4dg/分钟的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的熔体指数 ( $I_2$ ) 可以为约 0.3—约 2dg/分钟,或者,为约 0.3—约 1.5dg/分钟,或者,为约 0.3—约 1.2dg/分钟。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以,例如,具有约 6.5—约 7.7 的  $I_{10}/I_2$  比率。约 6.5—约 7.7 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的  $I_{10}/I_2$  比率可以为约 6.5—约 7.5,或者,为约 6.5—约 7.4。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以,例如,具有等于或大于约 10% 的高密度级分。等于或大于约 10% 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的高密度级分可以为等于或大于约 12%,或者,为等于或大于约 15%。

[0066] 本发明所述的不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物基本上没有、或者没有任何长支链。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以,例如,具有约 10—约 25℃ 的溶解度分布宽度指数。约 10—约 25℃ 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的溶解度分布宽度指数可以为约 15—约 25℃,或者,为约 17—约 25℃。

[0067] 所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以包含任何数量的一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚物;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以包含约小于 15wt% 的一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体,基于所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的总重量。小于 15wt% 的全部独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以包含约小于 10wt% 的一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体;或者,包含约小于 8wt% 的一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体;或者,包含约小于 5wt% 的一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体;基于所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的总重量。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以包含任何数量的乙烯;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以包含至少约 85wt% 的乙烯,基于所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的总重量。85wt% 以上的全部独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以包含至少约 90wt% 的乙烯;或者,包含至少约 92wt% 的乙烯;或者,包含至少约 95wt% 的乙烯;基于所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的总重量。

[0068] 所述  $\alpha$ -烯烃共聚单体通常具有不超过 20 个碳原子。例如,所述  $\alpha$ -烯烃共聚单体可以具有 3—10 个碳原子,或者,具有 3—8 个碳原子。 $\alpha$ -烯烃共聚单体的示例包括,但不限于,丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和 4-甲基-1-戊

烯。例如,所述  $\alpha$ -烯烃共聚单体可以选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯,或者,选自1-己烯和1-辛烯。

[0069] 所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以进一步与其它添加剂共混。此类添加剂包括,但不限于,抗静电剂、颜色增强剂、染料、润滑剂、填料、颜料、抗氧剂、加工助剂、稳定剂、中和剂,它们的共混物,以及它们的组合。抗氧剂的示例包括,但不限于,3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯,可由 Ciba Specialty Chemicals Company 以商品名 **Irganox® 1010** 购得;三(2,4二-叔丁基苯基)亚磷酸酯,可由 Ciba Specialty Chemicals Company 以商品名 **Irgafos® 168** 购得;和 3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟苯基)丙酸,可由 Ciba Specialty Chemicals Company 以商品名 **Irganox® 1076** 购得。中和剂的示例包括,但不限于,硬脂酸钙。所述共混物可以包含任何数量的此类添加剂。基于所述共混物的重量,所述共混物可以包含约小于 10% 重量的一种或多种此类添加剂。低于约 10wt% 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,基于所述共混物的重量,所述共混物可以包含小于 8wt% 的一种或多种此类添加剂,或者,包含小于 5wt% 的一种或多种此类添加剂;或者,包含小于 1wt% 的一种或多种此类添加剂。

[0070] 所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以进一步与其它聚合物共混。此类其它聚合物通常是本领域普通技术人员已知的。包含所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的共混物可以通过任何常规方法形成。例如,所选的聚合物可以通过单或双螺杆挤出机进行熔体共混,或者通过混炼机如 Banbury 密炼机、Haake 混炼机、Barbender 密炼机进行熔体共混。

[0071] 通常,基于包含所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的共混物的总重量,所述共混物可以包含至少 40wt% 的所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。至少 40wt% 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,所述共混物可以包含至少 50wt% 的所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;或者,包含至少 60wt% 的所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;或者,包含至少 70wt% 的所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;或者,包含至少 80wt% 的所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;或者,包含至少 90wt% 的所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;或者,包含至少 95wt% 的所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物;基于所述共混物的总重量。

[0072] 可以使用各种(共)聚合反应方法来制备所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。任何常规的乙烯(共)聚合反应方法都可以用来制备所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。此类常规乙烯(共)聚合反应方法包括,但不限于,溶液相(共)聚合方法、气相(共)聚合方法、或淤浆相(共)聚合方法,使用常规反应器,例如环管反应器、球反应器、气体反应器、搅拌反应槽或间歇式反应器。在一种实施方案中,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物是通过溶液相(共)聚合方法、使用单个环管反应器或单个球反应器制备的。

[0073] 所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以通过多组分催化剂体系制备,如下文的进一步详细描述,所述催化剂体系适于在以溶液状态工作的单个环管或球反应器中进行乙烯和一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体的(共)聚合。

[0074] 在使用环管反应器的溶液相(共)聚合方法中,所述(共)聚合在相对低压在链烷烃溶剂中进行。所述乙烯单体和一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体与溶剂混合在一起,例如

Isopar® E。在进入反应器之前,所述进料流被纯化,以去除极性杂质如水、一氧化碳、含硫化合物和不饱和化合物如乙炔。所述进料流可以由底部、顶部或同时由底部和顶部进入环管反应器。所述混合通过所述进料流循环通过反应器的环管而进行。多组分催化剂体系,如下文的进一步详细描述,促进所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的(共)聚合。所述多组分催化剂体系的各个组分可以在进入反应器之前进行混合,从而在进入所述环管反应器之前形成所述多组分催化剂体系;或者,所述多组分催化剂体系的各个组分也可以分别被输入所述反应器,从而在所述环管反应器中形成多组分催化剂体系。所述反应器的压力范围为约 300—约 1000psi。约 300—约 1000psi 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围之内;例如,所述压力范围可以为约 300—约 750。所述反应器的温度范围为约 165—约 250°C。约 165—约 250°C 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围之内;例如,所述温度范围可以为约 165—约 220°C。总的乙烯转化率为约 80—约 98%。在熔融聚合物从所述环管反应器出来之后,所述熔融聚合物被输送到第一脱挥发组分装置,在该装置中,大部分溶剂和未转化的乙烯单体和一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体被移出所述聚合物溶液,然后再循环。然后,聚合物溶液通过预加热器被输送到真空脱挥发组分装置中,在该装置中,余下的残留溶剂被除去。然后,在再次进入反应器之前,纯化所述再循环料流。聚合物熔体被输送至挤出机,且添加剂和/或稳定剂可以被添加和混合到聚合物熔体中。聚合物被粒化。所述粒料被输送到粒料汽提容器中,在该容器中,最后的痕量溶剂被除去。然后,最终的不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物粒料被输送到共混或储存仓中。

