



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101838417 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201010108559. 8

(56) 对比文件

(22) 申请日 2010. 01. 22

EP 0533156 A1, 1993. 03. 24, 权利要求 5.

(30) 优先权数据

US 3947433 A, 1976. 03. 30, 说明书第 1 栏第  
1-4 段 .

61/146948 2009. 01. 23 US

审查员 祝鹏

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 T · 佩蒂约翰 M · 格拉斯

S · 布克霍尔茨 G · 埃勒曼

A · B · 布贾兰 A · 福莱斯塔德

J · 林德鲁斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 刘锴 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08L 23/08(2006. 01)

C08F 210/16(2006. 01)

C08F 4/64(2006. 01)

C08F 4/24(2006. 01)

B65D 65/02(2006. 01)

B65D 65/38(2006. 01)

权利要求书1页 说明书32页

(54) 发明名称

PE MIB 薄膜 ZN/CR

(57) 摘要

本发明涉及 PE MIB 薄膜 ZN/CR, 具体地涉及一种含有乙烯和 3- 取代的 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 烯烃的共聚体的薄膜, 该共聚体是使用包含齐格勒纳塔或者氧化铬催化剂的催化剂体系来制备的。

1. 一种薄膜，其包含：

乙烯、3-取代C<sub>4-10</sub>烯烃和C<sub>3-8</sub>烯烃单体的单峰共聚体，所述3-取代C<sub>4-10</sub>烯烃为3-甲基-1-丁烯，所述C<sub>3-8</sub>烯烃单体为1-丁烯，

其中

所述共聚体的密度是890–940kg/m<sup>3</sup>，

在所述薄膜中，过渡金属/kg共聚体的含量小于300μmol，和

所述的共聚体是在包含齐格勒纳塔催化剂的催化剂体系存在下通过聚合含有乙烯、3-取代C<sub>4-10</sub>烯烃和C<sub>3-8</sub>烯烃单体的单体组合物获得的；

其中所述催化剂处于颗粒的形式，并包含作为过渡金属成分的Ti和活化剂，该过渡金属成分σ键合到它的配位体上，并且所述催化剂另外包含颗粒构建材料；

其中3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃在所述共聚体中的重量%含量为0.01–40wt%，基于该共聚体的总重量；以及

其中乙烯在所述的共聚体中的重量%含量为至少60wt%，基于该共聚体的总重量。

2. 权利要求1所要求的薄膜，其中所述的烯烃共聚体的M<sub>w</sub>是20000–900000。

3. 权利要求1所要求的薄膜，其中所述的烯烃共聚体的MFR<sub>2</sub>是0.01–5000，其中所述MFR<sub>2</sub>是根据ISO1133，在2.16Kg的负载下测量的，其单位是g/10min。

4. 权利要求1–3任何之一所要求的薄膜，其进一步包含另外一种聚乙烯。

5. 权利要求1–3任何之一所要求的薄膜，其进一步包含抗氧化剂。

6. 权利要求1–3中任何一个所要求的薄膜，其是吹塑薄膜或者多层薄膜或者工业用薄膜。

7. 一种制备权利要求1–6任何之一所要求的薄膜的方法，其包含对权利要求1–6中任何一个所述的单峰共聚体进行吹塑。

8. 一种层压体或者制品或者包装材料，其包含了权利要求1–6任何之一所要求的薄膜。

## PE MIB薄膜ZN/CR

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含乙烯和3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的共聚体(interpolymer)的薄膜，其中所述的共聚体是使用包含齐格勒纳塔(ZieglerNatta)或者氧化铬催化剂的催化剂体系来制备的。本发明还涉及制备该薄膜的方法以及涉及包含该薄膜的层压体和制品。

### 背景技术

[0002] 聚乙烯被广泛的用于制膜中,经常用于包装材料应用中。

[0003] 使用薄膜来形成包装工业所用的层压体是例如公知的。层压体被用于形成一定范围的制品,例如食品容器、站立袋(stand up pouches)和产品标签。用于这种目的薄膜需要具有一定的组合性能。具体的,该薄膜需要优异的撕裂强度,以使得在生产过程和使用过程中,由该薄膜制成的制品不被破坏。该薄膜还应该具有冲击强度和抗拉强度,来使得该薄膜能够使用。不具有足够的机械性能例如冲击强度时,必须制造更厚的薄膜,这是经济上不吸引人的,并且在某些情况中不太具有美学魅力。同样重要的是该薄膜具有足够的光学性能例如低雾度(haze)和高光泽度。硬度也是一个重要的性能,特别是如果它们用于制备站立袋时。获得具有期望的撕裂强度和硬度组合的薄膜通常是一种挑战。

[0004] 聚乙烯薄膜在包装工业中的另一个通常的应用是形成小包(bags)或者大袋子(sacks)。这些被用于例如食品原料例如谷类和粮食,以及非常重的材料例如沙子,水泥混合物,堆肥,石头等的包装材料。经常期望的是小包是透明的,以使得能够容易的辨别它们的内容物。但是,更重要的,并且特别是在重型大袋子(例如设计来用作高到25kg,或者甚至50kg重量的材料的包装材料的小包和大袋子)的情况下,关键的需求是它们具有良好的机械性能例如冲击强度和抗拉强度,和撕裂强度。这是必需的,因为小包和大袋子通常是在托板上彼此叠置来运输的。因此在某些情况下,在至少一些大袋子上的总负载是极高的,例如处于1000kg或者更高的范围内。此外,这样的大袋子很少被小心的搬运,并且必须能够经受常规的运输条件而不发生撕裂。另外通常还期望具有某种程度的硬度,例如用于在托板上保持稳定。

[0005] 因此在包装工业中非常期望使用这样的薄膜,其具有吸引人的组合性能,特别撕裂强度和机械强度,尤其是冲击强度和抗拉强度,以及合理的光学性能。但是,经常会遇到的困难是使得这些聚合物的性能例如雾度最小化时,这些性能经常会变成有损于例如冲击强度的这些性能。另外,具有低雾度和合理的冲击强度的这些聚合物经常具有差的硬度,而具有高撕裂强度的这些聚合物经常具有差的硬度,并且另外倾向于具有高的熔融粘度,这使得熔融加工变得困难。

[0006] 因此通常在薄膜的制造中使用聚合物的共聚体(interpolymer)和/或共混物来试图提供期望的薄膜性能。因此乙烯可以与共聚单体例如1-丁烯共聚来获得聚合物,由此生产具有提高的落镖强度(dart drop)和抗撕裂性的薄膜。换句话说,共聚单体通常用来调节聚合物的性能,以适于它的目标薄膜应用。这里有非常多的由乙烯和1-丁烯共聚物(copolymer)制成的市售薄膜,其提供了超过乙烯均聚物薄膜的优势。

[0007] 例如,与相同密度的乙烯均聚物相比,由乙烯/1-丁烯制成的薄膜典型的具有提高的冲击强度(例如落镖强度),因为落镖强度通常随着共聚单体分子量的提高而提高。它的光学性能通常也是优异的。但是,另一方面,由乙烯/1-丁烯共聚物制成的薄膜通常不具有所期望的那样高的撕裂强度或者那样强的机械性能。通常通过制造比所期望更厚的薄膜来进行补偿,这是不利的。所以在聚合物性能例如冲击强度、抗拉强度、撕裂强度和熔融粘度与能够使用的薄膜厚度之间存在着一定的取舍。

## 发明内容

[0008] 基于背景技术的缺点,这里仍然存在着对于适于制造包装材料产品例如层压体薄膜和小包或者大袋子的聚合物薄膜的需要,该聚合物薄膜具有适当组合的机械性能,特别是冲击强度和抗拉强度,撕裂强度和光学性能,特别是透明度和光泽度。同样这里还一直存在着对于能够成本有效的进行制造的薄膜的需要。由于许多包装材料产品的利润很小,因此重要的是将该包装材料的成本保持最低。

[0009] 现在已经令人惊讶的发现了包含乙烯和3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的共聚体的薄膜,其中所述的共聚体是使用包含齐格勒纳塔或者氧化铬催化剂的催化剂体系来制备的,所述的薄膜具有优异的撕裂强度和高抗拉强度以及合理的冲击强度和光学性能(例如雾度)。更具体的,已经出人意料的发现这样的共聚体产生了这样的薄膜,该薄膜具有优于常规的乙烯/1-丁烯共聚物的撕裂强度和抗拉强度和相当的冲击强度和光学性能。换句话说,本发明的薄膜具有非常吸引人的平衡性能,并且可以例如在比常规的乙烯/1-丁烯薄膜更小的规格时使用。

[0010] 包含乙烯和3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚体的薄膜通常已经在背景技术中公开了,但是以前从来没有意识到使用包含齐格勒纳塔或者氧化铬催化剂的催化剂体系所制造的具有3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的聚乙烯共聚体能够提供这样的薄膜,该薄膜具有这样的有利的组合的撕裂强度,抗拉强度,冲击强度和光学性能。

[0011] 在第一方面,本发明提供了一种包含乙烯和3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的共聚体的薄膜,其中所述的共聚体是使用包含齐格勒纳塔或者氧化铬催化剂的催化剂体系制备的。

[0012] 在本发明的一种优选的实施方案中,所述的共聚体是使用包含齐格勒纳塔催化剂的催化剂体系来制备的。

[0013] 在本发明另一种优选的实施方案中,该薄膜是吹塑薄膜。

[0014] 在本发明另一种优选的实施方案中,该薄膜是工业用薄膜。

[0015] 在另一方面,本发明提供了一种制备上述薄膜的方法,其包含吹塑乙烯和3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的共聚体,其中所述的共聚体是使用包含齐格勒纳塔或者氧化铬催化剂的催化剂体系来制备的。

[0016] 在仍然另一方面,本发明提供了一种包含了上述薄膜的层压体。

[0017] 在仍然另一方面,本发明提供了一种包含了上述薄膜的制品(例如用于包装材料中)。

[0018] 在仍然另一方面,本发明提供了上述薄膜在包装材料中的用途。

[0019] 定义

[0020] 作为此处使用的,术语“共聚体”指的是这样的聚合物,其包含衍生自乙烯和3-取

代的C<sub>4-10</sub>烯烃单体的重复单元。该共聚体还可以包含来自其他单体例如C<sub>3-10</sub>烯烃的重复单元。优选的共聚体是二元的(即,优选的共聚体是共聚物(copolymer)),并且包含衍生自乙烯和一个类型的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚单体的重复单元。其他优选的共聚体是三元的,例如它们包含衍生自乙烯、一个类型的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚单体和另外一种C<sub>3-10</sub>烯烃的重复单元。特别优选的共聚体是共聚物(copolymer)。在优选的共聚体中,每种单体以至少0.01%wt,仍然更优选至少0.1%wt,例如至少0.5%wt而存在,基于该共聚体的总重量。

[0021] 作为此处使用的,术语“烯烃均聚物”指的是这样的聚合物,其基本上由衍生自一个类型的C<sub>2-6</sub>烯烃例如乙烯的重复单元组成。均聚物可以例如包含至少99.9%wt的例如至少99.99%wt的衍生自一个类型的C<sub>2-6</sub>烯烃的重复单元,基于该聚合物的总重量。

[0022] 作为此处使用的,术语3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃指的是烯烃,其具有:(i)含有4-10个碳原子的主链,其中该主链是分子中最长的碳链,其包含烯烃双键,和(ii)在3位置上的取代基(即,非H的基团)。

[0023] 作为此处使用的,术语催化剂体系指的是催化聚合反应的总活性实体。典型的,该催化剂体系是配位催化剂体系,其包含过渡金属化合物(活性中心前体)和能够活化该过渡金属化合物的活化剂(有时候称作助催化剂)。本发明的催化剂体系优选包含活化剂,至少一种过渡金属活性中心前体和颗粒构建材料(particle building material),该颗粒构建材料可以是活化剂或者其他材料。优选该颗粒构建材料是载体。

[0024] 作为此处使用的,术语“多活性中心催化剂体系”指的是包含衍生自至少两个化学不同的活性中心前体的至少两个不同的活性中心的催化剂体系。本发明所用的多活性中心催化剂体系包含至少一种齐格勒纳塔或者氧化铬催化剂。多活性中心催化剂体系的一个例子是包含两个或三个不同的齐格勒纳塔活性中心前体的体系或者包含齐格勒纳塔活性中心和茂金属活性中心的体系。如果在该催化剂体系中仅仅存在着两个活性中心,则它可以称作双活性中心催化剂体系。颗粒多活性中心催化剂体系可以在单一类型的催化剂颗粒中包含它的不同的活性中心。可选择的,每个类型的活性中心可以每个包含在分别的颗粒中。如果一个类型的全部活性中心包含在一个类型的分别的颗粒中,则每个类型的颗粒可以通过它自己的入口进入到反应器中。

[0025] 作为此处使用的,术语齐格勒纳塔(ZN)催化剂指的是这样的催化剂,其优选包含了过渡金属成分(例如Ti)和活化剂(例如含有Al的有机金属化合物),该过渡金属成分是σ键合到它的配位体上。优选的齐格勒纳塔催化剂另外包含了颗粒构建材料。

[0026] 作为此处使用的,术语颗粒催化剂体系表示了一种催化剂体系,其在供给到聚合反应器中或者聚合区域中时,它的活性中心或者活性中心前体处于固体颗粒中,优选处于多孔颗粒中。这不同于这样的催化剂体系,该催化剂体系的活性中心或者前体化合物是液体或者溶解在液体中。通常推测当使用颗粒催化剂体系进行聚合时,该催化剂的颗粒将破裂成为催化剂碎片。其后在聚合进行整个的过程中,这些碎片完好的存在于聚合物颗粒中,由此形成固体聚合物。颗粒催化剂体系可以在催化剂制剂生产加工过程中或者其后进行预聚。术语颗粒催化剂体系还包括了这样的情形,在其中在活性中心或者活性中心前体化合物与聚合反应器中的单体即将接触之前或者在接触的同时,将该活性中心或者活性中心前体化合物与载体接触。

