



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105980457 B

(45)授权公告日 2019.03.22

(21)申请号 201480066926.9

弗朗西斯库斯·雅各布斯

(22)申请日 2014.12.18

马修·帕金森

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105980457 A

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201

(43)申请公布日 2016.09.28

代理人 宋融冰

(30)优先权数据
13198134.2 2013.12.18 EP

(51)Int.Cl.

G08J 5/18(2006.01)

G08F 10/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.07

G08L 23/10(2006.01)

G08L 23/12(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/078524 2014.12.18

(56)对比文件

CN 103403041 A,2013.11.20,

US 2010081760 A1,2010.04.01,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/091839 EN 2015.06.25

CN 1520433 A,2004.08.11,

EP 1788023 A1,2007.05.23,

(73)专利权人 博里利斯股份公司
地址 奥地利维也纳

WO 2013127707 A1,2013.09.06,

EP 1359171 A1,2003.11.05,

US 2005187367 A1,2005.08.25,

(72)发明人 格雷戈里·波特
迪特里希·格洛格尔
托马斯·霍瑞欧
安东尼斯·吉特萨斯

审查员 周钰丁

权利要求书3页 说明书24页

(54)发明名称

具有改善的刚性/韧性平衡的BOPP膜

(57)摘要

本发明涉及新型双轴向聚丙烯(BOPP)膜、用于制备该膜的方法以及用于制备该膜的聚丙烯的用途和包含该膜的制品。

1. 一种双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其包括聚丙烯 (PP), 其中所述双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有

a) 至少 $5000\text{N}/\text{mm}^2$ 的横向 (TD) 弹性模量, 和

b) 至少170%的纵向 (MD) 断裂伸长率, 和

其中所述聚丙烯 (PP) 为无规聚丙烯共聚物 (C-PP), 其具有

i) 164 至 169°C 范围内的由差示扫描量热法 (DSC) 测量的熔融温度 (T_m),

ii) 1.0 至 3.5 重量%范围内的在 25°C 下根据ISO16152测定的二甲苯冷可溶物级分 (XCS), 和

iii) 基于所述无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的总重量的 0.01 至 0.5 重量%范围内的乙烯单元含量。

2. 根据权利要求1所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有

a) 至少 $2000\text{N}/\text{mm}^2$ 的纵向 (MD) 弹性模量, 和/或

b) 至少46%的横向 (TD) 断裂伸长率。

3. 根据权利要求1或2所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有至少 $110\text{N}/\text{mm}^2$ 的纵向 (MD) 拉伸强度和/或至少 $300\text{N}/\text{mm}^2$ 的横向 (TD) 拉伸强度。

4. 根据权利要求1或2所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 是无规聚丙烯共聚物 (C-PP), 其具有

a) 至少 115°C 的由差示扫描量热法 (DSC) 测量的结晶温度 (T_c), 和/或

b) $\leq 7.0\text{g}/10\text{min}$ 的根据ISO 1133测量的熔体流动速率 $\text{MFR}_2(230^\circ\text{C})$, 和/或

c) 由 ^{13}C -NMR谱测定的 $\geq 95.0\%$ 的mmmm五单元组含量, 和/或

d) 由 ^{13}C -NMR谱测定的低于1.0%的2,1赤式区域缺陷。

5. 根据权利要求4所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 是具有至少 118°C 的由差示扫描量热法 (DSC) 测量的结晶温度 (T_c) 的无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

6. 根据权利要求4所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 是具有 $\leq 5.0\text{g}/10\text{min}$ 的根据ISO 1133测量的熔体流动速率 $\text{MFR}_2(230^\circ\text{C})$ 的无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

7. 根据权利要求4所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 是具有由 ^{13}C -NMR谱测定的在 95.0 至 98.0% 范围内的mmmm五单元组含量的无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

8. 根据权利要求4所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 是具有由 ^{13}C -NMR谱测定的低于 0.5% 的2,1赤式区域缺陷的无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

9. 根据权利要求8所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 是具有由 ^{13}C -NMR谱测定的低于 0.3% 的2,1赤式区域缺陷的无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

10. 根据权利要求1或2所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 为无规聚丙烯共聚物 (C-PP), 其具有由下式 (IV) 确定的 130 至 250 范围内的共聚单体校正的内消旋序列长度 ($\text{MSL4}'$)

$$\text{MSL4}' = (((1 - (fE * 5)) * [\text{mmmm}]) / (((1 - (fE * 5)) * 0.5 * [\text{mmmr}]) + (0.5 * 2 * fE))) + 4 \quad (\text{IV}),$$

其中 fE 为用于乙烯共聚单体含量测定的 ^{13}C NMR谱方法测定的乙烯含量的摩尔分数 (fE)。

11. 根据权利要求1或2所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 为重均分

子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比 $[M_w/M_n]$ 为至少4.0的无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

12. 根据权利要求11所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 为重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比 $[M_w/M_n]$ 为至少5.0的无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

13. 根据权利要求1或2所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述聚丙烯 (PP) 为多分散指数为 ≥ 2.5 的无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

14. 根据权利要求1或2所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有

a) ≥ 3.0 的纵向 (MD) 牵伸比, 和/或

b) ≥ 6.0 的横向 (TD) 牵伸比。

15. 根据权利要求14所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有 ≥ 4.0 的纵向 (MD) 牵伸比。

16. 根据权利要求14所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有 ≥ 7.0 的横向 (TD) 牵伸比。

17. 一种用于制备根据权利要求1至16中任一项所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的方法, 所述方法包含至少下列步骤

a) 提供聚丙烯 (PP), 所述聚丙烯 (PP) 为如权利要求4至13中任一项所定义的无规聚丙烯共聚物 (C-PP),

b) 在纵向 (MD) 和横向 (TD) 上拉伸步骤a) 的所述聚丙烯 (PP), 其中所述在纵向 (MD) 和横向 (TD) 上的拉伸是在连续步骤中进行的。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述聚丙烯 (PP) 具有

a) 横向牵伸时在不等式 (II) 的范围内的牵伸温度 ($T_{牵伸}$)

$$T_m - 25 \leq T_{牵伸} \leq T_m + 10 \quad (II),$$

其中

$T_{牵伸}$ 为在横向上对所述聚丙烯 (PP) 进行牵伸的炉中的牵伸区 (DZT) 的第一部分以 $^{\circ}\text{C}$ 计的牵伸温度 ($T_{牵伸}$), 其中进一步将所述牵伸区 (DZT) 的所述第一部分限定为经牵伸的聚丙烯 (PP) 的牵伸比为至少1.1的区域; 和 T_m 为以 $^{\circ}\text{C}$ 计的所述聚丙烯 (PP) 的熔融温度 (T_m);

和任选地

b) 横向牵伸时在不等式 (III) 的范围内的牵伸温度 ($T_{牵伸}$)

$$T_m \leq T_{牵伸} \leq T_m + 18 \quad (III),$$

其中

$T_{牵伸}$ 为在横向上对所述聚丙烯 (PP) 进行牵伸的炉中的加热区 (HZT) 以 $^{\circ}\text{C}$ 计的牵伸温度 ($T_{牵伸}$), 其中进一步地所述加热区 (HZT) 是所述牵伸区 (DZT) 上游的区域; 和 T_m 为所述聚丙烯 (PP) 以 $^{\circ}\text{C}$ 计的熔融温度 (T_m)。

19. 根据权利要求1或2所述的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜, 其中所述双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜由根据权利要求17或18任一项所述的方法获得。

20. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述聚丙烯 (PP) 具有纵向拉伸时在不等式 (I) 的范围内的牵伸温度 ($T_{牵伸}$),

$$T_m - 50 \leq T_{牵伸} \leq T_m - 15 \quad (I),$$

其中

$T_{\text{牵伸}}$ 为以 $^{\circ}\text{C}$ 计的牵伸温度($T_{\text{牵伸}}$),其中将所述牵伸温度($T_{\text{牵伸}}$)限定为在纵向方向对所述聚丙烯(PP)进行牵伸的炉中纵向连续排列的所有辊的两个连续辊(R1、R2)的第一个辊(R1)的以 $^{\circ}\text{C}$ 计的温度,其中进一步地在纵向上锁定时的所述两个连续辊(R1、R2),首先作为连续辊的第一对辊,还具有至少20m/min的辊速差;和

T_m 为所述聚丙烯(PP)以 $^{\circ}\text{C}$ 计的熔融温度(T_m)。

21. 根据权利要求17、18和20中任一项所述的方法,其中步骤a)的所述聚丙烯在

a) 纵向(MD)上,以 ≥ 3.0 的牵伸比,和/或

b) 横向(TD)上,以 ≥ 6.0 的牵伸比进行拉伸,由此实现步骤b)。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中步骤a)的所述聚丙烯在纵向(MD)上,以 ≥ 4.0 的牵伸比进行拉伸,由此实现步骤b)。

23. 根据权利要求21所述的方法,其中步骤a)的所述聚丙烯在横向(TD)上,以 ≥ 7.0 的牵伸比进行拉伸,由此实现步骤b)。

24. 一种制品,其包含根据权利要求1至16和19中任一项所定义的双轴向聚丙烯(BOPP)膜。

具有改善的刚性/韧性平衡的BOPP膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜,一种用于制备这种膜的方法,以及用于制备这种膜的聚丙烯的用途和包括这种膜的制品。

背景技术

[0002] 双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜类,也称为取向的聚丙烯膜类,被使用在诸如包装、胶带或电容器薄膜类的多种技术应用中。这些聚丙烯膜类所需的性质通常为与一定弹性和韧性结合的高刚性,即BOPP膜应具有高弹性模量以及高断裂伸长率。然而,由于BOPP膜在两个不同的温度下,通过两个正交方向上的顺序牵伸进行制备,BOPP膜加工引入了关于最终BOPP膜的这些机械性能的可考虑的各向异性。为增加最终BOPP膜的刚性,即弹性模量,现在有必要增加用于制备BOPP膜的基础树脂的等规度和熔点。而同时,等规度和熔点的增加通常会降低由这种树脂制备的BOPP膜的韧性,即断裂伸长率。

[0003] 因此,在本领域仍然需要提供避免上述缺点的并且特别是考虑到提高这种膜的机械性能的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜。换言之,理想的是提供双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜,其以与现有技术的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜相比的如高刚性和高韧性的良好的机械性能为特征。

发明内容

[0004] 因此,本发明的目的为提供一种双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜,其以如刚性和韧性的机械性能的经改善的平衡为特征。特别是,最终的膜应具有高弹性模量以及在高断裂伸长率。

[0005] 因此,在第一方面本发明涉及一种双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜,其中双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有

[0006] a) 至少5000N/mm²的横向 (TD) 弹性模量,和

[0007] b) 至少170%的纵向 (MD) 断裂伸长率,和

[0008] 其中聚丙烯 (PP) 为无规聚丙烯共聚物 (C-PP),其具有

[0009] i) 164至169°C范围内的由差示扫描量热法 (DSC) 测量的熔融温度 (T_m),

[0010] ii) 1.0至3.5重量%范围内的在25°C下根据ISO16152测量的二甲苯冷可溶物级分 (XCS),和

[0011] iii) 基于所述无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的总重量的0.01至0.5重量%范围内的乙烯单元含量。

[0012] 优选地,如果聚丙烯 (PP) (横向牵伸时) 具有不等式 (II) 的范围内的牵伸温度 ($T_{牵伸}$),即可获得横向 (TD) 弹性模量的值和纵向 (MD) 断裂伸长率的值,