[0075] 所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以被形成本发明的聚乙烯膜。本发明的聚乙烯膜可以具有任何光学性能,即光泽度或雾度。例如,本发明的聚乙烯膜可以具有约 50—约 85 的光泽度。约 50—约 85 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,本发明的聚乙烯膜可以具有约 60—约 85 的光泽度;或者,具有约 65—约 85 的光泽度。本发明的聚乙烯膜可以进一步具有约 3—约 15% 的雾度。约 3—约 15% 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,本发明的聚乙烯膜可以具有约 3—约 10% 的雾度;或者,具有约 3—约 8% 的雾度;或者,具有约 3—约 6% 的雾度。本发明的聚乙烯膜可以,例如,具有至少 75g/mil 的标准化落镖冲击强度。至少 75g/mil 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,本发明的聚乙烯膜可以具有至少 145g/mil 的标准化落镖冲击强度;或者,具有至少 215g/mil 的标准化落镖冲击强度;或者,具有至少 285g/mil 的标准化落镖冲击强度。在可替代的实施方式中,本发明的聚乙烯膜可以,例如,具有至少 99g/mil 的标准化落镖冲击强度。至少 99g/mil 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,本发明的聚乙烯膜可以具有至少 169g/mil 的标准化落镖冲击强度;或者,具有至少 239g/mil 的标准化落镖冲击强度;或者,具有至少 309g/mil 的标准化落镖冲击强度。在另一种可替代方案中,本发明的聚乙烯可以具有等于或大于  $(6666-7012 \times \text{密度})\text{g/mil}$  的标准化的落镖冲击强度 A,其中所述密度是所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度。在另一种可替代方案中,本发明的聚乙烯可以具有等于或大于  $(6690-7012 \times \text{密度})\text{g/mil}$  的标准化的落镖冲击强度 A,其中所述密度是所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度。本发明的聚乙烯膜可以,例如,具有约 150—约 400ft-lb/in<sup>3</sup> 的刺穿强度。约 150—约 400ft-lb/in<sup>3</sup> 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内;例如,本发明的聚乙烯膜可以具有约 150—约 350ft-lb/in<sup>3</sup> 的刺穿

强度；或者，具有约 150 — 约 300 ft-lb/in<sup>3</sup> 的刺穿强度。本发明的聚乙烯膜可以，例如，具有至少 14g/mil 的纵向 (machine direction) 标准化 Elmendorf 抗撕裂性。至少 14g/mil 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内；例如，本发明的聚乙烯膜可以具有至少 126g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性；或者，具有至少 383g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性；或者，具有至少 385g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性。在可替代的实施方式中，本发明的聚乙烯膜可以，例如，具有至少 15g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性。至少 15g/mil 的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内；例如，本发明的聚乙烯膜可以具有至少 135g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性；或者，具有至少 409g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性；或者，具有至少 420g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性。在另一种可替代方案中，本发明的聚乙烯可以，例如，具有等于或大于  $(440 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性，其中所述密度是所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物的密度。在另一种可替代方案中，本发明的聚乙烯可以，例如，具有等于或大于  $(470 * e^{\frac{-(\text{密度}-0.915)^2}{2*(0.00949)^2}})$  g/mil 的纵向标准化 Elmendorf 抗撕裂性，其中所述密度是所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物的密度。本发明的聚乙烯膜可以，例如，具有约 10 — 约 250 微米的厚度。约 10 — 约 250 微米的所有独立值和子区域都在本发明的保护和公开范围内；例如，本发明的聚乙烯膜可以具有约 10 — 约 150 微米的厚度；或者，具有约 10 — 约 75 微米的厚度。

[0076] 可以使用不同的方法形成本发明的膜；例如，可以通过吹塑膜挤出工艺、平挤膜挤出工艺、压延或共挤出来形成本发明的膜。

[0077] 在吹塑膜挤出工艺中，首先提供不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物。所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为约 0.910 — 约 0.930g/cm<sup>3</sup>，分子量分布为约 2.8 — 3.8，熔体指数 (I<sub>2</sub>) 为约 0.3 — 约 4g/10 分钟，和 I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> 之比为 6.5 — 约 7.8。所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物熔体挤出通过环形圆模头，从而形成管。然后，通过空气膨胀所述管，例如使其直径膨胀两三倍，同时，通过冷空气使网幅 (web) 冷却为固态。吹胀或拉伸的程度决定拉伸和冲击性能的平衡和水平。还可以使用内部空气冷却环，以便提高生产速率和光学质量。快速冷却主要用于实现提供透明有光泽的膜的结晶结构。然后，在辊子的 V 形框内塌陷所述膜管，并在所述框尾部进行压轧，以捕获膜泡内的空气。所述轧辊还牵引膜远离所述模头。控制所述牵引速率，来平衡通过吹胀和牵引的比率获得的横向性能和物理性能。所述管可以直接在一个或多个辊上缠绕，或切开后在一个或多个辊上作为单层膜进行缠绕。所述管还可以直接加工成袋。

[0078] 在另一种可替代方案中，即吹塑膜挤出工艺中，也首先提供不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物。所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为约 0.910 — 约 0.930g/cm<sup>3</sup>，分子量分布为约 2.8 — 3.8，熔体指数 (I<sub>2</sub>) 为约 0.3 — 约 4g/10 分钟，和 I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> 之比为 6.5 — 约 7.8。然后，在高强度混炼机中，将所述不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物与其它聚合物或添加剂均匀共混，如上文所述。所述共混物通过环形圆模头进行熔体挤出，从而形成管。然后，通过空气膨胀所述管，例如使其直径膨胀两三倍，同时，通过冷空气使网幅冷却为固态。吹胀或拉伸的程度决定拉伸和冲击性能的平衡和水平。还可以使用内部空气冷却

环,以便提高生产速率和光学质量。快速冷却主要用于实现获得透明有光泽的膜的结晶结构。然后,在辊子的V形框内塌陷所述膜管,并在所述框尾部进行压轧,以捕获膜泡内的空气。所述轧辊还牵引膜远离所述模头。控制所述牵引速率,来平衡通过吹胀和牵引的比率获得的横向性能和物理性能。所述管可以直接在一个或多个辊上缠绕,或切开后在一个或多个辊上作为单层膜进行缠绕。所述管还可以直接加工成袋。

[0079] 在另一种可替代方案中,即平挤膜挤出工艺中,首先提供不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为约0.910—约0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约2.8—3.8,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.3—约4g/10分钟,和I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>之比为6.5—约7.8。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物通过缝型模头进行熔体挤出,从而形成薄的扁平型材,即一种热网幅,然后通过使所述热网幅非常快速地接触到冷却辊或鼓上使其立即骤冷为固态。还可以代替所述冷却辊或者在与所述冷却辊邻接地使用液体骤冷浴。可以通过相对于所述挤出速度超速传动所述骤冷辊以降低所述网幅的厚度。在冷却辊骤冷中,还有可能需要将所述热网幅固定在所述鼓上,以消除气阱、表面皱纹和其它缺陷。可以使用接近形成熔体的气刀或其中形成高电压场的静电锁销来迫使所述网幅固定到鼓上。可以在网幅或加罩骤冷辊的下面使用真空附件来控制模头和骤冷辊附近的气氛。较厚的网幅或较高的线速度可能需要使用多个冷却辊。所述骤冷后的膜可以被进一步加工;例如,所述骤冷后膜可以被单向拉伸、双向拉伸、镀膜或电晕-放电-处理以增强粘合。通常,所述膜被直接在线输入到其它工艺。不规则边缘可以被修剪整齐,然后所述膜被缠绕到用于后继切成窄辊的母辊上,或直接被缠绕发送给顾客。

