



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048455 B

(45) 授权公告日 2010.09.15

(21) 申请号 200580036313.1

(22) 申请日 2005.10.21

(30) 优先权数据

0423555.2 2004.10.22 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/011323 2005.10.21

(87) PCT申请的公布数据

W02006/045550 EN 2006.05.04

(73) 专利权人 保瑞利斯技术公司

地址 芬兰波尔沃

(72) 发明人 阿里尔德·福尔斯塔德

芒努斯·帕尔姆勒夫

卡特林·诺德-瓦豪格 艾琳·赫兰

梅雷特·斯卡尔 斯韦恩·埃根

阿尔诺·约翰森 约鲁恩·尼尔森

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 刘继富

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1165529 A, 1997.11.19, 全文.

CN 1193633 A, 1998.09.23, 全文.

CN 1256703 A, 2000.06.14, 全文.

审查员 陈曦

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 2 页

(54) 发明名称

组合物、模制品、膜以及它们的制备方法和用途

(57) 摘要

一种聚乙烯组合物,至少包含第一组合物和第二组合物,其中第一组合物的量为至少 70 重量%,第二组合物的量为至多 30 重量%,所述第一组合物至少包含:(A) 至多 60 重量%的由齐格勒-纳塔催化作用制得的较低分子量(LMW) 聚乙烯均聚或共聚物,其密度为至少 940kg/m³;和(B) 至多 60 重量%的由齐格勒-纳塔催化作用制得的较高分子量(HMW) 聚乙烯均聚或共聚物,其密度比组分(A) 的密度低;所述第二组合物包含:(C) 由单活性中心催化作用(SSC) 制得的聚乙烯均聚或共聚物,其密度为至多 980kg/m³;其中,所说的聚乙烯组合物在-20℃、依照 ISO 179-3 在压模板情况下具有至少 2.5kJ/m²的却贝冲击强度并具有至少 925kg/m³的密度。

1. 一种聚乙烯组合物,至少包含第一组合物和第二组合物,其中第一组合物的量为至少 70 重量%,第二组合物的量为至多 30 重量%,所述第一组合物至少包含:(A) 至多 60 重量%的由齐格勒-纳塔催化作用制得的较低分子量(LMW) 聚乙烯均聚或共聚物,其密度为至少 940kg/m^3 且重均分子量为 10000-90000;和(B) 至多 60 重量%的由齐格勒-纳塔催化作用制得的较高分子量(HMW) 聚乙烯均聚或共聚物,其密度比组分(A) 的密度低且重均分子量为 60000-500000;所述第二组合物包含:(C) 由单活性中心催化作用制得的聚乙烯均聚或共聚物,其密度为至多 980kg/m^3 ;其中,所说的聚乙烯组合物在 -20°C 、依照 ISO 179-3 在压模板情况下具有至少 2.5kJ/m^2 的却贝冲击强度并具有至少 925kg/m^3 的密度。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于:组分(C) 的密度小于 960kg/m^3 。

3. 如权利要求 2 所述的组合物,其特征在于:组分(C) 的密度小于 945kg/m^3 。

4. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:组分(C) 是与丁烯、己烯和辛烯中的一种或多种的共聚物。

5. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:较低分子量乙烯聚合物组分(A) 是均聚物组分且密度为至少 965kg/m^3 。

6. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:较低分子量乙烯组分(A) 是均聚物且 M_w/M_n 为 3.5-20。

7. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:较高分子量乙烯组分(B) 是乙烯共聚物且密度小于 960kg/m^3 。

8. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:较高分子量乙烯共聚物组分(B) 的 M_w/M_n 为 3.5-20。

9. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:较高分子量乙烯共聚物组分(B) 包括丁烯作为共聚单体。

10. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:所述组合物的密度是至少 940kg/m^3 。

11. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:组分(C) 占所述组合物的 3-15 重量%。

12. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:较低分子量组分(A) 的 MFR_2 为 10-2000g/10 分钟,其中所述 MFR_2 是按照 ISO 1133 在 190°C 时在 2.16kg 负载下测量的熔体流动速率。

13. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:组分(C) 的 M_w 小于 150000。

14. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:满足如下不等式:

$$\text{却贝值}(-20^\circ\text{C}) > A \cdot (\text{MFR}_5)^B$$

其中, $B = -0.26$ 且 A 是 6; MFR_5 是按照 ISO 1133 在 190°C 时在 5kg 负载下测量的熔体流动速率,以 g/10 分钟计;却贝值是在按照 ISO 10350-1(1998-11-15) 中的 Charpy ISO 179-1 制成的具有 A 类 V 型切口的压模板上测量的,以 kJ/m^2 计。

15. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:比率 $\text{SHI}(5\text{kPa}/50\text{kPa}) / ((\eta_{300}/200))^{0.5}$ 在 4.7-9 之间。

16. 如权利要求 1-3 中的任意一项所述的组合物,其特征在于:满足如下方程:

$$FRR_{5/2} \geq 3.2 \cdot ((MFR_5)/40)^K$$

其中, K 是 -0.03 ; $FRR_{5/2}$ 是熔体流动速率比, 即 MFR_5 与 MFR_2 之比, MFR_5 和 MFR_2 分别是按照 ISO 1133 在 190°C 时在 5kg 和 2.16kg 负载下测量的熔体流动速率, 以 g/10 分钟计。

17. 如权利要求 1-16 中的任意一项所述的组合物在模塑或膜生产中的用途。

18. 包含如权利要求 1-16 中的任意一项所述的组合物的模制品或膜。

19. 一种制备模制品的方法, 包括通过以下步骤形成至少 70wt% 的第一组合物:

(I) 第一步中, 在齐格勒-纳塔催化剂的存在下聚合乙烯, 形成至多 60 重量% 的较低分子量 (LMW) 聚乙烯均聚物或共聚物组分 (A), 其密度为至少 $940\text{kg}/\text{m}^3$ 且重均分子量为 10000-90000 ;

(II) 随后的步骤中, 在相同的齐格勒-纳塔催化剂的存在下聚合乙烯和至少一种 α 烯烃共聚单体, 形成至多 60 重量% 的密度低于组分 (A) 的密度且重均分子量为 60000-500000 的较高分子量 (HMW) 聚乙烯共聚物组分 (B), 以形成所述第一组合物 ; 然后

(III) 将步骤 (II) 的产物与至多 30 重量% 的包含聚乙烯均聚或共聚物的第二组合物共混, 该聚乙烯均聚或共聚物是由单活性中心催化作用获得的且密度为至多 $980\text{kg}/\text{m}^3$;

由此形成在 -20°C、依照 ISO 179-1 在压模板情况下具有至少 $2.5\text{kJ}/\text{m}^2$ 的却贝冲击强度并具有至少 $925\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度的最终组合物 ; 和

(IV) 将步骤 (III) 的产物模塑成模制品。

20. 一种制备如权利要求 1-16 中的任意一项所述的组合物的方法, 包括: 在齐格勒-纳塔催化剂的存在下聚合乙烯或乙烯和至少一种 α 烯烃共聚单体, 形成至多 60 重量% 的较低分子量 (LMW) 聚乙烯均聚物或共聚物组分 (A), 其密度为至少 $940\text{kg}/\text{m}^3$ 且重均分子量为 10000-90000 ; 在齐格勒-纳塔催化剂的存在下聚合乙烯或乙烯和至少一种 α 烯烃共聚单体, 形成至多 60 重量% 的密度低于组分 (A) 的密度且重均分子量为 60000-500000 的较高分子量 (HMW) 聚乙烯共聚物组分 (B), 以形成第一组合物 ; 和在单活性中心催化剂的存在下聚合乙烯或乙烯和至少一种 α 烯烃共聚单体, 形成至多 30 重量% 的聚乙烯均聚或共聚物, 其密度为至多 $980\text{kg}/\text{m}^3$; 并以任意顺序共混上述组分, 以形成在 -20°C、依照 ISO 179-1 在压模板情况下具有至少 $2.5\text{kJ}/\text{m}^2$ 的却贝冲击强度并具有至少 $925\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度的组合物。

21. 如权利要求 20 所述的方法, 包括权利要求 19 的步骤 (I)-(III)。

组合物、模制品、膜以及它们的制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚乙烯组合物,优选高密度聚乙烯组合物,并涉及由其制得的制品如模制品和膜,所说的制品和膜表现出所希望的机械性能,如高的却贝(charpy)冲击强度或拉伸断裂应变,以及所希望的加工性。在本发明的一个优选实施方案中,本发明涉及一种包含单峰单活性中心聚乙烯组分与齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)多峰聚乙烯组分混合的组合物。

背景技术

[0002] 聚乙烯由于其有利的物理和化学性能,被广泛用于模制品的制造,例如注模制品(如容器和瓶子),以及各种膜应用,例如挤出涂敷和吹膜。

[0003] 为了使聚乙烯能适用于所有这些领域,聚乙烯需要具有一定的机械和加工特性。显而易见地,在许多模塑应用中,聚乙烯需要具有良好的机械强度(如良好的抗冲击性)且适宜同所述制品用于承载的材料一起使用。对于膜,重要的是不发生聚合物向被包装的产品中的迁移,同时膜是坚固的也是关键的。在许多应用中,为满足工业应用的高产率,需要具有良好的加工性。

[0004] 聚合物化学家坚持不懈地致力于改善聚合物的性能。因此,为了使聚合物易于操作需要使聚合物易于加工,例如易挤出。聚合物需要具有良好的机械性能,例如高硬度、冲击强度,应该对气体和水等具有低渗透性。外观也是关键的,因为终端消费者对美观是很敏感的。不幸的是,对某些性能的改进往往会对其他性能造成不利的影晌。因此,化学家会在将聚合物性能最优化和其特性之间寻求一种理想的平衡。

[0005] 本发明人开始设法改善聚乙烯的机械性能,为聚合物提供尤其是极好的冲击强度的同时而不影响其加工性。本发明人已经发现了一种具有特定的多峰分子量分布的组合物,其具有极好的机械性能,例如其在低温下的高却贝冲击强度。该要求专利保护的组合物还允许制品成型,尤其是模塑品和膜,其具有极好的耐环境应力开裂性。当使用高剪切速率时,所有这些性能都能在低粘度下获得,这意味着保持了加工性。

[0006] 此外,还发现本发明的组合物尤其适用于膜应用。膜广泛地用于食品包装,例如谷类食品的包装。这种膜需要具有阻隔性能以防止所包装的食品变质,即它们应该是防潮的。这通常是通过使用已知技术将膜层层合在阻隔层如铝层或聚对苯二甲酸乙二醇酯层上实现的。