[0013] $T_m - 25 \leq T_{牵伸} \leq T_m + 10$ (II),

[0014] 其中

[0015] $T_{牵伸}$ 为在横向上对聚丙烯 (PP) 进行牵伸的炉中的牵伸区 (DZT) 的第一部分以°C计的牵伸温度 ($T_{牵伸}$),其中进一步将牵伸区 (DZT) 的第一部分限定为经牵伸的聚丙烯 (PP) 的牵伸比为至少1.1、优选地在1.1至5.0范围内、更优选地在1.1至4.0范围内,还更优选地在

1.1至3.5范围内的区域;和 T_m 为以℃计的聚丙烯(PP)的熔融温度(T_m)。

[0016] 发明人惊奇地发现前文双轴向聚丙烯(BOPP)膜与现有技术双轴向聚丙烯膜相比具有经过改善平衡的机械性能。更准确地,发明人发现双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有与高韧性结合的高刚性,即BOPP膜具有高弹性模量以及高断裂伸长率。

[0017] 根据第二方面,本发明涉及一种用于制备双轴向聚丙烯(BOPP)膜的方法,该方法包含至少下列步骤

[0018] a) 提供为在如本文所定义的无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯,

[0019] b) 在纵向(MD)和横向(TD)上拉伸步骤a)的聚丙烯(PP),其中在连续的步骤中进行纵向(MD)和横向(TD)上的拉伸。

[0020] 优选的是,步骤a)的聚丙烯在a)纵向(MD)上,以 ≥ 3.0 、优选地 ≥ 4.0 的牵伸比,和/或b)横向(TD)上,以 ≥ 6.0 、优选地 ≥ 7.0 的牵伸比进行拉伸,由此实现步骤b)。

[0021] 在第三方面,本发明涉及用于制备双轴向聚丙烯(BOPP)膜的为如本文所定义的无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯(PP)的用途。优选的是,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有a)至少 $5000\text{N}/\text{mm}^2$ 的横向(TD)弹性模量,和b)至少170%的纵向(MD)断裂伸长率,优选地,如果聚丙烯(PP)(横向牵伸时)具有不等式(II)的范围内的牵伸温度($T_{\text{牵伸}}$),即可获得横向(TD)弹性模量的值和纵向(MD)断裂伸长率的值,

[0022] $T_m - 25 \leq T_{\text{牵伸}} \leq T_m + 10$ (II),

[0023] 其中

[0024] $T_{\text{牵伸}}$ 为在横向上对聚丙烯(PP)进行牵伸的炉中的牵伸区(DZT)的第一部分以℃计的牵伸温度($T_{\text{牵伸}}$),其中进一步将牵伸区(DZT)的第一部分限定为经牵伸的聚丙烯(PP)的牵伸比为至少1.1、优选地在1.1至5.0范围内、更优选地在1.1至4.0范围内,还更优选地在1.1至3.5范围内的区域;和

[0025] T_m 为以℃计的聚丙烯(PP)的熔融温度(T_m)。

[0026] 根据第四方面,本发明涉及一种包含如本文所定义的双轴向聚丙烯(BOPP)膜的制品。

[0027] 在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有a)至少 $2000\text{N}/\text{mm}^2$ 的纵向(MD)弹性模量,和/或b)至少46%的横向(TD)断裂伸长率,优选地,如果聚丙烯(PP)(横向牵伸时)具有不等式(II)范围内的牵伸温度($T_{\text{牵伸}}$),即可获得纵向(MD)弹性模量的值和横向(TD)断裂伸长率的值,

[0028] $T_m - 25 \leq T_{\text{牵伸}} \leq T_m + 10$ (II),

[0029] 其中

[0030] $T_{\text{牵伸}}$ 为在横向上对聚丙烯(PP)进行牵伸的炉中的牵伸区(DZT)的第一部分以℃计的牵伸温度($T_{\text{牵伸}}$),其中进一步将牵伸区(DZT)的第一部分限定为经牵伸的聚丙烯(PP)的牵伸比为至少1.1、优选地在1.1至5.0范围内、更优选地在1.1至4.0范围内,还更优选地在1.1至3.5范围内的区域;和

[0031] T_m 为以℃计的聚丙烯(PP)的熔融温度(T_m)。

[0032] 在本发明的另一实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有至少 $110\text{N}/\text{mm}^2$ 的纵向(MD)拉伸强度和/或至少 $300\text{N}/\text{mm}^2$ 的横向(TD)拉伸强度,优选地,如果聚丙烯(PP)(横向牵伸时)具有不等式(II)的范围内的牵伸温度($T_{\text{牵伸}}$),即可获得纵向(MD)弹性模量的值和横

向(TD)断裂伸长率的值,

[0033] $T_m - 25 \leq T_{\text{牵伸}} \leq T_m + 10$ (II),

[0034] 其中

[0035] $T_{\text{牵伸}}$ 为在横向上对聚丙烯(PP)进行牵伸的炉中的牵伸区(DZT)的第一部分以℃计的牵伸温度($T_{\text{牵伸}}$),其中进一步将牵伸区(DZT)的第一部分限定为经牵伸的聚丙烯(PP)的牵伸比为至少1.1、优选地在1.1至5.0范围内、更优选地在1.1至4.0范围内,还更优选地在1.1至3.5范围内的区域;和

[0036] T_m 为以℃计的聚丙烯(PP)的熔融温度(T_m)。

[0037] 在本发明的第二方面的另一实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜包括为无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯(PP),其具有

[0038] a) 至少115℃、优选地至少118℃的由差示扫描量热法(DSC)测量的结晶温度(T_c),和/或

[0039] b) $\leq 7.0\text{g}/10\text{min}$ 、优选地 $\leq 5.0\text{g}/10\text{min}$ 的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230℃),和/或

[0040] c) 由¹³C-NMR谱测定的 $\geq 95.0\%$ 、优选地在95.0至98.0%范围内的mmmm五单元组含量,和/或

[0041] d) 由¹³C-NMR谱测定的低于1.0%、优选地低于0.5%、更优选地低于0.3%的2,1赤式区域缺陷。

[0042] 无论在本发明的何处,缺陷,即2,1赤式区域缺陷和立体缺陷被记录为在样品中的所述单元的平均百分数“%”。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜包含由下式(IV)测定的共聚单体校正的内消旋序列长度(MSL4')为130至250范围内的无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯(PP)

[0044]
$$\text{MSL4}' = (((1 - (fE*5)) * [\text{mmmm}]) / (((1 - (fE*5)) * 0.5 * [\text{mmmr}]) + (0.5 * 2 * fE))) + 4$$
 (IV)。

[0045] 在本发明的另一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜包含重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比 $[M_w/M_n]$ 为至少4.0、优选地至少5.0的无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯(PP)。

[0046] 在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜包含多分散指数 ≥ 2.5 的无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯(PP)。

[0047] 在本发明的另一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有a) ≥ 3.0 、优选地 ≥ 4.0 的纵向(MD)牵伸比,和/或b) ≥ 6.0 、优选地 ≥ 7.0 的横向(TD)牵伸比。

[0048] 在本发明的另一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜是通过本文所定义的方法获得的。

[0049] 应到理解的是,对于本发明的目的,下列术语具有如下意义:

[0050] 在说明书和权利要求中使用的术语“包含(comprising)”,其不排除其它元素。对于本发明的目的,术语“由……组成(consisting of)”被认为是术语“包含……(comprising of)”的优选实施方案。如果在上下文中,组被定义为包含至少一定数量的实施方案,其还应理解为公开优选地仅由这些实施方案组成的组。

[0051] 当指单数名词时采用例如“一个 (a)”、“一个 (an)”或“该 (the)”的不定冠词或定冠词,除非特别声明其包含多个该名词。

[0052] 如“可获得的 (obtainable)”或“可定义的 (definable)”和“获得的 (obtained)”或“定义的 (defined)”的术语可互换使用。例如,这意味着,除非上下文清楚地另外指出,术语“获得的 (obtained)”并不意指通过例如术语“获得的 (obtained)”后面的顺序步骤一定获得实施方案,即使作为优选实施方案常常包含对术语“获得的 (obtained)”或“定义的 (defined)”这种限制性理解。

[0053] 当参考以下对本发明的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的优选的实施方案或技术详细描述时,应当理解的是这些发明的优选实施方案和技术详细内容也涉及用于制备这种双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的本发明的方法,聚丙烯的本发明用途以及涉及本文所定义的制品,反之亦然 (只要可适用)。例如,如果设计为双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的聚丙烯 (PP) 包含为无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的聚丙烯 (PP),和本发明方法的聚丙烯 (PP)、本发明用途以及包含为无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的聚丙烯 (PP) 的本发明制品。

具体实施方式

[0054] 下面将更详细描述本发明。

[0055] 本发明的一个要求为双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜包含如在本发明中所定义的聚丙烯 (PP)。因此,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜优选地包含至少80.0重量%,更优选地包含至少95.0%重量%的聚丙烯 (PP),还更优选地由聚丙烯 (PP) 组成。双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜可含有如抗氧化剂和/或硬脂酸钙的添加剂类,但优选地不含除聚丙烯 (PP) 外的其它聚合物。因此,达100重量%的剩余部分可通过如抗氧化剂和/或硬脂酸钙的在本领域中已知的添加剂类完成。因此,优选的是该剩余部分,即不是聚丙烯 (PP) 的部分,在双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜内应不超过5.0重量%,优选地不超过2.0重量%,如不超过1.0重量%。

[0056] 在本发明的一个优选的实施方案中,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜含有作为聚合物组分的聚丙烯 (PP),而剩余部分达100重量%构成了物其它聚合物的常用添加剂。

[0057] 术语“双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜”表明该膜为双轴向膜,即如下定义将聚丙烯 (PP) 进行拉伸工艺,由此获得双轴向聚合物。如上所表明的,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜优选地含有作为唯一聚合物的聚丙烯 (PP),并且因此优选的是,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜由所述聚丙烯 (PP) 制得。

[0058] 可以理解的是,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有高刚性。因此,本发明的一个要求为双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有至少5000N/mm²的横向 (TD) 弹性模量。例如,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有5000至6500N/mm² (如从5000到6000N/mm²) 的横向 (TD) 弹性模量。

[0059] 另外,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有高韧性。因此,本发明的另一个要求为双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有至少170%的纵向 (MD) 断裂伸长率。例如,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有170至220% (如从180至200%) 的纵向 (MD) 断裂伸长率。在一个实施方案中,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有有180至220% (如从200至220%) 的纵向 (MD) 断裂伸长率。

[0060] 在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜还具有高纵向 (MD) 弹性模量。例如,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有至少2300N/mm²的纵向 (MD) 弹性模量。优选地,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有2300至2700N/mm² (如从2400到2600N/mm²) 的纵向 (MD) 弹性模量。在本

发明的一个实施方案中,包含无规聚丙烯共聚物(C-PP)、优选地由无规聚丙烯共聚物(C-PP)组成的双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有高纵向弹性模量。例如,包含无规聚丙烯共聚物(C-PP)、优选地由无规聚丙烯共聚物(C-PP)组成的双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有至少2000N/mm²的纵向(MD)弹性模量。优选地,包含无规聚丙烯共聚物(C-PP)、优选地由无规聚丙烯共聚物(C-PP)组成的双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有2000至2700N/mm²(如从2000到2500N/mm²)的纵向(MD)弹性模量。

[0061] 另外地或可选地,双轴向聚丙烯(BOPP)膜还具有高横向(TD)断裂伸长率。例如,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有至少46%的横向(TD)断裂伸长率。优选地,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有46至60%(如从47到56%)的横向(TD)断裂伸长率。如果双轴向聚丙烯(BOPP)膜包含无规聚丙烯共聚物(C-PP),优选地由无规聚丙烯共聚物(C-PP)组成,双轴向聚丙烯(BOPP)膜优选地具有46至70%(如从50到65%)的横向(TD)断裂伸长率。