[0080] 在另一种可替代方案中,即平挤膜挤出工艺中,首先提供不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为约0.910—约0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约2.8—3.8,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.3—约4g/10分钟,和I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>之比为6.5—约7.8。然后,在高强度混炼机中,将所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物与其它聚合物或添加剂均匀共混,如上文所述。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物通过缝型模头进行熔体挤出,从而形成薄的扁平型材,即一种热网幅,然后通过使所述热网幅非常快速地接触到冷却辊或鼓上使其立即骤冷为固态。还可以代替所述冷却辊或者在与所述冷却辊邻接地使用液体骤冷浴。可以通过相对于所述挤出速度超速传动所述骤冷辊以降低所述网幅的厚度。在冷却辊骤冷中,还有可能需要将所述热网幅固定在所述鼓上,以消除气阱、表面皱纹和其它缺陷。可以使用接近形成熔体的气刀或其中形成高电压场的静电锁销来迫使所述网幅固定到鼓上。可以在网幅或加罩骤冷辊的下面使用真空附件来控制模头和骤冷辊附近的气氛。较厚的网幅或较高的线速度可能需要使用多个冷却辊。所述骤冷后的膜可以被进一步加工;例如,所述骤冷后膜可以被单向拉伸、双向拉伸、镀膜或电晕-放电-处理以增强粘合。通常,所述膜被直接在线输入到其它工艺。不规则边缘可以被修剪整齐,然后所述膜被缠绕到用于后继切成窄辊的母辊上,或直接被缠绕发送给顾客。

[0081] 在另一种可替代方案中,即共挤出工艺中,多个聚合物层被结合形成多层膜,其中至少一层是不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,该共聚物的密度为约0.910至约0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约2.8—3.8,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.3—约4g/10分钟,和I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>之比为6.5—约7.8。可以使用结合段(combining block)来结合所述多个聚合物层。结合段内的平行开口由两个或多个挤出机注入,每个聚合物一个。聚合物熔体被迫使以层叠的形式

通过模头,到达所述骤冷鼓上。获得的膜被进行常规加工,或随后进行取向。聚合物熔体被迫使以层叠的形式通过模头,到达所述骤冷鼓上。然后,获得的膜被进行常规加工,或随后进行取向。最常见的共挤出类型是 AB、ABA 或 ABC,其中 A 是一个聚合物体系、B 是另一个(同种或不同种聚合物),和 C 是第三种聚合物。如果其中两个聚合物不能充分粘合,则可以在共挤出中挤出连系层或粘合剂层。离聚物树脂经常被用作此类衔接层。所述内核可以是一种具有优秀饰面树脂表面层的泡沫树脂。共挤出膜经常能够消除对昂贵的层压工艺的需要。

[0082] 在另一种可替代方案中,即共挤出工艺中,多个聚合物层被结合形成多层膜,其中至少一层是一种共混物,该共混物包含至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,该共聚物的密度为约 0.910 至约 0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约 2.8—3.8,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约 0.3—约 4g/10 分钟,和 I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>之比为 6.5—约 7.8。可以使用结合段来结合所述多个聚合物层。结合段内的平行开口由两个或多个挤出机注入,每个聚合物一个。聚合物熔体被迫使以层叠的形式通过模头,到达所述骤冷鼓上。然后,获得的膜被进行常规加工,或随后进行取向。最常见的共挤出类型是 AB、ABA 或 ABC,其中 A 是一个聚合物体系、B 是另一个(同种或不同种聚合物),和 C 是第三种聚合物。如果其中两个聚合物不能充分粘合,则可以在共挤出中挤出联结层或粘合剂层。离聚物树脂经常被用作此类衔接层。所述内核可以是一种具有优秀饰面树脂表面层的泡沫树脂。共挤出膜经常能够消除对昂贵的层压工艺的需要。

[0083] 在另一种可替代方案中,即共挤出工艺中,多个聚合物层被结合形成多层膜,其中至少一层是不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,该共聚物的密度为约 0.910 至约 0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约 2.8—3.8,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约 0.3—约 4g/10 分钟,和 I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>之比为 6.5—约 7.8。可以使用多口(multimanifold)模头把多个熔体流一起导入模头内,从而结合所述多个聚合物层。多口模头可以是扁平的或管式的。聚合物熔体通过所述多口模头挤出,到达所述骤冷鼓上。然后,获得的膜被进行常规加工,或随后进行取向。最常见的共挤出类型是 AB、ABA 或 ABC,其中 A 是一个聚合物体系、B 是另一个(同种或不同种聚合物),和 C 是第三种聚合物。如果其中两个聚合物不能充分粘合,则可以在共挤出中挤出衔接层或粘合剂层。离聚物树脂经常被用作此类衔接层。所述内核可以是一种具有优秀饰面树脂表面层的泡沫树脂。共挤出膜经常能够消除对昂贵的层压工艺的需要。

[0084] 在另一种可替代方案中,即共挤出工艺中,多个聚合物层被结合形成多层膜,其中至少一层是一种聚合物共混物,所述共混物包含至少一种不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,该共聚物的密度为约 0.910 至约 0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约 2.8—3.8,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约 0.3—约 4g/10 分钟,和 I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>之比为 6.5—约 7.8。可以使用多口(multimanifold)模头把多个熔体流一起导入模头内,从而结合所述多个聚合物层。多口模头可以是扁平的或管式的。聚合物熔体通过所述多口模头挤出,到达所述骤冷鼓上。然后,获得的膜被进行常规加工,或随后进行取向。最常见的共挤出类型是 AB、ABA 或 ABC,其中 A 是一个聚合物体系、B 是另一个(同种或不同种聚合物),和 C 是第三种聚合物。如果其中两个聚合物不能充分粘合,则可以在共挤出中挤出衔接层或粘合剂层。离聚物树脂经常被用作此类衔接层。所述内核可以是一种具有优秀饰面树脂表面层的泡沫树脂。共挤出膜经常能够消除对昂贵的层压工艺的需要。

[0085] 在另一种可替代方案中,即压延工艺中,首先提供不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚

物。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为约 0.910—约 0.930g/cm<sup>3</sup>,分子量分布为约 2.8—3.8,熔体指数 ( $I_2$ ) 为约 0.3—约 4g/10 分钟,和  $I_{10}/I_2$  之比为 6.5—约 7.8。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物在热辊上加热,并在两个或多个平行辊间进行挤压,从而形成薄的网幅或片。或者,所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以与其它聚合物或添加剂共混,然后供应给热控温辊之间的辊隙。聚合物物质在辊隙中进一步加工并向外流动,当其穿过所述辊隙时,形成均匀的片。获得的网幅可以再次压轧和压延,以形成更薄的片或膜,而且,其可能进一步第三次经历所述步骤。可以通过压轧辊间的轻微超速传动拉伸所述网幅。因为膜表面倾向于呈现所述热压轧辊的特性,因此通过改变所述压延机的辊,可以获得特定的表面如高抛光、无光泽、或压花。