[0007] 用于包装的膜的基本要求是它应该是坚固的。所以一旦包装被打开,膜应该保持其完整性。高密度聚乙烯(HDPE)膜存在的问题是膜有被撕坏的趋势。例如,当谷类食品包装等被打开时,撕口经常会被意外地引入到包装膜中。撕口有沿着整个膜蔓延的趋势进而使食物散出。

[0008] W096/18678 认识到这个问题并通过将 HDPE 与少量的 LLDPE 组合在有限的程度上解决了这个问题。其原理是 LLDPE 中的长的链支化可能有助于阻止撕口蔓延。但是加入 LLDPE 的结果是断裂伸长大大增加,因此使得这种聚合物不适用于例如不接受伸长的购物

袋。

[0009] W096/18678 对撕口蔓延提出了一种替代的解决办法,即将 HDPE 与橡胶组分组合。

[0010] AU199863688 还讨论了 HDPE 与 LLDPE 的组合,其中描述了密封树脂组合物,该组合物具有极好的冲击强度和透明度。本发明人认识到这种组合产生了一种具有极好的低温冲击强度的膜,将这种膜用于冷冻产品的包装是理想的。

[0011] Cowell 等人在 Plastic film & Sheeting, Vol. 18, April 2002 中进一步地研究了 mLLDPE 和 HDPE 的组合。在此,研究者比较了各种 LLDPE 和 HDPE 组合的阻隔性能和光学性能,从而确定了最优的混合比。

发明内容

[0012] 本发明人的目的是解决一个不同的问题。当打开用 HDPE 膜包装的产品时,膜有绷断的趋势。为了打开包装,必须对封口施加足够的横向的力。一旦施加了足够的力,封口就会破裂,包装被打开,但是不可避免地,力仍然在起作用并被转化为纵向的力。因此,如果包装袋在横向上没有足够的应变,就会被撕裂。此外,在封口撕裂后,包装需要在纵向上具有抗撕裂性以对抗撕裂。为避免这个问题,熟练的聚合物工程师需要确保膜在撕口处的横向上具有极好的拉伸应变,且在纵向上具有极好的抗撕裂性。这使得膜在封口被撕裂时施加力的方向上是非常坚固的。

[0013] 令人惊奇地,本发明人发现膜,尤其是用特殊的吹塑条件和用本发明的聚乙烯组合物制成的膜,与单独使用的 HDPE 相比表现出显著的拉伸断裂应变。

[0014] 因此,一方面,本发明提供了一种聚乙烯组合物,至少包含第一组合物和第二组合物,其中第一组合物的量为至少 70 重量%,第二组合物的量为至多 30 重量%,所述第一组合物至少包含:(A) 至多 60 重量%、优选 20-60 重量%的由齐格勒-纳塔催化作用制得的较低分子量 (LMW) 的聚乙烯均聚或共聚物,其密度为至少 940kg/m^3 ;和 (B) 至多 60 重量%、优选 20-60 重量%的齐格勒-纳塔催化作用制得的较高分子量 (HMW) 聚乙烯均聚或共聚物,其密度比组分 (A) 的密度低;所述第二组合物包含:(C) 由单活性中心催化作用 (SSC) 制得的聚乙烯均聚或共聚物,其密度为至多 980kg/m^3 ;其中,所说的聚乙烯组合物在 -20°C 、依照 ISO 179-3 在压模板情况下具有至少 2.5kJ/m^2 的却贝冲击强度并具有至少 925kg/m^3 的密度。

[0015] 另一方面,本发明提供了一种生产聚合物膜的方法,包括:获得包含至少 70 重量%的例如如上所述的第一组合物的齐格勒-纳塔法生产的多峰 HDPE 或铬 HDPE 和 3-30 重量%的单峰 mLLDPE 的聚合物组合物;挤出,然后以 2:1-4:1 的吹胀比吹塑所述膜,以获得在横向上的拉伸断裂应变为至少 550% (例如对于 30 微米的膜) 的膜。

[0016] 再一方面,本发明提供了一种由上述方法制得的膜。

[0017] 为清楚起见,如果参数例如拉伸断裂应变是对 30 微米膜而言的,那么它代表膜是被制成 30 微米的膜时所具有的值。

[0018] 在如上所述的本发明的第一实施方式中,构成总的聚乙烯组合物的部分的第二组合物包含组分 (C)。它可以在第二组合物中形成唯一的聚合物组分,或者第二组合物可以包含其它聚合物组分。

[0019] 组分 (C) 是聚乙烯均聚或共聚物,优选共聚物,其是由单活性中心催化作用生成

的,如茂金属催化作用。任何单活性中心,如茂金属催化剂,可以用来形成组分(C)。茂金属催化剂在本领域中是众所周知的,可以很容易地将其形成的聚合物与由齐格勒-纳塔催化剂形成的聚合物区分开来(例如它们具有不同的组成宽度分布指数(CBDI),不同的分子量分布等)。

[0020] 组分(C)关于重均分子量分布可以是单峰或多峰的,如双峰的。除非另作说明,在此使用的术语单峰或双峰的通常是指关于重均分子量的形态。在一个优选的实施方案中,组分(C)优选是单峰的。单峰的意思是它的分子量曲线(由GPC测量)只包含一个峰。

[0021] 组分(C)应该优选的组成范围是2-25重量%,例如3-20重量%,优选10-20重量%。作为替代方案,对于一些实施例,理想的聚乙烯组合物的含量是4-15重量%,更优选5-15重量%,如6-12重量%,特别是大约10重量%。

[0022] 组分(C)的密度可以是至多 $960\text{kg}/\text{m}^3$,例如至多 $945\text{kg}/\text{m}^3$,优选的范围是 $880\text{--}940\text{kg}/\text{m}^3$,如 $900\text{--}940\text{kg}/\text{m}^3$,优选 $915\text{--}934\text{kg}/\text{m}^3$,如 $918\text{--}934\text{kg}/\text{m}^3$,尤其是 $920\text{--}930\text{kg}/\text{m}^3$ (ISO 1183)。组分(C)优选一种线性低密度聚乙烯聚合物(即mLLDPE),特别适用于膜应用。在这种应用中,任何mLLDPE都具有上面讨论的组分(C)的优选的特性。同时,组分(C)可以包含长的链支化,最优选它完全是线性的,即它没有可测量的长链支化量。长链支化可以使用 C^{13}NMR 检测。

[0023] 组分(C)的性质可以随着总的聚乙烯组合物的不同用途而变化。对于模塑应用,如注射成型应用,优选的密度包括 $880\text{--}937\text{kg}/\text{m}^3$ 。对于膜, $915\text{--}940\text{kg}/\text{m}^3$ 是优选的。

[0024] 组分(C)优选由乙烯和至少一种 C_{3-12} 的 α -烯烃共聚单体一起形成的共聚物,该共聚物可以是线性的或带支链的,如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯和癸烯,优选1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。优选地,组分(C)是乙烯己烯共聚物或乙烯丁烯共聚物。共聚单体相对乙烯的量优选为0.3-25重量%。因此,组分(C)可以是柔性的聚乙烯共聚物,其共聚单体的含量是10-20重量%。优选地,组分(C)是mLLDPE,其共聚单体的含量可以是1-10重量%,例如相对于乙烯是0.3-3摩尔%,如1-2摩尔%。众所周知,组分(C)相对于共聚单体分布也可以是多峰的,包括双峰。

[0025] 组分(C)的 MFR_{21} (在 190°C 时21.6kg负载下的熔体流动速率ISO 1133)应该优选为大于 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 。

[0026] 组分(C)的 MFR_2 (在 190°C 时2.16kg负载下的熔体流动速率ISO 1133)应该优选为在 $0.5\text{--}40\text{g}/10\text{min}$ 范围内,优选 $0.8\text{--}20\text{g}/10\text{min}$,如 $0.9\text{--}15\text{g}/10\text{min}$ 。更优选的范围包括 $1.0\text{--}6.0\text{g}/10\text{min}$,优选 $1.4\text{--}4\text{g}/10\text{min}$ (尤其适用于模塑应用)和 $0.9\text{--}2.0\text{g}/10\text{min}$ (尤其适用于膜应用)。

[0027] 组分(C)的 $\text{FRR}_{5/2}$ 率可以在2.5-3.0范围内,例如2.53-2.8,特别是2.56-2.7,尤其是在模塑应用中。

[0028] 组分(C)的 M_w 可以小于2,000,000,优选小于1,000,000,更优选小于250,000,例如在100,000-150,000之间,如小于150,000或110,000-140,000。其 M_w/M_n (MWD)值应该优选为2.0-5,例如2.5-4,更优选2.1-4,对模制终端应用优选为2.2-3.0,对膜应用优选为3.0-3.5(GPC)。

[0029] 使用单活性中心催化剂生产组分(C),例如包含由一个或多个 η -键合配体调整的金属的催化剂。典型地此类 η -键合的金属是Zr、Hf或Ti,尤其是Zr或Hf。典型地

η -键合配体是 η^5 -环配体,即任选地具有稠合或侧链取代基的同素环或杂环环戊二烯基。此类单活性中心,优选茂金属主催化剂,约 20 年来已经在科技和专利文献中进行了广泛的描述。

[0030] 茂金属主催化剂可以如式 II 所示:

[0031] $(Cp)_mR_nMX_q$ (II)

[0032] 其中:

[0033] 每个 Cp 独立地是未取代的或取代的和 / 或稠合的同素或杂环戊二烯基配体,例如取代的或未取代的环戊二烯基,取代的或未取代的茚基,或取代的或未取代的芴基配体;

[0034] 任选的一个或多个取代基独立地优选选自卤素、烃基(如 C1-C20 的烷基, C2-C20 的烯基, C2-C20 的炔基, C3-C12 的环烷基, C6-C20 的芳基或 C7-C20 的芳烷基),在环部分含有 1、2、3 或 4 个杂原子的 C3-C12 的环烷基, C6-C20 的杂芳基, C1-C20 的卤烷基, $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$, $-SR''$, $-PR''_2$ 或 $-NR''_2$,

[0035] 每个 R'' 独立地是氢或烃基,例如 C1-C20 的烷基, C2-C20 的烯基, C2-C20 的炔基, C3-C12 的环烷基或 C6-C20 的芳基;或例如在 $-NR''_2$ 的情况下,两个取代基 R'' 可以和与它们相连的氮原子一起形成环,例如五或六元环;