[0027] 作为此处使用的,术语“淤浆聚合(slurry polymerization)”指的是一种聚合,在

其中聚合物作为在液体中的固体来形成。该液体可以是该聚合物的单体。在后者的情况下，该聚合有时候称作本体聚合。术语淤浆聚合包括了本领域有时候称作的超临界聚合，即，这样一种聚合，在其中聚合物是悬浮在流体中的固体，该流体相对接近于它的临界点，或者如果该流体是混合物，则接近于它的假临界点。如果流体的压缩因数小于它的临界压缩因数的两倍，或者在混合物的情况下，小于它的假临界压缩因数的两倍，则该流体可以被认为相对接近于它的临界点。

[0028] 气相聚合是本领域的一种术语，并且本领域技术人员容易理解。

[0029] 作为此处使用的，术语“溶液聚合”指的是一种聚合，其中在聚合反应器之间，聚合物溶解在溶剂中。

[0030] 作为此处使用的，术语“聚合区域”指的是存在于多级聚合中的全部聚合反应器。该术语还包括了所使用的任何预聚反应器。

[0031] 作为此处使用的，术语“多峰的(multimodal)”指的是聚合物包含了至少两种成分，其已经在不同的聚合条件下产生和/或通过在单个反应器中使用多活性中心催化剂体系和/或通过在聚合阶段中使用两种或多种不同的催化剂体系而产生，形成了该成分不同的(重均)分子量和分子量分布。前缀“多”指的是聚合物中所存在的不同成分的数目。因此，例如，仅仅由两种成分组成的聚合物称作“双峰的(bimodal)”。与单个成分的曲线相比，多峰的聚烯烃的分子量分布曲线的形状(即，作为聚合物分子量的函数的聚合物重量分数的图形外观)将表现出两个或多个最大值或者至少明显变宽。另外，多峰形性会表现出成分的熔融温度或者结晶温度的差异。

[0032] 相反，包含在恒定的聚合条件下产生的一个成分的聚合物在此称作单峰的(unimodal)。

[0033] 作为此处使用的，术语层压体(laminate.)指的是一种薄膜结构，其包含至少一个薄膜层和基底。该薄膜结构是通过将所述的薄膜层粘附到所述的基底上来制备的。在该粘附加工中，薄膜层和基底是固体(即，在该粘附加工过程中，它们不形成熔体或者液体)。

[0034] 作为此处使用的，术语层压薄膜指的是用于层压方法中的薄膜层。该层压薄膜可以包含1个或者多个(例如3,5,7)层。

[0035] 作为此处使用的，术语基底指的是至少一个层压薄膜粘附到其上的材料。它可以例如包含聚合物、金属或者纸张。如果该基底是聚合物，则它优选具有比层压薄膜更高的熔点/软化点。

[0036] 乙烯

[0037] 制备本发明薄膜所用的乙烯市售自众多的供应商，例如来自SigmaAldrich。

[0038] 3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃

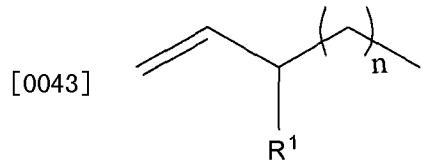
[0039] 优选在3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的碳3上存在的取代基C<sub>1-6</sub>烷基基团。该烷基基团可以是用非烃基取代基取代的或者是未被取代的。能够存在于该烷基基团上的非烃基取代基代表性的例子包括F和Cl。但是，优选该C<sub>1-6</sub>烷基基团是未被取代的。特别优选在碳3上存在的取代基是C<sub>1-3</sub>烷基基团例如甲基，乙基或者异丙基。甲基是特别优选的取代基。

[0040] 优选该3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃是单独在碳3上取代的。但是，如果在另一个位置上存在取代基，则它优选是如上所述的在碳3上存在的取代基C<sub>1-6</sub>烷基基团。

[0041] 该3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃优选是单烯烃。仍然更优选该3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃是端烯烃。换

换句话说,该3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃优选是在第1和第2个碳上是不饱和的。优选的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃因此是3-取代的C<sub>4-10</sub>链-1-烯。

[0042] 用于共聚体的优选的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃是式(I)的这些:



[0044] 其中R<sup>1</sup>是取代的或者未被取代的,优选是未被取代的,C<sub>1-6</sub>烷基基团,n是0-6的整数。

[0045] 在优选的式(I)化合物中,R<sup>1</sup>是甲基或者乙基,例如甲基。在另一个优选的式(I)的化合物中,n是0、1或者2,仍然更优选是0或者1,例如0。

[0046] 能够用于共聚体中的式(I)化合物代表性的例子包括3-甲基-1-丁烯,3-甲基-1-戊烯,3-甲基-1-己烯,3-乙基-1-戊烯和3-乙基-1-己烯。特别优选的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃是3-甲基-1-丁烯。

[0047] 本发明所用的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃是市售的,例如来自Sigma-Aldrich。3-甲基-1-丁烯可以例如根据WO2008/006633来制造。

[0048] 其他的C<sub>3-8</sub>烯烃

[0049] 所述的共聚体可以包含一种或多种另外的C<sub>3-8</sub>烯烃。优选该另外的C<sub>3-8</sub>烯烃在共聚体中的存在量是0.01-15%wt,更优选是0.1-10%wt,例如1-5%wt。

[0050] 优选该另外的C<sub>3-8</sub>烯烃是单烯烃。仍然更优选该C<sub>3-8</sub>烯烃是端烯烃。换句话说,该C<sub>3-8</sub>烯烃优选是在第1和第2个碳上是不饱和的。优选的C<sub>3-8</sub>烯烃因此是C<sub>3-8</sub>链-1-烯。

[0051] 该C<sub>3-8</sub>烯烃优选线性烯烃。仍然更优选该C<sub>3-8</sub>烯烃是未被取代的C<sub>3-8</sub>烯烃。

[0052] 能够存在于共聚体中的C<sub>3-8</sub>烯烃代表性的例子包括丙烯,1-丁烯,1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-己烯和1-辛烯。优选该C<sub>3-8</sub>烯烃选自丙烯,1-丁烯,4-甲基-1-戊烯或者其混合物。

[0053] 本发明所用的C<sub>3-8</sub>烯烃是市售的。可选择的,丙烯和丁-1-烯可以通过热裂解来制备。线性烯烃获自乙烯的催化低聚合或者通过费托(FischerTropsch)合成来获得。

[0054] 优选共聚体不包含除了乙烯或者3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃之外的其他烯烃。

[0055] 催化剂体系

[0056] 用于制备共聚体的聚合催化剂体系包含齐格勒纳塔或者氧化铬催化剂,优选齐格勒纳塔催化剂。

[0057] 包含齐格勒纳塔催化剂的催化剂体系能够以溶液形式或者颗粒形式使用,但是优选是颗粒形式。包含氧化铬催化剂的催化剂体系是颗粒的形式。

[0058] 所述颗粒优选的重均粒度是0.5-250微米,优选4-150微米。

[0059] 齐格勒纳塔催化剂体系

[0060] 齐格勒纳塔催化剂体系优选包含过渡金属成分和活化剂。当加入到聚合反应中时,优选该过渡金属成分包含在固体颗粒内。仍然更优选至少一些活化剂(有时候称作助催化剂)是作为液体或者溶液加入到聚合反应中的。

[0061] 催化剂体系颗粒

[0062] 过渡金属成分

[0063] 催化剂体系的活性中心是过渡金属。第4或者5族过渡金属是优选的，特别是第4族的金属，尤其是Ti。在特别优选的齐格勒纳塔催化剂中，仅仅存在第4族的过渡金属(例如Ti)。

[0064] 在该催化剂体系的制备过程中，优选的是使用烷氧基或者卤化物化合物形式，特别氯化物形式的过渡金属。在它引入到催化剂体系制备加工的阶段中，特别优选的是将Ti作为TiCl<sub>4</sub>来提供。

[0065] 在最终的固体催化剂中过渡金属的含量优选是0.1–5mmol/g，基于干燥的固体催化剂成分的重量。

[0066] 优选该最终的固体催化剂体系颗粒还包含了金属基团，优选是镁化合物，仍然更优选是Mg–Cl化合物，例如MgCl<sub>2</sub>。

[0067] 该镁化合物可以作为Mg–Cl(例如MgCl<sub>2</sub>化合物本身)引入到催化剂体系制备中，但是优选的是在催化剂体系制备程序中原位制备它，来确保高度的分散、与过渡金属的接触和多孔性。本领域技术人员知道如何进行这样的原位反应。

[0068] Mg在最终的固体催化剂中的含量优选是1–25wt%，基于干燥的固体催化剂成分的重量。

#### [0069] 颗粒构建材料

[0070] 存在于齐格勒纳塔催化剂体系中的颗粒构建材料可以是无机氧化物载体例如二氧化硅，氧化铝，二氧化钛，二氧化硅–氧化铝和二氧化硅–二氧化钛或者可以是Mg或者Ca化合物例如氯化物，氯氧化物，带有有机阴离子的烷基盐或者醇盐或者金属盐。但是，优选该材料是带有任选的其他成分的二氧化硅或者MgCl<sub>2</sub>。

[0071] 该颗粒构建材料优选占最终的干燥固体催化剂的30–90wt%。如果该颗粒构建材料包含Mg–Cl化合物，则典型的该颗粒构建材料将还充当了上述的镁化合物。如果该颗粒构建材料是金属氧化物，则该金属氧化物颗粒典型的构成了最终催化剂体系的外部形态，该催化剂体系的其他成分将在它的孔内合成。

[0072] 适于制备齐格勒纳塔催化剂体系的预成型的载体是市售的，例如来自Grace和PQ Corporation。用于催化剂体系的优选的预成型载体材料是无机材料，例如硅和/或铝的氧化物或者MgCl<sub>2</sub>。优选该载体硅和/或铝的氧化物。仍然更优选该载体是二氧化硅。

[0073] 优选该载体颗粒的平均粒度是1–500微米，优选是3–250微米，例如10–150微米。适当粒度的颗粒可以通过过筛除去超尺寸的颗粒来获得。过筛可以在催化剂体系制备之前、之中或者之后进行。优选该颗粒是球形的。载体的表面积优选的范围是5–1200m<sup>2</sup>/g，更优选50–600m<sup>2</sup>/g。载体的孔体积优选的范围是0.1–5cm<sup>3</sup>/g，优选0.5–3.5cm<sup>3</sup>/g。

[0074] 如果金属氧化物是该载体，则优选将该载体在使用之前进行脱水。特别优选在使用之前将该载体在100–800°C，更优选在150–700°C，例如在大约250°C进行加热。优选脱水进行0.5–12小时。

[0075] 如果该催化剂被用于溶液聚合，则优选不使用载体。对于溶液聚合而言，优选的是大部分(例如全部)的颗粒构建材料等同于与过渡金属相关的第2族的化合物。

#### [0076] 活化剂和另外的成分

[0077] 活化剂是一种能够活化过渡金属成分的化合物。它有时候被称作助催化剂。有用的活化剂是烷基铝和烷氧基铝化合物。特别优选的活化剂是烷基铝，特别是三烷基铝(例如

三甲基铝,三乙基铝和三异丁基铝)。该活化剂优选是相对于过渡金属成分过量来使用。例如,当烷基铝用作活化剂时,活化剂中的铝与过渡金属成分中的过渡金属的摩尔比是1-500mol/mol,优选是2-100mol/mol,例如5-50mol/mol。活化剂典型的不是固体颗粒催化剂的一部分,而是作为液体加入到该聚合反应器中。

[0078] 齐格勒纳塔催化剂体系可以另外的包含助活化剂和/或改性剂。因此,例如,可以使用上述的两种或多种烷基铝化合物和/或该催化剂成分可以与不同类型的醚、酯、硅醚等相结合来改进催化剂体系的活性和/或选择性,如本领域已知的那样。

#### [0079] 催化剂体系制备

[0080] 齐格勒纳塔催化剂体系可以通过本领域已知的方法来制备,例如如下面的文献所公开的那样:US5332793,US6187866,US5290745,US3901863,US42942200,US4617360,W091/18934。

[0081] 该固体催化剂体系颗粒可以在使用之前任选的进行清洗,来除去非键合的过渡金属。在加入到聚合中的最终的催化剂体系颗粒中,应当仅有非常少量过渡金属能够萃取到80°C的烷烃中。

[0082] 该催化剂体系颗粒的平均粒度优选的范围对于淤浆和气相聚合来说是1-250μm,更优选4-100μm,仍然更优选6-30μm,例如10-25μm,对于溶液相聚合而言是2-20μm。在全部的情况下,该颗粒优选球形的。

[0083] 该催化剂体系颗粒的表面积优选的范围是1-500m<sup>2</sup>/g,更优选2-300m<sup>2</sup>/g。该催化剂体系颗粒的孔体积优选的范围是0.1-5cm<sup>3</sup>/g,优选是0.2-1.5cm<sup>3</sup>/g。

#### [0084] 氧化铬催化剂体系

[0085] 用于制造氧化铬催化剂体系的前体本领域公知的。氧化铬催化剂,也称作菲利普(Phillips)催化剂,典型的是如下来制造的:在干燥的含有氧气的气体流中,在500-900°C的温度将二氧化硅、二氧化硅-氧化铝或者磷酸铝的多孔粉末与Cr化合物(其不是热稳定的)一起进行煅烧。Cr含量优选是0.1-2%wt。它们优选不与助催化剂或者活化剂一起使用,但是有时候将少量的烷基Al或者B加入到聚合反应器中。待生产的聚合物的分子量会受到所选择的煅烧温度的非常大的影响。通常所用的煅烧温度越高,所形成的聚合物的分子量越低。