#### [0086] 多组分催化剂体系概述

[0087] 本发明中的多组分催化剂体系是指一种齐格勒-纳塔催化剂组合物,包括含镁和钛的主催化剂 (procatalyst) 和助催化剂。所述助催化剂选自下列化合物:(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二(异丁基)铝、(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二(正辛基)铝、五氟苯氧基二(异丁基)铝、五氟苯氧基二(正辛基)铝、苯氧基二(异丁基)铝、(3,5-二甲基-2,4-吡唑-1-基)二(乙基)铝、(3,5-二甲基-2,4-吡唑-1-基)二(正辛基)铝,以及十二烷基氧二(正辛基)铝,或由约等摩尔量下列物质反应形成的混合物:叔丁基二(甲基)羟基硅烷与三(异丁基)铝或三(正辛基)铝、五氟苯酚与三(异丁基)铝或三(正辛基)铝、苯酚与三(异丁基)铝、3,5-二甲基-1,4-吡唑与三乙基铝或三(正辛基)铝、或十二烷醇与三(正辛基)铝。所述主催化剂可以,例如,包含二氯化镁、二卤化烷基铝和烷氧基化钛的反应产物。

[0088] 烯烃聚合主催化剂前体包含下列物质结合得到的产物:

[0089] (A) 通过接触 (1) 和 (2) 制备的卤化镁:

[0090] (1) 至少一种由通式  $R_2Mg \cdot xAlR'_3$  表示的烃可溶镁组分,其中每个 R 独立地是具有 1—约 20 个碳原子的烃基或烃氧基,优选为 1—约 10 个碳原子,每个 R' 独立地是卤素、具有 1—约 20 个碳原子的烃基或烃氧基,优选为 1—约 10 个碳原子,

[0091]

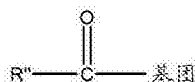


[0092] R' 是具有 1—约 20 个碳原子的烃基或烃氧基,优选为 1—约 10 个碳原子;和 x 是使得 Al:Mg 的原子比为约 0.025:1—约 0.25:1 (优选为约 0.025:1—约 0.125:1) 的数值;和

[0093] (2) 至少一种非金属或金属卤化物源,反应条件是:反应温度不超过约 60°C,优选不超过约 40°C,和最优选不超过约 35°C;

[0094] (B) 至少一种由结构式  $Tm(OR)_yX_y$  表示的过渡金属化合物,其中 Tm 是元素周期表中第 IVB、VB、VIB、VIIB 或 VIII 族的金属;R 是具有 1—约 20 个碳原子的烃基,优选为 1—约 10 个碳原子,或

[0095]



[0096] 其中 R' 是具有 1—约 20 个碳原子的烃基或烃氧基, 优选为 1—约 10 个碳原子; x 和 y 每个独立地是 0 至 Tm 的化合价的数值, 和 x+y 的值等于 Tm 的化合价;

[0097] (C) 如果组分 (A-2) 的存在量不足以提供想要的过量 X:Mg 比率时, 附加的卤化物源;

[0098] (D) 如果组分 (A-1) 和 (C) 的存在量不足以提供想要的 Al:Tm 比率时, 有机铝化合物; 和其中

[0099] (1) 所述 Mg:Tm 的原子比为约 2:1—约 200:1, 优选约 5:1—约 70:1, 最优选约 10:1—约 50:1,

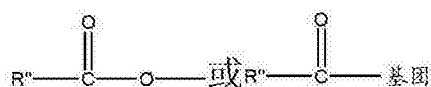
[0100] (2) 所述 Al:Tm 的原子比为约 0.1:1—约 200:1, 优选约 1:1—约 50:1, 最优选约 3:1—约 30:1; 和

[0101] (3) 过量的 X:Mg 比率为约 0.001:1—约 100:1, 优选约 0.01:1—约 50:1, 最优选约 0.1:1 到约 5:1。

[0102] 所述术语“过量的 X”是指卤化物的量超过将组分 (A) 中的镁原子上连接的 R 基团全部转化为卤化物所需量的量。

[0103] 适于用于本发明的镁组分包括, 例如, 由通式  $R_2Mg \cdot xAlR'_3$  表示的那些, 其中每个 R 独立地是具有 1—约 20 个碳原子的烃基或烃氧基, 优选为 1—约 10 个碳原子, 每个 R' 独立地是卤素、具有 1—约 20 个碳原子的烃基或烃氧基, 优选为 1—约 10 个碳原子,

[0104]



[0105] R' 是具有 1—约 20 个碳原子的烃基或烃氧基, 优选为 1—约 10 个碳原子; 和 x 是使得 Al:Mg 的原子比为约 0.025:1—约 0.25:1 (优选为约 0.025:1—约 0.125:1) 的数值。

[0106] 特别适合用于形成此类镁组分的有机镁化合物包括, 例如, 正丁基-仲丁基镁、二异丙基镁、二-正己基镁、异丙基-正丁基镁、乙基-正己基镁、乙基-正丁基镁、二-正辛基镁、丁基-辛基镁以及其中所述烷基为 1—20 个碳原子的其它有机镁化合物。合适的二芳基镁的示例包括, 二苯基镁、二苄基镁和二甲苯基镁。合适的有机镁化合物还包括烷氧基镁和芳氧基镁, 以及芳基和烷基卤化镁, 其中无卤有机镁化合物是更优选的。

[0107] 适合用于制备所述镁组分的铝化合物包括, 例如, 三乙基铝、三异丁基铝、三甲基铝、三-正丁基铝、乙氧基化二乙基铝、倍半氯化乙基铝 (ethylaluminum sesquichloride)、氯化二乙基铝、辛酸二乙基铝、辛酸氯化乙基铝、氯化乙氧基化乙基铝, 它们的混合物等。

[0108] 所述镁组分在有机镁化合物与铝化合物掺混后立即形成, 优选在烃介质中进行。

[0109] 可以用于本发明的卤化物源特别是所述活性非金属卤化物和金属卤化物。

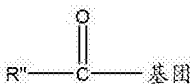
[0110] 合适的非金属卤化物由结构式  $R'X$  表示, 其中 R' 是氢或活性单价有机基团, 和 X 是卤素。特别合适的非金属卤化物包括, 例如, 卤化氢和活性有机卤化物如叔烷基卤、烯丙基卤、苄基卤和其中烃基是如上所定义的其它活性烃基卤化物。所述活性有机卤化物是指烃基卤化物, 其包含不稳定的卤素, 该卤素的活性 (容易被另一种化合物夺走的性质) 与仲丁基氯中的卤素, 优选与叔丁基氯中的卤素相同。除了所述有机单卤化物之外, 应该理解,

满足如上定义的活性的其它有机二卤化物、三卤化合物和多卤化物也是合用的。优选的活性非金属卤化物的实例包括,氯化氢、溴化氢、叔丁基氯、叔戊基溴、烯丙基氯、苄基氯、丁烯基氯、甲基乙烯基甲基氯、 $\alpha$ -苄乙基溴、二苯基甲基氯,等等。最优选的是氯化氢、叔丁基氯、烯丙基氯和苄基氯。

[0111] 适合用于本发明的金属卤化物包括由结构式  $MR_y X_a$  表示的那些,其中 M 是 Mendeleev's 元素周期表中第 IIB、IIIA 或 IVA 族的金属, R 是单价有机基团, X 是卤素, y 是与 M 的化合价对应的值,和 a 为  $1-y$  的值。优选的金属卤化物是结构式为  $AlR_3 X_a$  的卤化铝,其中每个 R 独立地是如上所定义的烃基如烷基; X 是卤素;和 a 是  $1-3$  的数值。最优选的是烷基铝卤化物,比如倍半氯化乙基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝和溴化二乙基铝,其中二氯化乙基铝是特别优选的。或者,可以使用金属卤化物如氯化锡、三氯化铝或三氯化铝与烷基铝卤化物或三烷基铝化合物的组合。