[0062] 在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜因此具有

[0063] a) 至少5000N/mm²的横向(TD)弹性模量和至少2300N/mm²的纵向(MD)弹性模量,和

[0064] b) 至少170%的纵向(MD)断裂伸长率和至少46%的横向(TD)断裂伸长率。

[0065] 在本发明的另一个实施方案中,优选地,如果双轴向聚丙烯(BOPP)膜包含无规聚丙烯共聚物(C-PP),优选地由无规聚丙烯共聚物(C-PP)组成,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有

[0066] a) 至少5000N/mm²的横向(TD)弹性模量和至少2000N/mm²的纵向(MD)弹性模量,和

[0067] b) 至少170%的纵向(MD)断裂伸长率和至少46%的横向(TD)断裂伸长率。

[0068] 将高刚性与高韧性相结合,双轴向聚丙烯(BOPP)膜可以具有高拉伸强度。因此,双轴向聚丙烯(BOPP)膜可以具有至少155N/mm²、优选地155至200N/mm²(如160至190N/mm²)的纵向(MD)拉伸强度,和/或至少300N/mm²、优选地300至500N/mm²(如350至450N/mm²)的横向(TD)拉伸强度。

[0069] 例如,双轴向聚丙烯(BOPP)膜可以具有至少155N/mm²、优选地155至200N/mm²(如160至190N/mm²)的纵向(MD)拉伸强度,或至少300N/mm²、优选地300至500N/mm²(如350至450N/mm²)的横向(TD)拉伸强度。可选地,双轴向聚丙烯(BOPP)膜可以具有至少155N/mm²、优选地155至200N/mm²(如160至190N/mm²)的纵向(MD)拉伸强度,和至少300N/mm²、优选地300至500N/mm²(如350至450N/mm²)的横向(TD)拉伸强度。

[0070] 如果双轴向聚丙烯(BOPP)膜包含无规聚丙烯共聚物(C-PP),优选地由无规聚丙烯共聚物(C-PP)组成,双轴向聚丙烯(BOPP)膜可以具有至少110N/mm²、优选地110至170N/mm²(如110至150N/mm²)的纵向(MD)拉伸强度,和/或至少300N/mm²、优选地300至450N/mm²(如300至400N/mm²)的横向(TD)拉伸强度。

[0071] 例如,包含无规聚丙烯共聚物(C-PP)、优选地由无规聚丙烯共聚物(C-PP)组成的双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有至少110N/mm²、优选地110至170N/mm²(如110至150N/mm²)的纵向(MD)拉伸强度,或至少300N/mm²、优选地300至450N/mm²(如300至400N/mm²)的横向(TD)拉伸强度。可选地,包含无规聚丙烯共聚物(C-PP)、优选地由无规聚丙烯共聚物(C-PP)组成的双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有至少110N/mm²、优选地110至170N/mm²(如110至150N/mm²)的纵向(MD)拉伸强度,和至少300N/mm²、优选地300至450N/mm²(如300至400N/mm²)的横向(TD)拉伸强度。

[0072] 考虑到优选的工艺条件,在该条件下获得了双轴向聚丙烯(BOPP)膜的横向(TD)弹

性模量和纵向 (MD) 弹性模量的值、横向 (TD) 断裂伸长率和纵向 (MD) 断裂伸长率的值以及横向 (TD) 拉伸强度和纵向 (MD) 拉伸强度的值。参考以下提供的信息 (尤其是不等式 (I) 至不等式 (III) 进行描述。

[0073] 因为双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜优选地由聚丙烯制备,如下所定义的,对聚丙烯 (PP) 给定的性能同等地适用于双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜 (如果未作不同地说明)。

[0074] 双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的本发明的聚丙烯 (PP) 优选地为无规丙烯共聚物 (C-PP) 或丙烯均聚物 (H-PP)。在本发明的一个优选的实施方案中,双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜包含为丙烯均聚物 (H-PP) 的聚丙烯 (PP)。

[0075] 在本发明中所采用的丙烯均聚物 (H-PP) 的表述涉及聚丙烯,其基本上由丙烯单元组成,即基于聚丙烯的总重量的至少99.5重量%、优选地至少99.6重量%,更优选地至少99.8重量%的丙烯单元。在本发明的一个实施方案中,在丙烯均聚物 (H-PP) 中仅能检测到丙烯单元。

[0076] 如果聚丙烯 (PP) 为无规聚丙烯共聚物 (C-PP),其包含可与丙烯共聚合的单体,即除了丙烯之外的 α -烯烃类,例如,诸如乙烯和/或 C_4 至 C_{10} α -烯烃类的共聚单体,特别是乙烯和/或 C_4 至 C_8 α -烯烃类、如1-丁烯和/或1-己烯的共聚单体。优选地,无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 包含可与丙烯共聚合的单体,尤其是由可与丙烯共聚合的单体组成,所述可与丙烯共聚合的单体来自由乙烯、1-丁烯和1-己烯组成的组。更具体地,无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 包含-除丙烯外-衍生自乙烯和/或1-丁烯的单元。在本发明的一个实施方案中,无规聚丙烯共聚物 (PP-C) 仅包含衍生自乙烯和丙烯的单元。

[0077] 基于无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的总重量,在无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 中的共聚单体含量优选地相对较低,即等于或低于5.0重量%。在本发明的一个实施方案中,基于无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的总重量,共聚单体含量优选地在0.5重量%和5.0重量%之间,更优选地在0.5重量%和4.0重量%之间,甚至更优选地在0.5重量%和3.5重量%之间,最优选地在1.0重量%和3.0重量%之间。

[0078] 在一个实施方案中,基于无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的总重量,在无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 中的共聚单体含量在0.01至0.5重量%范围内。优选地,基于无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的总重量,共聚单体含量在0.01重量%和0.4重量%之间,更优选地在0.05重量%和0.3重量%之间,甚至更优选地在0.1重量%和0.25重量%之间,以及最优选地在0.1重量%和0.25重量%之间。

[0079] 本发明的聚丙烯 (PP) 为无规聚丙烯共聚物 (C-PP)。

[0080] 优选地,聚丙烯 (PP) 是全同立构的。因此,可以理解的是,聚丙烯 (PP) 具有由 ^{13}C NMR谱测定的相当高的mmmm五单元组含量,即 $\geq 95.0\%$ 。在本发明的一个实施方案中,聚丙烯 (PP) 具有如由 ^{13}C NMR谱所测定的在95.0至98.0%范围内的mmmm五单元组含量。

[0081] 优选地,聚丙烯 (PP) 具有少量的区域缺陷。因此,优选的是聚丙烯 (PP) 具有由 ^{13}C NMR谱测定的低于1.0%、优选地低于0.5%、更优选地低于0.3%的2,1赤式区域-缺陷。在一个具体的实施方案中,检测不到2,1赤式区域-缺陷。

[0082] 本发明的聚丙烯 (PP) 的一个特性是其少量的,即 ≤ 3.5 重量%、更优选地在1.0至3.5重量%的范围内、还更优选地在1.0至3.0重量%的二甲苯冷可溶物 (XCS)。这些值特别地适用于为丙烯均聚物 (H-PP) 的聚丙烯 (PP)。无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 具有在1.0至3.5重

量%范围内、优选地在1.0至3.0重量%范围内、更优选地在1.0至2.5重量%以及最优选地在1.0至2.0重量%范围内的二甲苯冷可溶物(XCS)的量。

[0083] 另外地或可选地,聚丙烯(PP)具有 $\leq 7.0\text{g}/10\text{min}$,并优选地 $\leq 5.0\text{g}/10\text{min}$ 的根据ISO1133测量的熔体流动速率 $\text{MFR}_2(230^\circ\text{C})$ 。例如,聚丙烯(PP)具有0.5至 $7.0\text{g}/10\text{min}$ 范围内、优选地在1.0至 $5.0\text{g}/10\text{min}$ 范围内、更优选地在1.5至 $5.0\text{g}/10\text{min}$ 范围内以及还更优选地在1.5至 $4.0\text{g}/10\text{min}$ 范围内的根据ISO1133测量的熔体流动速率 $\text{MFR}_2(230^\circ\text{C})$ 。

[0084] 优选地,聚丙烯(PP)为晶态聚丙烯(PP)。术语“晶态”指聚丙烯(PP),即无规丙烯共聚物(C-PP)的丙烯均聚物(H-PP),具有相当高的熔融温度。因此,在本发明的通篇中,除非另外说明,丙烯均聚物(H-PP)或无规丙烯共聚物(C-PP)被认为是晶态的。

[0085] 因此,聚丙烯(PP)优选地具有至少 160°C (即在 160 至 170°C 范围内)、更优选地至少 162°C (即在 162 至 170°C 范围内)、更优选地至少 164°C (即在 164 至 169°C 范围内或 164 至 168°C)的由差示扫描量热法(DSC)测量的 T_m 。这些值尤其适用于为丙烯均聚物(H-PP)的聚丙烯(PP)。无规聚丙烯共聚物(C-PP)具有 164 至 169°C 范围内、优选地 164 至 168°C 范围内(如 164 至 167°C 范围内)的由差示扫描量热法(DSC)测量的 T_m 。

[0086] 在本发明的一个实施方案中,聚丙烯(PP)具有如由差示扫描量热法(DSC)测量的相当高的结晶温度(T_c)。因此,在该实施方案中,聚丙烯(PP)具有至少 115°C 、优选地至少 118°C 以及更优选地至少 120°C 的由差示扫描量热法(DSC)测量的结晶温度(T_c)。因此,聚丙烯(PP)具有 115 至 128°C 范围内、优选地 118 至 128°C 范围内以及更优选地 120 至 128°C 范围内的由差示扫描量热法(DSC)测量的结晶温度(T_c)。

[0087] 另外地或可选地,为无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯(PP)具有如由下式(IV)测定的 130 至 250 范围内、优选地 140 至 230 以及最优选地 140 至 210 的共聚单体校正的内消旋序列长度($\text{MSL4}'$)

[0088]
$$\text{MSL4}' = (((1 - (fE*5)) * [\text{mmmm}]) / (((1 - (fE*5)) * 0.5 * [\text{mmmr}]) + (0.5 * 2 * fE))) + 4$$
(IV)。

[0089] 优选的是,本发明的双轴向聚丙烯(BOPP)膜的聚丙烯(PP)具有至少 4.0 的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比 $[M_w/M_n]$ 。例如,聚丙烯(PP)具有至少 4.0 、优选地至少 5.0 、优选地 5.0 至 8.0 、更优选地 5.5 至 7.0 的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比 $[M_w/M_n]$ 。

[0090] 另外地或可选地,本发明的双轴向聚丙烯(BOPP)膜的聚丙烯(PP)具有相对低的多分散指数。在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜包含具有 ≥ 2.5 、优选地从 2.5 至 4.0 以及最优选地从 3.0 至 4.0 的多分散指数的为无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯(PP)。

[0091] 在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有 ≥ 3.0 倍、优选地 ≥ 4.0 倍的纵向(MD)牵伸比和/或 ≥ 6.0 倍、优选地 ≥ 7.0 倍的横向(TD)牵伸比。例如,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有 3.0 倍至 7.0 倍或 4.0 倍至 6.0 倍的纵向(MD)牵伸比和/或 6.0 倍至 12.0 倍或 7.0 倍至 11.0 倍的横向(TD)牵伸比。

[0092] 对为无规聚丙烯共聚物(C-PP)的聚丙烯(PP)进行膜成型工艺。可以采用适于制备双轴向聚丙烯(BOPP)膜的任意膜成型方法。

[0093] 优选的是,双轴向聚丙烯(BOPP)膜通过如下定义的方法获得。

[0094] 因此,本发明的另一方面涉及用于制备双轴向聚丙烯(BOPP)膜的方法,该方法包

含至少下列步骤

[0095] a) 提供聚丙烯 (PP), 所述聚丙烯 (PP) 为上面所定义的无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的,