#### [0086] 多活性中心催化剂体系

[0087] 多活性中心催化剂体系可以用于制备本发明的薄膜中存在的共聚体。

[0088] 用于该聚合中的多活性中心催化剂体系可以是两种(或多种)不同的催化剂族杂合的形式,但是必须包括至少一种齐格勒纳塔或者氧化铬活性中心。例如,齐格勒纳塔和单活性中心催化剂活性中心可以如下一起使用:例如通过将茂金属活性中心前体和用于该茂金属的活化剂浸入到颗粒齐格勒纳塔催化剂的孔中。可选择的,氧化铬可以与茂金属一起使用,例如通过在惰性条件下,将茂金属活性中心前体和用于该茂金属的活化剂浸入到颗粒的热活化氧化铬催化剂的孔中。齐格勒纳塔和氧化铬催化剂还可以例如用作这样的体系,在这里每个这些催化剂的固体成分是作为分别的颗粒供给到聚合反应器中,并且使用齐格勒纳塔成分所需的相对少量的助催化剂。可选择的,可以制备多活性中心催化剂体系,其包含了两种不同的ZN活性中心,例如Hf和Ti活性中心二者。

[0089] 可选择的,氧化铬催化剂在某些情况中可以表现为双活性中心催化剂,例如如果

它们承载在磷酸铝上(并且Al相对于P过剩)。这据信归因于影响活性中心性能的载体的作用。

[0090] 高催化剂活性/生产率

[0091] 上述催化剂体系的特征,特别是在气体和淤浆相聚合中的特征,是它在大约80°C的聚合温度在乙烯和3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的共聚中具有高的活性系数。优选该催化剂体系的活性系数是至少60g聚烯烃/(g催化剂体系,h,bar),仍然更优选该催化剂体系的活性系数是至少80g聚烯烃/(g催化剂体系,h,bar),例如至少110g聚烯烃/(g催化剂体系,h,bar)。该活性系数没有上限,例如它可以高到1000g聚烯烃/(g催化剂体系,h,bar)。

[0092] 该高的催化剂生产率具有许多的优点。例如,它降低了聚合物的生产成本和使得与处理催化剂材料相关的任何危险降低到所需的最小。另外在某些情况中,每kg的最终聚合物使用更少量的催化剂体系的能力使得生产设备能够提高它们产量,而不会增加它们的反应器尺寸或者催化剂材料供给系统。

[0093] 但是,甚至更重要的事实是每kg的最终聚合物可以使用更少量的催化剂体系意味着在聚合物中存在着更少的作为杂质的催化剂和/或催化剂体系残留物,并且由其制造的薄膜非常不容易发生降解。这能够不用如下所述清洗(例如脱灰分)聚合物而实现。

[0094] 聚合和下游工艺

[0095] 本发明薄膜中存在的共聚体可以通过任何常规的聚合方法来制备,例如气相聚合和/或淤浆聚合和/或溶液聚合。优选该共聚体是使用淤浆和/或气相聚合,例如淤浆聚合来制备的。

[0096] 还可以使用本领域公知的预聚合。在一种典型的预聚合中,产生了小于大约5%wt的总聚合物。预聚合不被认为是一个阶段,无论一种方法是单阶段还是多级方法。

[0097] 气相聚合

[0098] 商业方法

[0099] 气相聚合优选是在常规的气相反应器中例如在由原料气流化的床中或者在机械搅拌的床中进行的,或者是在循环床方法中进行的。用于聚乙烯合适的气相方法是例如Univation的Unipol PE原料气流化单反应器方法和Unipol PE II原料气流化分级反应器方法,Mitsui的Evolute原料气流化分级反应器方法,Ineos的Innovene原料气流化单反应器方法,LyondellBasell的Lupotech G原料气流化单反应器方法和Spherilene原料气流化分级反应器方法,和Borealis的Borstar PE分级反应器方法的最后聚合部分。

[0100] 气相反应器参数和运行

[0101] 聚合催化剂体系对于3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚单体的高活性允许进行有效的气相聚合。优选该固体催化剂的生产率是至少2500g聚合物/g固体催化剂体系。仍然更优选该固体催化剂的生产率是至少3500g聚合物/g催化剂体系,例如是至少5000g聚合物/g固体催化剂体系。上限并不是关键的,但是可以是100000g聚合物/g固体催化剂体系的量级。优选总催化剂体系的生产率是至少1000g聚合物/g总催化剂体系。仍然更优选该固体催化剂的生产率是至少1500g聚合物/g总催化剂体系,例如是至少2000g聚合物/g总催化剂体系。上限并不是关键的,但是可以是20000g聚合物/g总催化剂体系的量级。

[0102] 有利的,该方法典型的是不污染反应器来进行的。

[0103] 进行气相聚合的条件是本领域公知的。反应温度优选的范围是30-120°C,例如50-

100°C。总表压优选的范围是1-100bar,例如10-40bar。总单体分压优选的范围是2-20bar,例如3-10bar。在每个气相反应器中的驻留时间优选的范围是0.3-7小时,更优选0.5-4小时,仍然更优选0.7-3小时,例如0.9-2小时。

[0104] 还优选将氢气供给到该反应器中,来用作分子量调节剂。氢气与供给到反应器系统中的乙烯的浓度摩尔比优选是1:1000-1:1。

[0105] 主要单体乙烯在反应器中的气体浓度优选是10-70mol%,更优选20-50mol%,而3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚单体浓度优选是1-70mol%,更优选5-50mol%。

[0106] 优选氮气也存在于反应器中。它充当了例如冲洗气体。

[0107] 优选C<sub>3-8</sub>饱和烃也被供给到该反应器中。特别优选将C<sub>3-6</sub>烷烃(例如丙烷、正丁烷)供给到该反应器中。它用于提高热转移效率,由此更有效的从反应器中除热。

[0108] 优选气相聚合反应是作为一种连续的或者半连续的方法来进行。因此单体,氢气和其他任选的气体优选是连续的或者半连续的供给到反应器中。优选还将催化剂体系连续的或者半连续的供给到反应器中。仍然更优选聚合物是连续的或者半连续的从反应器中除去。“半连续的”意思是添加和/或除去进行控制,以使得在至少75%(例如100%)的聚合持续时间内,与聚合物在反应器中的驻留时间相比,它们在相对短的时间间隔发生,例如20秒到2分钟。

[0109] 因此在一种优选的方法中,催化剂成分或者催化剂体系是以这样的速率被注入到反应器中,该速率等于将它从反应器中除去的速率。但是,此处所述的方法的一个优点是因为能够使用较少的催化剂体系来生产每公斤聚合物,因此能够将较少的催化剂体系与聚合物一起从反应器中除去。直接由该聚合反应器所获得的共聚物因此包含了较少的衍生自该催化剂体系的杂质。

[0110] 当用于3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚单体的气相聚合中时,此处所述的聚合催化剂体系表现出非常高的活性,由此实现了高的生产率(g聚合物/g催化剂体系)。因此在反应器中需要相对低浓度的催化剂体系。优选在该气相聚合中,总催化剂体系浓度小于1kg/吨的聚合物,仍然更优选小于0.8kg/吨的聚合物,例如小于0.5kg/吨的聚合物。

[0111] 如上所述,该气相聚合反应优选包含C<sub>3-8</sub>饱和烃例如C<sub>3-6</sub>烷烃。该C<sub>3-8</sub>饱和烃的作用是提高气相反应器中的除热效率。颗粒的冷却是如下实现的:将反应器中的C<sub>3-8</sub>饱和烃通过聚合区域(在这里它从颗粒上携带热)循环到冷却表面(在这里它被冷却),然后再循环。这种方法是重要的,因为如果任何的颗粒被足够的过热,则它会熔融,并且与另一个颗粒或者与反应器壁粘结在一起,即凝聚。C<sub>3-C6</sub>烃具有比氮气更高的比热,并且已经发现其能够比例如氮气更有效的用于除热。

[0112] 因此在一种典型的气相聚合中,除了所述的单体之外,这里通常加入显著浓度的C<sub>3-8</sub>饱和烃,例如C<sub>3-6</sub>烷烃。例如,在反应器中,该C<sub>3-8</sub>饱和烃的浓度可以处于5-60mol%的量级。

[0113] 但是,现在已经发现3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃例如3-甲基-丁-1-烯能够用作一种有效的原位除热手段。在气相聚合中使用相对高分压的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃是可能的,并且在许多情况下是优选的,并且已经发现它充当了从反应器中除热的手段。这是使用3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚单体代替例如线性1-丁烯或者1-己烯的另一个优点。以这种方式能够改善冷却,并且能够降低C<sub>3-8</sub>饱和烃例如C<sub>3-C6</sub>烷烃的量。取消添加C<sub>3-8</sub>饱和烃例如C<sub>3-6</sub>烷烃的优点是这

种气体必须是已获得的,净化的,加入的,受控的,从反应器和聚合物中除去的,并且与气体混合物进行了分离,特别是在大量的情况中。

[0114] 上述的气相聚合的一个优点因此是它能够在不具有另外的C<sub>3-8</sub>饱和烃或者具有较少的另外的C<sub>3-8</sub>饱和烃的情况下进行。在优选的气相聚合中,C<sub>3-8</sub>饱和烃例如C<sub>3-6</sub>烷烃的浓度因此小于20%mol,更优选小于10%mol,仍然更优选小于5%mol。在某些情况下,可以基本上不存在C<sub>3-8</sub>饱和烃,例如C<sub>3-6</sub>烷烃。

[0115] 在另外一种优选的气相聚合中,C<sub>3-8</sub>饱和烃例如C<sub>3-6</sub>烷烃与3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的摩尔比小于2:1,优选小于1:1,更优选小于1:2,例如小于1:9。

[0116] 存在于气相反应器中的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的分压优选是总压力的至少10%,更优选是总压力的至少20%,例如是总压力的至少40%。

[0117] 例如,气相聚合可以在下面的条件下进行:

[0118] -C<sub>3-6</sub>烷烃的浓度是0.01-5mol%

[0119] -氮气的浓度是10-40mol%,

[0120] -乙烯的浓度是10-50mol%,

[0121] -3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃(例如3-甲基丁-1-烯)的分压大于反应器中总压力的20%,和

[0122] -氢气的浓度是1-5mol%。

[0123] 优选的,供给到气相反应器系统(反应器+再循环系统)中的C<sub>3-6</sub>烷烃小于100kg/吨的聚乙烯,优选小于30kg/吨的聚乙烯,更优选小于10kg/吨的聚乙烯。

[0124] 淤浆相聚合

[0125] 淤浆聚合反应优选是在常规的循环回路中或者搅拌槽反应器中进行的。合适的聚烯烃方法是例如Lyondell Basell的用于聚乙烯的Hostalen分级(这里催化剂体系和聚合物依次从反应器传送到反应器)槽式淤浆反应器方法,用于聚乙烯的Lyondell Basell-Maruzen分级槽式淤浆反应器方法,Mitsui的用于聚乙烯的Mitsui分级槽式淤浆反应器方法,ChevronPhillips的CPC单回路淤浆聚乙烯方法,Ineos的Innovene分级回路淤浆方法和Borealis的部分的Borstar分级淤浆回路和气相反应器方法。

[0126] 上述的催化剂体系的高活性允许进行有效的淤浆聚合。优选所达到的生产率基于该聚合方法中的催化剂体系的总(干)重量是至少1吨聚合物/kg的催化剂体系。仍然更优选该总催化剂体系的生产率是至少2吨聚合物/kg催化剂体系,例如至少3吨聚合物/kg催化剂体系。上限并不是关键的,但是可以处于30吨聚合物/kg催化剂体系的量级。有利的,该方法典型的是不污染反应器来进行的。

[0127] 淤浆反应器参数和运行

[0128] 进行淤浆聚合的条件是本领域公知的。反应温度优选的范围是30-120°C,例如是50-100°C。该反应压力优选的范围是1-100bar,例如10-70bar。在一个或多个反应器中(即,在聚合区域中)的驻留时间优选的范围是0.5-6小时,例如1-4小时。所用的稀释剂通常是沸点为-50到100°C的脂肪族烃。优选的稀释剂包括正己烷,异丁烷和丙烷,特别是异丁烷。

[0129] 还优选将氢气供给到该反应器中,来用作分子量调节剂。供给到反应器系统中的氢气供料与乙烯供料的摩尔比优选是1:10000-1:10。

[0130] 优选该聚合反应是作为一种连续的或者半连续的方法来进行。因此单体,稀释剂和氢气优选是连续的或者半连续的供给到反应器中。优选还将催化剂体系连续的或者半连

续的供给到反应器中。仍然更优选聚合物淤浆是连续的或者半连续的从反应器中除去。“半连续的”意思是对添加和/或除去进行控制,以使得在至少75% (例如100%) 的聚合持续时间内,与聚合物在反应器中的驻留时间相比,它们在相对短的时间间隔发生,例如20秒到2分钟。

[0131] 因此在一种优选的方法中,催化剂体系是以这样的速率被注入到反应器中,该速率等于将它从反应器中除去的速率。但是,此处所述的本发明的一个优点是因为能够使用较少的催化剂体系来生产每公斤聚合物,因此能够将较少的催化剂体系与聚合物一起从反应器中除去。直接由该聚合所获得的共聚体因此包含了较少的衍生自该催化剂体系的杂质。

[0132] 当用于3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚单体时,此处所述的催化剂体系表现出非常高的活性,由此实现了高的生产率(吨聚合物/kg催化剂体系)。因此在反应器中需要相对低浓度的催化剂体系。优选在该淤浆聚合中,催化剂体系浓度小于0.3kg/吨淤浆,仍然更优选小于0.2kg/吨淤浆,例如小于0.1kg/吨淤浆。优选该催化剂体系的浓度是至少0.01kg/吨淤浆。优选在聚合过程中,在反应器中存在的聚合物的浓度是15-55%wt,基于总淤浆,更优选是25-50%wt,基于总淤浆。这样的浓度可以如下来保持:通过控制单体的加入速率、稀释剂和催化剂体系的加入速率,并且控制到某种程度,控制聚合物淤浆从淤浆反应器中除去的速率。