[0112] 适合用于本发明的过渡金属化合物包括,例如,由通式  $Tm(OR)_y(X)_x$  或  $Tm(OR)_x O_2$  表示的那些,其中 Tm 是由 Sargent-Welch Scientific Company 以目录号 S-18806 出版的元素周期表的第 IVB、VB、VIB、VIIB 或 VIII 族过渡金属;每个 R 是烃基或

[0113]



[0114] 如前所述;R' 是具有 1—约 20 个碳原子的烃基或烃氧基,优选 1—约 10 个碳原子;X 是卤素,优选氯或溴;x 为 0 至等于 Tm 的化合价的数值;y 为 0 至等于 Tm 化合价的数值,和  $x+y$  之和等于 Tm 的化合价。特别合适的过渡金属化合物包括,例如,四氯化钛、三氯化钛、四氯化钒、四氯化锆、四(异丙氧基)-钛、四丁氧基钛、二溴二乙氧基钛、二氯二丁氧基钛、四苯氧基钛、氧化三-异丙氧基钒、四-正丙氧化锆、它们的混合物,等等。

[0115] 其它可以用作本发明过渡金属组分的合适的钛化合物包括由下列 (A) 和 (B) 反应获得的那些钛复合物和 / 或化合物:

[0116] (A) 至少一种由结构式  $Ti(OR)_x X_4-x$  表示的钛化合物,其中每个 R 独立地是具有 1—约 20 个碳原子的烃基,优选约 1—约 10 个碳原子,最优选约 2—约 4 个碳原子;X 是卤素;和 x 为 0-4 的数值;与

[0117] (B) 至少一种包含至少一个芳族羟基的化合物。

[0118] 上述主催化剂组分的结合比例足以提供如前所述的原子比。

[0119] 存在于所述聚合区的其它组分应该基本上不含能与烷基铝起反应的杂质。否则,必须使用如前所述的附加量的有机金属化合物,优选有机铝化合物,来与此类杂质反应。此外,应该理解,在催化剂中,所述铝化合物应该是三烷基铝或烷基铝卤化物,条件是所述烷基铝卤化物基本上不含烷基铝二卤化物。在上述铝化合物中,所述烷基独立地具有 1—约 20 个碳原子,优选 1—约 10 个碳原子。

[0120] 当使用附加量的铝化合物时,它们可以在上述催化剂的制备中加入催化剂,或者,所述铝不足的催化剂可以在进入聚合反应器之前与合适的铝化合物混合,或者,所述铝不足的催化剂和所述铝化合物可以作为单独的料流或进料分别被添加到所述聚合反应器中。

[0121] 上述主催化反应产物优选在惰性稀释剂的存在下制备。催化剂组分浓度优选为使得当所述催化反应产物的必要组分结合后,所得到的淤浆相对于镁为约 0.005—约

1.0M(moles/liter)。另外,合适的惰性有机稀释剂的实例可以提及的有,液态乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、正己烷、各种异构己烷、异辛烷、具有8—12个碳原子的烷烃的链烷烃混合物、环己烷、甲基环戊烷、二甲基环己烷、十二烷、由饱和或芳族烃组成的工业溶剂如煤油、石脑油等,特别是其中没有任何烯烃化合物和其它杂质,特别是沸点为 $-50^{\circ}\text{C}$ —约 $200^{\circ}\text{C}$ 的那些。作为适合的惰性稀释剂,还包括甲苯、乙基苯、枯烯、十氢化萘等。

[0122] 用于提供所述想要的催化反应产物的主催化剂组分的混合的有利条件是:在惰性气氛如氮气、氩气或其它惰性气体下进行,温度为约 $-100^{\circ}\text{C}$ —约 $200^{\circ}\text{C}$ ,优选约 $-20^{\circ}\text{C}$ —约 $100^{\circ}\text{C}$ ,条件是所述卤化镁载体的制备使得反应温度不超过约 $60^{\circ}\text{C}$ 。在催化反应产物的制备中,不需要从反应产物的烃不溶组分中分离烃可溶组分。

[0123] 为了最佳化催化剂效力,以下列特别优选的次序在惰性液体稀释剂中混合所述主催化剂组分来制备所述主催化剂:有机镁组分、卤化物源、附加的卤化物源(如果需要的话)、过渡金属化合物和附加的铝化合物(如果需要的话)。

[0124] 所述主催化剂组合物用作一个齐格勒-纳塔催化剂组合物组分,与助催化剂和任选的一种或多种聚合改性剂结合。所述助催化剂优选基于主催化剂中的钛,以1:1—100:1的摩尔比使用,更优选所述摩尔比为2:1—50:1。

[0125] 所述烯烃聚合催化剂可以通过任何合适的方法接触所述主催化剂和助催化剂而制备。所述催化剂组分或其组合可以在聚合之前进行预接触以形成预活化催化剂,或者,所述组分可以在合适的反应器中在与所述烯烃单体接触的同时相互接触。在一种改进的方案中,当需要聚合的引发来筛选(screening)催化剂时,所述催化剂组分在合适的容器中先简单的混合以制备预形成的催化剂,然后将所述预形成的催化剂引入到聚合反应器中。在一种可替代的改进方案中,所述催化剂组分被分别被引入到所述聚合反应器中,并现场形成催化剂。

[0126] 用于本发明的助催化剂组合物通常是至少两种反应试剂的反应产物,尤其是一种或多种包含金属的路易斯酸与一种或多种有机质子化反应试剂的反应产物。本领域技术人员应该理解,所得到的产物可以包含各种物质的混合物,包括各种物质之间的平衡物、动态互变化合物。在一种实施方案中,优选原样使用上述反应试剂在合适的稀释剂(优选烃如己烷或庚烷)中结合形成的反应混合物,而不必对其进行纯化和/或分离。

[0127] 合适的路易斯酸是结构式为 $[\text{M}^4\text{A}^{1'}\text{G}_{y'}]_{z'}$ 的化合物,其中:

[0128]  $\text{M}^4$ 是2-13族金属、Ge、Sn或Bi;

[0129]  $\text{A}^{1'}$ 独立地是一种阴离子或聚阴离子配位基;

[0130]  $x'$ 是大于零且小于或等于6的数值;

[0131] G是中性路易斯碱,任选与 $\text{A}^{1'}$ 结合;

[0132]  $y'$ 是0-4的数值;

[0133]  $z'$ 是1—10的数值。

[0134] 优选地,所述路易斯酸是通式为 $\text{M}^4\text{A}^{1'}\text{G}_{y'}$ 的金属化合物,其中 $\text{M}^4$ 是第2-13族的金属、Ge、Sn或Bi; $\text{A}^{1'}$ 独立地是阴离子配位基; $x'$ 是与 $\text{M}^4$ 的化合价相等的整数;G是中性路易斯碱;和 $y'$ 是0-4的数值。更优选地, $\text{M}^4$ 是Mg、B、Ga、Al或Zn; $\text{A}^{1'}$ 是 $\text{C}_{1-20}$ 烷基或惰性取代的烷基,尤其是 $\text{C}_{1-12}$ 烷基或芳基。优选的惰性取代基包括卤素、三甲基甲硅烷基、卤代芳基和卤代烷基。最优的 $\text{M}^4$ 是铝。