[0096] b) 在纵向 (MD) 和横向 (TD) 上拉伸步骤 a) 的聚丙烯 (PP), 其中在纵向 (MD) 和横向 (TD) 上的拉伸是在连续步骤中进行的, 和其中优选地在下面详细设置的条件下完成在横向 (TD) 上的拉伸 (牵伸)。

[0097] 双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜可以通过本领域中已知的传统拉伸 (牵伸) 方法制备。因此, 用于制备根据本发明的双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的方法包含使用为如本文所定义的无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的聚丙烯和优选地通过本领域中已知的拉幅方法将聚丙烯形成到膜中。

[0098] 该拉幅方法特别是这样一种方法, 其中将为如本文总定义的无规聚丙烯共聚物 (C-PP) 的聚丙烯 (PP) 从诸如 T 型模具的缝式模具中熔融挤出, 并在冷却滚筒上进行冷却, 获得未牵伸的片材。通常, 冷却滚筒 (冷却辊) 具有 80 至 110°C 范围内、更优选地 85 至 100°C 范围内、还更优选地 85 至 95°C 范围内 (如 88 至 92°C 范围内) 的温度。对所述片材例如使用经过加热的金属辊进行预加热, 然后在周速不同的多个滚轮之间的长度方向上进行拉伸 (牵伸)。优选地, 在最低和最高辊速之间的差为 35 至 60 m/min, 更优选地 40 至 55 m/min, 还更优选地 44 至 52 m/min, 其中最高辊速优选地在 50 至 57 m/min, 更优选地在 55 至 65 m/min, 如 57 至 62 m/min, 然后将两个边缘用夹子夹住并通过拉幅在炉中、横向上对片材进行拉伸 (牵伸), 得到双轴向拉伸 (牵伸) 的膜。横向拉伸时的速度通常在 50 至 70 m/min 范围内, 更优选地在 55 至 65 m/min 范围内, 如在 57 至 62 m/min 范围内。将径向拉伸 (牵伸) 期间的所述经拉伸 (牵伸) 的片材的温度优选地以这样的方式控制在如本文中定义的聚丙烯 (PP) 的熔点的温度范围内。因此, 优选的是, 纵向拉伸 (牵伸) 时的聚丙烯 (PP) 的牵伸温度 ($T_{牵伸}$) 在不等式 (I) 的范围内, 更优选地在不等式 (Ia) 范围内, 还更优选地在不等式 (Ib) 范围内,

$$[0099] \quad T_m - 50 \leq T_{牵伸} \leq T_m - 15 \quad (I)$$

$$[0100] \quad T_m - 40 \leq T_{牵伸} \leq T_m - 15 \quad (Ia)$$

$$[0101] \quad T_m - 35 \leq T_{牵伸} \leq T_m - 20 \quad (Ib)$$

[0102] 其中

[0103] $T_{牵伸}$ 为以 °C 计的牵伸温度 ($T_{牵伸}$), 其中将牵伸温度 ($T_{牵伸}$) 定义为在纵向方向对聚丙烯 (PP) 进行牵伸的炉中纵向连续排列的所有辊的两个连续辊 (R1、R2) 的第一个辊 (R1) 的温度 (以 °C 计), 其中进一步地在纵向上锁定时的所述两个连续辊 (R1、R2), 首先作为连续辊的第一对辊, 还具有至少 20 m/min、优选地在 20 至 60 m/min 范围内、更优选地在 35 至 55 m/min 范围内, 还更优选地在 40 至 50 m/min 范围内的辊速差, 和

[0104] T_m 为以 °C 计的聚丙烯 (PP) 的熔融温度 (T_m)。

[0105] 对前面段落的不等式另外地或可替换地, 横向拉伸 (牵伸) 时的聚丙烯 (PP) 的牵伸温度 ($T_{牵伸}$) 在不等式 (II) 的范围内, 更优选地在不等式 (IIa) 的范围内, 还更优选地在不等式 (IIb) 范围内,

$$[0106] \quad T_m - 25 \leq T_{牵伸} \leq T_m + 10 \quad (II)$$

$$[0107] \quad T_m - 20 \leq T_{牵伸} \leq T_m + 8 \quad (IIa)$$

$$[0108] \quad T_m - 15 \leq T_{牵伸} \leq T_m + 5 \quad (IIb)$$

[0109] 其中

[0110] $T_{\text{牵伸}}$ 为在横向上对聚丙烯 (PP) 进行牵伸的炉中的牵伸区 (DZT) 的第一部分以℃计的牵伸温度 ($T_{\text{牵伸}}$), 其中进一步将牵伸区 (DZT) 的第一部分限定为经牵伸的聚丙烯 (PP) 的牵伸比为至少 1.1、优选地在 1.1 至 5.0 范围内、更优选的在 1.1 至 4.0 范围内, 还更优选地在 1.1 至 3.5 范围内的区域; 和

[0111] T_m 为以℃计的聚丙烯 (PP) 的熔融温度 (T_m)。

[0112] 优选地, 聚丙烯 (PP) 经过在横向上对聚丙烯 (PP) 进行牵伸的炉中的牵伸区 (DZT) 的第一部分不超过 3.0 秒, 更优选地在 0.5 至 2.5 秒范围内, 还更优选地在 0.7 至 2.0 秒范围内。

[0113] 另外优选的是, 聚丙烯 (PP) 经过在横向上对聚丙烯 (PP) 进行牵伸的炉中的整个牵伸区 (DZT) 不超过 5.0 秒, 更优选地在 2.5 至 5.0 秒范围内, 还更优选地在 2.8 至 4.0 秒范围内, 优选地其条件是整个牵伸区 (DZT) 中的聚丙烯 (PP) 的停留时间长于在部分牵伸区 (DZT), 即在牵伸区 (DZT) 的第一部分中, 的停留时间。

[0114] 另外优选的是, 横向拉伸 (牵伸) 时的聚丙烯 (PP) 的牵伸温度 ($T_{\text{牵伸}}$) 在不等式 (III) 的范围内, 更优选地在不等式 (IIIa) 的范围内, 还更优选地在不等式 (IIIb) 范围内,

$$[0115] \quad T_m \leq T_{\text{牵伸}} \leq T_m + 18 \quad (\text{III})$$

$$[0116] \quad T_m + 1 \leq T_{\text{牵伸}} \leq T_m + 15 \quad (\text{IIIa})$$

$$[0117] \quad T_m + 2 \leq T_{\text{牵伸}} \leq T_m + 12 \quad (\text{IIIb})$$

[0118] 其中

[0119] $T_{\text{牵伸}}$ 为在横向上对聚丙烯 (PP) 进行牵伸的炉中的加热区 (HZT) 以℃计的牵伸温度 ($T_{\text{牵伸}}$), 其中进一步地加热区 (HZT) 是牵伸区 (DZT) 上游的区域; 和

[0120] T_m 为以℃计的聚丙烯 (PP) 的熔融温度 (T_m)。

[0121] 优选地, 双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有 ≥ 3.0 、优选对 ≥ 4.0 的纵向 (MD) 牵伸比, 和/或 ≥ 6.0 、优选地 ≥ 7.0 的横向 (TD) 牵伸比。这些比率被理解为商业双轴向聚丙烯膜必须是可拉伸至少到以上限定的程度而不破裂。样品的长度在径向拉伸中增加, 径向的牵伸率以现有长度除以原样品长度的比进行计算。随后, 在横向上拉伸样品, 横向上的样品宽度增加。因此, 牵伸比以样品的当前宽度除以样品的原始宽度进行计算。优选地, 双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的纵向牵伸比在纵向 (MD) 上为从 3.0 到 7.0 或从 4.0 到 6.0 的范围。在双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的横向牵伸比优选地从 6.0 到 12.0 或从 7.0 到 11.0 范围。

[0122] 因此, 本发明方法的要求为纵向 (MD) 拉伸和横向 (TD) 拉伸是在连续步骤中进行的。优选地, 在纵向 (MD) 上进行拉伸之后, 在横向 (TD) 上进行拉伸。

[0123] 双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的厚度可达 $50.0 \mu\text{m}$, 然而, 通常地双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有不超过 $40.0 \mu\text{m}$ 、优选地不超过 $30.0 \mu\text{m}$ 、更优选地不超过 $25.0 \mu\text{m}$ 、还更优选地在 1 至 $50.0 \mu\text{m}$ 范围内 (如 2.5 至 $25.0 \mu\text{m}$ 范围内) 的厚度。

[0124] 鉴于从双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜得到的非常好的结果, 本发明的另一方面涉及用于制备双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的如本文所定义的聚丙烯的用途, 优选地涉及在上面提供的条件下制备双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜的如本文所定义的聚丙烯的用途。

[0125] 应当理解的是, 双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有至少 $5000 \text{N}/\text{mm}^2$ 的横向 (TD) 弹性模量。例如, 双轴向聚丙烯 (BOPP) 膜具有从 5000 至 $6500 \text{N}/\text{mm}^2$ (如 5000 至 $6000 \text{N}/\text{mm}^2$) 的横向 (TD) 弹

性模量。

[0126] 另外,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有高韧性。因此,本发明的另一要求为,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有至少170%的纵向(MD)断裂伸长率。例如,双轴线聚丙烯(BOPP)膜具有170至220%(如180至200%)的纵向(MD)断裂伸长率,或双轴向聚丙烯膜(BOPP)具有180至220%(如200至220%)的纵向(MD)断裂伸长率。

[0127] 在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜还具有高纵向(MD)弹性模量。例如,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有至少2000N/mm²的纵向(MD)弹性模量。优选地,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有2000至2700N/mm²(如2000至2500N/mm²)的纵向(MD)弹性模量。

[0128] 另外地或可选地,双轴向聚丙烯(BOPP)膜还具有高横向(TD)断裂伸长率。例如,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有至少46%的横向(TD)断裂伸长率。优选地,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有46至60%(如47至56%)或46至70%(如50至65%)的横向(TD)断裂伸长率。

[0129] 在本发明的一个实施方案中,双轴向聚丙烯(BOPP)膜具有

[0130] a) 至少5000N/mm²的横向(TD)弹性模量和至少2000N/mm²的纵向(MD)弹性模量,和

[0131] b) 至少170%的纵向(MD)断裂伸长率和至少46%的横向(TD)断裂伸长率。

[0132] 特别地优选的是,如果横向拉伸时的聚丙烯(PP)具有不等式(II)、更优选地不等式(IIa)、仍更优选地(IIb)范围内的牵伸温度($T_{牵伸}$),即获得本发明中所提供的横向(TD)弹性模量和纵向(MD)弹性模量的值、纵向(MD)断裂伸长率和横向(TD)断裂伸长率的值以及横向(TD)拉伸强度和纵向(MD)拉伸强度的值。

[0133] 还更优选地,如果聚丙烯(PP)具有以下(a)和(b)以及任选的(c)即获得本发明中所提供的横向(TD)弹性模量和纵向(MD)弹性模量的值、纵向(MD)断裂伸长率和横向(TD)断裂伸长率的值以及横向(TD)拉伸强度和纵向(MD)拉伸强度的值,