### [0133] 溶液相聚合

[0134] 特别当使用包含齐格勒纳塔催化剂的催化剂体系时,聚合可以在溶液中进行(即,聚合物处于溶剂溶液中)。进行溶液相聚合的条件是本领域公知的。反应温度优选是120-250°C。溶剂优选是饱和的C<sub>6-10</sub>烃或者其混合物。在反应器中的驻留时间优选是1-30分钟。单体的分压优选是20-150bar。聚合物的浓度优选是5-20%wt。除了溶剂之外,共聚单体和催化剂体系成分,氢气可以任选的供给到该反应器中。

[0135] 多反应器系统可以任选的使用。当使用时,多级反应器系统优选是平行排列的。

[0136] 在聚合后,优选将液体(溶剂和共聚单体)从聚合物中蒸发。该聚合物优选是混合有添加剂,并且如下面更详细讨论的那样进行造粒。

### [0137] 多级聚合

[0138] 共聚体可以在单级聚合或者多级聚合中来制备。

[0139] 当聚合物在多级方法中生产时,反应器可以是平行的或者串联的,但是优选是串联排列的,例如用于淤浆和气相聚合。对于溶液聚合而言,平行排列是优选的。如果聚合物成分是以平行排列在溶液聚合中生产的,则在挤出之前优选将它们的溶液均匀混合。

[0140] 多级聚合可以包含上述的淤浆聚合以及相组合的一种或多种另外的聚合。因此,例如,两种淤浆聚合可以依次进行(例如在Mitsui, Hostalen或者Innovene淤浆方法中)或者在淤浆聚合阶段之后可以是上述的气相聚合阶段(例如在Borstar或者Spheripol方法中)。可选择的,气相聚合可以处于淤浆聚合之前。一种仍然另外的可能性是两种气相聚合依次来进行。

[0141] 当在连续的多级方法中,使用串联连接的反应器和在每个反应器中使用不同的条件来生产聚合物时,在不同的反应器中所生产的聚合物成分每个将具有它们自己的分子量分布和重均分子量。当记录这样的聚合物的分子量分布曲线时,来自这些部分的单个曲线

被叠加成所形成的总的聚合物产物的分子量分布曲线,通常产生了这样的曲线,其具有两个或者多个明显不同的最大值或者至少每个聚合物成分的分子量分布的单独变宽。多级聚合的产物通常是多峰聚烯烃。

[0142] 在多级方法中,用于淤浆和气相聚合的优选的条件与上述的这些相同。但是,可以不将共聚单体加入到多级聚合的一级中。当在多级聚合的一级中不存在共聚单体时,来找该级的聚合物成分是乙烯均聚物。

[0143] 用于聚乙烯的分级方法优选产生了组合的主成分A和主成分B,主成分A是较低分子量和较低的(当生产密度高于940g/dm<sup>3</sup>的最终产物时,特别优选是零)共聚单体含量的,主成分B是较高分子量和较高共聚单体含量的。成分A优选是在反应器A'中制造的,在其中氢气含量高于反应器B',共聚单体含量低于反应器B',成分B是在反应器B'中制造的。如果反应器A'先于B',则优选的是应该在从A'到B'的聚合物流中气提掉氢气。如果反应器B'先于A',则优选没有额外的共聚单体加入到反应器B'中,并且优选的是在从B'到A'的聚合物流中除去大部分未转化的共聚单体。还优选的是将3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃用于这样的反应器中,在这里产生了具有最高引入率的共聚单体的聚合物,并且特别优选的是用于全部的使用共聚单体的加工反应器中。

[0144] 当使用二级聚合时,较低分子量的聚合物成分优选是如上面详细描述的淤浆反应器中产生的。较高分子量的成分可以在另外一种淤浆反应器或者在气相反应器中产生。较高分子量的成分典型的是使用较低的氢气/单体供给来生产的。反应器可以平行或者串联连接,但是优选它们是串联连接的,特别是如果它们是淤浆或者气相反应器或者二者的组合时。优选,将同样的催化剂体系用于这两种反应器中。优选该催化剂体系仅仅供给到第一反应器中,并且与聚合物一起从该反应器依次流到接下来的反应器中。该较高分子量的成分可以是共聚体(例如共聚物)或者均聚物。优选它是共聚物,更优选它是如上所述的包含3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃的共聚物。

[0145] 但是,优选该共聚体是在单级聚合中制造的。仍然更优选该共聚体是在淤浆相聚合中制造的。

[0146] 可选择的,多峰聚合物可以通过在单个反应器中使用两种或多种不同的齐格勒纳塔和/或氧化铬催化剂来制备或者通过使用上述的多活性中心催化剂来制备。

[0147] 可选择的,上述的多活性中心催化剂体系可以用来制备多峰聚合物。在这种情况下,为了实现最佳的聚合物性能(特别是在单反应器系统中),对于多活性中心催化剂体系来说,优选的是在结合更多的合并共聚单体的活性中心I与另一个较少结合的部位II之间具有尽可能高的比例。已经令人惊讶的发现与相应的使用常规共聚单体如1-丁烯和1-己烯的反应相比,上述的用于众多的组合的活性中心的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃共聚单体产生了更高的比例。因此使用3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃和多活性中心催化剂体系特别有利的。

[0148] 多峰的聚合物因此可以在单反应器中获得,或者可以在两个或多个反应器系统例如分级反应器方法中获得。但是,优选使用单反应器方法(除了制造小于7%的总聚合物的任选的预聚合反应器)。

[0149] 另外一种可能性是如上所述共混不同的共聚体,例如在造粒之前。但是,共混对于例如通过多级聚合来生产多峰聚合物而言是不太优选的。

[0150] 多峰的和单峰的聚合物

[0151] 上述的多峰的共聚体,特别是其中高分子量聚合物成分A具有比低分子量成分B更高的共聚单体含量的这些多峰的共聚体,在某些情况中会具有优于单峰共聚体的某些优势。

[0152] 与处于相同密度(硬度)和处于相同的在挤出机螺杆和塑模加工方面高的易挤出性的单峰的共聚体相比,可以制备包含乙烯和3-取代的C<sub>4</sub>-10烯烃的多峰共聚体,该多峰共聚体具有更高的抗应力裂纹、脆性裂纹周向应力疲劳和/或缓慢的裂纹生长性能。这样的共聚体在薄膜应用中是特别有用的,在该薄膜应用中它们能够提高抗冲击性,并且通常能够提高抗撕裂性。

[0153] 与同样密度和易挤出性的单峰聚合物相比,上述的多峰共聚体还能够表现出提高的密封性能(例如更低的最小密封温度,密封温度范围宽度)。这在薄膜制造中是有用的。

#### [0154] 下游要求和方法

[0155] 当在反应器中获得最终的聚合物产物时,将该聚合物从其中除去,并且优选通过气提、闪蒸和/或过滤将液体和/或挥发性成分与它进行分离。例如,对于淤浆和气相方法而言,将聚合物从反应器部分中除去,并且优选通过过滤或者闪蒸来除去挥发物。对于淤浆方法而言,还优选将稀释剂与聚合物通过闪蒸或者过滤进行分离。

[0156] 优选该聚合物不经历脱灰分步骤,即,用醇进行清洗,该醇任选的混合有烃液体,或者水。

[0157] 优选对聚合物进行干燥(来除去来自反应器的液体和气体残留物)。

[0158] 在淤浆和气相方法中,为了使得在聚合加工和聚合加工下游二者中,能够容易的对聚合物进行处理,来自反应器的聚合物粉末应当处于自由流动的状态,这优选通过具有相对大量的高堆积密度的颗粒来实现,例如小于10%wt的聚合物的尺寸小于100μm,并且干燥的、松散的堆积密度高于300kg/m<sup>3</sup>。

[0159] 对于溶液方法而言,优选通过闪蒸除去溶剂,并且在加入添加剂之后,将熔体直接传送到造粒机。

[0160] 将与聚合物一起离开反应器的大部分的液态和气态成分(其包括未转化的共聚单体)再循环回聚合部分中。

[0161] 优选从聚合直到造粒挤出机出口的这些加工是在惰性(例如N<sub>2</sub>)气氛下进行的。在造粒之前,聚合物优选与小于1kg/吨,仍然更优选小于0.1kg/吨的水或者醇进行接触。在挤出之前,该聚合物优选不与酸接触。

#### [0162] 添加剂和造粒

[0163] 优选例如在造粒之前,将抗氧化剂(加工稳定剂和长期抗氧化剂)加入到聚合物中。其他添加剂(抗结块剂,着色母炼料,抗静电剂,增滑剂,填料,UV吸收剂,润滑剂,酸中和剂,含氟弹性体和其他聚合物加工助剂(PPA),UV稳定剂,酸猝灭剂,成核剂)可以任选的加入到该聚合物中。

[0164] 作为抗氧化剂,可以使用用于此目的全部类型的化合物,例如空间受阻或者半受阻酚,芳胺,脂肪族空间受阻胺,有机亚磷酸酯/亚膦酸酯和含硫化合物(例如硫醚)。

[0165] 优选该抗氧化剂选自有机亚磷酸酯/亚膦酸酯和空间受阻或者半受阻酚(即,在羟基基团的邻位上分别包含两个或者一个大体积残基的酚)和含硫化合物。

[0166] 空间受阻酚化合物代表性的例子包括2,6-二-叔丁基-4-甲基酚;季戊四醇四(3-

(3',5'-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯;3-(3',5'-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯;1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)苯;2,2'-硫代二亚乙基-双-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯;3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基单乙基-膦酸钙;1,3,5-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苄基)-异氰脲酸酯;双-(3,3-双-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸)-乙二酯;4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基酚);2,2'-亚甲基-双(6-(1-甲基-环己基)对甲酚);n,n'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺;2,5,7,8-四甲基-2-(4',8',12'-三甲基十三烷基)苯并二氢吡喃-6-醇;2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基酚);1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷;1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4-,6-(1h,3h,5h)-三酮;3,9-双(1,1-二甲基-2-( $\beta$ -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧)乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷;1,6-己二基-双(3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯-丙酸酯);2,6-二-叔丁基-4-壬基酚;带有1,3,5-三(2-羟基乙基)-s-三嗪-2,4,6(1h,3h,5h)-三酮的3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸三酯;4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚);2,2-双(4-(2-(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基)乙氧基苯基))丙烷;三甘醇双-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯;苯丙酸3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-c<sub>13-15</sub>-支化的和线性的烷基酯;6,6'-二-叔丁基-2,2'-硫代二对甲酚;((3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基)甲基)膦酸二乙酯;4,6-双(辛基硫代甲基)间甲酚;苯丙酸,3,5-双(1,1-二甲基乙基)4-羟基-c<sub>7-9</sub>-支化的和线性的烷基酯;1,1,3-三[2-甲基-4-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酰氧]-5-叔丁基苯基]丁烷;和对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物。

[0167] 在这些化合物中,下面的酚类抗氧化剂化合物是特别优选包括在聚合物中:季戊四醇四(3-(3',5'-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯;3-(3',5'-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯;1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)苯;1,3,5-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苄基)异氰脲酸酯,双-(3,3-双-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸)-乙二酯;和3,9-双(1,1-二甲基-2-( $\beta$ -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧)乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷。

[0168] 优选的有机亚磷酸酯/亚膦酸酯抗氧化剂包含亚磷酸酯部分或者亚膦酸酯部分。优选的亚磷酸酯/亚膦酸酯抗氧化剂代表性的例子包括三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯;四-(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-双亚苯基-二亚膦酸酯,双(2,4-二-叔丁基苯基)-季戊四醇-二亚磷酸酯;二-十八烷酰-季戊四醇-二亚磷酸酯;三-壬基苯基亚磷酸酯;双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯;2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯基)辛基-亚磷酸酯;1,1,3-三(2-甲基-4-二十三烷基亚磷酸酯-5-叔丁基苯基)丁烷;4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基-二-十三烷基)亚磷酸酯;双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯;双(2-甲基-4,6-双(1,1-二甲基乙基)苯基)磷酸乙基酯;2,2',2"-腈三乙基-三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯);磷酸,环丁基乙基丙醇,2,4,6-三-叔丁基苯基酯;双(2,4,6-三叔丁基苯基)-季戊四醇-二亚磷酸酯;2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯基)氟亚膦酸酯,6-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基)-2,4,8,10-四-叔丁基二苯并(d,t)(1.3.2)二氧杂磷杂七环(phosphepin);和四-(2,4-二-叔丁基-5-甲基-苯基)-4,4'-二亚苯基-二亚膦酸酯。

[0169] 在上述的化合物中,下面的亚磷酸酯/亚膦酸酯抗氧化剂化合物优选包括在聚合

物中:四-(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-二亚苯基-二亚膦酸酯;双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯;二-十八烷酰-季戊四醇-二-亚磷酸酯;和双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0170] 作为抗氧化剂,可以使用单个化合物或者化合物的混合物。特别优选该聚合物包含空间受阻酚化合物和亚磷酸酯/亚膦酸酯化合物。

[0171] 本领域技术人员能够容易的确定聚合物中所包括的抗氧化剂的适当用量。但是,如上所述,与由1-丁烯作为共聚单体而制备的同样密度和MFR的薄膜相比,该聚合物包含了较少的催化剂体系残留物。因此可以加入较少的抗氧化剂到其中(即,该聚合物具有提高的内在稳定性)。因此,空间受阻酚抗氧化剂的用量可以是200-1000ppmw<sup>t</sup>,更优选300-800ppmw<sup>t</sup>,例如400-600ppmw<sup>t</sup>或者大约500ppmw<sup>t</sup>。存在于聚合物中的有机亚磷酸酯/亚膦酸酯抗氧化剂的量优选是50-500ppmw<sup>t</sup>,更优选100-350ppmw<sup>t</sup>和最优选150-250ppmw<sup>t</sup>。