[0135] 用于本发明形成助催化剂的质子化反应试剂包括结构式为  $[(H-J^1)_z \cdots A^2]_{z' \cdots}$  的化合物, 其中:

[0136]  $J^1$  是  $NA^3$ 、 $PA^3$ 、S 或 O,

[0137]  $z'$  是 1 或 2,

[0138]  $A^2$  是  $C_{1-20}$  烷基或惰性取代的烷基、三 ( $C_{1-10}$  烷基) 甲硅烷基或它们的多价衍生物,

[0139]  $A^3$  是氢、 $C_{1-20}$  烷基或惰性取代的烷基或共价键 (当  $A^2$  是二价配位基和  $z'$  是 1 时); 和

[0140]  $z''$  是 1—10 的数值。

[0141] 优选的质子化反应试剂包括结构式为  $(H-J^1)_z \cdots A^2$  的化合物, 其中  $J^1$  是  $NA^3$ 、 $PA^3$ 、S 或 O, 和  $z'$  是 1 或 2; 和  $A^2$  是  $C_{1-20}$  的烷基或惰性取代的烷基、三 ( $C_{1-4}$  烷基) 甲硅烷基或它们的二价衍生物, 尤其是  $C_{1-12}$  烷基、1,4-亚丁基、三 ( $C_{1-4}$  烷基) 甲硅烷基或芳基, 和  $A^3$  是氢、 $C_{1-20}$  烷基或惰性取代的烷基, 或共价键。优选的惰性取代基是卤素、三甲基甲硅烷基、卤代芳基或卤代烷基。

[0142] 根据本发明使用的特别理想助催化剂为下列物质的反应产物: 三 ( $C_{1-20}$  烷基) 羟基硅烷、氟化芳醇或它们的惰性取代衍生物, 尤其是氟化苯酚; 与三烷基铝化合物, 尤其是三 ( $C_{2-20}$  烷基) 铝化合物, 特别尤其是三 ( $C_{4-8}$  正烷基) 铝化合物。非常优选地, 所述助催化剂是相应的硅氧基二烷基铝衍生物、芳氧基二烷基铝衍生物或它们的混合物。本领域技术人员应该理解, 实际的反应混合物包含包含上述一个组分的可能产物的平衡物。

#### [0143] 多组分催化剂体系详述

[0144] 多组分催化剂体系的一个示例包括一种齐格勒-纳塔催化剂组合物, 包括含镁和钛的主催化剂 (procatalyst) 和助催化剂。所述主催化剂是一种钛载体  $MgCl_2$  齐格勒纳塔催化剂, 其特征在于 Mg:Ti 的摩尔比为 40:1.5。所述助催化剂是一种改性烷基铝化合物。所述助催化剂由 3,5-二甲基吡唑 (DMP) 与三-正辛基铝在烃溶剂中反应制得, 产物为 3,5-二甲基吡唑二-正辛基铝, 其中 DMP:Al 的摩尔比为大约 0.95:1。所述主催化剂的 Ti:Mg 比率可以为 1.0:40—3.0:40, 优选 1.5:40。所述主催化剂和助催化剂组分可以在进入反应器之前或在反应器中相互接触。所述主催化剂可以, 例如, 是任何其它钛基齐格勒纳塔催化剂。所述主催化剂组分比助催化剂组分的 Al:Ti 的摩尔比可以为约 2—约 50; 或者, 为约 6—约 18。所述三烷基铝助催化剂可以通过其它单-取代吡唑、二-取代吡唑、三-取代吡唑、单-取代三唑、二-取代三唑、三-取代三唑、叔丁基二甲基甲硅烷醇或其它硅烷醇而被改性。所述铝上的烷基可以为 C2-C18。

[0145] 所述主催化剂的 Ti:Mg 比率可以为 1.0:40—3.0:40, 优选 1.5:40。所述主催化剂和所述助催化剂组分可以在进入反应器之前或者在反应器中进行接触。所述主催化剂组分比助催化剂组分的 Al:Ti 的摩尔比可以为约 2—约 50; 或者, 为约 6—约 18。

### 实施例

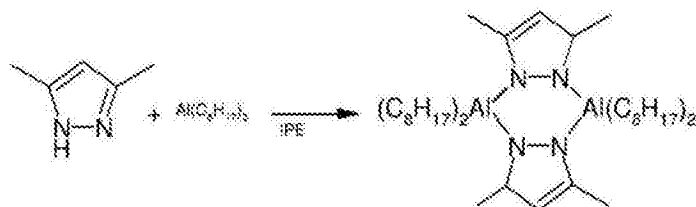
[0146] 应该理解, 本发明可以在不存在任何没有具体公开的组分下实施。下列实施例仅用于进一步举例说明本发明, 而不视为是对本发明的限制。

#### [0147] 多组分催化剂

[0148] 一个多组分催化剂体系的示例根据下列方法制备。包含约 24wt% 三-正辛基铝

庚烷的溶液被添加到固体 3, 5-DMP-H(3, 5- 二甲基吡唑) 在 Isopar® E 中的淤浆中。控制包含约 24wt% 三 - 正辛基铝庚烷的溶液的添加, 使得反应物的温度保持在低于 40℃。随着溶液的添加, 所述固体配位基慢慢溶解。搅拌得到的溶液约两小时, 从而制得 7.7kg 的 0.3M(1.15wt%Al, 11508ppm Al) 的多组分催化剂体系, 如下所示。

[0149]



#### [0150] 本发明的实施例 1

[0151] 根据下列步骤实施本发明的实施例 1 和 2: 使用如上文所述的、适于乙烯与一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体如 1-辛烯(共)聚合的多组分催化剂体系, 在以溶液状态工作的单环管反应器中, 制备不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。所述乙烯单体和 1-辛烯共聚单体与溶剂(例如 Isopar® E, 可由 ExxonMobil 购得)混合在一起。在进入反应器之前, 所述进料流被纯化, 以去除极性杂质如水、一氧化碳、含硫化合物和不饱和化合物如乙炔。所述反应器是一种 42.5 加仑蒸汽回溯(traced)环管型反应器。通过循环所述聚合物/催化剂溶液通过所述环管实现混合。原料同时由底部和顶部进入所述反应器。反应器温度为大约 195℃, 和反应器压力为大约 725psi。在聚合物溶液离开反应器之后, 溶剂与未转化的乙烯单体和 1-辛烯共聚单体通过两段脱挥发组分装置体系被从聚合物溶液中除去, 并再循环。在再次进入反应器之前, 纯化所述再循环料流。聚合物熔体被供应给挤出机, 并被粒化。所述粒料被转到粒料汽提容器中, 在该容器中, 最后的痕量溶剂被除去。然后, 最终的粒料被输送到储存仓。平均催化剂停留时间为大约 7.5 分钟。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的性能如表 I 所列。