[0134] (a) 纵向拉伸(牵伸)时不等式(I)范围内、更优选地不等式(Ia)范围内、还更优选地不等式(Ib)范围内的牵伸温度($T_{牵伸}$),

[0135] 和

[0136] (b) 横向拉伸(牵伸')时不等式(II)范围内、更优选地不等式(IIa)范围内、还更优选地不等式(IIb)范围内的牵伸温度($T_{牵伸}$),

[0137] 和任选地

[0138] (c) 聚丙烯(PP)具有横向拉伸(牵伸'')时不等式(III)范围内、更优选地不等式(IIIa)范围内、还更优选地不等式(IIIb)范围内的牵伸温度($T_{牵伸}$)。

[0139] 为获得双轴向聚丙烯(BOPP)所需要的性能(即横向(TD)弹性模量和纵向(MD)弹性模量,纵向(MD)断裂伸长率和横向(TD)断裂伸长率以及横向(TD)拉伸强度和纵向(MD)拉伸强度),其它优选的工艺条件是如上所述的速度。

[0140] 随后,通过空气、氮气、二氧化碳气体或其任意混合物中的电晕放电对双轴向聚丙烯(BOPP)膜的待金属化表面进行处理,以提高对待沉积金属的粘附强度,并通过绕线机进行缠绕。

[0141] 在另一方面,本发明涉及一种包含本发明双轴向聚丙烯(BOPP)膜的制品。例如,该制品可以为如透明的杯子、容器、托盘或薄壁包装的包装材料或用于电容器或可金属化膜的介电膜。

[0142] 本发明的聚丙烯(PP),如丙烯均聚物(H-PP)或优选地无规丙烯共聚物(C-PP),可

以在连续聚合方法中制备。

[0143] 术语“连续聚合系统”表示聚丙烯是在串联连接的至少两个(如两个或三个)反应器中制备的。因此本方法包含至少第一聚合反应器(R1)和第二聚合反应器(R2),以及任选地第三聚合反应器(R3)。术语“聚合反应器”应表示发生主要的聚合反应。因此,如果该方法由两个或三个聚合反应器组成,该定义不排除整个方法包含例如在预聚合反应器中的预聚合步骤的选项。术语“由……组成”只是对主要聚合反应器而言的封闭式表述。

[0144] 第一聚合反应器(R1)优选地为淤浆反应器(SR)并且可以是在本体或淤浆中操作的任何连续的或单一的搅拌间歇釜式反应器或环流式反应器。本体表示在反应介质中包含至少60%(重量/重量)的单体的聚合。根据本发明的淤浆反应器(SR)优选地为(本体)环流式反应器(LR)。因此,基于环流式反应器(LR)内的聚合物淤浆的总重量,环流式反应器(LR)内的聚合物淤浆中聚丙烯(即聚丙烯(PP)的第一级分(1st F))的平均浓度通常为15重量%至55重量%。在本发明的一个实施方式中,基于环流式反应器(LR)内的聚合物淤浆的总重量,环流式反应器(LR)内的聚合物淤浆中聚丙烯(即聚丙烯(PP)的第一级分(1st F))的平均浓度为20重量%至55重量%,更优选地为25重量%至52重量%。

[0145] 优选地,将第一聚合反应器(R1)的聚丙烯(PP),即聚丙烯(PP)的第一级分(1st F),更优选地,将含有聚丙烯(PP)的第一级分(1st F)的环流式反应器(LR)的聚合物淤浆直接进料至第二聚合反应器(R2)中,即进料至第一气相反应器(GPR-1)中,无需阶段间的闪蒸步骤。EP 887379 A、EP 887380 A、EP 887381 A和EP 991684 A中描述了这种直接进料。“直接进料”是指一种将第一反应器(R1)的内容物,即环流式反应器(LR)的内容物,包含聚丙烯(PP)的第一级分(1st F)的聚合物淤浆,直接导入到下一阶段气相反应器的方法。

[0146] 可选地,还可以将第一聚合反应器(R1)的聚丙烯(PP),即聚丙烯(PP)的第一级分(1st F),更优选地,将含有聚丙烯(PP)的第一级分(1st F)的环流式反应器(LR)的聚合物淤浆直接进行闪蒸步骤或在进料到第二聚合反应器(R2)(即进料至气相反应器(GPR-1))前进行进一步的浓缩步骤。因此,这种“间接进料”是指一种将第一反应器(R1)的内容物,环流式反应器(LR)的内容物,即聚合物淤浆,经由反应介质分离单元和来自分离单元的作为气体的反应介质进料至第二反应器(R2)(进料至第一气相反应器(GPR-1))中的方法。

[0147] 根据本发明的气相反应器(GPR)优选地为流化床反应器、快速流化床反应器或沉降床反应器或其任意组合。

[0148] 更具体地,第二反应器(R2)(任选地为第三反应器(R3))和任何后续反应器优选地为气相反应器(GPR)。这些气相反应器(GPR)可以是任意机械混合式反应器或流化床反应器。优选地,气相反应器(GPR)包含具有至少0.2米/秒气体速度的机械搅拌式流化床反应器。因此,可以理解的是,气相反应器是优选地具有机械搅拌器的流化床型反应器。

[0149] 因此,在一个优选的实施方式中,第一反应器(R1)是淤浆反应器(SR),如环流式反应器(LR),而第二反应器(R2)和任何任选的后续反应器(如第三聚合反应器(R3))是气相反应器(GPR)。因此,本方法采用了串联连接的至少两个(优选地两个或三个)聚合反应器,即淤浆反应器(SR)(如环流式反应器(LR))和第一气相反应器(GPR-1)以及任选地第二气相反应器(GPR-2)。如果需要在淤浆反应器(SR)前放置预聚合反应器。

[0150] 将如下定义的齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)进料至第一反应器(R1)并将其与第一聚合反应器(R1)中获得的聚合物(淤浆)一起转移至后续的反应器。如果该方法还包含预聚合

步骤,优选的是将齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)进料至预聚合反应器。随后,将含有齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)的预聚合产物转移至第一反应器(R1)。

[0151] 优选的多阶段方法为例如,诸如在EP 0 887 379、WO 92/12182、WO 2004/000899、WO 2004/111095、WO 99/24478、WO 99/24479或WO 00/68315专利文献中所描述的由Borealis A/S,Denmark开发的“环流式-气相”方法(称为BORSTAR[®]技术)。

[0152] 另一个适合的淤浆-气相方法是Basell的Spheripol[®]方法。

[0153] 如果慎重选择反应器中的温度,可得到特别好的结果。因此,优选的是,在至少两个或三个反应器中的一个反应器中,优选地至少在第一反应器(R1)(即环流式反应器(LR))中的温度在70至100℃的范围内、优选在70到90℃的范围内、还更优选在75至90℃的范围内。在一个优选的实施方案中,在全部(两个或三个)反应器中的温度在70至100℃的范围内、优选地在70到90℃的范围内、更优选地在75至90℃的范围内。在一个具体实施方案中,在全部(两个或三个)反应器中的温度基本上相同,即彼此相差不超过5℃,并且在全部的三个反应器中的温度还在70至100℃的范围内、优选地在70到90℃的范围内、更优选地在75至90℃的范围内。

[0154] 通常,第一反应器(R1)(优选地环流式反应器(LR))中的压力在20至80巴的范围内、优选地在30至60巴的范围内,而第二反应器(R2)(即第一气相反应器(GPR-1))中的压力,和任选的第三反应器(R3)(即任选的第二气相反应器(GPR-2))中的压力,以及任何后续反应器中的压力在5至50巴的范围内、优选地在15至35巴的范围内。

[0155] 为了控制分子量,即熔体流动速率MFR₂,在每个聚合反应器中加入氢气。

[0156] 优选地,尤其是考虑到将丙烯进料至预聚合反应器和环流式反应器时的助催化剂(Co)与丙烯(C3)的重量比[Co/C3]在25g/t至40g/t范围内,更优选地在28g/t至38g/t范围内,还更优选地在29g/t至35g/t范围内。

[0157] 优选地,尤其是考虑到将全部丙烯进料至预聚合反应器和环流式反应器时的外部给体(ED)与丙烯(C3)的重量比[ED/C3]在2.8g/t至4.8g/t范围内,更优选地在3.0g/t至4.6g/t范围内,还更优选地在3.3g/t至4.3g/t范围内。

[0158] 以上指定的反应器中的停留时间可变化。在一个实施方案中,第一反应器(R1)(例如环流式反应器(LR))的停留时间在0.5至5小时(例如0.5至3小时)范围内,而后续反应器(即气相反应器)中的停留时间,通常会在0.5至5小时。

[0159] 因此,用于制备聚丙烯(PP)的方法包含上面设置的条件下的下列步骤

[0160] (a) 在第一聚合反应器(R1),即在环流式反应器(LR)中,将丙烯与任选的至少一种其它 α 烯烃(如任选地不是丙烯的C₂至C₁₀ α 烯烃)聚合,获得聚丙烯(PP)的第一级分(1st F),

[0161] (b) 将第一级分(1st F)转移至第二聚合反应器(R2),

[0162] (c) 在第二聚合反应器(R2)中,将丙烯与任选的至少一种其它 α 烯烃(如任选地不是丙烯的C₂至C₁₀ α 烯烃)在第一级分(1st F)的存在下聚合,获得聚丙烯(PP)的第二级分(2nd F),所述第一级分(1st F)和所述第二级分(2nd F)形成聚丙烯(PP)或第一混合物(1st M),

[0163] 如果第一混合物(1st M)

[0164] (d) 将所述第一混合物(1st M)转移至第三聚合反应器(R3),和

[0165] (e) 在第三聚合反应器(R3)中,将丙烯与任选的至少一种其它 α 烯烃(如任选地不是丙烯的C₂至C₁₀ α 烯烃)在第一混合物(1st M)的存在下聚合,获得聚丙烯(PP)的第三级分

(3rd F), 所述第一混合物 (1st M) 和所述第三级分 (3rd F) 形成聚丙烯 (PP)。

[0166] 需注意的是, 如果聚丙烯 (PP) 是丙烯均聚物 (H-PP), 并且它的级分为丙烯均聚物级分。在这种情况下, 各个级分可以在熔体流动速率 MFR₂ 方面不同, 但并不是必须的。因此, 在一个实施方案中, 聚丙烯 (PP) 为丙烯均聚物 (H-PP), 其中各级分具有相似的熔体流动速率 MFR₂, 即彼此相差不超过 $\pm 0.7\text{g}/10\text{min}$, 更优选地相差不超过 $\pm 0.5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0167] 如果聚丙烯 (PP) 为无规丙烯共聚物 (C-PP), 至少三种级分中的一种为无规丙烯共聚物级分。因此, 无规丙烯共聚物 (C-PP) 还可以包含丙烯均聚物级分。然而, 优选的是, 无规丙烯共聚物 (C-PP) 仅由无规丙烯共聚物级分组成。

[0168] 在步骤 (c) (在两个反应器中制备聚丙烯 (PP) 的情况) 或步骤 (e) 之后, 经过或不经清洗步骤将聚丙烯 (PP) 排出。

[0169] 如上所指出的, 用于制备如上所定义的聚丙烯 (PP) 的特定方法中, 采用齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C)。这意味着, 优选地在如下所定义的齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 的存在下制备聚丙烯 (PP)。仍更优选的是, 在如上所定义的方法中并且在如本发明中所定义的齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 的存在下制备聚丙烯 (PP)。因此, 现将更详细描述齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C)。