[0036] R 是 1-7 个原子的桥,例如 1-4 个碳原子和 0-4 个杂原子的桥,其中杂原子可以是如 Si, Ge 和 / 或 O 原子,其中每个桥原子可以独立地具有取代基,例如 C1-C20 的烷基,三(C1-C20 的烷基)甲硅烷基,三(C1-C20 的烷基)甲硅烷氧基或 C6-C20 的芳基取代基);或 1-3 个例如一个或两个杂原子如硅、锆和 / 或氧原子的桥,例如 $-SiR^1_2$, 其中每个 R^1 独立地是 C1-C20 的烷基, C6-C20 的芳基或三(C1-C20 的烷基)甲硅烷基残基,例如三甲基甲硅烷基;

[0037] M 是 3-10 族中的过渡金属,优选 4-6 族,以 4 族为例,如 Ti, Zr 或 Hf,尤其是 Hf;

[0038] 每个 X 独立地是 σ -配体,例如氢、卤素、C1-C20 的烷基, C1-C20 的烷氧基, C2-C20 的烯基, C2-C20 的炔基, C3-C12 的环烷基, C6-C20 的芳基, C6-C20 的芳氧基, C7-C20 的芳烷基, C7-C20 的芳烯基, $-SR''$, $-PR''_3$, $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$, $-NR''_2$ 或 $-CH_2-Y$, 其中 Y 是 C6-C20 的芳基, C6-C20 的杂芳基, C1-C20 的烷氧基, C6-C20 的芳氧基, NR''_2 , $-SR''$, $-PR''_3$, $-SiR''_3$ 或 $-OSiR''_3$;

[0039] 每个上面提及的环部分单独地或作为 Cp、X、 R'' 或 R^1 的取代基的另一个部分的一部分,可以进一步地被取代,例如被可以包含 Si 和 / 或 O 原子的 C1-C20 的烷基取代;n 是 0、1 或 2,例如 0 或 1、m 是 1、2 或 3,例如 1 或 2、q 是 1、2 或 3,例如 2 或 3,其中, $m+q$ 等于 M 的化合价。

[0040] 适宜地,在每个 X 作为 $-CH_2-Y$ 时,每个 Y 独立地选自 C6-C20 的芳基、 NR''_2 、 $-SiR''_3$ 或 $-OSiR''_3$ 。X 作为 $-CH_2-Y$ 时最优选为苯甲基。除了 $-CH_2-Y$ 之外,其它的每个 X 独立地是卤素, C1-C20 的烷基, C1-C20 的烷氧基, C6-C20 的芳基, C7-C20 的芳烯基或 $-NR''_2$, 如上所述,如 $-N(C1-C20 \text{ 的烷基})_2$ 。

[0041] 优选地, q 是 2, 每个 X 是卤素或 $-CH_2-Y$, 和每个 Y 独立地如上所定义。

[0042] Cp 优选为环戊二烯基、茚基、四氢茚基或芴基,任选地如上所述地被取代。

[0043] 在式 II 化合物的合适的子集中,每个 Cp 独立地具有如上定义的 1、2、3 或 4 个取代基,优选 1、2 或 3 个,例如 1 或 2 个取代基,该取代基优选选自 C1-C20 的烷基, C6-C20 的

芳基, C7-C20 的芳烷基 (其中, 芳环可以如上所述地单独或作为另一个部分的一部分进一步地被取代), $-\text{OSiR}''_3$, 其中 R'' 如上所述, 优选 C1-C20 的烷基。

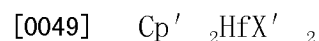
[0044] R , 如果存在, 优选为亚甲基、乙烯基或甲硅烷基桥, 其中甲硅烷基可以如上所定义地被取代, 例如 (二甲基)Si =、(甲基苯基)Si = 或 (三甲基甲硅烷基甲基)Si = ; n 是 0 或 1, m 是 2 和 q 是 2。优选地, R'' 不是氢。

[0045] 一个特别的子集包括众所周知的具有两个 η^5 - 配体或具有两个非桥连或桥连茛基配体的 Zr、Hf 和 Ti 的茂金属, 所述 η^5 - 配体可以是任选地被如上定义的如甲硅烷氧基或烷基 (如 C1-C6 的烷基) 取代的桥连或非桥连的环戊二烯基配体, 所述茛基配体任选地在任何的环部分中被如上定义的如甲硅烷氧基或烷基取代, 例如在 2-、3-、4- 和 / 或 7- 位。优选的桥是乙烯基或 $-\text{SiMe}_2$ 。

[0046] 茂金属的制备可以依照或近似地按照文献记载的方法实施, 该制备方法是在本领域技术人员所掌握的技术范围内的。因此, 对于制备方法见如 EP-A-129 368, 对于金属原子带有 $-\text{NR}''_2$ 配体的化合物的实例见 WO-A-9856831 和 WO-A-0034341。对于制备方法还可参照如 EP-A-260 130、WO-A-9728170、WO-A-9846616、WO-A-9849208、WO-A-9912981、WO-A-9919335、WO-A-9856831、WO-A-00/34341、EP-A-423 101 和 EP-A-537 130。

[0047] 作为替代方案, 在茂金属化合物的进一步的子集中, 金属带有如上定义的 Cp 基团和附加的 η^1 或 η^2 配体, 其中所述配体可以彼此桥连也可以彼此非桥连。在如 WO-A-9613529 中描述了此类化合物, WO-A-9613529 的内容在此引入作为参考。

[0048] 进一步优选的茂金属包括式 (I)



[0050] 其中, 每个 X' 是卤素、C1-6 的烷基、苯甲基或氢。

[0051] Cp' 是任选地被一个或多个 C_{1-10} 的烃基取代的和任选地被例如由乙烯基或二甲基甲硅烷基连接键桥连的环戊二烯基或茛基。二氯化双 (正丁基环戊二烯基) 钪和联茛基双 (正丁基环戊二烯基) 钪是特别优选的。

[0052] 茂金属主催化剂通常是作为催化剂体系的一部分, 该催化剂体系还包括助催化剂或催化剂活性剂, 例如铝氧烷 (aluminoxane) (如甲基铝氧烷 (MAO)、六异丁基铝氧烷和四异丁基铝氧烷) 或硼化合物 (如氟硼化合物, 例如三苯基五氟硼或三苯基 (phenyl) 碳正离子四苯基五氟硼酸盐 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}^+(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$))。此类催化剂体系的制备方法在本领域是众所周知的。

[0053] 如果需要, 主催化剂、主催化剂 / 助催化剂混合物或主催化剂 / 助催化剂反应产物可以以无载体的形式使用, 或它可以被沉淀然后以上面的形式使用。一条可行的生产催化剂体系的路线是基于乳化技术, 其中不使用外部载体, 但是通过将分散在连续相中的催化剂液滴凝固而形成固体催化剂。在如 W003/051934 中描述了凝固方法和更多的可行的茂金属, W003/051934 在此引入作为参考。

[0054] 活性剂是能活化过渡金属组分的化合物。有用的活性剂有烷基铝和烷氧基铝化合物等。特别优选的活性剂是烷基铝, 尤其是三烷基铝, 例如三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝。典型地, 在使用中活性剂对过渡金属组分是过量的。例如, 当使用烷基铝作为活性剂时, 在活性剂中的铝对过渡金属组分中的过渡金属的摩尔比是 1-500mol/mol, 优选 2-100mol/mol, 尤其是 5-50mol/mol。

[0055] 与上面提到的两种组分不同的助活剂、改性剂等组合使用也是可以的。因此,可以使用两种或多种烷基铝化合物,或者催化剂组分可以与不同类型的醚、酯、硅醚等组合,来改善催化剂的活性和/或选择性,这在本领域是众所周知的。

[0056] 在其它文献如 WO 95/35323 中公开了合适的过渡金属组分和活性剂的组合。

[0057] 组分 (C) 的聚合方法可以由类似的已知的方法实现。其中,组分 (C) 是单峰的,方法优选浆料聚合。如果组分 (C) 是双峰的,方法可以是多步(原位)工艺,或者不同的组分可以以本领域熟知的方式机械共混。如果组分 (C) 是多峰的,优选以类似于以下制备组分 (A) 和 (B) 的方式制备组分 (C)。

[0058] 合适的组分 (C) 聚合物例如可从聚合物供应商如 Borealis A/S 处获得。

[0059] 组分 (A) 的分子量必须低于组分 (B) 的分子量。组分 (A) 和 (B) 都是通过齐格勒-纳塔催化作用形成的。通常容易将此类聚合物同由茂金属催化剂制得的聚合物(它们具有更宽的 CBDI 和更宽的 MWD,更多的异质支链等)区分开。使用齐格勒-纳塔催化剂来生产聚乙烯是众所周知的且易于技术人员操作。

[0060] 组分 (A) 和 (B) 优选形成部分的多峰齐格勒-纳塔聚乙烯共聚物。多峰意味着聚合物应该包含至少两种不同的重均分子量的组分。这些不同的组分可以都是乙烯共聚物或都是乙烯均聚物,虽然优选组分中至少有一种是乙烯共聚物。因此,第一组合物关于共聚单体(commoner)分布也可以是单峰的或优选多峰的,如双峰。

[0061] 优选地,组分 (A) 用的共聚单体比组分 (B) 少至少 3 倍,和最优选它是均聚物。

[0062] 在组分 (A) 和 (B) 中,大多数单体单元是乙烯,例如至少 90 重量%的乙烯。少数的共聚单体,例如至多 20%,优选至多 10 重量%,更优选至多 5 重量%,可以来自于其它可共聚的单体,通常是一种或多种 C3-20,特别是 C3-10 的共聚单体,尤其是单或多乙烯化不饱和共聚单体,其可以是线性的或带支链的,尤其是 C3-10 的 α -烯烃如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯辛烯、壬烯或癸烯、4-甲基-1-戊烯等。1-己烯、1-辛烯和 1-丁烯共聚单体是优选的,更优选 1-丁烯或 1-己烯,最优选 1-丁烯。最优选,组分 (B) 中的共聚单体的量是很低的,例如在 0.03-3 重量%范围内,优选 0.05-1.5 重量%。

[0063] 应该指出,在此使用的术语乙烯共聚物涉及由乙烯和一种或多种这样的可共聚的共聚单体衍生的聚乙烯。

[0064] 第一组合物可以只包含组分 (A) 和 (B) 或可以包含更多的聚合物组分。在第一组合物中的组分 (A) 和 (B) 的量的范围可以从 5-95 重量%到 95-5 重量%,10-90 重量%到 90-10 重量%,例如 35-65 重量%到 65-35 重量%,优选 40-60 重量%到 60-40 重量%。