[0152] 进一步通过吹塑膜挤出工艺, 在具有 6 英寸直径 Sano 模头的 Gloucester 生产线上对本发明的不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物进行加工。模头的缝隙为 70 密耳。膜的吹胀比为 2.5, 和霜白线(frost-line)高度为约 30 英寸。膜的平折(layflat)宽度为大约 23.5 英寸, 而厚度为大约 2 密耳。吹塑膜挤出工艺的条件进一步列于表 II 中。所述不均匀支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物通过一种环形圆模头进行熔体挤出。从而热熔体从模头出来后形成管。通过空气膨胀所述管, 同时, 冷空气冷却所述网幅为固态。然后, 在辊子的 V 形框内塌陷所述膜管, 并在所述框尾部进行压轧, 以捕获膜泡内的空气。所述轧辊还牵引膜远离所述模头。所述管被切开后作为单层膜缠绕在一个辊上。本发明的膜 1 和 2 的性能列于表 III 中。

#### [0153] 对比实施例 A

[0154] 对比实施例 A, 一种线性低密度聚乙烯, 以与本发明的实施例 1 相同的条件通过三乙基铝助催化剂制备。对比实施例 A 的性能列于表 I 中。通过如上所述的吹塑膜挤出工艺加工对比实施例 A 的聚合物。吹塑膜挤出工艺的条件列于表 II 中。通过环形圆模头对对比实施例 A 进行熔体挤出。从而热熔体从模头出来后形成管。通过空气膨胀所述管, 同时, 冷空气冷却所述网幅为固态。然后, 在辊子的 V 形框内塌陷所述膜管, 并在所述框尾部进行

压轧,以捕获膜泡内的空气。所述轧辊还牵引膜远离所述模头。所述管被切开后作为单层膜缠绕在一个辊上。对比膜 A 的性能列于表 III 中。

#### [0155] 对比实施例 B

[0156] 对比实施例 B 是一种市场上可买到的线性低密度聚乙烯,DOWLEX™2045G,购自 Dow Chemical Company。DOWLEX™2045G 的性能列于表 I 中。通过如上所述的吹塑膜挤出工艺加工 DOWLEX™2045G。吹塑膜挤出工艺的条件列于表 II 中。通过环形圆模头对 DOWLEX™2045G 进行熔体挤出。从而热熔体从模头出来后形成管。通过空气膨胀所述管,同时,冷空气冷却所述网幅为固态。然后,在辊子的 V 形框内塌陷所述膜管,并在所述框尾部进行压轧,以捕获膜泡内的空气。所述轧辊还牵引膜远离所述模头。所述管被切开后作为单层膜缠绕在一个辊上。对比膜 B 的性能列于表 III 中。

#### [0157] 对比实施例 C

[0158] 对比实施例 C,一种线性低密度聚乙烯,以与本发明的实施例 2 相同的条件通过三乙基铝助催化剂制备。对比实施例 C 的性能列于表 I 中。通过如上所述的吹塑膜挤出工艺加工对比实施例 C 的聚合物。吹塑膜挤出工艺的条件列于表 II 中。通过环形圆模头对对比实施例 C 进行熔体挤出。从而热熔体从模头出来后形成管。通过空气膨胀所述管,同时,冷空气冷却所述网幅为固态。然后,在辊子的 V 形框内塌陷所述膜管,并在所述框尾部进行压轧,以捕获膜泡内的空气。所述轧辊还牵引膜远离所述模头。所述管被切开后作为单层膜缠绕在一个辊上。对比膜 C 的性能列于表 III 中。

#### [0159] 测试方法

[0160] 本发明使用的测试方法如下:

[0161] 密度:根据 ASTM D792-03,方法 B,在异丙醇中测定。在 23℃ 的异丙醇浴中调节 8 分钟以在测量之前获得热平衡之后,在模压 1 小时内测量试样。根据 ASTM D-4703-00 附录 A,压塑该试样,按照工序 C,在约 190℃ 和 15℃ /min 的冷却速率下,初始加热时期为 5 分钟。在压力机中冷却样品至 45℃,并继续冷却直至“摸起来感觉凉”。

[0162] 熔体指数 ( $I_2$ ) (dg/ 分钟):根据 ASTM D-1238-03,在 190℃ 和 2.16kg 载荷下测定。

[0163] 熔体指数 ( $I_{10}$ ) (dg/ 分钟):根据 ASTM D-1238-03,在 190℃ 和 10.0kg 载荷下测定。

[0164] 支化分布是通过结晶分析分级 (CRYSTAF) 使用可以从西班牙巴伦西亚的 PolymerChar 商购得到的 CRYSTAF200 仪器测定。将样品溶于 160° C 的 1,2,4- 三氯苯 (0.66 毫克 / 毫升) 1 小时,并在 95° C 稳定 45 分钟。取样温度以 0.2° C/min 的冷却速率从 95° C 变动至 30° C。将红外线检测器用于测量聚合物溶液浓度。当温度下降聚合物结晶时测量累积可溶物浓度。累积曲线的分析导数反映聚合物的短链支化分布。

[0165] 通过包含在 CRYSTAF 软件 (版本 2001. b, 西班牙巴伦西亚的 PolymerChar) 中的峰分析模块确定 CRYSTAF 峰温度和面积。CRYSTAF 峰发现程序识别出作为  $dW/dT$  曲线中的最大值的峰值温度,以及在导数曲线中识别出的峰的两侧的最大正拐点之间的面积。为计算 CRYSTAF 曲线,优选的处理参数是温度极限为 70° C 和修匀参数 (smoothing parameters) 为高于温度极限 0.1 且低于温度极限 0.3。

[0166] 溶解度分布宽度指数 (SDBI) 是 CRYSTAF 方法的宽度的统计数值,根据下式计算:

$$[0167] \quad SDBI = \int \sqrt{(T - T_w)^4 \cdot w(T)} dT$$

[0168]  $T_w = \int T \cdot w(T) dT$

[0169]  $\int w(T) dT = 1$

[0170] 其中 T 是温度, W 是重量分数, 和  $T_w$  是加权平均温度 (weight average temperature)。

[0171] 长链支化: 根据本领域已知的方法测定, 比如与小角激光散射检测器连接的凝胶渗透色谱法 (GPC-LALLS) 和与差示粘度计检测器连接的凝胶渗透色谱法 (GPC-DV)。

[0172] 重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ): 根据本领域已知的方法使用常规 GPC 测定, 如下文的进一步详细描述。

[0173] 凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories 型号 PL-210 或 Polymer Laboratories 型号 PL-220 仪器构成。柱和传送带隔室在 140° C 运行。使用 3 个 Polymer Laboratories 10-微米 Mixed-B 柱。溶剂为 1, 2, 4-三氯苯。将样品以 0.1 克聚合物在 50 毫升含 200ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的溶剂中的浓度制备。通过在 160° C 轻微搅拌 2 小时来制备样品。所用注入体积为 100 微升, 流速为 1.0 毫升 / 分钟。

[0174] 用分子量为 580 至 8,400,000 的 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行 GPC 柱组件的校正, 以 6 种“鸡尾酒”混合物的形式布置, 其中各个分子量之间间隔为至少 10 倍 (decade)。所述标准物购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000 以在 50 毫升溶剂中 0.025 克制备聚苯乙烯标准物, 对于分子量小于 1,000,000 以在 50 毫升溶剂中 0.05 克制备聚苯乙烯标准物。在 80° C 温和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物, 并按最高分子量组分递减的顺序, 以使降解最小化。利用下面的方程 (如 Williams 和 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) 中所述) 将聚苯乙烯标准峰分子量转化为聚乙烯分子量:  $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