[0170] 因此, 齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 应当包含

[0171] (a) 主催化剂 (PC), 包含

[0172] (a1) 过渡金属 (TM) 的化合物

[0173] (a2) 金属 (M) 的化合物, 其中金属选自周期表 (IUPAC) 第1族至第3族中的一种, 和

[0174] (a3) 内部电子给体 (ID),

[0175] (b) 助催化剂 (Co), 和

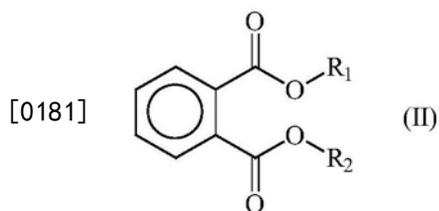
[0176] (c) 外部给体 (ED)。

[0177] 过渡金属 (TM) 的化合物的金属优选地选自周期表 (IUPAC) 的第4族至第6族中的一种, 特别是第4族, 如钛 (Ti)。因此, 过渡金属 (TM) 的化合物优选地选自具有3或4的氧化程度的钛化合物、钒化合物、铬化合物、锆化合物、钨化合物和稀土金属化合物组成的组, 更优选地选自钛化合物、锆化合物和钨化合物组成的组, 并且最优选地, 过渡金属为钛化合物。并且过渡金属 (TM) 的化合物类特别地为过渡金属卤化物类, 诸如过渡金属氯化物类。三氯化钛和四氯化钛是特别优选的。尤其优选的是四氯化钛。

[0178] 根据本发明, 术语“过渡金属的化合物”和术语“过渡金属化合物”是相同的。

[0179] 金属 (M) 的化合物为其中的金属选自周期表 (IUPAC) 的第1族至第3族中的一种、优选地选自第2族金属的化合物。通常, 金属 (M) 的化合物为无钛的。特别地, 金属 (M) 的化合物为镁化合物, 如 MgCl_2 。

[0180] 并且, 如上所说明的, 主催化剂 (PC) 应当包含内部电子给体 (ID), 其在化学上不同于齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 的外部给体 (ED), 即内部给体 (ID) 优选地包含式 (II) 的邻苯二甲酸二烷基酯, 仍更优选地为内部给体 (ID) 为式 (II) 的邻苯二甲酸二烷基酯



[0182] 其中R₁和R₂可以独立地选自C₁至C₄烷基,优选地R₁和R₂是相同的,即定义相同的C₁至C₄残基。

[0183] 优选地,内部给体(ID)包含式(II)的n-邻苯二甲酸二烷基酯,如内部给体(ID)为式(II)的n-邻苯二甲酸二烷基酯,其中R₁和R₂可以独立地选自C₁至C_{4n}-烷基,优选地,R₁和R₂是相同的,即定义相同的C₁至C_{4n}-烷基残基。还更优选地,内部给体(ID)包含式(II)的n-邻苯二甲酸二烷基酯,如内部给体(ID)为式(II)的n-邻苯二甲酸二烷基酯,其中R₁和R₂可以独立地选自C₁至C₂烷基,优选地,R₁和R₂是相同的,即定义相同的C₁或C₂烷基残基。还更优选地,内部给体(ID)包含邻苯二甲酸二乙酯,如内部给体(ID)为邻苯二甲酸二乙酯。

[0184] 当然,如上所定义的并且在下面会进一步定义的主催化剂(PC)是固体负载的主催化剂组合物。

[0185] 并且,优选的是主催化剂(PC)含有不超过2.5重量%的过渡金属(TM),优选地为钛。还更优选地,主催化剂含有1.7至2.5重量%的过渡金属(TM),优选地为钛。另外,应当理解的是,内部给体(ID)与主催化剂的如Mg的金属(M)的摩尔比[ID/M]在0.03和0.08之间,还更优选地在0.04和0.06之间,和/或其内部给体(ID)含量在4和15重量%之间,还更优选地在6和12重量%之间。

[0186] 并且,优选的是内部给体(ID)是式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯与醇的酯交换的结果。特别优选的是主催化剂(PC)为如在专利申请W0 87/07620、W0 92/19653、W0 92/19658和EP 0491566中所制备的主催化剂(PC)。这些文献的全部内容通过引用纳入本文。

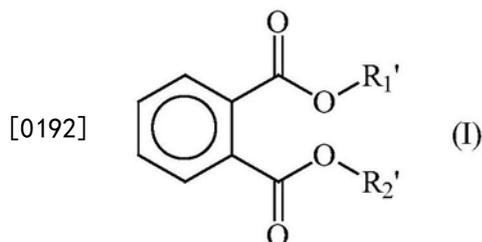
[0187] 过渡金属(TM)的化合物的金属优选地选自周期表(IUPAC)的第4族至第6族,特别是如钛(Ti)的第4族中的一种。因此,优选的是,主催化剂(PC)是通过使下列物质在一起来进行制备

[0188] (a) 周期表(IUPAC)的过渡金属(TM)的化合物、优选地为选自第4族至第6族的过渡金属化合物、更优选地为如钛(Ti)化合物的第4族的过渡金属(TM)化合物,特别是钛卤化物,如TiCl₃或TiCl₄,后者是特别优选的,

[0189] (b) 金属的化合物,其中的金属选自周期表(IUPAC)的第1族至第3族中的一种,优选地为如MgCl₂的镁化合物,

[0190] (c) C₁至C₄醇、优选地为C₁至C₂醇,如甲醇或乙醇,最优选地为乙醇和

[0191] (d) 式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯,



[0193] 其中R₁'和R₂'具有如所述醇的多个碳原子,优选地独立为至少C₅烷基,如至少C₈烷

基,更优选地, R_1' 和 R_2' 是相同的并且为至少 C_5 烷基,如至少 C_8 烷基,

[0194] 或

[0195] 优选地式(I)的 n -邻苯二甲酸二烷基酯,其中 R_1' 和 R_2' 具有如所述醇的多个碳原子,优选地独立为至少 C_{5n} -烷基,如至少 C_{8n} -烷基,更优选地, R_1' 和 R_2' 是相同的并且为至少 C_{5n} -烷基,如至少 C_{8n} -烷基,

[0196] 或

[0197] 更优选地为邻苯二甲酸二辛基酯,如邻苯二甲酸二异辛基酯或邻苯二甲酸二乙基己基酯,还更优选地为邻苯二甲酸二乙基己基酯,

[0198] 其中

[0199] 在适合的酯交换条件下进行所述醇和所述式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯之间的酯交换,即在 130°C 和 150°C 之间的温度下进行。

[0200] 其中,用于在上面和进一步在下面所描述的用于制造主催化剂(PC)的方法的优选的式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯选自自由邻苯二甲酸丙基己酯(PrHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯、邻苯二甲酸二乙基己基酯和邻苯二甲酸二(十三烷基)酯(DTDP)组成的组。最优的邻苯二甲酸二烷基酯为邻苯二甲酸二辛酯(DOP),如邻苯二甲酸二异辛基酯或邻苯二甲酸二乙基己基酯,特别是邻苯二甲酸二乙基己基酯。

[0201] 优选地,至少80重量%、更优选地至少90重量%的式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯酯交换为如上所定义的式(II)的邻苯二甲酸二烷基酯。

[0202] 特别优选的是主催化剂(PC)通过以下步骤制备

[0203] (a) 将喷雾结晶化的加合物或固化的加合物(式 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 的,其中 n 为1至6)与 TiCl_4 接触以形成钛化载体,

[0204] (b) 向所述钛化载体中加入以下组分以形成第一产物:

[0205] (i) 式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯, R_1' 和 R_2' 独立地为至少 C_5 烷基,如至少 C_8 烷基,

[0206] 或优选地

[0207] (ii) 式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯, R_1' 和 R_2' 相同且为至少 C_5 烷基,如至少 C_8 烷基,

[0208] 或更优选地

[0209] (iii) 式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯,选自自由邻苯二甲酸丙基己酯(PrHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和邻苯二甲酸二(十三烷基)酯(DTDP)组成的组,再更优地选式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯为邻苯二甲酸二辛酯(DOP)(如邻苯二甲酸二异辛酯)或邻苯二甲酸二(乙基己)酯、特别是邻苯二甲酸二(乙基己)酯,

[0210] (c) 将所述第一产物经历合适的酯交换条件,即 130 至 150°C 之间的温度,从而使得所述乙醇与所述式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯的所述酯基团进行酯交换以形成优选地为至少80摩尔%、更优选地为90摩尔%、最优地为95摩尔%的式(II)的邻苯二甲酸二烷基酯, R_1 和 R_2 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$,和

[0211] (d) 将所述酯交换产物作为主催化剂(PC)成分回收。

[0212] 作为另一要求,齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)应当包括助催化剂(Co)。优选地,助催化剂(Co)为周期表(IUPAC)的第13族的化合物,例如有机金属铝,诸如铝化合物,如烷基铝、卤化铝或烷基卤化铝化合物。因此,在一个具体实施方案中,助催化剂(Co)为三烷基铝(如

三乙基铝 (TEA)、二烷基氯化铝和烷基倍半氯化铝。在一个具体的实施方案中,助催化剂 (Co) 为三乙基铝 (TEA)。

[0213] 此外,齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 应当包含外部给体 (ED)。优选地,外部给体 (ED) 为烃氧基硅烷衍生物。因此,在一个具体实施方案中,由式 (IIIa) 或式 (IIIb) 表示外部给体。

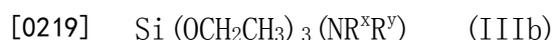
[0214] 式 (IIIa) 由下式限定



[0216] 其中 R^5 表示具有3至12个碳原子的支链烷基基团(优选地具有3至6个碳原子的支链烷基基团)或具有4至12个碳原子的环烷基(优选地具有5至8个碳原子的环烷基)。

[0217] 特别优选的是, R^5 为选自自由异丙基、异丁基、异戊基、叔丁基、叔戊基、新戊基、环戊基、环己基、甲基环戊基和环庚基组成的组。

[0218] 式 (IIIb) 由下式限定



[0220] 其中 R^x 和 R^y 可相同或不同,表示具有1至12个碳原子的烃基团。

[0221] R^x 和 R^y 独立地选自自由具有1至12个碳原子的直链脂肪烃基团、具有1至12个碳原子的支链脂肪烃基团和具有1至12个碳原子的环状脂肪烃基团组成的组。特别优选的是 R^x 和 R^y 独立地选自自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、辛基、癸基、异丙基、异丁基、异戊基、叔丁基、叔戊基、新戊基、环戊基、环己基、甲基环戊基和环庚基组成的组。

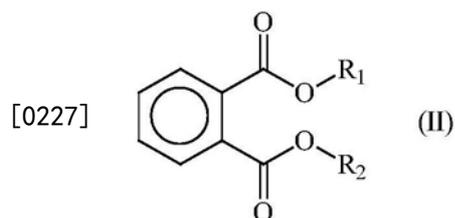
[0222] 更优选地, R^x 和 R^y 相同,再更优选地 R^x 和 R^y 都为乙基基团。

[0223] 更优选地,外部给体 (ED) 选自自由二乙氨基三乙氧基硅烷 [$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$] (U-给体)、二环戊基二甲氧基硅烷 [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{环-戊基})_2$] (D-给体)、二异丙基二甲氧基硅烷 [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$] (P-给体) 和其混合物组成的组。最优选地,外部给体为二环戊基二甲氧基硅烷 [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{环-戊基})_2$] (D-给体)。

[0224] 因此,特别地采用包含下列物质的齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 获得良好的结果

[0225] (a) 主催化剂 (PC), 其包含钛、 MgCl_2 和内部给体 (ID), 其中所述内部给体 (ID) 包含, 优选地为

[0226] (i) 式 (II) 的邻苯二甲酸二烷基酯,



[0228] 其中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1 至 C_4 烷基,

[0229] 优选地, R_1 和 R_2 是相同的,即定义相同的 C_1 至 C_4 烷基残基,或优选地

[0230] (ii) 式 (II) 的 n -邻苯二甲酸二烷基酯,其中 R_1 和 R_2 可以独立地选自 C_1 至 C_{4n} -烷基,优选地, R_1 和 R_2 是相同的,即定义相同的 C_1 至 C_{4n} -烷基残基,