[0065] 组分 (A) 占总的聚乙烯组合物的 35-55 重量%。它优选是均聚物。组分 (A) 的密度应该大于 950kg/m^3 ,例如 $955-980\text{kg/m}^3$,优选大于 960kg/m^3 ,特别是 $965-975\text{kg/m}^3$ 。对于膜应用,密度优选大于 965kg/m^3 。

[0066] 它的 M_w/M_n 优选大于 2.0,例如大于 3.5,优选大于 5,例如大于 7。上限可以是 20,例如 15。对于膜应用,分子量分布(重均分子量与数均分子量的比)可以在 2-50 的范围内,优选 3-20,更优选 4-20,特别是 6-13。

[0067] 它的 MFR_2 优选在 1-2000g/10min 范围内,更优选 10-1500g/10min,特别是 50-1000,例如 200-600g/10min。对于模塑应用,例如注射成型应用,值的范围可以从 10-500g/10min,优选 20-400g/10min,例如 250-320g/10min。对于膜应用, MFR_2 可以在

10-1000g/10min 范围内,优选 50-800g/10min,特别是 50-600g/10min。

[0068] 对于膜应用,组分(A)可以具有 10,000-90,000 的重均分子量,优选 20,000-80,000,特别是 20,000-70,000。

[0069] 组分(B),优选为共聚物,可以占总的聚乙烯组合物的 35-55 重量%。优选地,特别是在模塑应用中,组分(B)的 M_w/M_n 应该大于 2.0,例如 3.5-20,例如 5-16,优选 6-12,特别是 6-9,例如 6-8。

[0070] 它的密度可以小于 960kg/m^3 ,优选 $915-960\text{kg/m}^3$ 。对于注射成型应用,密度可以在 $950-965\text{kg/m}^3$ 左右。

[0071] 它的 MFR_{21} 可以在宽范围内变化,例如 0.1-100g/10min。对于注射成型,优选更高的值,例如 60-100g/10min。

[0072] 组分(B)的重均分子量可以是 60,000-500,000,优选至少 65,000,例如 100,000-400,000。

[0073] 如上所述,组分(A)和(B)通常是呈多峰的,例如双峰聚合物。双峰的意思是聚合物由两个部分(组分)组成,其中的一种有相对较低的分子量和相对较高的密度和其中的另一种有相对较高的分子量和相对较低的密度。尽管这两种组分都可以是共聚物,但是较低分子量组分是乙烯均聚物且较高分子量组分是乙烯共聚物是优选的。

[0074] 其中组分(A)和(B)在逐步聚合反应中制备,应当理解直接测量第二形成的组分的特性是不可能的。然而,这个组分的特性可以通过分析第一聚合物组合物和第一形成的组分得到。可以使用各种技术实施这种计算,例如 K. B. McAuley :Modelling, Estimation and Control of Product Properties in a Gas Phase Polyethylene Reactor Thesis, McMaster University, August 1991 或 K. McAuley 和 J. MacGregor, AIChE Journal, Vol 37, no 6, pages 825-835. B **Hagström**: Prediction of melt flow rate (MFR) of bimodal polyethylenes based on MFR of their components. in Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19-21, 1997, 4 13。此外,当每个聚合物部分是已知的时候,可以将 GPC 曲线相减。

[0075] 对于模塑应用,第一组合物的总的 $FRR_{5/2}$ 可以是 3.2-3.6。

[0076] 优选地,和尤其是在模塑应用中, $FRR_{5/2}$ 值满足方程 $FRR_{5/2} > c(MFR_5)^{-0.1}$,其中 c 是值为 4.2-5.5 的常数,优选 4.4-5.0。

[0077] 第一组合物的总的密度可以是至少 930kg/m^3 ,密度优选在 $940-975\text{kg/m}^3$ 范围内,优选 $945-970\text{kg/m}^3$,尤其是 $950-970\text{kg/m}^3$ 。第一组合物的密度还可以根据组合物的最终用途而变化。对于模塑,密度在 $950-980\text{kg/m}^3$ 范围内,例如 $956-965\text{kg/m}^3$ 是适宜的。在另一个实施方案中,例如对于膜,优选的密度是 $950-970\text{kg/m}^3$ 。

[0078] 第一组合物的重均分子量可以是至少 60,000,例如 65,000-500,000,更优选 70-300,000,最优选 75,000-250,000 或 75,000-100,000,取决于最终的应用。对于膜应用,对于第一组合物的特别的 M_w 可以是至少 80KD,例如 100-200KD。

[0079] 第一组合物的分子量分布(重均分子量与数均分子量的比)可以是 2-50,优选 3-40,更优选 4-30。

[0080] 它的共聚单体的量,即非乙烯单体单元,可以是至少 0.1 重量%,例如至多 6 重

量%。优选地,第一组合物包含 0.2-5 重量%,优选 0.5-3 重量%,更优选 0.1-2.5 重量%的非乙烯单体单元。

[0081] 第一组合物的晶体熔点可以在 125-140°C 之间,由 DSC 分析测定。

[0082] 第一组合物的结晶度可以是 50-90%,优选 60-85%,更优选 65-80%,由 DSC 分析测定。

[0083] 组分 (A) 和 (B) 是使用齐格勒-纳塔聚合催化剂制备的。优选的催化剂包含过渡金属组分和活性剂。过渡金属组分包含周期系统 (Periodic System (IUPAC)) 的 4 或 5 族的金属作为活性金属。此外,它可以包含其它的金属或元素,如 2、13 和 17 族的元素。优选地,过渡金属组分是固体。更优选,它被负载在载体上,如无机氧载体或卤化镁。除了其它的之外,WO 95/35323、W001/55230、EP 810235 和 W0 99/51646 给出了这样的催化剂的例子。当催化剂不仅用来生产高分子量聚乙烯而且用来生产低分子量聚乙烯时,W0 95/35323 中公开的催化剂是特别有用的。因此,特别优选的过渡金属组分包含负载在无机氧化物载体上的卤化钛、烷氧基烷基镁化合物和二卤化烷基铝。

[0084] 在一个实施方案中,齐格勒-纳塔型的催化剂,其中通过适合于 PE 催化剂的乳化/固化方法将活性组分分散并固化在镁基载体内,如在 Borealis 的 W003106510 中所公开的,例如按照它的权利要求中给出的原理。

[0085] 在另一个优选的实施方案中,催化剂是非二氧化硅载体催化剂,即活性组分没有负载到外部的二氧化硅载体上。优选地,催化剂的载体是镁基载体。在 EP 0 810 235 中描述了这样的优选的齐格勒-纳塔催化剂的例子。

[0086] 原则上,任何聚合方法包括溶液、浆料和气相聚合都可以用于生产本发明的聚乙烯组合物和它的组分。

[0087] 组分 (A) 和 (B) 优选使用一种或多种聚合反应器以多步法生产,方法可以是相同或不同的,例如至少是浆料-浆料、气相-气相或浆料和气相聚合的任何组合。每步可以使用相同或不同的聚合方法并行或顺序完成。在顺序步骤的情况下,每个组分,例如 (A) 和 (B),可以以任何顺序生产。优选地,在先前步骤中使用的催化剂存在于随后的聚合步骤中。作为替代方案,与在先前步骤中使用的催化剂相同或不同的催化剂可以被加入到随后的步骤中。

[0088] 优选地,组分 (A) 或 (B) 的至少一种是在浆料反应器中生产的,优选在回路反应器中。另一种组分优选在气相反应器中由气相聚合生产。

[0089] 然而,对于多峰的,如至少双峰的,聚合物组合物,例如第一组合物,在其聚合过程中通过将每个或部分组分原位共混(称为现场方法),或作为替代地将两种或多种分别生产的组分以本领域已知的方式机械共混而生产是在本发明的范围内的。

[0090] 通过选择例如一个或多个下列各项条件在一个反应器中生产多峰的聚合物组合物也是可以的,(1) 改变聚合条件,(2) 使用至少两种不同的催化剂。

[0091] 在一个实施方案中生产第一聚合物组合物方法包括:(a) 在浆料反应器区域中,优选回路反应器,在齐格勒-纳塔聚合催化剂存在下,使乙烯任选地与多种共聚单体中的一种聚合生产第一聚合物组分,并且,任选地,将步骤 (a) 的反应产物转移到随后的气相反应器区域,(b) 在气相反应器区域中,在步骤 (a) 的反应产物存在下,使乙烯任选地与一种或多种共聚单体聚合生产第二聚合物组分,并回收得到的组合物。

[0092] 优选的多步方法是“回路-气相”法,例如由 Borealis 开发的方法(以 BORSTAR® 技术著称),例如专利文献如 EP 0887 379 或 EP 517 868 中所描述。

[0093] 如果聚合物组合物是多峰的,优选由步骤(a)生产 LMW 部分和在由第一反应器获得的组分(A)存在的情况下由随后的步骤(b)生产 HMW 部分。

[0094] 任选地,本方法可以进一步包括本领域所熟知的预聚合步骤,其中预聚合步骤可以在如步骤(a)之前。

[0095] 本发明的方法优选连续方法。步骤(a)的浆料反应器优选回路反应器的条件,可以如下:

[0096] 使用稀释剂,其中稀释剂可以是本领域熟知的脂肪烃,稀释剂的沸点可以是 710 到 +110°C;

[0097] 温度是在 40°C -110°C 范围内,优选在 60°C -100°C 之间或 70-110°C (在某些应用中甚至可以是 85-110°C);

[0098] 压力是至少 5 巴,典型地在 20 巴 -80 巴范围内,优选在 70 巴 -70 巴之间,例如 30-50 巴;

[0099] 以本身已知的方式加入氢以控制摩尔质量;

[0100] 典型的停留时间是 0.5-5h,例如 0.5-1h。

[0101] 以已知的方式将来自浆料(回路)反应器的反应混合物转移到气相反应器,即到步骤(b),步骤(b)中的条件优选如下:

[0102] 温度是在 50°C -130°C 范围内,优选在 60°C -115°C 之间,

[0103] 压力是在 10 巴 -60 巴范围内,优选在 10 巴 -40 巴之间,

[0104] 以本身已知的方式加入氢控制摩尔质量,

[0105] 典型的停留时间是 1-8h。

[0106] 可以以已知的方式调整或控制聚合物组合物的特性,例如用下面的工艺参数中的一种或多种:氢进料、共聚单体进料、单体进料、催化剂进料和在反应器中的停留时间。众所周知,在聚合过程中通过调整和控制工艺条件,可以将所述的 MFR 值调整到想要的水平,例如使用分子量调节剂来调整聚合产物的分子量,如氢。上面描述的本发明的方法使得生产和进一步特制本发明的聚合物组合物可以是高度可行的。