[0175] 使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 进行聚乙烯当量分子量计算。

[0176] 高密度级分 (%): 通过分析用温升淋洗分级 (如 U. S. 4,798,081 所述, 本发明中缩写为“ATREF”), 将在下文进一步详细描述。根据美国专利 4,798,081 和 Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982) 中所述的方法进行分析用温升淋洗分级 (ATREF) 分析, 将它们的全部内容通过引用的方式并入本文。将待分析的组合物溶于三氯苯中, 并通过以 0.1° C / 分钟的冷却速率将温度缓慢降至 20° C 来使其在包含惰性载体 (不锈钢丸) 的柱中结晶。该柱配有红外检测器。然后通过以 1.5° C/min 的速率将洗脱溶剂 (三氯苯) 的温度从 20° C 缓慢升至 120° C 来从柱中洗脱结晶聚合物样品, 从而产生 ATREF 色谱曲线。

[0177] 雾度: 根据 ASTM-D1003 测定。

[0178] 45° 光泽: 根据 ASTM-2457 测定。

[0179] Elmendorf 抗撕裂性: 根据 ASTM-D1922 测定。

[0180] 刺穿强度: 根据 ASTM D5748-95 测定, 但所述探针是 0.5 英寸的抛光不锈钢球和最大运行距离为 7.5 英寸。

[0181] 落镖冲击强度: 根据 ASTM-D1709-04, 方法 A 测定。

[0182] 流变性能: 使用动态机械光谱学 (DMS) 测定。在 190° C 下、在装有 25mm 平行板和氮气吹洗的 Rheometrics ARES 上进行 DMS 实验。频率在 0.1 和 100rad/s 之间变化。基于

样品的响应,在 4 和 8% 之间调节应变振幅。根据振幅和位相来分析应力响应,从而计算动态粘度 ( $\eta^*$ ) 和  $\tan(\delta)$ 。测定的粘度比 ( $0.1\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}/100\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 是在  $0.1\text{rad/s}$  的剪切速率测定的粘度与在  $100\text{rad/s}$  的剪切速率测定的粘度之间的比值。

[0183] 乙烯基不饱和度:根据 ASTM D-6248-98 测定。

[0184] 本发明在不背离其精神和主要特征的情况下可以表现为其它形式,因此,更应该参考附加的权利要求来表明本发明的保护范围,而不是上述说明书。

[0185] 表 I

[0186]

| 测试                                                                                           | 方法             | 单位                           | 本发明的<br>实施例 1 | 对比实<br>施例 A | 对比实<br>施例 B | 本发明<br>的实<br>施<br>例 2 | 对比实<br>施例 C |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------------|---------------|-------------|-------------|-----------------------|-------------|
| 密度                                                                                           | ASTM-D 972     | $\text{g}/\text{cm}^3$       | 0.9199        | 0.9204      | 0.9203      | 0.911                 | 0.913       |
| $I_2$                                                                                        | ASTM-D<br>1238 | dg/分钟                        | 0.91          | 0.93        | 1.02        | 1.0                   | 1.04        |
| $I_{10}/I_2$                                                                                 | ---            | 无单位                          | 7.13          | 7.98        | 8.01        | 7.53                  | 7.86        |
| 高密度级分                                                                                        | ATREF-DV       | %                            | 16.6          | 20.8        | 15.8        | 17.3                  | 18.6        |
| SBDI                                                                                         | CRYDTAF        | $^{\circ}\text{C}$           | 17.4          | 17.9        | 17.9        | 20.9                  | 21.1        |
| $M_n$                                                                                        | GPC            | $\text{g}/\text{mol}$        | 34100         | 31300       | 29900       | 31000                 | 28210       |
| $M_w$                                                                                        | GPC            | $\text{g}/\text{mol}$        | 117200        | 121100      | 117300      | 117000                | 119400      |
| $M_z$                                                                                        | GPC            | $\text{g}/\text{mol}$        | 303500        | 362000      | 367800      | 309900                | 361000      |
| $M_w/M_n$                                                                                    | GPC            | 无单位                          | 3.44          | 3.87        | 3.92        | 3.77                  | 4.23        |
| $M_z/M_w$                                                                                    | GPC            | 无单位                          | 2.59          | 2.99        | 3.14        | 2.64                  | 3.02        |
| 乙烯基不饱<br>和度                                                                                  | IR             | 每<br>$1000\text{C}'\text{s}$ | 0.28          | 0.36        | 0.40        | 0.26                  | 0.32        |
| 粘度比 ( $0.1$<br>$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}/100$<br>$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$<br>) | DMS            | 无单位                          | 4.6           | 5.5         | 5.4         | 4.7                   | 5.0         |

[0187] 表 II

[0188]

| 测试     | 方法 | 单位         | 本发明的<br>实施例 1 | 对比实<br>施例 A | 对比实<br>施例 B | 本发明<br>的实<br>施例 2 | 对比实<br>施例 C |
|--------|----|------------|---------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|
| 空气温度@环 | 吹膜 | ° F        | 47            | 47          | 47          | 48                | 47          |
| 安培数    | 吹膜 | % 满载电<br>流 | 55            | 53.4        | 53.3        | 54.8              | 52.8        |
| 线速度    | 吹膜 | ft/min     | 81.8          | 81.7        | 82.1        | 79.5              | 81.1        |
| 熔融压力   | 吹膜 | psi        | 3900          | 3770        | 3730        | 3970              | 3520        |
| 熔融温度   | 吹膜 | ° F        | 472           | 464         | 461         | 465               | 458         |
| RPM    | 吹膜 | rpm        | 89            | 86.2        | 82.9        | 86.7              | 86.7        |
| 速率     | 吹膜 | lb/hr      | 188.4         | 188.4       | 188.4       | 188.1             | 188.6       |

[0189] 表 III

[0190]

| 测试                                | 方法               | 单位                    | 本发明的<br>实施例 1 | 对比实<br>施例 A | 对比实<br>施例 B | 本发明的<br>实施例 2 | 对比实<br>施例 C |
|-----------------------------------|------------------|-----------------------|---------------|-------------|-------------|---------------|-------------|
| 膜厚度                               | 吹膜               | mil                   | 2.05          | 2.05        | 2.04        | 2.10          | 2.05        |
| 标准化的落<br>镖冲击强度<br>A               | ASTM-D<br>1709   | g/mil                 | 241           | 187         | 196         | 292           | 212         |
| 刺穿强度                              | DOW 方法<br>101588 | Ft-lb/in <sup>3</sup> | 235.72        | 185.86      | 251.42      | 113           | 105         |
| 纵向的标准<br>化的<br>Elmendorf 抗<br>撕裂性 | ASTM-D<br>1922   | g/mil                 | 411           | 459.7       | 452.2       | 495           | 516         |
| 45° 的光泽<br>度                      | ASTM-D<br>2457   | 光泽                    | 80            | 70.47       | 68.01       | 73            | 64          |
| 括内部和外<br>部雾度)                     | ASTM-D<br>1003   | %                     | 5.87          | 8.1         | 8.28        | 9.7           | 11.7        |