



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104704043 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201380052173.1

(22)申请日 2013.10.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104704043 A

(43)申请公布日 2015.06.10

(30)优先权数据

61/713153 2012.10.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/062821 2013.10.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/058658 EN 2014.04.17

(73)专利权人 陶氏环球技术有限公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 J·王 M·卡普尔 J·L·库伯

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(51)Int.Cl.

C08L 23/08(2006.01)

审查员 黄越

权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

聚烯烃共混物组合物

(57)摘要

本发明提供一种适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物组合物以及由其制备的多层结构和物品。根据本发明的适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物组合物包含：
(a)线性低密度聚乙烯组合物，其包含：低于或等于100重量%的衍生自乙烯的单元；低于35重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元；其中所述聚乙烯组合物具有在0.890到0.940g/cm³范围内的密度、在2.5到4.5范围内的分子量分布(Mw/Mn)、在4到30g/10分钟范围内的熔融指数(12)、在2.0到3范围内的分子量分布(Mz/Mw)、每一千个存在于所述组合物的主链中的碳原子低于0.1个乙烯基的乙烯基不饱和度，及在1到1.2范围内的零剪切粘度比(ZSVR)；以及
(b)低于50重量%的低密度聚乙烯组合物，其具有在0.915到0.930g/cm³范围内的密度、在0.1到10g/10分钟范围内的熔融指数(12)及在6到15范围内的分子量分布(Mw/Mn)。

1. 一种适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物,其包含:

(a) 线性低密度聚乙烯组合物,其包含:

低于或等于100重量%的衍生自乙烯的单元;

低于35重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元;

其中所述聚乙烯组合物具有通过ASTM D792方法B测量的在0.890到0.940g/cm³范围内的密度、根据常规凝胶渗透色谱法测量的在2.5到4.5范围内的分子量分布 M_w/M_n 、通过ASTM D-1238在190℃和2.16kg测量的在4到30g/10分钟范围内的熔融指数 I_2 、根据常规凝胶渗透色谱法测量的在2.0到3范围内的分子量分布 M_z/M_w 、每一千个存在于所述组合物的主链中的碳原子低于0.1个乙烯基的乙烯基不饱和度及在1到1.2范围内的零剪切粘度比ZSVR;以及

(b) 低于50重量%的低密度聚乙烯组合物,其具有通过ASTM D792方法B测量的在0.915到0.930g/cm³范围内的密度、通过ASTM D-1238在190℃和2.16kg测量的在0.1到10g/10分钟范围内的熔融指数 I_2 及根据常规凝胶渗透色谱法测量的在6到15范围内的分子量分布 M_w/M_n 。

2. 一种物品,其包含:

衬底,和

与所述衬底的至少一个表面相连的包含聚烯烃共混物的涂层,其包含:

(a) 线性低密度聚乙烯组合物,其包含:

低于或等于100重量%的衍生自乙烯的单元;

低于35重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元;

其中所述聚乙烯组合物具有通过ASTM D792方法B测量的在0.890到0.940g/cm³范围内的密度、根据常规凝胶渗透色谱法测量的在2.5到4.5范围内的分子量分布 M_w/M_n 、通过ASTM D-1238在190℃和2.16kg测量的在4到30g/10分钟范围内的熔融指数 I_2 、根据常规凝胶渗透色谱法测量的在2.0到3范围内的分子量分布 M_z/M_w 、每一千个存在于所述组合物的主链中的碳原子低于0.1个乙烯基的乙烯基不饱和度及在1到1.2范围内的零剪切粘度比ZSVR;以及

(b) 低于50重量%的低密度聚乙烯组合物,其具有通过ASTM D792方法B测量的在0.915到0.930g/cm³范围内的密度、通过ASTM D-1238在190℃和2.16kg测量的在0.1到10g/10分钟范围内的熔融指数 I_2 及根据常规凝胶渗透色谱法测量的在6到15范围内的分子量分布 M_w/M_n 。

聚烯烃共混物组合物

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求2012年10月12日提交的美国临时申请号61/713,153的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物组合物以及由其制备的多层结构和物品。

背景技术

[0004] 一般已知聚乙烯组合物,如线性低密度聚乙烯和/或高密度聚乙烯在薄膜和/或涂层制造中的应用。任何常规方法,如气相法、浆料法或溶液法都可以用于制造此类聚乙烯组合物。此外,任何常规方法,如铸造薄膜挤出法、挤出涂覆法和/或挤出层合法,都可以用于制造此类薄膜和/或涂层。

[0005] 尽管在改善挤出涂覆的物品或挤出层合的物品方面进行了研究尝试,但仍需要改善层间粘合,同时维持可接受的颈缩(neck-in)和牵伸(drawdown)性能特性。

发明内容

[0006] 本发明提供一种适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物组合物以及由其制备的多层结构和物品。