[0107] 如果需要,聚合以已知的方式在超临界条件下在浆料、优选回路反应器中,和/或以浓缩方式在气相反应器中实现。

[0108] 气相聚合可以以本领域已知的方法操作,例如在气体进料流化床中或在机械搅拌床中。也可以使用快速的流化。

[0109] 用于本发明的合适的双峰聚合物例如是可以从聚合物供应商如 Borealis A/S 处购得的。

[0110] 对于膜应用,本发明的进一步的实施方案是由通过使用铬催化剂制备的高密度单峰聚乙烯共聚物代替第一组合物。Cr HDPE 可以由浆料法制备,其中反应温度通常是在 60-110°C (例如 85-110°C) 范围内,反应器压力通常是在 5-80 巴 (例如 35-50 巴) 范围内,和停留时间通常是在 0.3-5h (例如 0.5-1) 范围内。使用的稀释剂通常是沸点为 -70 到 +100°C 的脂肪烃。

[0111] 这种聚合物的优选特性与那些上面描述的第一组合物的特性是相同的。

[0112] 为形成最终组合物,组分(C)可以通过常规的共混设备与组分(A)和(B)共混,例如机械共混。在挤出机中可以很方便地实现共混。在从反应器收集第一组合物聚合物和从其中移除烃残渣后,加入组分(C),混合聚合物并挤出成粒料。在这一工序中,可以使用本领域已知的任何挤出机。然而,使用双螺杆挤出机是优选的。它可以是同向旋转的,例如由 Werner & Pfleiderer 生产的 ZSK 型的挤出机。作为替代方案,它可以是反向旋转的,例如由日本 SteelWorks 生产的 JSW CIM-P 型的挤出机,例如由 Kobe Steel 生产的 CIM90P 或 LCM 连续搅拌器,如 LCM500H,或由 Farrel 生产的 Farrel 连续搅拌器 (FCM)。特别优选的是使用反向旋转双螺杆挤出机。

[0113] 挤出机可以包含一种或多种齿轮泵和节流阀。该设备可以被用来改善聚合物组合物的均匀性或提高挤出机的能力。由 T.Fukuian and R.Minato: " LCM Continuous Mixer/Gear Pump System for Polyolefin Resins", Society of Plastics Engineers Polyolefins VII International Conference, February 24-27, 1991, Wyndham Greenspoint Hotel, Houston, Texas 等公开了这种解决方案。

[0114] 在挤出前聚合物与想要的添加剂混合。

[0115] 作为替代方案,组分(C)可以以多步方法与组分(A)和(B)原位共混,其中组分(A)、(B)和(C)可以在需要时通过改变合适的催化剂在任何前面组分存在的情况下以任何顺序生产。

[0116] 只要屈服值和密度满足需要,本发明的最终的组合物的特性可以根据想要的聚合物的最终应用而变化。对特定的膜应用,只要能产生所需的拉伸断裂强度,膜的特性可以在宽范围内调整。

[0117] 最终的聚合物组合物可以具有下列特征中的一种或多种:

[0118] 0.2-50g/10min 的 MFR_2 , 优选 1-20g/10min, 尤其是 2-10g/10min, 按照 ISO 1133 在 190°C 和 2.16kg 负载下测量。10-50 的 MFR_5 , 例如 20-40g/10min。

[0119] 对于模塑应用, MFR_2 可以在 0.01-100g/10min 范围内。对于吹塑, 小于 0.2 的值是优选的, 优选小于 0.05g/10min。对于注射成型, 至少 0.8g/10min 的值是优选的, 例如 1-30g/10min。通常对于模塑应用, 可以采用至少 2g/10min 的值, 优选大于 6g/10min, 例如 6-9g/10min。对于膜应用, 优选的是 0.2-50g/10min, 优选 0.3-20g/10min, 尤其是 0.4-8g/10min。

[0120] 对于模塑应用 MFR_5 可以是 0.3-100g/10min, 优选 0.8-60g/10min, 特别是 3-50g/10min, 例如 8-40g/10min。组合范围(所有应用, 例如模塑和膜)可以是优选 0.1-100g/10min, 更优选 0.2-60g/10min。

[0121] 特别是对于模塑应用, 最终组合物的 $FRR_{5/2}$ 可以为至多 10, 例如 3-5。优选地, $FRR_{5/2}$ 值满足方程 $FRR_{5/2} > d(MFR_5)^{-0.1}$, 其中 d 是值为 4.2-5.5 的常数, 优选 4.4-5.0。

[0122] 最终组合物的密度可以是至少 925kg/m³, 例如至少 935kg/m³, 优选 940-975kg/m³, 优选 945-970kg/m³, 尤其是 950-968kg/m³。

[0123] 在最终组合物中的共聚单体的含量可以是至多 5 重量%, 例如 0.01-4 重量%, 优选 0.02-1 重量%, 更优选 0.03-0.7 重量%, 由 FTIR 测量。对于膜应用, 适宜的共聚单体含量为 0.2-5 重量%, 优选 0.5-3 重量%, 更优选 0.1-2.5 重量%。

[0124] 晶体熔点可以在 125-140°C 之间, 由 DSC 分析测定。结晶度典型地是 60-85%, 更

优选 65-80%，由 DSC 分析测定。

[0125] 聚乙烯组合物可以包含少量的本领域熟知的添加剂，如颜料、成核剂、抗静电剂、聚合物处理剂、填充剂、抗氧化剂、UV 稳定剂。

[0126] 当与常规的双峰聚乙烯相比，相信本发明的聚合物组合物具有改善的抗冲击性和优选的耐用性（例如抗磨损性）。当与包含单峰 ZN 和 mLLDPE 组分的组合物相比时，本发明的组合物在较高剪切速率时具有较低粘度得到了改善的可加工性、改善的熔体强度、改善的耐环境应力开裂性（ESCR）和改善的蠕变性。还相信本发明的组合物在一定共混比下提供了低渗透性（这对膜和瓶子、特别是瓶盖都是有利的，例如膜是用来包装干谷类食品的，瓶子和瓶盖应该对水、二氧化碳和氧气具有低渗透性）和光滑的制品表面。

[0127] 因此，对尤其是模塑应用的聚合物组合物的却贝冲击强度（23℃）可以是至少 5kJ/m²，更优选至少 5.5kJ/m²。

[0128] 却贝冲击强度在 -20℃、依照 ISO 179-3 在压模板情况下应该是至少 2.5kJ/m²，优选至少 2.7，更优选至少 3.0，例如至少 3.1kJ/m²。

[0129] 还设想却贝值的改善对 ESCR 没有不利的影响。这在模塑应用中是极其重要的。本发明的聚乙烯组合物的断裂应力可以使用 FNCT 测量。在 50℃和 3.5MPa 条件下优选的 FNCT 值是至少 15h。

[0130] 拉伸模量值也应该是高的，特别是对模塑应用，例如至少 700MPa，例如至少 800MPa，特别是至少 900MPa。

[0131] 本发明的聚乙烯组合物也可以展现出有益的屈服应变特性，至少 8%，优选至少 10%。

[0132] 如上所述，本发明的聚合物组合物在机械和加工性能之间具有极好的平衡。如果考虑各种参数之间的关系，这是极其清楚的。因此，本发明的组合物具有极好的却贝值与 MFR 的关系，特征如方程所示：

[0133] 却贝值（-20℃）> A • (MFR₅)^B

[0134] 其中，B = -0.26 且 A 是 6，优选 6.3，更优选 6.6。

[0135] 图 1 表示该方程对各种常数得出的线和本发明的组合物关于没有第二单峰茂金属组合物的双峰齐格勒-纳塔法原料的图。它是双对数图。化学家寻求高 MFR 和高冲击原料，但是 MFR 越高冲击越小。本发明要求保护的组合物在这些特性之间提供了极好的平衡。

[0136] 图 2 表示却贝值和 FNCT 之间的关系，并示出通过使用本发明的组合物获得的高冲击和高 FNCT 值。

[0137] 流变性是本发明的聚合物组合物的另一个重要的特征。对于模塑应用，例如注射成形应用，SHI 5/50 的范围可以是 3-6.5，更优选 3.1-6，更优选 3.2-3.7，最有选 3.3-3.5。优选地，且特别地，在模塑应用中使用的组合物满足如下方程：

[0138] $SHI(5kPa/50kPa) / ((\eta_{300}/200))^{0.5}$

[0139] 应该具有 4.7-9 的值，优选 5-8，更优选 5.3-7.5 和最优选 5.5-7。

[0140] 如图 3 所示并且清楚地表示本发明的组合物相对于单峰齐格勒物质具有有利的特性。本图表示本发明的组合物与单峰齐格勒组合物相比在低粘度下具有较高的剪切速率，意味着其在加工性上的改进。

[0141] 本发明的组合物还优选满足如下方程：

[0142] $FRR_{5/2} \geq 3.2 \cdot ((MFR_5) / 40)^K$

[0143] 其中, K 是 -0.03, 优选 -0.04, 特别是 0.06。这个方程的绘制如图 4 并且表示本发明的聚合物在相同的 $FRR_{5/2}$ 时具有较高的 MFR_5 。这证实本发明的组合物在加工性方面比单峰齐格勒单活性中心混合物好。

[0144] 本发明的聚合物组合物可以以颗粒或粉末的形式提供, 优选粉末。

[0145] 上面描述的聚合物组合物可以使用已知技术形成为制品, 例如模塑制品, 特别是注射模塑制品。聚乙烯组合物还可以形成为膜。膜可以具有 6-200 微米的厚度, 优选 10-150 微米, 例如 20-80 微米。这些膜可以是单层或多层的膜。

[0146] 本发明的膜可以典型地通过环形口模挤出、通过形成泡以吹成管状的膜来生产, 所述管状的膜在凝固后在夹辊间压扁。然后该膜可以按需被撕裂、切开或变换(例如装上三角撑)。常规的膜生产技术可以在这个方面中应用。典型地, 外层和核层混合物会在 160°C -240°C 温度范围内共挤出, 并在 10-50°C 温度下通过吹气(通常是空气)冷却, 以提供 2-8 倍于口模直径的霜白线高度。吹胀比应该通常在 2-4 的范围内, 优选 2.5-3。

[0147] 令人惊奇地发现可以使用低颈高或不使用颈来吹塑膜, 同时仍然可以生产出具有极好机械性能的膜。因此, 在膜吹塑期间颈口优选小于挤出机口模直径的 5 倍, 优选小于挤出机口模直径的 2 倍。合适的口模直径在 100-250mm 范围内。