[0231] 或更优选地

[0232] (iii) 式 (II) 的 n -邻苯二甲酸二烷基酯,其中 R_1 和 R_2 可以独立地选自 C_1 至 C_{4n} -烷基,优选地, R_1 和 R_2 是相同的,即定义相同的 C_1 至 C_{4n} -烷基残基,

[0233] 或仍更优选地

[0234] (iv) 邻苯二甲酸二乙酯,

[0235] (b) 助催化剂 (Co), 其为三烷基铝、二烷基氯化铝或烷基倍半氯化铝, 优选地为三乙基铝 (TEA), 和

[0236] (c) 外部给体 (ED), 其为选自二乙氨基三乙氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ 、二环戊基二甲氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{环-戊基})_2]$ (D-给体)、二异丙基二甲氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (P-给体) 和其混合物组成的组, 更优选地, 外部给体为二环戊基二甲氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{环-戊基})_2]$ 。

[0237] 更优选地, 如上定义的以及还在专利申请 W0 92/19658、W0 92/19653 和 EP0491566A2 中所描述的制备所述主催化剂 (PC)。在对聚丙烯 (PP) 进行聚合之前向主催化剂 (PC) 加入助催化剂 (Co) 以及外部给体 (ED) 并且全部一起进料至第一反应器 (R1) 或预聚合反应器 (如果采用) 中。

[0238] 本发明的重要方面为仔细选择一方面的助催化剂 (Co) 和外部给体 (ED) 之间的比 $[\text{Co}/\text{ED}]$ 和另一方面的助催化剂 (Co) 和过渡金属 (TM) 之间的比 $[\text{Co}/\text{TM}]$ 。

[0239] 因此,

[0240] (a) 助催化剂 (Co) 与外部给体 (ED) 的摩尔比 $[\text{Co}/\text{ED}]$ 应当在大于 10 至低于 40 的范围内, 和

[0241] (b) 助催化剂 (Co) 与过渡金属 (TM) 的摩尔比 $[\text{Co}/\text{TM}]$ 应当在大于 40 至低于 160 的范围内。

[0242] 下面通过示例进一步说明本发明。

具体实施方式

[0243] 示例

[0244] A、测量方法

[0245] 除非另外限定, 以下术语和测定方法的定义适用于本发明的以上一般描述以及以下示例。

[0246] 通过 NMR 谱对乙烯含量进行量化

[0247] 采用定量核磁共振 (NMR) 光谱来对聚合物的共聚单体含量进行定量。

[0248] 采用对 ^1H 和 ^{13}C 分别以 400.15 和 100.62 兆赫下操作的 Bruker Advance III 400 NMR 谱仪在溶液状态中记录定量化 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱。对所有气动装置使用氮气, 在 125°C 下采用 ^{13}C 优化的 10mm 延长温度探头记录所有光谱。将约 200mg 的材料随着乙酰丙酮铬 (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) 溶解在 3ml 的 1,2-四氯乙烷- d_2 (TCE- d_2) 中, 得到松弛剂在溶剂中的 65mM 溶液 (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475)。为了确保均相溶液, 在加热块中制备初始样品的后, 将 NMR 管在旋转炉中进一步加热至少 1 小时。插入磁体时管在 10Hz 下旋转。选择该设定主要是为了高分辨率并且为了准确定量乙烯含量的定量性需求。采用无 NOE 的标准化单脉冲激发, 采用优化的尖角, 1s 循环延迟和双水平 WALTZ16 解耦算法 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; 和 Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128)。每个光谱获取共

6144 (6k) 瞬变。

[0249] 对定量化¹³C {¹H} NMR谱进行处理、积分,并且由积分来确定相关量化性能。所有化学位移采用溶剂的化学位移间接参考在30.00ppm处的乙烯嵌段 (EEE) 的中心亚甲基基团。即使该结构单元不存在,这种方法也允许可比较的参考。

[0250] 观察到了关于对应于乙烯的掺入的特征信号 (Cheng, H.N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950), 并且共聚单体级分计算为相对于聚合物中的所有共聚单体的聚合物中的乙烯级分:

$$[0251] \quad fE = (E / (P + E))$$

[0252] 在¹³C {¹H} 光谱中,利用Wang等人 (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) 中的方法通过跨越整个光谱区的多个信号的积分对共聚单体分数进行量化。该方法因其在需要时说明区域缺陷的存在的稳健的性质和能力被选择。小幅调整积分区以提高跨越遇到的共聚单体含量的整个范围的适用性。

[0253] 对于在PPEPP序列只能观察到孤立乙烯的具有非常低的乙烯含量的体系,对Wang等人的方法进行修改,以减少不再存在的那些位点的积分的影响。这种方法减少了对这种体系的乙烯含量的过高估计,并通过减少用于确定绝对乙烯含量的位点的数目来实现:

$$[0254] \quad E = 0.5 (S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5 (S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

[0255] 通过使用位点的这种设置,对应的积分等式为:

$$[0256] \quad E = 0.5 (I_H + I_G + 0.5 (I_C + I_D))$$

[0257] 使用在Wang等人的文章中使用的相同的符号 (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157)。没有对绝对丙烯含量所使用的等式进行修改。

[0258] 掺入的共聚单体的摩尔百分数是从摩尔分数计算的:

$$[0259] \quad C2[\text{mol}\%] = 100 * fE$$

[0260] 掺入的共聚单体的重量百分数是从摩尔分数计算的:

$$[0261] \quad C2[\text{重量}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1 - fE) * 42.08))$$

[0262] 通过NMR谱对微观结构进行定量化

[0263] 采用定量核磁共振 (NMR) 光谱来对聚合物的等规度、等规度分布和区域缺陷含量进行定量。

[0264] 采用对¹H和¹³C分别以400.15和100.62兆赫下操作的Bruker Advance III 400NMR谱仪在溶液状态中记录定量化¹³C {¹H} NMR谱。对所有气动装置使用氮气,在125°C下采用¹³C优化的10mm选择性激发探头记录所有光谱。将约200mg的材料溶解在1,2-四氯乙烷-d₂ (TCE-d₂) 中。选择该设置主要是为了定量等规度分布所需的高分辨率 (Busico V., Cipullo R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico V.; Cipullo R., Monaco G., Vacatello M., Segre A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251)。利用NOE和双水平WALTZ16解耦算法 (Zhou Z., Kuemmerle R., Qiu X., Redwine D., Cong R., Taha A., Baugh D., Winniford B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; 和 Busico V., Cipullo R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251) 采用了标准单脉冲激发。每个光谱获取共8192 (8k) 瞬变。

[0265] 对定量化¹³C {¹H} NMR谱进行处理、积分,并且利用专有的计算机程序由积分来确定相关量化性能。所有化学位移内部参考在21.85ppm处的等规立构五单元组mmmm的甲基信

号。

[0266] 等规度分布是通过用来校正与所关注的立体序列不相关的任何位点的在23.6与19.7ppm之间的甲基区域求积分而被定量化的 (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; 和 Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251)。

[0267] 观察到了对应于掺入单独乙烯的特征信号 (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157 和 Cheng, H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950)。没有观察到对应于存在区域缺陷的特征信号 (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253)。

[0268] 由于观察到了对应于区域缺陷 (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253) 或乙烯掺入 (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157 和 Cheng, H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950) 的特征信号, 区域缺陷对等规度分布定量化的影响通过从对应于具体立体n-ad序列的积分中减去有代表性的积分而进行校准。

[0269] 以孤立乙烯掺入的形式的经共聚的乙烯的存在通过分别在37.9、30.9和24.5ppm处的 $S_{\alpha\gamma}$ 、 $T_{\beta\delta}$ 和 $S_{\beta\beta}$ 位点的存在表明, 并且通过其它特征位点的存在进行确认。

[0270] 孤立乙烯掺入的量采用计算每个单元的位点数量的被称为 $S_{\alpha\gamma}$ 和 $S_{\beta\beta}$ 的两种特征亚甲基信号的平均积分 (E) 进行定量, 并采用以经验性确定的修正因子 (f) 进行修正:

$$[0271] \quad E' = f * 0.5 * (0.5 * S_{\alpha\gamma} + S_{\beta\beta})$$

[0272] 由于这些信号不同的NOE和自旋-晶格弛豫时间导致的在给定实验条件下无法将这些信号相对于甲基信号进行直接定量, 因此需要经验性校正因子。

[0273] 没有观察到对应于其它形成的乙烯掺入的特征信号 (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157 和 Cheng, H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950)。

[0274] 通过对从给定的立体五单元组的各甲基信号进行直接各自积分来, 然后规归一化至为全部立体五单元组的甲基信号的和确定五单元组的等规度分布。将特定的立体五单元组的相对含量记录为相对于全部立体五单元组的给定立体五单元组xxxx的摩尔分数或百分数:

$$[0275] \quad [xxxx] = xxxx / (mmmm + mmmr + rmmr + mmrr + xmrx + mrmr + rrrr + mrrr + mrrm)$$

[0276] 其中xmrx表示mmrm和rmrr两者的结合积分, 因为这些立体五单元组的信号通常是不分解的。因此五单元组等规度给定为:

$$[0277] \quad [mmmm] = mmmm / (mmmm + mmmr + rmmr + mmrr + xmrx + mrmr + rrrr + mrrr + mrrm)$$

[0278] 因为不直接和立体五单元组相关的位点的存在, 在适当的时候对积分进行修正。

[0279] 具体地, 对原始积分 (xxxx') 应用下面修正, 以计算不直接和立体五单元组相关的位点的存在:

$$[0280] \quad xmrx = xmrx' - E'$$

[0281] 基于从23.6至19.7ppm的甲基区域 (CH₃) 中的所有信号的积分, 对主要插入的丙烯 (P) 的量进行定量化, 对与主要插入无关的包含在积分中的其它种类和从这一区域排除的主要插入信号进行修正, 使得

$$[0282] \quad p = CH_3$$

[0283] 与如计算共聚单体的存在的规整度结合的由四个或多个单体组成的立体序列,即从五单元组规整度分布(MSL4')确定的共聚单体校正消旋序列的平均长度采用mmmm和mmmr立体的五单元组的摩尔分数和由用于乙烯共聚单体含量测定的¹³C NMR谱方法测定的乙烯含量的摩尔分数(fE)进行计算:

$$[0284] \quad \text{MSL4}' = (((1 - (fE * 5)) * [\text{mmmm}]) / (((1 - (fE * 5)) * 0.5 * [\text{mmmr}]) + (0.5 * 2 * fE))) + 4$$

[0285] 应当注意的是,当共聚单体含量为零时,对于MSL4'的等式与对于MSL4的等式相同。如果fE=0,那么MSL4' = MSL4 = 4 + 2[mmmm]/[mmmr]。

[0286] 流变能力

[0287] 通过Rheometrics RDA-II QC在200℃、氮气气氛下使用25mm直径的板和板状几何形对压塑样品进行动态流变测试。在0.01至500rad/s的频率下在应变的线性粘弹性范围内完成振荡剪切实验。(ISO6721-10)

[0288] 储能模量(G')、损耗模量(G'')、复数模量(G*)和复数粘度(η*)的值,作为频率(ω)的函数得到。

[0289] 采用定义为复合粘度的倒数的复合流动性计算零切粘度。其实部和虚部由此定义为

$$[0290] \quad f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2] \text{ 和}$$

$$[0291] \quad f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

[0292] 从下面等式

$$[0293] \quad \eta' = G'' / \omega \text{ 和 } \eta'' = G' / \omega$$

$$[0294] \quad f'(\omega) = G''(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$[0295] \quad f''(\omega) = G'(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