[0172] 当聚合物中所存在的过渡金属的量足以加速氧化反应时,例如当聚合物中的过渡金属的含量大于1μmol过渡金属/kg聚合物,更典型的是大于2μmol过渡金属/kg聚合物,例如大于6μmol过渡金属/kg聚合物,上述抗氧化剂是特别优选的。这样的过渡金属含量是会出现的,因为共聚体经常是不进行清洗(例如脱灰分)步骤而制备的。

[0173] 此外,优选的聚合物包含润滑剂。优选的润滑剂包括脂肪酸盐(例如硬脂酸Ca或者Mg)和聚合物加工助剂(PPA)。优选的PPA是含氟聚合物,例如其作为FX5922获自Dyneon。聚合物中存在的润滑剂的量优选是100-500ppmw<sup>t</sup>,更优选300-450ppmw<sup>t</sup>。

[0174] 该聚合物或者聚合物混合物优选进行挤出,并且造粒成为粒料,优选在添加了添加剂之后进行。在这个步骤中,可以使用本领域任何已知的挤出机,但是,双螺杆挤出机是优选的。优选的双螺杆挤出机是反向旋转的双螺杆挤出机。优选所形成的粒料具有高的堆积密度,例如大于500kg/m<sup>3</sup>和低的颗粒量,例如小于10%wt的聚合物的尺寸小于2mm。

#### [0175] 共聚体生产优势

[0176] 如上所述,已知的是聚合物薄膜的机械性能是通过提高处于丙烯,丁烯,己烯和辛烯序列的共聚单体的分子量来改进的。但是,共聚单体的分子量越高,经济性的来生产共聚物越困难。

[0177] 为了获得纯的聚合物,其中的未合并共聚单体残留物应当是低的。但是,共聚单体的分子量越高,在给定分压时它在聚合物中的溶解度越高。对于来自聚合方法(淤浆和气相聚合方法)的颗粒来说,未合并的单体的除去典型的是通过用N<sub>2</sub>逆流干燥聚合物粉末来进行的,其是这样一种方法,在其中典型的接近于在气体中的共聚单体与溶解在聚合物相中共聚单体之间的平衡点。其后共聚单体分子量的提高使得该干燥非常困难,并且在实践中,辛烯由于这个原因而不被用在颗粒形聚合中。因此最普遍的是使用1-己烯和1-丁烯,特别是使用1-丁烯,其可以相对容易的(即,与聚合物流动相比,具有合理的低的N<sub>2</sub>的供给)在稍低于聚合物粉末的结块(lumping)温度的温度气提掉。

[0178] 本发明薄膜的另一个优点因此是它们包含了比己烯和辛烯挥发性更大的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃例如3-甲基-1-丁烯,因此更容易从聚合物产物中进行气提。

#### [0179] 共聚体组成和性能

[0180] 共聚体中存在的乙烯单体的量优选是60-99.99%wt,更优选是70-99.9%wt,仍然更优选是80-99.5%wt,例如93-99.0%wt。

- [0181] 共聚体中存在的3-取代的C<sub>4-10</sub>烯烃(例如3-甲基-1-丁烯)单体的量优选是0.01-40%wt,更优选0.1-30%wt,仍然更优选0.5-20%wt,例如0.5-6.5%wt或者小于7%wt。
- [0182] 如果该共聚体包含了两种类型的C<sub>2-8</sub>烯烃(例如乙烯和1-丁烯),少量的C<sub>2-8</sub>烯烃(例如1-丁烯)优选的存在量是0.1-20%wt,仍然更优选0.5-10%wt,例如1-7%wt。
- [0183] 当在此规定聚合物中存在的给定单体的量是某个量时,它被理解为该单体是以重复单元的形式存在于聚合物中。本领域技术人员能够容易的确定任何给定单体的重复单元。
- [0184] 优选该共聚体具有通过DSC所测量的10-90%,更优选15-75%,最优选25-70%的结晶度。
- [0185] 该共聚体的密度优选的范围是890-965kg/m<sup>3</sup>,仍然更优选的范围是915-950kg/m<sup>3</sup>,例如925-940kg/m<sup>3</sup>。
- [0186] 该共聚体的MFR<sub>2</sub>优选的范围是0.002-2000g/10min,更优选的范围是0.05-500g/10min,仍然更优选是0.15-49g/10min,例如0.3-5g/10min。
- [0187] 共聚体的MFR<sub>21</sub>优选大于0.05g/10min,更优选大于0.1g/10min,仍然更优选大于1g/10min。
- [0188] 共聚体的熔融温度优选的范围是110-140°C,仍然更优选的范围是115-135°C,例如120-130°C。
- [0189] 本发明的共聚体的Mn优选的范围是5000-200000g/mol,仍然更优选的范围是8000-100000g/mol,例如12000-50000g/mol。
- [0190] 共聚体的Mw优选的范围是30000-800000g/mol,仍然更优选的范围是50000-150000g/mol,例如90000-130000g/mol。
- [0191] 共聚体的Mw/Mn优选的范围是4-50,更优选的范围是5-30,例如6-15。
- [0192] 优选本发明的共聚体是单峰的。
- [0193] 使用常规的线性烯烃作为共聚单体而制造的其他的单活性中心或者齐格勒纳塔聚合物相比,上述的共聚体还特别适于交联。交联可以在制品上以它们最终的几何形式,例如通过使用自由基,通过辐射(主要是 $\gamma$ 辐射)来进行或者在高温通过过氧化物分解来进行。
- [0194] 所获得的共聚体是高纯度的。因此共聚体仅仅包含了非常少的量的催化剂或者催化剂体系残留物(即,灰分)。优选在共聚体中,因此在薄膜中的催化剂体系灰分的量小于1000ppmwt,仍然更优选小于500ppmwt,例如小于300ppmwt。用催化剂体系灰分表示这样的灰分,其来自在聚合之后和在任何的清洗、脱灰分或者添加剂步骤之前的活性中心前体,活化剂,载体或者其他催化剂颗粒组成材料和存在于聚合物中的催化剂体系的任何其他成分。
- [0195] 在薄膜中很低浓度的过渡金属也是有害,因为它们充当了氧气和温度引起的聚合物降解的加速剂,产生了变色,并且降低或者破坏了机械性能。本发明薄膜的一种具体的优点是它们包含了非常小的量的过渡金属。该共聚体以及因此的薄膜优选包含了小于300μmol过渡金属/kg聚合物,更优选小于200μmol过渡金属/kg聚合物,仍然更优选小于150μmol过渡金属/kg聚合物,例如小于100μmol过渡金属/kg聚合物。
- [0196] 薄膜制备

[0197] 任选的另外的聚合物成分和/或添加剂可以在薄膜挤出阶段加入到聚合物中,特别聚合物加工助剂,外部润滑剂和防结块剂。优选的,另外的聚合物成分是如下面更详细讨论的那样加入的。

[0198] 本发明的薄膜可以是单层或者多层薄膜。为了形成多层薄膜,上述的共聚体组合物可以进行共挤出,即,将上述的共聚体组合物与至少一种其他的薄膜材料(每个来自单独的供料挤出机)一起供给到薄膜挤出模具中,来制造含有两个或多个层的多层薄膜。在该挤出加工本身之后(无论是生产单层还是多层薄膜),该薄膜可以单轴拉伸或者双轴拉伸来提高机械和光学性能。

[0199] 可选择的,薄膜可以通过层压来制备。多层薄膜可以例如通过层压共挤出的多层薄膜来制备。

[0200] 本发明的薄膜可以通过任何常规的方法来制备,例如流延或者吹塑。优选该薄膜是通过吹塑来制备的。

#### [0201] 流延薄膜

[0202] 本发明的薄膜可以通过使用流延(casting)技术来制备,例如冷却辊流延方法。例如,含有上述共聚体的组合物可以在熔融态通过平模挤出,然后冷却来形成薄膜。本领域技术人员知晓典型的流延条件。但是,挤出典型的是在150–350°C的温度范围进行的,模具间隙范围是500–1300μm,和拉引比范围是50–200。冷却优选是在0–35°C的温度进行的。

[0203] 作为一个具体的例子,流延薄膜可以使用如下的中试规模的商业流延薄膜生产线机器来制备。将共聚体组合物粒料在大约200–260°C的温度范围进行熔融,并且选择具体的熔融温度来匹配具体聚合物的熔融粘度。在多层流延薄膜的情况下,将两种或者多种不同的熔体传送到共挤出接管(adapter)中,其将这两种或多种熔融流体合并到多层共挤出结构中。将这个成层的流体分配到单个的多支管薄膜挤出模具整个中,达到期望的宽度。模具间隙口典型的是大约600μm。然后将该材料拉引到最终的规格。对于40μm薄膜来说,该材料的拉引比典型的是大约21:1。然后可以使用真空盒或者气刀来将离开模具口的熔体钉到保持在大约32°C的主冷却辊上。将所形成的聚合物薄膜收集到卷绕机上。薄膜厚度可以通过规格监控器进行监控,该薄膜可以通过修剪器修边。如果期望,可以使用一种或多种任选的处理器来表面处理该薄膜。

[0204] 能够适当的按照上述加工参数进行修正的用于形成本发明薄膜的冷却辊流延方法和设备公开在The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology,第二版,A.L.Brody和K.S.Marsh,Ed.,John Wiley and Sons,Inc.,纽约(1997)中。

[0205] 虽然冷却辊流延是一个例子,但是也可以使用其他形式的流延。

#### [0206] 吹塑薄膜

[0207] 本发明的薄膜优选是根据本领域公知的方法,通过吹塑来制备的。因此该薄膜可以如下来生产:在环形模具中挤出,并且通过形成气泡来吹塑(例如用空气)成管状薄膜,该气泡在凝固后在啮合辊之间倒塌。该薄膜然后可以根据需要进行切口、切割或者转化(例如密封)。在这方面可以使用常规的薄膜生产技术。

[0208] 本领域技术人员知晓典型的吹塑条件。但是,典型的,挤出是在160–240°C的温度范围进行的,并且通过吹10–50°C温度的气体(例如空气)进行冷却,来提供至多为模具直径的10倍,典型的是2–8倍的霜白线高度(frost line height)。吹大比例通常应当处于2–5,

优选2.5–4的范围内。

[0209] 作为一个具体的例子,吹塑薄膜可以如下来制备。将上述的共聚体组合物引入到挤出机的供料斗中,例如63.5mm Egan挤出机,该挤出机是水冷的、耐热的,并且具有24:1的L/D比。薄膜可以使用15.24cm Sano模具来生产,该模具的模具间隙是2.24mm,并且具有Sano双口非旋转的不可调节的环形垫。薄膜是通过该模具挤出成为薄膜的,该薄膜通过将空气吹到薄膜表面上来冷却。将该薄膜从模具拉引,典型的形成了圆柱形薄膜,该薄膜进行冷却、塌陷和任选的进行期望的辅助加工,例如切割,处理,密封和/或印刷。完成的薄膜可以缠绕成辊子用于后面的加工或者可以供给到制包机中,并转化成小包。

[0210] 用于制造本发明的吹塑薄膜的设备获自例如Windmöller & Hölscher 和来自Alpine。当然,也可以使用其他的吹塑膜形成装置和相应的方法。

[0211] 薄膜结构和组成

[0212] 来自该成膜方法的产品可以是单层薄膜或者包含两个或多个层的薄膜(即,多层薄膜)。在多层薄膜中,一个层的聚合物组成典型的是不同于相邻的层,例如它包含了不同的成分或者不同比例的相同成分。

[0213] 在单层薄膜的情况下,它们可以由上述的共聚体组合物组成,即,它可以不包含任何的其他聚烯烃成分。可选择的,该共聚体组合物可以与一种或多种聚合物成分进行共混。

[0214] 在多层薄膜的情况下,它的一个或多个层可以由上述的共聚体组合物组成,即,所述的层可以不包含任何的其他聚烯烃成分。可选择的,该共聚体组合物可以与一种或多种聚合物成分进行共混。

[0215] 其他聚合物成分

[0216] 本发明的薄膜(单层和多层)因此可以包含一种或多种聚烯烃成分。该薄膜可以例如包含低密度聚乙烯(LDPE)。在多层薄膜的情况下,LDPE可以存在于它的一个或多个(例如全部的)层中。

[0217] LDPE是使用公知的高压自由基方法来制备的,该方法使用产生自由基的化合物例如过氧化物。聚合物领域的技术人员明白LDPE是本领域的一个术语。可以使用在管状反应器和高压釜反应器二者中制造的LDPE,包括它的共聚物,例如乙烯丙烯酸乙烯酯(EVA),乙烯丙烯酸甲酯(EMA),乙烯丙烯酸丁酯(EBA)和乙烯丙烯酸乙酯(EEA)共聚物。

[0218] 在本发明薄膜中存在的LDPE优选的密度范围是915–937kg/m<sup>3</sup>,仍然更优选918–930kg/m<sup>3</sup>,例如920–924kg/m<sup>3</sup>。

[0219] 在本发明薄膜中存在的LDPE优选的MFR<sub>2</sub>范围是0.2–4g/10min,仍然更优选0.5–2g/10min,例如0.7–1.0g/10min。