[0148] 本发明的膜在纵向上还具有良好的抗撕裂性。因此, 抗撕裂性 (Elmendorf) 可以是至少 0.05N, 例如至少 0.1N(例如对于 30 微米的膜)。

[0149] 在横向上的拉伸断裂应变可以是至少 550MPa, 例如至少 570MPa, 优选至少 600MPa(例如对于 30 微米的膜)。

[0150] 膜还可以显示出低的水渗透性。因此对于单层 30 微米的膜, 水蒸汽传输速率可以小于 6g/m² 每 24 小时, 优选小于 5g/m² 每 24 小时, 特别是小于 4g/m² 每 24 小时。

[0151] 本发明的膜可以被改进而包括附加的氧阻隔层, 这是本领域公知的, 虽然这不是优选的。例如对于食品和医疗应用, 包含阻隔层可能是必须的, 即具有使氧不能渗透进膜结构中的膜。这可以通过常规的层合技术实现。合适的阻隔层是已知的, 包括聚酰胺、PET 和金属化铝层。

[0152] 在这样的实施方案中, 将阻隔层层合到如上文描述的两层膜上而形成 3 层膜是方便的, 其中阻隔层形成中间层。

[0153] 令人惊奇地发现本发明的聚合物组合物生成不但具有理想的拉伸断裂应变特性而且具有常规水阻隔层不具备的足够的防潮性的膜。拉伸断裂应变随密度降低而增加是已知的, 因此增加拉伸断裂应变是以牺牲阻隔性能为代价的。本发明的膜在这些性能之间提供了理想的平衡。

[0154] 因此, 从另一方面看, 本发明提供了不包含额外的阻隔层例如聚酰胺层的本发明的膜。

[0155] 通过在多层膜的一层或多层中采用本发明的组合物, 并将它与至少一种其它的具有较低密度的聚乙烯材料至少在一个表面上组合, 多层膜将具有很好的机械性能和好的密封性的组合。当使用膜时, 为了制成袋子等它们经常被热密封起来。密封性通过密封层/表面的低熔点来增加。然后通过加热工艺, 在尽可能短的时间内完成了部分熔化和令人满意的密封。本发明的材料应该优选是膜厚度的至少 40%, 优选 50%, 并至少作为它的两个

外层之一,它的密度应该比本发明材料的密度低,优选至少 $10\text{g}/\text{dm}^3$ 的较低密度,优选大于 $20\text{g}/\text{dm}^3$ 的较低密度。总的膜厚度应该在 10-200 微米之间,优选在 20-100 微米之间。每个外层应该小于膜厚度的 15%,并且这些应该优选包含至少 50 重量%的基于组合物的乙烯共聚物。

[0156] 本发明膜的进一步的有益的性能是在 $15\text{C}/\text{min}$ 的公称冷却速率时在结晶的板上测量的常规的材料密度和直接在膜上测量的实际密度之间的小的差异。惊奇地发现对于本发明的膜这些数据间的差是小于 $4\text{g}/\text{dm}^3$ 的,优选小于 $3\text{g}/\text{dm}^3$,其中所述数据的差通常是 5 或 $6\text{g}/\text{dm}^3$ 。这个结果在较薄的膜上更加明显,例如那些直径小于 60 微米的膜。我们相信对于本发明的材料看起来容易形成的厚膜材料是与本发明材料的改善的阻隔性能有关的。

[0157] 从另一方面看,本发明提供了包含聚合物组合物的膜,该聚合物组合物包含至少 70 重量%的由多峰的齐格勒-纳塔法生产的 HDPE 或铬 HDPE 和 3-30 重量%的单峰 mLLDPE 且在横向上具有至少 550%的拉伸断裂应变(例如对于 30 微米的膜)。这里的多峰的齐格勒-纳塔法生产的 HDPE 作为第一组合物具有优选的性能。

[0158] 本发明的膜具有宽范围的应用,但是特别适用于食品包装、医疗器械和重型包装。该膜可以用作收缩膜并因此适合收缩应用,例如包装适于运输的货物。

[0159] 从另一方面来看,本发明提供了一种模塑制品,例如注射模塑制品,或如上文描述的组合物用于生产模塑制品的用途。

[0160] 再进一步看,本发明提供了一种制备如前任何一项权利要求所述的组合物的方法,包括:

[0161] 在齐格勒-纳塔催化剂存在下聚合乙烯或乙炔和至少一种 α 烯炔共聚单体,形成至多 60 重量%的较低分子量 (LMW) 聚乙烯均聚物或共聚物组分 (A),其密度为至少 $940\text{kg}/\text{m}^3$;

[0162] 在齐格勒-纳塔催化剂存在下聚合乙烯或乙炔和至少一种 α 烯炔共聚单体,形成至多 60%的较高分子量 (HMW) 聚乙烯共聚物组分 (B),其密度低于组分 (A) 的密度;和

[0163] 在单活性中心催化剂存在下聚合乙烯或乙炔和至少一种 α 烯炔共聚单体,形成至多 30 重量%的聚乙烯均聚或共聚物,其密度为至多 $980\text{kg}/\text{m}^3$;

[0164] 和以任何顺序共混上述组合物形成在 -20°C 、依照 ISO 179-1 在压模板情况下具有至少 $2.5\text{kJ}/\text{m}^2$ 的却贝冲击强度并具有至少 $925\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度的组合物。

[0165] 通过在多步工艺中原位聚合或通过将如上所述的全部或部分如各组分中的组分 (C) 与其它组分机械共混来实现共混。

[0166] 从另一方面来看,本发明提供一种模塑制品的制备方法,包括:

[0167] (I) 第一步中,优选浆料相,在齐格勒-纳塔催化剂存在下,分步聚合乙烯,形成至多 60 重量%的较低分子量 (LMW) 聚乙烯均聚物或共聚物组分 (A),其密度为至少 $940\text{kg}/\text{m}^3$;

[0168] (II) 随后的步骤中,优选气相,在相同的齐格勒-纳塔催化剂的存在下,分步聚合乙烯和至少一种 α 烯炔共聚单体,形成至多 60%的较高分子量 (HMW) 聚乙烯共聚物组分 (B),其密度低于组分 (A) 的密度;

[0169] (III) 将步骤 (II) 的产物与至多 30 重量%的聚乙烯均聚或共聚物共混,例如机械共混,该聚乙烯均聚或共聚物是由单活性中心催化作用 (SSC) 获得的且密度为至多 $980\text{kg}/$

m³;

[0170] 由此形成在 -20°C、依照 ISO 179-1 在压模板情况下具有至少 2.5kJ/m² 的却贝冲击强度并具有至少 925kg/m³ 的密度的组合物;和 (IV) 将步骤 (III) 的产物模塑成模制品,例如注射模塑。

[0171] 这可以在齐格勒聚乙烯生产车间有效地实现。在此过程中,全部聚合物组合物在形成最终制品前将被挤出两次。这确保组合物很均匀(与直接将组分(C)加入到形成挤出步骤的制品中相比)。此外,大部分材料将不会降解。

[0172] 进一步地,本发明提供了一种如上文所描述的聚合物组合物的制备方法,包括上述步骤(I)-(III)。

[0173] 在这些方法中,粉末形式的第一组合物在聚合车间中在挤出之前与组分(C)混合是优选的。然而在挤出机中还可以通过侧线加料将组分(C)加入到第一组合物中。

[0174] 本发明的组合物主要用于注射模塑制品的生产。注射模塑可以使用已知的方法实施。优选的注射模塑制品包括盖、封闭物和运输包装。

[0175] 应当理解本发明的组合物可以与其它聚合物组分混合形成聚合物共混物。

[0176] 本方面的组合物表现出很多改善的性能,尤其是相对于双峰齐格勒组合物和单峰齐格勒与单活性中心的混合物。膜需要具有高冲击强度,模塑制品需要在特定的加工性(高剪切粘度)和硬度(密度)的情况下具有高耐环境应力开裂性。我们已经发现(至少)两种齐格勒组分的聚合物组合物与单个的齐格勒组分的聚合物组合物相比关于这方面可以具有改善的性能。令人惊奇地,当将少量的单活性中心聚乙烯混入到这些聚合物中时,保持了这些优点。

[0177] 这可以通过剪切稀化指数测量,低剪切应力时的粘度除以较高剪切应力时的粘度的比。具有较高剪切稀化指数的材料不但在低剪切条件下有高粘度、同时在挤出机和挤出机口模中在高剪切速率下还有好的相对低的粘度的优点,其在挤出机中具有低安培数、好的输出量和低的压力形成。可以通过熔体流动速率比 FRR5/2 看出同样的性能。由于 MFR 基本上是测量给定剪切应力时的反粘度(inverse viscosity),所以 FRR5/2 基本上是在较低和较高剪切应力时的粘度之间的比。FRR5/2 的高值对应于剪切敏感性的高值并因此是有利的。

[0178] 典型地,剪切稀化指数的高值(和 FRR5/2 的高值)对应于宽分子量分布。然而,令人惊讶地,将少量的窄分子量分布单活性中心聚乙烯加入到多峰齐格勒组分中几乎不降低剪切稀化指数。

[0179] 现在将参照下面的非限制性实施例和附图进一步描述本发明。

附图说明

[0180] 图 1 表示对于本发明组合物相对没有单活性中心组分的双峰齐格勒-纳塔聚合物的却贝冲击值和 MFR5 之间的关系。

[0181] 图 2 表示却贝值和 FNCT 之间的关系并示出通过使用本发明的组合物获得的高冲击和高 FNCT 值。

[0182] 图 3 表示对于本发明的组合物相对于单峰齐格勒-纳塔聚合物的剪切稀化指数和复数粘度之间的关系。

[0183] 图 4 表示对于本发明的组合物相对于单峰齐格勒 - 纳塔聚合物的 FRR 和 MFR5 之间的关系。

具体实施方式

[0184] 分析实验

[0185] 材料的密度按照 ISO 1183 :1987 (E)、方法 D 用异丙醇 - 水作为梯度液体测量。当样品结晶时板的冷却速率是 15C/min。

[0186] 真实的膜密度测量如下 :从每个膜冲几个 6mm 直径的片。这些片的密度按照 ISO 1183 :1987 (E) 的方法 (D) 用异丙醇 - 水作为梯度液体测量。膜的片在柱中的位置是在它们进入 24 小时后测量的。