[0296] 多分散指数,PI,

[0297] $PI = 10^5 / G_c$ 是由G' (ω)和G'' (ω)的交叉点计算的,对于该交叉点适用G' (ω_c) = G'' (ω_c) = G_c。

[0298] 熔体流动速率(MFR₂)

[0299] 在230℃下以2.16kg的载荷(MFR₂)对熔体流动速率进行测量。该熔体流动速率是ISO1133标准化的试验装置在10分钟内在230℃的温度、2.16kg的载荷下挤出的以克计的聚合物的量。

[0300] 二甲苯可溶物(XCS,重量%):在根据ISO 16152;第一版;2005-07-01,在25℃下对二甲苯冷可溶物的含量进行测定。

[0301] 熔融温度T_m、结晶温度T_c是采用Mettler TA820差示扫描量热法(DSC)在5至10mg的样品上进行测量。结晶曲线和熔融曲线均是在30℃到225℃之间以10℃/min的冷却和加热扫描中获得的。将吸热和方法峰取作熔融温度和结晶温度。

[0302] 并且,熔融焓和结晶焓(H_m和H_c)由更具ISO11357-3的DSC方法进行测量。

[0303] 拉伸强度根据ISO527-3、在23℃、纵向和横向上对双轴向膜进行测定。试验在1mm/min的十字头速度下进行。

[0304] 断裂伸长率根据ISO527-3、在23℃、纵向和横向上对双轴向膜进行测定。试验在1mm/min的十字头速度下进行。

[0305] 弹性模量根据ISO527-3、在23℃、纵向和横向上对双轴向膜进行测定。试验在1mm/min

min的十字头速度下进行。

[0306] 数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w)

[0307] 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 根据 ISO 16014-4:2003 和 ASTM D 6474-99 来测定分子量平均数 M_w 、 M_n 。采用装备了有红外 (IR) 探测器的 PolymerChar GPC 仪器与来自 Polymer 实验室的 3×01 exis 和 1×01 exis 保护柱且在 160°C 下以 1,2,4-三氯苯 (TCB, 以 250mg/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚来稳定) 作为溶剂并以 1 毫升/分钟的恒定流速。每次分析注入 200 微升的样品溶液。采用在 0.5kg/mol 至 11500kg/mol 的范围内至少 15 个窄 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准 (根据 ISO 16014-2:2003) 对柱子设定进行通用校准。所使用的 PS、PE 和 PP 的马克-霍温克常数为依据 ASTM D 6474-99 所描述的内容。通过在 GPC 仪器的自动进样器中在连续轻微震荡下以最高 160°C 将 $5.0\text{--}9.0\text{mg}$ 的聚合物溶解于 8mL (在 160°C 下) 的稳定化 TCB (与流动相相同) 2.5 小时 (PP) 或 3 小时 (PE) 来制备所有的样品。

[0308] B、示例

[0309] 按如下制造用于示例 CE1 和 CE2 在聚合过程中使用的催化剂: 首先, 在大气压下将 0.1mol 的 $\text{MgCl}_2 \times 3\text{EtOH}$ 在惰性条件下悬浮于反应器中 250ml 癸烷中。将溶液冷却至 -15°C 的温度, 并且在将温度保持在所述水平的同时加入 300ml 冷 TiCl_4 。然后, 将浆料的温度缓慢增加至 20°C 。在该温度下, 将 0.02mol 的邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 加入到该浆料中。在加入邻苯二甲酸酯之后, 在 90 分钟内将温度升高至 135°C 并且使浆料静置 60 分钟。然后, 加入另外 300ml 的 TiCl_4 并且将温度在 135°C 下保持 120 分钟。在此之后, 从溶液中过滤出催化剂并用 300ml 的庚烷在 80°C 下洗涤六次。然后, 对固体催化剂组分过滤并干燥。催化剂及其制备概念一般描述在如 EP491566、EP591224 和 EP586390 的专利公开中。采用作为助催化剂的三乙基铝 (TEAL) 和作为给体的二环戊基二甲氧基硅烷 (D给体)。铝与给体之比在表 1 中显示。

[0310] 将 1.3 份硬脂酸钙 (Bearlocher 的 Ceasit FI)、80.7 份季戊四醇-四 (3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸酯 (BASF AG 的 Irganox 1010) 和 18.0 份 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (Oxiris Chemicals 的 Ionol CP) 的 0.56 重量% 的混合物作为添加剂加入到聚合物中。

[0311] 表 1: 示例 IE1 和示例 IE2 的制备

示例		IE1	IE2
催化剂中的 Ti	[重量%]	1.8	1.8
TEAL/Ti	[mol/mol]	154	154
TEAL/给体	[mol/mol]	16	16
预聚合			
反应器温度	[°C]	30	30
H2/C3	[mol/kmol]	0.589	0.589
环流			
反应器温度	[°C]	85	85
H2/C3	[mol/kmol]	1.489	1.489
分裂	[重量%]	39.3	39.3
MFR ₂	[g/10min]	3.05	3.05
GPR 1			
反应器温度	[°C]	85	85
H2/C3	[mol/kmol]	17	17
分裂	[重量%]	54.2	54.2
MFR ₂	[g/10min]	2.8	2.8
在 GPR1 中产生的 MFR ₂	[g/10min]	2.65	2.65
GPR 2			
反应器温度	[°C]	90	90
H2/C3	[mol/kmol]	20	20
C2/C3	[mol/kmol]		2.5
分裂	[重量%]	6.5	6.5
[0312]			
MFR ₂	[g/10min]	2.8	2.8
在 GPR2 中产生的 MFR ₂	[g/10min]	2.8	2.8
[0313]			

[0314] 未拉伸的本发明的示例IE1和IE2以及对比例CE1的性质概括在表2中。

[0315] 表2:未拉伸的聚丙烯样品的性质

[0316]

示例	单位	CE1	IE1	IE2
C2	[mol%]	0	0	0.2
MFR ₂	[g/10min]	2.2	3.5	3.5

XS	[重量%]	3.3	1.6	1.6
mmmm	[%]	92.3	97.2	97.2
T _m	[°C]	159.5	166.0	164.0
T _c	[°C]	111.3	124.6	124.6
PI	[Pas ⁻¹]	4.3	3.4	3.4
M _w /M _n	[-]	6.1	6.2	6.2
MSL4'	[单体]	100	210	146

[0317] 作为对比示例CE1,采用了市售聚丙烯均聚物(如HB311BF,Boreallis AG,奥地利有售)。

[0318] 采用Brückner Maschinenbau的BOPP中试生产线制备包含发明示例IE1、发明示例IE2或对比示例CE1的双轴向聚丙烯(BOPP)膜。所采用的BOPP中试生产线与全规模商业生产线的拉幅技术非常相似,其包含(i)生产未取向膜的片的流延单元、(ii)纵向(MD)拉伸流延膜的纵向取向部分(纵向取向操作(MDO))和(iii)用于横向取向操作(TDO)的经过加热的炉,从而产生BOPP膜。

[0319] 在表3中,列出了用于制备本发明BOPP膜所应用的设置。

[0320] 表3:用于BOPP膜制备的设置

[0321]

	温度[°C]	速度[m/min]	相关牵伸部分的长度	牵伸率	应变比率(ε')
熔融	260	-	15cm ^a	4	2s ⁻¹
延流	90	13	n.a.	0	-
MDO	137 ^b	13→60	5mm ^c	4.6	约6s ⁻¹
TD01	170至176	60	4.1m ^d	1.0	0.0
TD02	164 ^e	60	0.8m ^f	1.1-2.7	1s ⁻¹
TD03	160-164	60	3.3m ^g	1.1-9.0	1s ⁻¹

[0322] ^a冷却辊和模具出口之间的距离,

[0323] ^b两个连续辊(R1、R2)的第一个滚轮(R1)的温度=[T_{牵伸}]

[0324] ^c最后加热滚辊和第一牵伸辊之间的距离

[0325] ^d加热区域的长度

[0326] ^e牵伸区域(DZT)的第一部分的温度=T_{牵伸}

[0327] ^f牵伸区域(DZT)的第一部分的长度

[0328] ^g牵伸区域(DZT)的总长度

[0329] MDO纵向上牵伸[T_{牵伸}]

[0330] TD01横向上牵伸:加热区域(HZT)[T_{牵伸}']

[0331] TD02横向上牵伸:牵伸区域(DZT)的第一部分[T_{牵伸}]

[0332] TD03横向上牵伸:全部牵伸区域(DZT)

[0333] 将各树脂通过T型模具(模隙1mm)挤出,延流到设定为90°C的冷却辊上。接触冷却辊之前,在约2s⁻¹的Hencky应变率下,以如由熔体输出速率和卷取速度(13m/min)的差异获得的因子4在空气对熔体进行牵伸。得到约250μm的最终流延膜的厚度。将该流延膜连续进料到MDO单元。

[0334] Brückner中试BOPP生产线的MDO单元由12个辊组成,其中前7个辊用于将流延膜加热到MD拉伸温度(137℃)。辊8至12以60m/min运行,通过4.6(λ_{MDO})的因子提供了MDO牵伸。MDO单元的最后一个辊使MDO膜在126℃下退火。辊7和8之间的非常小的缝隙宽度(5-10mm)会导致约 $6s^{-1}$ 的非常高的应变率。表4列出了各MDO辊的温度。

[0335] 表4:MDO辊的温度

[0336]

辊#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
温度[℃]	88	94	102	108	114	120	137	135	110	110	126	126

[0337] TD方向上MDO膜的牵伸及其在MD方向上沿TDO炉的长度的运输是由两个反向旋转带实现的,两个反向旋转带在TDO炉的两侧运行,均都配有多个等距夹。在进入TDO炉之前,各带的夹子自动地打开,然后闭合以抓住MDO膜,MDO膜连续地进料至由加热-、牵伸-、松弛-和退火-区域组成的TDO炉。每个区域进一步分割为可被设置为选定温度的较短的部分。TDO炉中的温度通常调节为140和175℃之间的温度。

[0338] 通过增加牵伸区域中的横向带至带的距离来完成TDO牵伸。带至带距离的增加呈线性,提供了MDO膜的非恒定(减少)的TD牵伸率。从牵伸部分的长度(3.3m)、线速度(60m/min)和TD牵伸比($\times 9$)计算的初始应变率为约 $1s^{-1}$ 。这是为全规模生产线通常的应变率。在TDO炉的松弛区,通过在带至带TD-距离方面的少量降低,牵伸比稍有降低。将TDO膜收集在纸板芯轴上并储存用于进一步分析。

[0339] 从本发明示例IE1和IE2以及对比示例CE1的聚丙烯所制备的双轴向聚丙烯(BOPP)膜的性质的性质概括在表5中。

[0340] 表5:双轴向聚丙烯(BOPP)膜

[0341]

	TD中的 $T_{牵伸}$	拉伸强度		断裂伸长率		弹性模量	
		MD [N/mm ²]	TD [N/mm ²]	MD [%]	TD [%]	MD [N/mm ²]	TD [N/mm ²]
CE	166 °C	105	244	167	43	1787	3462
IE1	164 °C	178	415	186	48	2509	5557
IE1	170 °C	162	401	194	54	2493	5352
IE2	164 °C	147	365	220	55	2309	5257
IE2	170 °C	120	310	200	63	2100	5100

[0342] 如可从表5中概述的经测量的详细内容所得的,本发明的BOPP膜与现有技术的双轴向聚丙烯(BOPP)膜相比具有有利的膜性能。特别是,可以得到的是,本发明的BOPP膜显示出更好的平衡的机械性能谱图。例如,本发明的BOPP膜与现有技术的聚丙烯制成的膜比,显示了更高的刚性,即弹性模量,和韧性,即断裂伸长率。