[0220] 在本发明的单层薄膜中存在的LDPE的量可以是2–60%wt,更优选3–50%wt,仍然更优选4–25%wt,例如6–15%wt。

[0221] 在多层薄膜的情况下,在任何给定层中存在的LDPE的量可以是2–60%wt,更优选3–50%wt,仍然更优选4–25%wt,例如6–15%wt。

[0222] 另外的添加剂

[0223] 本发明的薄膜可以另外的包含常规的添加剂例如抗氧化剂,防结块剂,着色母炼料,抗静电剂,增滑剂(外部润滑剂),填料,UV吸收剂,内部润滑剂,酸中和剂,含氟弹性体和其他聚合物加工助剂(PPA),UV稳定剂,酸猝灭剂,成核剂等等。在多层薄膜的情况下,添加

剂可以在它的一个或多个(例如全部)的层中存在。

[0224] 优选的薄膜可以包含外部润滑剂(增滑剂),例如芥酸酰胺或者油酰胺,来降低薄膜摩擦力。外部润滑剂优选的存在量应该是300–1500ppmwt。

[0225] 薄膜厚度

[0226] 在多层薄膜的情况下,每个薄膜层可以具有例如2–200 $\mu\text{m}$ ,优选5–70 $\mu\text{m}$ ,更优选15–40 $\mu\text{m}$ 例如20–35 $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0227] 薄膜(单层或者多层)的总厚度并不是关键的,并且其取决于最终的用途。因此薄膜可以具有例如10–300 $\mu\text{m}$ ,优选15–150,更优选20–70 $\mu\text{m}$ ,例如30–60 $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0228] 薄膜性能

[0229] 本发明的薄膜具有令人期望的平衡性能。

[0230] 本发明的薄膜表现出合理的落镖冲击强度。落镖强度(ISO7765/1)可以至少是1g/ $\mu\text{m}$ ,优选至少1.1g/ $\mu\text{m}$ ,仍然更优选至少1.2g/ $\mu\text{m}$ ,例如至少1.3g/ $\mu\text{m}$ 。该落镖强度的上限并不是关键的,并且可以是例如10g/ $\mu\text{m}$ 。具体的,对于由上述的共聚体组成的40 $\mu\text{m}$ 的吹塑薄膜而言,特别是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,落镖强度(ISO7765/1)优选是至少1g/ $\mu\text{m}$ ,优选至少1.1g/ $\mu\text{m}$ ,仍然更优选至少1.2g/ $\mu\text{m}$ ,例如至少1.3g/ $\mu\text{m}$ 。

[0231] 本发明的薄膜表现出优异的抗拉强度。MD(加工方向)抗拉强度(ISO527-3)可以是至少29MPa,优选至少32MPa,仍然更优选至少34MPa,例如至少36MPa。MD抗拉强度的上限并不是关键的,并且可以是例如100MPa。具体的,对于由上述的共聚体组成的40 $\mu\text{m}$ 的吹塑薄膜而言,特别是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,MD抗拉强度(ISO527-3)优选是至少29MPa,优选至少32MPa,仍然更优选至少34MPa,例如至少36MPa。

[0232] TD(横向)抗拉强度(ISO527-3)可以是至少27MPa,优选至少30MPa,仍然更优选至少32MPa,例如至少34MPa。TD抗拉强度的上限并不是关键的,并且可以是例如100MPa。具体的,对于由上述的共聚体组成的40 $\mu\text{m}$ 的吹塑薄膜而言,特别是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,TD抗拉强度(ISO527-3)优选是至少27MPa,优选至少30MPa,仍然更优选至少32MPa,例如至少34MPa。

[0233] 本发明的薄膜表现出优异的撕裂强度。MD(加工方向)埃尔曼多夫抗撕裂性(ISO6383/2)可以是至少0.018N/ $\mu\text{m}$ ,优选至少0.022N/ $\mu\text{m}$ ,仍然更优选至少0.025N/ $\mu\text{m}$ ,例如至少0.027N/ $\mu\text{m}$ 。抗撕裂性的上限并不是关键的,并且可以是例如0.2N/ $\mu\text{m}$ 。具体的,对于由上述的共聚体组成的40 $\mu\text{m}$ 的吹塑薄膜而言,特别是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,MD撕裂强度(ISO6383/2)优选是至少0.7N,优选至少0.8N,仍然更优选至少0.95N,例如至少1.05N。

[0234] TD(横向)埃尔曼多夫抗撕裂性(ISO6383/2)可以是至少0.03N/ $\mu\text{m}$ ,优选至少0.04N/ $\mu\text{m}$ ,仍然更优选至少0.05N/ $\mu\text{m}$ ,例如至少0.06N/ $\mu\text{m}$ 。抗撕裂性上限并不是关键的,并且可以是例如4N/ $\mu\text{m}$ 。具体的,对于由上述的共聚体组成的40 $\mu\text{m}$ 的吹塑薄膜而言,特别是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,TD撕裂强度(ISO6383/2)优选至少是1.7N,优选至少1.9N,仍然更优选至少2.1N,例如至少2.3N。

[0235] 本发明特别优选的薄膜(例如40 $\mu\text{m}$ 厚度)满足下面的等式:

[0236] 撕裂性>A • (厚度) • 10<sup>B•(密度-935)</sup> • MFR2<sup>C</sup>

[0237] 其中撕裂是根据ISO6383/2所测量的埃尔曼多夫撕裂,单位是N,厚度单位是 $\mu\text{m}$ ,密

度是根据ISO1183:1987(E),方法D测量的,单位是g/dm<sup>3</sup>,MFR<sub>2</sub>是根据ISO1133测量的,单位g/10min。在MD方向上,B是-0.045,C是-0.2,A是0.015,在特别优选的薄膜中,A是0.017,更优选是0.19和仍然更优选是0.021。在TD方向上,B是-0.02,C是-0.3,A是0.04,在特别优选的薄膜中,A是0.045,更优选是0.050和仍然更优选是0.055。

[0238] 本发明的薄膜另外在加工方向和横向表现出高拉伸模量性能(0.05–1.05%,ASTM D882-A)。特别是对于由上述的共聚体组成的40μm的吹塑薄膜而言,尤其是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,这些性能优选是250–600MPa,更优选是320–450MPa,例如360–400MPa。

[0239] 本发明的薄膜还优选在加工方向和横向都具有高的断裂拉伸率,例如特别是对于由上述的共聚体组成的40μm的吹塑薄膜而言,尤其是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,在每个方向(MD/TD)上至少是600%。

[0240] 本发明的薄膜优选表现出低的雾度。特别是对于由上述的共聚体组成的40μm的吹塑薄膜而言,尤其是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,雾度(ASTM D1003)可以小于40%,优选小于45%,例如小于30%,雾度的下限并不是关键的,并且可以是例如1%。

[0241] 本发明的薄膜优选表现出高的光泽度。特别是对于由上述的共聚体组成的40μm的吹塑薄膜而言,尤其是在根据下面的实施例1所制备的薄膜的情况下,光泽度(ASTM D2457)可以大于60%,优选大于65%,例如大于70%。光泽度的上限并不是关键的,并且可以是例如120%。

[0242] 薄膜应用

[0243] 工业用薄膜

[0244] 本发明的薄膜可以用作工业用薄膜,例如用作工业包装材料薄膜和用作非包装材料的工业用薄膜。工业包装材料薄膜的例子包括例如船用大袋子例如重型船用大袋子(HDSS),缠绕膜(stretch hoods),拉伸膜(stretchwraps),衬垫和工业皱缩膜。非包装材料工业用薄膜的例子包括例如建筑和建造薄膜(例如空气和湿气隔膜,隔离膜和土工膜),农用薄膜,保护性薄膜和专用(technical)膜。

[0245] 优选本发明的薄膜用于包装材料中。重型船用大袋子可以例如用于包装沙子、水泥、石头、堆肥、聚合物粒料等等。

[0246] 用于生产工业用膜的薄膜可以是单层薄膜。在这种情况下,形成它的共聚物组合物的MFR<sub>2</sub>优选是0.2–3g/10min,更优选0.4–2.5g/10min和仍然更优选0.5–2g/10min。该共聚体组合物的密度优选是900–950g/dm<sup>3</sup>,更优选915–945g/dm<sup>3</sup>和更优选920–940g/dm<sup>3</sup>。

[0247] 但是,更优选用于生产工业用膜的薄膜是多层薄膜,其优选是通过挤出来获得的。通过使用大于一个的层,整个薄膜的性能可以优化到比单个层(单层)结构更大的程度。这意味着该薄膜能够制得更薄,而不牺牲重要的性能。

[0248] 用于工业用薄膜中优选的多层薄膜具有aba结构,在其中:

[0249] (a):外层

[0250] (b):一个或多个核层(b1b2b3)

[0251] (a):外层

[0252] 层(a)优选包含10–100%wt的上述共聚体组合物,更优选50–100%wt和仍然更优选70–95%wt。仍然更优选至少一个层(a)和更优选两个层另外的包含3–30%wt,更优选5–

20%wt的上述的LDPE。优选该LDPE成分的密度是880–930kg/dm<sup>3</sup>,MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub>大于30。

[0253] 存在于层(a)中的上述的共聚体优选的MFR<sub>2</sub>是0.2–3g/10min,更优选是0.5–2g/10min和仍然更优选0.7–1.5g/10min。该共聚体的密度优选是900–945g/dm<sup>3</sup>,更优选910–940g/dm<sup>3</sup>和仍然更优选920–937g/dm<sup>3</sup>。

[0254] 任选的存在于层(a)中的LDPE聚合物优选的MFR<sub>2</sub>是0.2–3g/10min,更优选是0.5–2g/10min和仍然更优选0.7–1.5g/10min。该LDPE的密度优选是905–930g/dm<sup>3</sup>,更优选是910–926g/dm<sup>3</sup>和仍然更优选是917–924g/dm<sup>3</sup>。

[0255] 层(a)的聚合物组合物优选的MFR<sub>2</sub>是0.2–3g/10min,更优选是0.5–2g/10min和仍然更优选0.7–1.5g/10min。层(a)的聚合物组合物的密度优选是890–940g/dm<sup>3</sup>,更优选是900–935g/dm<sup>3</sup>,仍然更优选是910–930g/dm<sup>3</sup>。

[0256] 层(a)可以任选的包含另外的聚合物成分。

[0257] 层(a)可以具有相同的或者不同的组成,但是优选的是层(a)具有相同的组成。

[0258] 一个或者两个层(a)可以用于印刷。层(a)优选具有良好的密封性能。

[0259] 层(b)可以是任何的能够形成薄膜的聚合物。它可以起到例如提供机械性能(冲击强度和硬度)或者隔离性能的作用。它可以由几个层,例如3,5,7或者9个层组成。

[0260] 下面的聚合物特别适于包含在层(b)中:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚酰胺(PA),乙烯乙烯醇(EVOH),聚丙烯(包括定向聚丙烯(OPP)和双轴定向聚丙烯(BOPP))和聚乙烯(包括定向聚乙烯(OPE))。

[0261] 层(b)还可以包含聚乙烯,特别是上述的聚乙烯共聚体。存在于该层中的共聚体组合物优选的MFR<sub>2</sub>是0.1–4g/dm<sup>3</sup>,更优选是0.3–2g/10min,和仍然更优选是0.2–1.5g/10min。该共聚体组合物的密度优选是900g/dm<sup>3</sup>–955g/dm<sup>3</sup>,更优选是920–945g/dm<sup>3</sup>和仍然更优选是920–940g/dm<sup>3</sup>。优选存在于层(b)中的共聚体组合物具有比存在于该层中的聚乙烯聚合物的平均值更低的MFR<sub>2</sub>和更低的密度。

[0262] 在这种实施方案(即,工业用薄膜)中薄膜的总厚度优选是15–300μm,更优选是25–250μm,仍然更优选是40–200μm。

[0263] 如果该薄膜具有3个或者更多个层,则优选层(a)应当每个是该多层薄膜总厚度的5–30%,并且一个或多个层(b)总共是该总厚度的25–90%。因此每个层(a)的厚度优选是10–30μm。层(b)的厚度优选是25–60μm。

[0264] 层压体

[0265] 本发明的薄膜还可以并入到层压体中。在层压过程中,薄膜被粘附到基底上。用于该层压过程的薄膜在此被称作层压薄膜。所形成的产物在此被称作层压体。

[0266] 层压薄膜

[0267] 该层压薄膜可以是单层薄膜或者多层薄膜。优选该层压薄膜是多层薄膜,优选是通过共挤出来形成的。

[0268] 该层压薄膜可以例如具有共挤出的层结构AC:

[0269] A外层;和

[0270] C内层,

[0271] 其中该内层与基底相邻。

[0272] 更优选该层压薄膜可以具有共挤出结构ABC:

- [0273] A外层；  
[0274] B核层；  
[0275] C内层，  
[0276] 其中该内层与基底相邻。  
[0277] 内层C优选包含10–100%wt的上述共聚体组合物，更优选50–100%wt和最优选70–95%wt。仍然更优选该内层C另外的包含3–30%wt，更优选5–20%wt上述的LDPE。优选该LDPE成分的密度是880–930kg/dm<sup>3</sup>，MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub>大于30。包含这样的成分典型的提高了聚合物成分的加工性。  
[0278] 存在于内层C中的上述共聚体优选的MFR<sub>2</sub>是0.2–3g/10min，更优选是0.5–2g/10min和仍然更优选是0.7–1.5g/10min。该共聚体的密度优选是900–950g/dm<sup>3</sup>，更优选是910–945g/dm<sup>3</sup>和仍然更优选是920–940g/dm<sup>3</sup>。  
[0279] 任选的存在于内层C中的LDPE聚合物优选的MFR<sub>2</sub>是0.2–3g/10min，更优选是0.5–2g/10min和仍然更优选是0.7–1.5g/10min。该LDPE的密度优选是905–930g/dm<sup>3</sup>，更优选是910–926g/dm<sup>3</sup>和仍然更优选是917–924g/dm<sup>3</sup>。  
[0280] 内层C的聚合物成分优选的MFR<sub>2</sub>是0.2–3g/10min，更优选是0.5–2g/10min和仍然更优选是0.7–1.5g/10min。内层C的聚合物成分的密度优选是890–940g/dm<sup>3</sup>，更优选是900–935g/dm<sup>3</sup>，仍然更优选是910–930g/dm<sup>3</sup>。  
[0281] 层C可以任选的包含另外的聚合物成分。  
[0282] 外层A优选具有良好的密封性能，这是因为例如在袋和小包的生产中，这一面的层压体典型的经历了密封加工。优选该外层A还具有良好的光学性能，即，雾度和光泽度，特别是光泽度。任选的在层A的顶上具有另外的基底，但是优选层A是一种空闲的表面。  
[0283] 在AC层压薄膜中，层A和C必须是不同的。在ABC层压薄膜中，优选外层A与内层C相同。因此层C优选的特征也是层A优选的特征。优选的层压薄膜结构因此是ABA。  
[0284] 核层B可以是任何能够形成薄膜的聚合物。它可以起到例如提供机械性能(破裂性能和硬度)和隔离性能(氧气，水，气味)的作用。它可以由几个层组成。  
[0285] 下面的聚合物特别适于包含在层B中：聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，聚酰胺(PA)，乙烯乙烯醇(EVOH)，聚丙烯(包括定向聚丙烯(OPP)和双轴定向聚丙烯(BOPP))和聚乙烯(包括定向聚乙烯(OPE))。  
[0286] 如果核层B由大于一个层组成，则优选它由3,5,7或者9个层组成。在这样的情况下，所述层优选是对称的，因此在3层组成B1B2B3中，层B1和B3是相同的。  
[0287] 该层压薄膜的总厚度优选是10–150μm，更优选15–90μm，仍然更优选20–70μm。  
[0288] 如果该薄膜具有3个或者更多个层，则优选层A和C每个应当是该多层薄膜总厚度的5–30%，并且一个或多个层B总共是该总厚度的25–90%。因此层A和C的厚度优选是10–30μm。层B的厚度优选是25–60μm。  
[0289] 如果该薄膜具有2个层A和B，则优选每个层应当是该薄膜总厚度的10–90%，更优选是20–80%和最优选是30–70%。因此层A的厚度优选是20–60μm。层B的厚度优选是50–120μm。  
[0290] 基底  
[0291] 用于制备层压体的基底优选包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，聚酰胺(PA)，乙烯

乙烯醇(EVOH),聚丙烯,聚乙烯,金属,特别是铝,纸张或者纸板。该基底也可以包含大于一个的层,例如金属化的(覆铝的)聚合物,或者用聚乙烯包覆的铝箔。基底的厚度优选是3-100 $\mu\text{m}$ ,更优选4-50 $\mu\text{m}$ ,仍然更优选5-30 $\mu\text{m}$ 。

[0292] 在层压加工之前,印记可以任选的施加到层压薄膜的表面上,优选施加到其中的层A上。可选择的,印记可以施加到基底的表面上。在后者的情况下,该印记通过层压薄膜保护而免受机械影响和免受溶剂/化学品的作用,但是透过该透明的层压薄膜仍然是可见的。

### [0293] 层压体和层压

[0294] 在层压薄膜形成之后,优选将该层压薄膜层压到基底上。层压薄膜可以任选的粘附到基底的两个面上。

[0295] 层压可以通过连续的加工来进行,在这里层压薄膜和基底是在高温彼此压到一起的。所用的温度典型的可以是150-300°C。在该层压过程中层压薄膜和基底都不熔融。通常,除了前述的层之外,将粘接剂层(例如0.5-5 $\mu\text{m}$ 厚)施加到所述表面的至少一个表面上来层压到一起。用于层压的合适的装置可以来自Windmöller&Hölscher和来自Macchi。

[0296] 本发明的层压体具有广泛的多种应用,但是特别令人感兴趣的是用于食品和饮料的包装材料以及用于消费和工业货物的包装材料。在食品包装材料中,本发明的层压体可以例如用于意大利面食、奶粉、点心、咖啡袋、人造黄油和冷冻食品的包装材料。在消费货物包装材料中,本发明的层压体可以用于包装清洁剂粉末和牙膏,以及用于制造站立袋,该站立袋例如用于宠物食品,饮料等等。

[0297] 通过参考某些具体的实施例能够获得对于已经描述过的本发明的进一步的理解,除非另有指示,否则该实施例在此提供的目的仅仅是说明性的,并且目的并非是限制性的。

## 具体实施方式

[0298] 实施例

[0299] 测量方法

[0300] 聚合物

[0301] 除非另有指示,下面的参数是针对聚合物样品,如下表所示来进行测量的。

[0302] MFR<sub>2</sub>、MFR<sub>5</sub>和MFR<sub>21</sub>是根据ISO1133,分别在2.16、5.0和21.6kg的负载下测量的。该测量对于聚乙烯共聚体来说是在190°C进行的,对于聚丙烯共聚体来说是在230°C进行的。

[0303] 分子量和分子量分布(M<sub>n</sub>,M<sub>w</sub>和MWD)是根据下面的方法,通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测量的:重均分子量M<sub>w</sub>和分子量分布(MWD=M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>,其中M<sub>n</sub>是数均分子量,M<sub>w</sub>是重均分子量)是通过一种基于ISO16014-4:2003的方法来测量的。使用装备有折光率检测器和联机粘度计的Waters150CV plus仪器,以及来自Waters的3xHT6E styragel色谱柱,在140°C的作为溶剂的(苯乙烯-二乙烯苯)和1,2,4-三氯苯(TCB,用250mg/L的2,6-二叔丁基-4-甲基-酚进行稳定)和1mL/min的恒定流速下进行。在每个分析中注入500 $\mu\text{l}$ 的样品溶液。所述的色谱柱组是使用通用的校准方法(根据ISO16014-2:2003),用处于1.0kg/mol-12000kg/mol范围内的15个窄分子量分布的聚苯乙烯(PS)标准物来进行校准的。这些标准物来自Polymer Labs,并且具有1.02-1.10的M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>。将Mark Houwink常数用于聚苯乙烯和聚乙烯(对于PS来说,K:9.54×10<sup>-5</sup>dL/g,a:0.725,对于PE来说,K:3.92×10<sup>-4</sup>dL/g,a:0.725)。全部的样品是如下来制备的:将0.5-3.5mg的聚合物溶解在4mL(140°C)的稳定过的TCB(作为相

同的移动相)中,并且在140°C保持3小时,在160°C保持另外1小时,在取样到GPC仪器之前,对其进行偶然的摇动。

[0304] 熔融温度是根据ISO11357-1,在Perkin Elmer DSC-7差示扫描量热器上测量的。加热曲线是以10°C/min的速度从-10°C升高到200°C的。在200°C保持10min。冷却曲线是以10°C/min的速度从200°C降低到-10°C。将熔融温度作为第二加热的吸热峰值。结晶度是通过用理想的晶体聚乙烯的熔融热除以所观察的熔融峰值来计算的,即,290J/g。

[0305] 共聚单体含量(wt%)是基于用C13-NMR校准的傅立叶转换红外光谱(FTIR)测量法(使用Perkin Elmer Spectrum GX仪器)来测量的。

[0306] 甲基基团(1/10000C)是通过C13-NMR来测量的。

[0307] 材料密度是根据ISO1183:1987(E),方法D来测量的,以异丙醇-水作为梯度液体。当结晶样品时,瓷板(plaques)的冷却速率是15°C/min。加工时间是16小时。

[0308] 聚合物的流变性是在190°C和氮气气氛下,根据ISO6721-10,使用Rheometrics RDA II动态流变仪,通过频率扫描来测量的,该流变仪具有平行板式形状,25mm直径板,1.2mm间隙。该测量给出了存储模量( $G'$ ),损失模量( $G''$ )和复合模量( $G^*$ )以及复合粘度( $\eta^*$ ),全部都作为频率( $\omega$ )的函数。这些参数的关系如下:对于任意的频率 $\omega$ 来说:复合模量: $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ 。复合粘度: $\eta^* = G^*/\omega$ 。模量所用的单位Pa(或者kPa),粘度的单位是Pa s,频率是(1/s)。 $\eta^*_{0.05}$ 是频率为0.05s<sup>-1</sup>时的复合粘度, $\eta^*_{300}$ 是在300s<sup>-1</sup>时的复合粘度。

[0309] 根据经验的Cox-Merz法则,对于给定的聚合物和温度来说,作为通过这种动态方法所测量的频率的函数的复合粘度等同于作为横稳态流动(例如毛细管)的剪切速率的函数的粘度。

[0310] 实验室规模的聚合运行的活性系数是通过下面的等式来计算的:

[0311] 活性系数(kg/(g,bar,h))=(聚合物的产量(kg))/[(催化剂量(g))•(乙烯的分压(bar))•(聚合时间(h))]

[0312] 对于连续聚合来说,该活性系数是如下来类比的:使用聚合物的生产速率来代替产物的产率,使用催化剂体系的供料速度来代替催化剂体系的供给量,和使用在连续反应器中的平均驻留时间。

[0313] 在压缩模塑样品上的机械性能

[0314] 割线模量是根据ASTM D882-A,在23°C的温度和1mm/min的速度进行测量的。

[0315] 在压缩模塑样品上的拉伸性能(屈服拉伸应力,屈服拉伸应变,断裂拉伸强度,断裂拉伸应变)是在23°C根据ISO527-2来测量的,模量是在1mm/min的速度进行测量的,而屈服和断裂点性能是在50mm/min的速度测量的。用于这种测试的样品是根据ISO1872-2,以15°C/min的冷却速率来进行的。

[0316] 对于却贝冲击来说,使用根据ISO10350-1(1998-11-15)或者作为选项的ISO179-1所制造的压塑样品,该样品具有V型缺口类型A。这些是根据ISO179,在23°C在冲击基础上测量的。

[0317] 薄膜

[0318] 除非另有指示,否则下面的参数是在如实施例中所述而制备的40μm厚的薄膜上,在23°C进行测量的。

[0319] 落镖强度是根据ISO7765/1来测量的。

- [0320] 雾度是根据ASTM D1003测量的。
- [0321] 光泽度是根据ASTM D2457测量的。在60°的光线角度进行测量。
- [0322] 最小熔合温度(密封性能):薄膜的最小熔合温度(冷密封)是使用CeraTek焊接装置来测量的。在8个焊接区域中,将薄膜在2bar压力焊接1秒钟,区域之间相差5°C。在冷却之后,将薄膜切成15mm的宽度,用手撕开焊缝。最小熔合温度是这样的最小温度,在该温度时焊缝存在,直到薄膜本身伸长。
- [0323] 抗刺破性是根据ASTM D5748来测量的。
- [0324] 割线模量是根据ASTM D882-A来测量的,并且由在0.05和1.05%应变的值来计算的。
- [0325] 拉伸应力、拉伸应变和拉伸强度是根据ISO527-3来测量的。
- [0326] 埃尔曼多夫撕裂强度是根据ISO6383/2来测量的。
- [0327] 实施例
- [0328] 实施例1:使用齐格勒纳塔催化剂体系的气相聚合
- [0329] 使用Ti作为过渡金属的常规的齐格勒纳塔催化剂。
- [0330] TEAL(三乙基铝):10%wt的庚烷溶液
- [0331] 聚合方法
- [0332] 聚合是在5.3升的反应器中进行的,该反应器装备有搅拌器和温控系统。全部的运行使用相同的共聚单体供料系统。该程序由下面的步骤组成:
- [0333] 1. 将260ml液体丙烷加入到反应器中,并且开始搅拌(300rpm)。反应器温度是85°C,在聚合过程中保持在该温度。
- [0334] 2. 将氢气、乙烯和共聚单体加入到该反应器中。氢气作为一批加入。通过压力控制阀供给乙烯,来将压力保持在所需的压力上。共聚单体也连续的加入到该反应器中,其与乙烯的流量成比例。
- [0335] 3. 加入催化剂体系。供给作为1M庚烷溶液的助催化剂三乙基铝(TEA)。
- [0336] 4. 通过从该反应器中排出挥发物,并且降低温度来终止聚合。
- [0337] 5. 将聚合物在真空烘箱中,在70°C继续干燥30分钟。
- [0338] 聚合过程进一步的详细内容和所形成的共聚体的细节提供在下表1中。
- [0339] 表1:聚合
- [0340]

聚合运行no.		1	2	3	4
[0341]	聚合				
[0342]					
固体催化剂供料	G	0.262	0.258	0.253	0.253
TEA(1M)溶液	Ml	3.2	3.2	3.4	3.4
总压力	bar	22	22	21	21
起始氢气分压	bar	0.5	0.5	0.5	0.5
共聚单体类型*		M1B	M1B	丁烯	丁烯
起始共聚单体	Ml	10	10	5.5	8.25

共聚单体(连续的)	g/100g乙烯	15	20	5/7/5/7 /10/7	10/10/5/ 10 /10/10
运行时间	Min	180	180	180	180
产量	G	1410	1490	542	382

[0343]

生产率1	kg PE/(g固体催化剂)	5.4	5.8	2.1	1.5
生产率2	kg PE/(g催化剂体系)	2.3	2.4	0.8	0.6
活性系数1	g PE/(g固体催化剂,h,bar)	276	296	127	91
活性系数2	g PE/(g催化剂系统,h,bar)	115	123	51	36

[0344] 聚合物分析粉末

[0345]

MFR <sub>2</sub>	g/10min	0.64	0.48	0.79	0.96
MFR <sub>21</sub>	g/10min	15	12	18	22
M <sub>w</sub>	g/mol	140000	-	153864	-
M <sub>n</sub>	g/mol	33000	-	-	-
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	-	4.2	-	-	-
甲基基团	1/1000C	-	1.8	-	-
共聚单体含量 (FT-IR)	wt%	-	3.2	2.8	3.1
密度	kg/dm <sup>3</sup>	934.4	933	935	934.4
灰分	Wt ppm	270	260	650	980