[0187] MFR2/5/21 是按照 ISO 1133 在 190°C 时,分别在 2.16、5 和 21.6kg 负载下测量的。

[0188] M_w 、 M_n 和 M_w/M_n (MWD) 是通过尺寸排阻层析 (SEC) 测量的。

[0189] 拉伸模量是按照 ASTM D 882-A 以 1mm/min 的速度在压模板上测量的。

[0190] 挠曲模量是按照 ISO 178 在 23°C 时、2mm/min 速度下在压模板上测量的。该挠曲模量和上面的拉伸模量之间的典型的比率是 1.08。

[0191] 在 -20 和 +23C 的温度下的却贝冲击值是在按照 ISO 10350-1 (1998-11-15) 中的 Charpy ISO 179-1 制成的具有 A 类 V 型切口的压模板 (CM) 上测量的。在注塑 (IM) 板情况下的却贝冲击值用类似方法测量。

[0192] 拉伸应力和屈服应变按照 ISO 527-2 测量。

[0193] 拉伸断裂应变和拉伸强度按照 ISO 527-3 测量。

[0194] 拉伸蠕变按照 ISO899-1 :2003-Tensile Creep 测量。

[0195] 试样符合 ISO3167 :2002-Multipurpose test specimen、B 型 (压模的和机械加工的) 测量。试样在加热箱中、在 40°C 时测试。每个位置有用于连续写入和记录应变 vs. 时间的张力计 (类型 :Instron),初始为试样加载 (8MPa)。测量的初始长度 50mm。测试时间是 150h。报告为 :总的应变以 % 计。变形包括加载。蠕变模量 (MPa) :应力 / 总应变。

[0196] WVTR (水蒸汽传输速率) 是按照 ASTM F 1249 在 38°C 和 90% 相对湿度下测量的。

[0197] 聚合物的流变性按照 ISO 6721-10 在 190°C 时、在氮气氛下进行频率扫描而测定,使用带有平行板几何体系的 RDA II 动态流变仪,所述平行板几何体系即 25mm 直径的板和 1.2mm 的间隙。测量给出储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和复数模量 (G^*) 及复数粘度 (η^*),所有都作为频率 (ω) 的函数。这些参数的关系如下 :对任何频率 ω :复数模量 : $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ 。复数粘度 : $\eta^* = G^*/\omega$ 。

[0198] 按照 Cox-Merz 经验规则,对于给定的聚合物和温度,由该动力学方法测量的作为频率 (以 rad/s 给出) 的函数的复数粘度与对稳态流体 (例如毛细管) 来说作为剪切速率的函数的粘度是相同的。

[0199] 当分子量分布 (例如由 SEC 测量线性聚合物) 变宽时,剪切稀化变得更明显,即粘度随 G^* 而降低。这个性能可以由剪切稀化指数 SHI 表示,SHI 是在较低应力下的粘度与在较高剪切应力下的粘度的比。具有宽分子量分布的聚合物比具有较窄分子量分布的聚合物的 SHI 高。由 SEC 看到的分子量分布宽度相等但分子量不同的两种聚合物将具有大约相等的 SHI。在实施例,将 5 和 50kPa 的剪切应力 (或 G^*) 作为基础。因此 :

[0200] $SHI_{5_kPa/50_Pa} = \eta^*(G^* = 5kPa) / \eta^*(G^* = 50kPa)$

[0201] FNCT 按照 ISO/DIS 16770.3 测量。试验在 6mm 压模的有缺口的狗骨头 (1mm 切口深度) 上实施。狗骨头尺寸是 6mm 厚 \times 20mm \times 123mm。负载是 3.5MPa 并在 50°C 温度下测试。皂液是 2 体积%的 ArkopalN-110。

[0202] 耐冲击性以落镖实验 (Dart-drop) (g/50%) 测定。落镖是采用 ISO 7765-1、方法“A”测量的。具有 38mm 直径半球形的头的镖从 0.66m 的高度落到被夹在孔上面的膜上。如果试样失效,降低镖的高度,如果没有失效,增加镖的高度。测试至少 20 个试样。计算导致 50% 的试样失效的重量。

[0203] 抗撕裂性 (Elmendorf 撕裂测量 (N))。

[0204] 撕裂强度采用 ISO 6383 方法测量。使用摆锤仪测量使撕裂蔓延膜试样需要的力。摆锤在重力下通过弧摇摆,从预撕裂口处撕裂试样。试样的一边由摆锤固定另一边由固定的夹具固定。撕裂强度是撕裂试样需要的力。

[0205] 制备例 1

[0206] 双峰 HDPE 的制备

[0207] 使用 EP-A-1460105 中描述的方法制备双峰齐格勒-纳塔材料。将 $MgCl_2$ 负载的齐格勒催化剂 (可从 Engelhard 以商品名 Lynx200 购得) 与乙烯和氢一起投入连续的回路反应器中,得到 MFR_2 为 39 和密度为 $970kg/m^3$ 的聚合物。总的聚合物产量的 40 重量%是在这个反应器中生产的。

[0208] 包含催化剂的聚合物被半连续地转移到流化气相反应器。在此另外加入氢和 1-丁烯。气相反应器温度是 85°C。总的聚合物产量的 60 重量%是在这个反应器中生产的。获得的反应产物的密度是 $964kg/m^3$ 。在挤出前向该产物中加入 1000ppm 的 Irganox 1010 和 800ppm 的硬脂酸锌。

[0209] 制备例 2

[0210] 使用二氯化双(正丁基环戊二烯基)钪催化剂在浆料回路反应器中生产乙烯己烯树脂,条件如下:

[0211] 压力 42 巴

[0212] C2 量 4 重量%

[0213] C6/C2: 0.35

[0214] 温度 86°C

[0215] 停留时间 40-60 分钟

[0216] 得到的聚合物 (样品 4) 的 MFR_2 为 1.3g/10min 和密度为 $922kg/m^3$ 。其它的样品用类似上面的方法生产,但是工艺条件可以以已知的方式通过氢进料和共聚单体进料来调整以获得如下表 1 所列的所希望的分子量 (和由此得到的 MFR) 和密度。

[0217] 实施例 1

[0218] 所生产的下列茂金属和塑性体级别被用来制备聚合物共混物。

[0219] 表 1

[0220]

	密度 kg/m ³	MFR ₂ g/10min	M _w	己烯 (wt%)	辛烯 (wt%)	注
样品 1	934	6	80.000	3.2		单峰 SSC
样品 2	934	1.3	140.000	2.2		单峰 SSC
样品 3	927	1.3	140.000	3.6		单峰 SSC
样品 4	922	1.3	130.000	5.1		单峰 SSC
确定产品 0203	902	3	85.000		19.3	单峰 SSC
确定产品 0210	902	10	65.000			单峰 SSC
确定产品 8210	882	10	70.000			单峰 SSC

[0221] 在表 1 中所列的商业确定产品是市售的并由 ExxonMobil 提供。

[0222] 将这些组分加入到双峰 HDPE (制备例 1) 中, 该双峰 HDPE 密度为 964kg/m^3 , $\text{MFR}_2 = 8.4$ ($M_w = 120.000$ 和 $MWD = 16$)。

[0223] 将 10 重量%的上面的 SSC 组分和 1500ppm 的 Irganox B-561 加入到双峰 HDPE 级中。共混物在小规模的双螺杆 24mm 挤出机上混合, 具有 200°C 的最高定形温度。

[0224]

表 2

	HDPE	S1	S2	S3	S4	Ex0203	Ex0210	Ex8210
密度 (kg/m ³)	962.1	958.6	958.4	959.0	957.0	957.3	956.4	954.1
MFR ₂	9.1	8.5	6.4	6.4	6.6	8.0	9.1	9.0
MFR ₅	31.2	28.7	21.6	22.3	21.8	27.9	31.1	31.0
FRR _{5/2}	3.43	3.38	3.38	3.48	3.30	3.49	3.42	3.44
eta ₅	905	905	1,267	1,246	1,204	1,019	901	910
eta ₅₀	255	314	431	411	404	314	278	278
eta ₃₀₀	214	243	284	276	274	239	225	225
SHI(5/50)	3.55	2.88	2.94	3.03	2.98	3.24	3.25	3.27
Charpy 23°C IM	4.8	4.9	6.0	6.0	6.1	6.3	5.9	7.8
Charpy -20°C IM	3.4	3.5	3.7	4.3	3.7	4.0	3.8	4.5
Charpy 23°C CM	2.4	2.8	3.1	3	3.1	3.5	3.2	3.7
Charpy -20°C CM	2.4	2.9	3	3	3.1	3.3	3.3	3.4
拉伸模量	1040	980	970	960	950	810	830	740
屈服应力	25.9	24.8	24.6	24.4	24.0	22.2	22.4	20.9
屈服应变	8.8	8.9	9.2	9.1	9.2	10.2	10.0	10.9
蠕变模量	90				94			
蠕变应变	7.95				7.40			
FNCT (50°C, 3,5 MPa)	14	16	20	19	15			
(Charpy -20 C)/((MFR ₅) ^{0.26})	5.87	6.94	6.67	6.72	6.91	7.84	8.07	8.30
FRR _{5/2} /MFR ₅ ^{0.1}	4.84	4.72	4.59	4.75	4.50	4.86	4.82	4.86
(SHI 5 kPa/50)/((Eta ₃₀₀ /200) ^{0.5})	7.67	5.85	5.52	5.77	5.69	6.63	6.84	6.90

[0225] 表 2 表示流变性、MFR、密度和机械试验的结果。在注射模塑试验杆上测试冲击和拉伸模量，而在压模板上（对于 FNCT 是 6mm）测试应力开裂。

[0226] (HDPE、S1-S4、Ex0203、Ex0210 和 Ex8210 参照表 1 中给出的试样。)

[0227] 实施例 2

[0228] 使用下列的商品级（所有的都从挪威 Borealis A/S 获得）

[0229] 表 3

[0230]

	FL5580	MB6561	FM5270
催化剂	Cr	ZN	茂金属
特征	单峰	双峰	单峰
MFR2 (g/10min)	1.2	1.5	1.3
密度 (kg/m ³)	958	956	927

[0231] 膜生产

[0232] 将 90 重量%的 FL5580 (Borealis) 和 10 重量%的 FM5270 (Borealis) 在膜挤出机中共混。在 3 层的 W&H 共挤出生产线上挤出 30 微米的膜, W&H 共挤出生产线具有口模直径为 200mm×1.2mm 的 L/D = 30 的 60、50 和 50mm 的挤出机, 吹胀比为 3 : 1, 具有 200°C 的最小熔融温度的膜以平稳的 190°C 温度分布挤出。