[0346] \*M1B:3-甲基-1-丁烯

[0347] 令人惊讶的,带有3-甲基-1-丁烯的活性系数高于1-丁烯。这在薄膜是有利的,因为它将产生更纯的薄膜,对于同样的薄膜寿命来说,其具有较低的降解倾向或者较低的消耗昂贵的抗氧化剂的倾向。

[0348] 聚合物还与来自Ciba的抗氧化剂1500ppm Irganox B561(包含20w% Irgafos 168(三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯)和80wt% Irganox1010(四(3-(3',5'-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸季戊四醇酯))进行混合,然后通过Prism16挤出机在200°C的挤出机温度进行造粒。如下表2中所示,在造粒之前,对平行运行的粉末进行部分的混合。

[0349] 聚合物薄膜的制备

[0350] 在Collin单层薄膜生产线上将粒料吹塑成薄膜,该生产线的螺杆直径是25mm,长径比是25,模具直径是50mm,并且将模具间隙调整为1.5mm。该聚合物是在螺杆速度60rpm,熔融温度175°C,吹大比(BUR)3.5,并且取出速度1.9m/min。将该薄膜的厚度调整为大约40μm。将用于测试的薄膜选择为40μm。

[0351] 表2:粒料和薄膜

材料		A	B	D
聚合运行		1	2	3+4
共聚单体		M1B	M1B	1-丁烯

## 粒料分析

MFR <sub>2</sub>	g/10min	0.72	0.55	0.89
$\eta^*(0.05\text{s}^{-1})$	Pa s			10713
$\eta^*(300\text{s}^{-1})$	Pa s			986
M <sub>w</sub>	g/mol	120000	135000	125000
M <sub>n</sub>	g/mol	31800	33200	28900
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	-	3.8	4.1	4.3
M <sub>z</sub>	g/mol	365000	465000	425000
M <sub>v</sub>	g/mol	100000	115000	100000
密度	kg/dm <sup>3</sup>	935.5	934.0	935.7

## 薄膜测试

概要				
-薄膜厚度	μm	40	40	40
-落镖	g	70	70	70
-雾度	%	29	30	30

## 拉伸测试加工方向(MD)

-割线模量	MPa	375	360	375
-屈服拉伸应力	MPa	17.2	17.6	19
-屈服拉伸应变	%	9.9	10.9	12
-拉伸强度	MPa	37	43	35
-断裂拉伸应变	%	715	705	765
-埃尔曼多夫抗撕裂性	N	1.3	1.1	0.62

## 拉伸测试横向(TD)

-割线模量	MPa	400	355	390
-屈服拉伸应力	MPa	17.6	18.5	21.4
-屈服拉伸应变	%	6.7	7.7	8.8
-拉伸强度	MPa	35	36	33
-断裂拉伸应变	%	745	730	780
-埃尔曼多夫抗撕裂性	N	2.4	3.2	1.7

[0353] 令人惊讶的,由包含3-甲基-1-丁烯的共聚物制成的薄膜的抗撕裂性远优于由包含丁烯的共聚物制成的薄膜。同样,带有3-甲基-1-丁烯的薄膜的拉伸强度高于带有丁烯的

这些薄膜。对于工业用途的薄膜以及对于层压薄膜来说,这些机械性能都处于高值是至关重要的。

[0354] 5.2.2实施例2:齐格勒纳塔共聚和三元共聚

[0355] 齐格勒纳塔催化剂是根据US2006/0014897的实施例1,以实验室规模来合成的。

[0356] 聚合

[0357] 聚合是在8升的反应器中进行的,该反应器装备有搅拌器和温控系统。将0.15bar的H<sub>2</sub>加入到该反应器中。在反应器中,在85°,在21bar的总表压和15bar N<sub>2</sub>分压进行聚合。不加入烷烃。加入表3a给出的1M三乙基铝(TEAL)的庚烷溶液,并且进行表3a所示的聚合时间。

[0358] 表3a显示了所述的运行基本上给出了相同的密度。具有3-甲基-1-丁烯作为共聚单体的活性系数比线性烯烃1-丁烯和1-己烯高出了大约1.7,目的是达到这种密度。令人惊讶的,与单独使用3-甲基-1-丁烯来达到这种密度相比,使用3-甲基-1-丁烯和1-丁烯的混合物几乎没有活性系数的损失。这是通过加入大约半量的单独使用的1-丁烯,和大约半量的单独使用的3-甲基-1-丁烯来实现的。因此,3-甲基-1-丁烯和线性1-烯烃的混合物获得了用单独的3-甲基-1-丁烯所达到的组合的高活性,同时,它需要比单独作为共聚单体的3-甲基-1-丁烯低得多的在反应器中的共聚单体总浓度来达到给定的密度。

[0359] 造粒

[0360] 将来自聚合的干燥的聚合物粉末与来自Ciba的1500ppm IrganoxB561抗氧化剂(包含20w%的Irgafos 168(三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯)和80wt%的Irganox1010(季戊四醇四(3-(3',5'-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯))和10%wt的齐格勒纳塔双峰PE进行混合,该PE的密度是937g/dm<sup>3</sup>,MFR2是0.4。通过Prism16挤出机,在210°C的挤出机温度将所述混合物进行共混造粒。

[0361]

表 3a.齐格勒纳塔共聚和三元共聚、造粒和模塑样品测试

运行no		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
聚合物												
催化剂供料	g	0.84	0.81	0.88	0.91	0.91	0.71	0.95	0.94	0.93	0.93	0.93
TEAL溶液	ml	11.4	11.0	11.9	12.3	12.3	12.9	12.8	12.6	12.6	12.6	12.6
共聚单体类型 <sup>1</sup>		M1B	M1B	M1B /丁烯	M1B /丁烯	M1B /丁烯	己烯	己烯	丁烯	丁烯	丁烯	丁烯
起始共聚单体	ml	90	75	80	60	60	13	22	25	20	25	24
共聚单体(连续的)0-10min	g/100g乙烯	72	64	59	52	52	32	28	30	26	29	24
共聚单体(连续的)10min-结束	g/100g乙烯	1.9	1.8	1.8	1.5	1.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.5
运行时间	min	126	122	111	117	119	177	158	160	157	154	155
产量	g	2060	1790	1900	1800	1820	1400	1700	1900	1630	1760	1800
生产率	kg PE/g催化剂	2.5	2.2	2.2	2.0	2.0	2.0	1.8	2.0	1.8	1.9	1.9
活性系数	g PE/(g催化剂, h, bar)	234	217	233	203	202	134	136	152	134	147	150
聚合物分析粉末												
MFR2	g/10min	0.24	0.22	0.2	0.21	0.23	0.14	0.18	0.15	0.17	0.18	0.18
Mw	g/mol	155000	145000	n.a.	n.a.	150000	n.a.	n.a.	n.a.	170000	170000	170000
Mn	g/mol	48000	46000	n.a.	n.a.	41000	42000	n.a.	n.a.	53000	52000	52000
Mw/Mn	-	3.2	3.2	n.a.	n.a.	3.7	3.7	n.a.	n.a.	3.2	3.2	3.2
共聚单体含量	wt%	2.4	2.2	n.a.	n.a.	n.a.	1.8	n.a.	n.a.	2.6	2.6	2.6
密度	kg/dm3	935	935	934	934	936	935	935	934	935	935	935

[0362]

造粒度		%	45	42	45	40	40	35	40	38	33	40	40
最大速率		kg/h	2.3	2.3	2.0	2.0	1.7	1.8	1.5	1.7	2.0	2.0	2.0
聚合物分析粒料													
MFR2		g/10min	0.16	0.17	0.19	0.20	0.14	0.15	0.10	0.11	0.13	0.13	0.13
密度		kg/dm <sup>3</sup>	936.2	936.4	936.6	936.9	936.9	939.4	939.5	938.7	938.5	937.0	937.9

压縮模塑样品测试													
割线模量	MPa	560	625	610	640	630	690	700	680	650	600	620	
屈服拉伸应力	MPa	18.5	18.4	18.5	19.3	19.1	20.6	20.6	20.1	19.7	19.0	19.4	
屈服拉伸应变	%	12.0	12.0	11.9	12.3	12.1	11.6	11.5	11.8	12.1	12.3	10.5	
抗拉强度	MPa	25.7	26.7	26.8	29.0	28.8	27.0	28.1	25.9	28.3	29.4	33.4	
断裂拉伸应变	%	650	680	710	727	750	630	710	590	700	775	885	
却贝冲击强度	kJ/m <sup>2</sup>	89	87	87	77	76	72	74	90	80	82	77	

1 混合的 M1B/丁烯： 75 vol%/25 vol%。 M1B： 3-甲基-1-丁烯

[0363] 表3b. 齐格勒-纳塔聚合物薄膜吹塑和薄膜性能

[0364]

聚合运行材料		1	2	3	4	5	9	10	11
共聚单体类型1		M1B	M1B	M1B	M1B/ 丁烯	M1B/ 丁烯	丁烯	丁烯	丁烯
薄膜吹塑2									
气泡稳定性		稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	抽气	抽气	抽气
产量 kg/h	kg/h	4.38	4.38	4.38	3.92	4.21	2.81	3.05	n.a.
取掉速度	m/min	3.3	3.3	3.3	3.1	3.1	2.6	2.6	n.a.
薄膜测试									
概要									
-密度(薄膜材料)	kg/dm <sup>3</sup>	935.2	935.4	935.2	935.7	935.5	936.7	936.1	937.1
-落镖	g	180	170	160	175	160	125	115	100
抗刺破性									
-最大的力	N	69	76	75	69	74	64	61	51
-在最大力时的变形	mm	75	84	87	78	80	62	64	58
光学性能									
-光泽度	%	23	25	26	38	41	21	22	29
-雾度	%	43	43	42	34	30	48	48	41
横向测试(TD)									
-割线模量	MPa	465	490	495	485	445	510	515	525
-屈服拉伸应力	MPa	20.2	20.9	21.4	21.5	21	21.8	21.5	22
-屈服拉伸应变	%	9.6	9.1	9.9	9.3	10.5	8.2	7.2	7.6
-拉伸强度	MPa	48.5	51	52.6	57.5	58.6	52	48	41
-断裂拉伸应变	%	720	715	735	755	790	745	725	730
-埃尔曼多夫抗撕裂性	N	6.2	6.1	6.2	4.5	4.9	4	4.7	3.9
加工方向测试(MD)									
-割线模量	MPa	420.0	445	420	415	410	435	425	425

[0365]

-屈服拉伸 应力	MPa	18.6	18.8	18.6	18.8	18.6	19.1	18.8	18.5
-屈服拉伸 应变	%	12.0	11.2	12.3	11.5	11.7	10.5	9.8	n.a.
-拉伸强度	MPa	55	60	61	57	54	58.7	58	58
-断裂拉伸 应变	%	610	620	620	660	625	560	590	560
-埃尔曼多 夫抗撕裂性	N	1.4	1.3	1.2	1.3	1.2	0.9	1.1	0.5

[0366] 1.M1B:3-甲基-1-丁烯。混合的M1B/丁烯:75vol%/25vol%

[0367] 2.与其他薄膜相比,在带有3-甲基-1-丁烯的薄膜挤出过程中,在薄膜上较少观察到皱纹。

[0368] 可以观察到对于在出现运行问题之前能够达到的最大产量速率来说,仅仅具有3-甲基-1-丁烯作为共聚单体的聚合物是最高的,其次是具有3-甲基-1-丁烯和1-丁烯的共混物作为共聚单体的聚合物,参见表3a。仅仅具有线性烯烃(1-丁烯和1-己烯)作为共聚单体的聚合物是差的。

#### [0369] 薄膜吹塑和薄膜

[0370] 在Collin单层薄膜生产线上将粒料吹塑成薄膜,该生产线的螺杆直径是25mm,长径比是25,模具直径是50mm,并且将模具间隙调整为1.5mm。该聚合物是在吹大比(BUR)3.5和螺杆速度90rpm运行的。温度区域设定是设定为(朝着挤出机头方向升高)200–230°C。在每个运行中,通过改变取出速度来将膜厚调整为大约40μm。将用于测试的薄膜选择为40μm。薄膜吹塑参数和分析结果表示在表3b中。

[0371] 表3b显示了虽然存在着不变的螺杆旋转速度,但是产量速率以及因此同样的取掉速率在运行之间发生了相当大的变化。仅仅具有3-甲基-1-丁烯作为共聚单体的聚合物具有最高的产率,仅仅具有1-丁烯的这些具有最低的产率,而具有3-甲基-1-丁烯和1-丁烯共混物的聚合物具有中间的产率。

[0372] 此外,仅仅具有1-丁烯的聚合物表现出不稳定的气泡(这表明稍高的产率将导致气泡失效),而具有3-甲基-1-丁烯的聚合物表现出良好的稳定性。

[0373] 已经发现与仅仅具有1-丁烯作为共聚单体的聚合物相比,具有3-甲基-1-丁烯作为共聚单体的聚合物表现出明显提高的性能(表3):更好的冲击性能(更高的落镖),更好的抗刺破性(更高的最大力和在最大力的变形),更高的光学性能(更高的光泽度,更低的雾度),和在TD和MD两个方向上更高的埃尔曼多夫抗撕裂性。应当注意的是对于光学性能光泽度和雾度来说,具有3-甲基-1-丁烯和1-丁烯二者一起的三元共聚物是令人惊讶的较好的。

[0374] 美国临时专利申请61/146948(申请日2009年1月23日)在此引入作为参考。

[0375] 在上述的教导下,对本发明进行众多的改进和变化是可能的。因此应当明白在附加的权利要求的范围内,本发明可以不同于此处具体所述来进行实践。