[0233] 用类似的方法制备更多的 30 微米的膜, 它们的特性见表 4 和 5。

[0234] 膜 1 : 100% FL5580

[0235] 膜 2 : 90% FL5580 和 10% FM5270

[0236] 膜 3 : 80% FL5580 和 20% FM5270

[0237] 膜 4 : 100% MB6561

[0238] 膜 5 : 90% MB6561 和 10% FM5270

[0239] 膜 6 : 80% MB6561 和 20% FM5270

[0240] 表 4

[0241]

膜	单位	膜 1	膜 2	膜 3
落镖 F50	g	< 70	< 70	< 70
抗撕裂性, MD	N	0.1	0.11	0.10
抗撕裂性, TD	N	5.7	11.7	11.5
1% (0.05-1.05) 割线模量, MD	MPa	690		635
1% (0.05-1.05) 割线模量, TD	MPa	855		740
拉伸强度, MD	MPa	44		59
拉伸强度, TD	MPa	26.5		21
拉伸断裂应变, MD	%	520		580
拉伸断裂应变, TD	%	5		600
水蒸汽渗透	g/m ² p24h	4.6	4.4	5.7

[0242] 表 5

[0243]

膜	单位	膜 4	膜 5	膜 6
落镖 F50	g	< 70	< 70	< 70
抗撕裂性, MD	N	0.1*	0.16*	0.10
抗撕裂性, TD	N	4.9	3.9	4.2
1% (0.05-1.05) 割线模量, MD	MPa	640		525
1% (0.05-1.05) 割线模量, TD	MPa	795		690
拉伸强度, MD	MPa	53		51
拉伸强度, TD	MPa	25		36
拉伸断裂应变, MD	%	630		780
拉伸断裂应变, TD	%	5	> 500%*	630
水蒸汽渗透	g/m ² p24h	4.0	3.4	4.6

[0244] * 在 20 微米的膜上测量

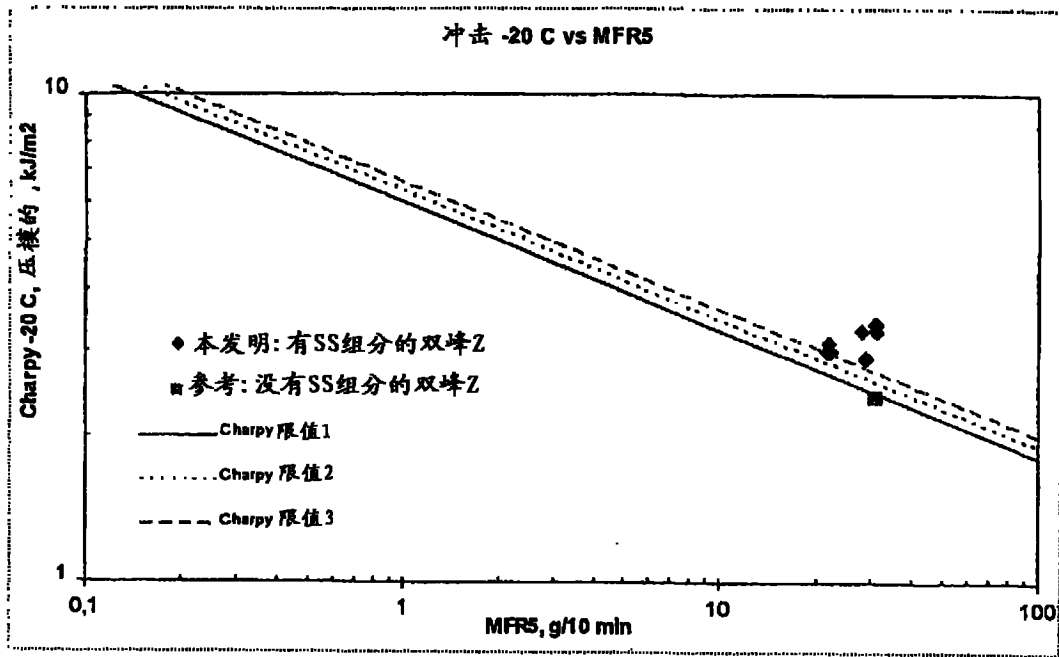


图 1

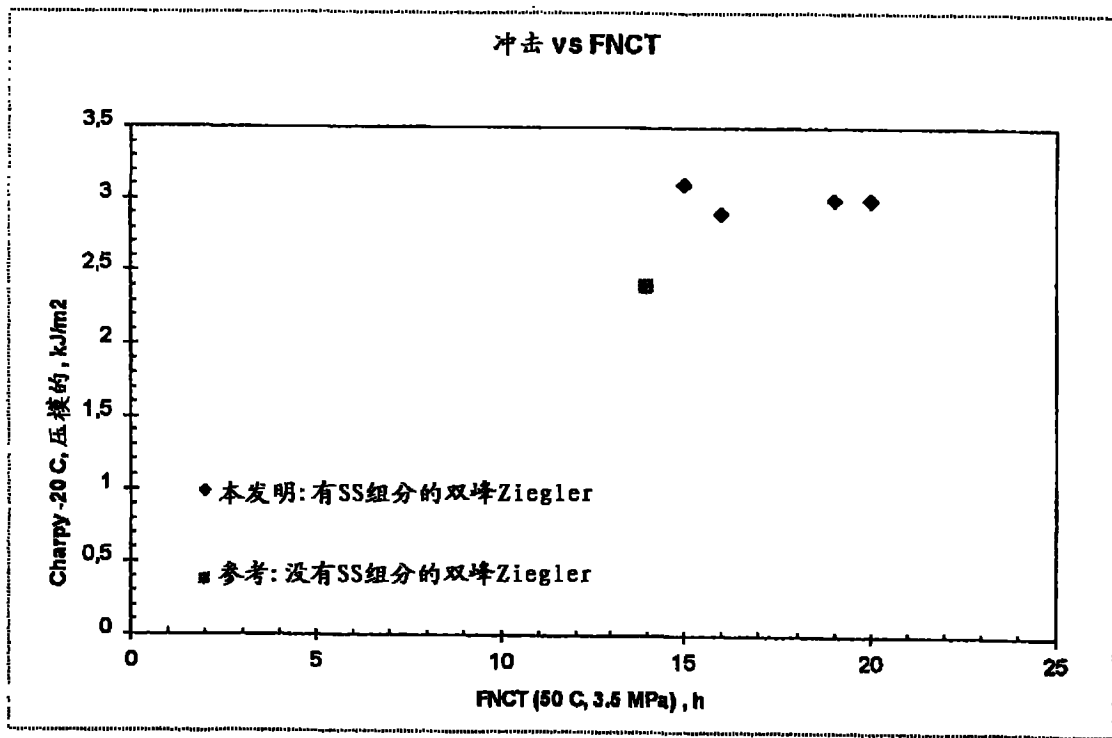


图 2

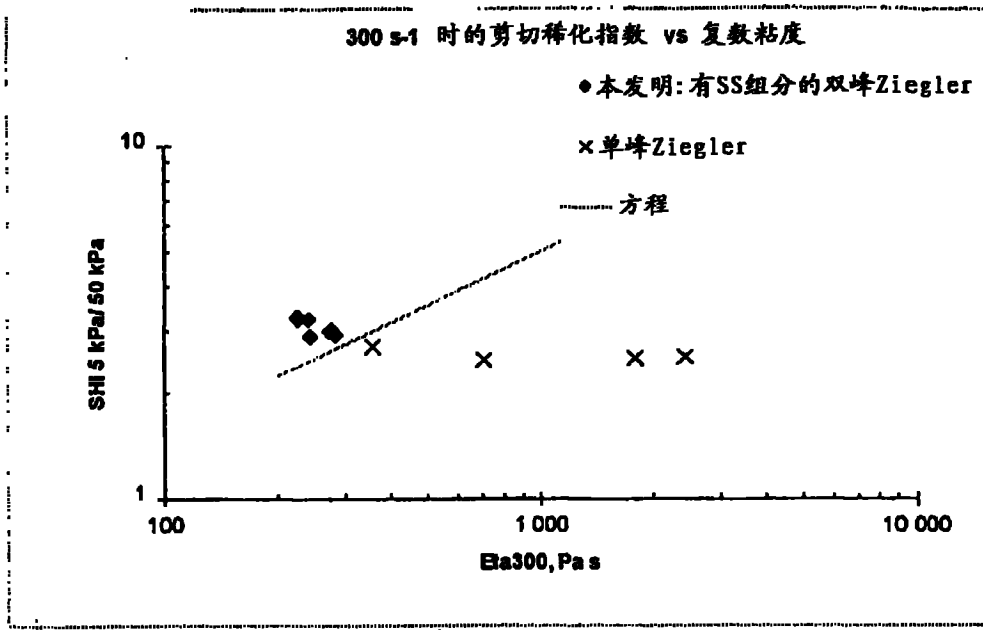


图 3

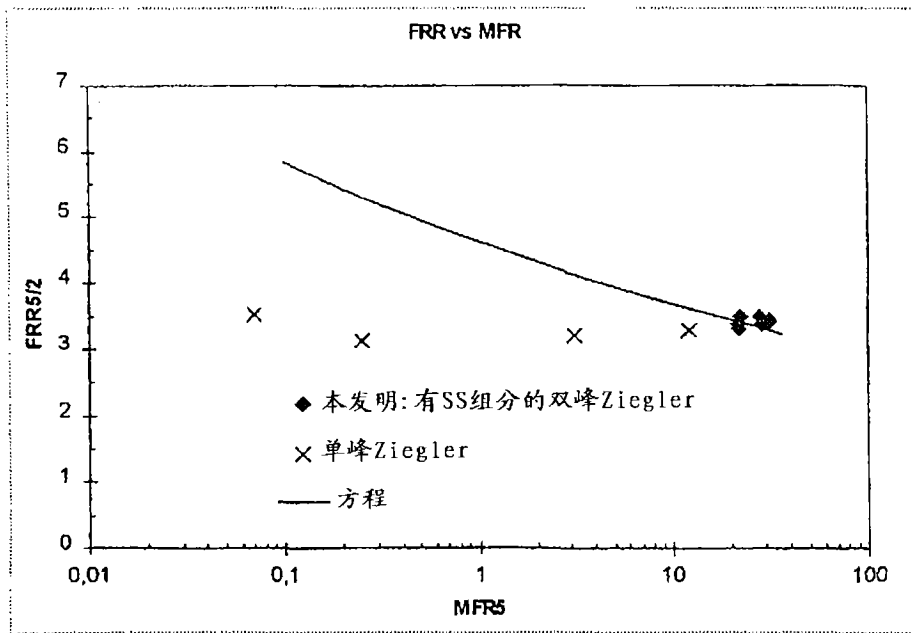


图 4