[0007] 在一个实施例中,本发明提供一种适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物组合物,所述组合物包含:(a)线性低密度聚乙烯组合物,其包含:低于或等于100重量%的衍生自乙烯的单元;低于35重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元;其中所述聚乙烯组合物具有在0.890到0.940g/cm³范围内的密度、在2.5到4.5范围内的分子量分布(M_w/M_n)、在4到30g/10分钟范围内的熔融指数(I_2)、在2.0到3范围内的分子量分布(M_z/M_w)、每一千个存在于所述组合物的主链中的碳原子低于0.1个乙烯基的乙烯基不饱和度,以及在1到1.2范围内的零剪切粘度比(ZSVR);以及(b)低于50重量%的低密度聚乙烯组合物,其具有在0.915到0.930g/cm³范围内的密度、在0.1到10g/10分钟范围内的熔融指数(I_2)以及在6到15范围内的分子量分布(M_w/M_n)。

[0008] 在替代实施例中,本发明另外提供一种物品,其包含:衬底和与所述衬底的至少一个表面相连的涂层,所述涂层包含聚烯烃共混物组合物,所述聚烯烃共混物组合物包含:(a)线性低密度聚乙烯组合物,其包含:低于或等于100重量%的衍生自乙烯的单元;以及低于35重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元;其中所述聚乙烯组合物具有在0.890到0.940g/cm³范围内的密度、在2.5到4.5范围内的分子量分布(M_w/M_n)、在4到30g/10分钟范围内的熔融指数(I_2)、在2.0到3范围内的分子量分布(M_z/M_w)、每一千个存在于所述组合物的主链中的碳原子低于0.1个乙烯基的乙烯基不饱和度,以及在1到1.2范围内的零剪切粘度比(ZSVR);以及(b)低于50重量%的低密度聚乙烯组合物,其具有在0.915到0.930g/cm³范围内的密度、在0.1到10g/10分钟范围内的熔融指数(I_2)及在6到15范围内的

分子量分布 (M_w/M_n)。

[0009] 在替代实施例中,本发明另外提供一种多层结构,其包含:衬底和与所述衬底的至少一个表面相连的涂层,所述涂层包含聚烯烃共混物组合物,所述聚烯烃共混物组合物包含:(a) 线性低密度聚乙烯组合物,其包含:低于或等于100重量%的衍生自乙烯的单元;以及低于35重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元;其中所述聚乙烯组合物具有在0.890到0.940g/cm³范围内的密度、在2.5到4.5范围内的分子量分布 (M_w/M_n)、在4到30g/10分钟范围内的熔融指数 (I_2)、在2.0到3范围内的分子量分布 (M_z/M_w)、每一千个存在于所述组合物的主链中的碳原子低于0.1个乙烯基的乙烯基不饱和度,以及在1到1.2范围内的零剪切粘度比 (ZSVR);以及 (b) 低于50重量%的低密度聚乙烯组合物,其具有在0.915到0.930g/cm³范围内的密度、在0.1到10g/10分钟范围内的熔融指数 (I_2) 及在6到15范围内的分子量分布 (M_w/M_n)。

附图说明

[0010] 出于说明本发明的目的,以示例性形式示出了附图;然而,应了解,本发明不限于所示精确布置及工具。

[0011] 图1报导了本发明的聚烯烃共混物组合中存在的低密度聚乙烯的¹³C NMR结果。

[0012] 图2是说明本发明的三层薄膜1和比较性三层薄膜A的热粘性强度与测试温度之间的关系的曲线。

[0013] 图3是说明本发明的三层薄膜1和比较性三层薄膜A的热封强度与测试温度之间的关系的曲线。

具体实施方式

[0014] 本发明提供一种适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物组合物以及由其制备的多层结构和物品。

[0015] 在一个实施例中,本发明提供一种适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物组合物,所述组合物包含:(a) 线性低密度聚乙烯组合物,其包含:低于或等于100重量%的衍生自乙烯的单元;低于35重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元;其中所述聚乙烯组合物具有在0.890到0.940g/cm³范围内的密度、在2.5到4.5范围内的分子量分布 (M_w/M_n)、在4到30g/10分钟范围内的熔融指数 (I_2)、在2.0到3范围内的分子量分布 (M_z/M_w)、每一千个存在于所述组合物的主链中的碳原子低于0.1个乙烯基的乙烯基不饱和度,以及在1到1.2范围内的零剪切粘度比 (ZSVR);以及 (b) 低于50重量%的低密度聚乙烯组合物,其具有在0.915到0.930g/cm³范围内的密度、在0.1到10g/10分钟范围内的熔融指数 (I_2) 以及在6到15范围内的分子量分布 (M_w/M_n)。

[0016] 线性低密度聚乙烯组合物组分

[0017] 线性低密度聚乙烯组合物基本上不含任何长链分支,并且优选地,线性低密度聚乙烯组合物不含任何长链分支。如本文所使用,基本上不含任何长链分支是指线性低密度聚乙烯组合物优选每1000个总碳被低于约0.1个长链分支取代,并且更优选每1000个总碳被低于约0.01个长链分支取代。

[0018] 如本文所使用,术语(共)聚合是指乙烯和任选地一个或多个共聚单体(例如一个

或多个 α -烯烃共聚单体)的聚合。因此,术语(共)聚合是指乙烯的聚合以及乙烯与一个或多个共聚单体(例如一个或多个 α -烯烃共聚单体)的共聚合。

[0019] 根据本发明的适合于吹塑薄膜的聚乙烯共混物组合物包含90重量%或大于90重量%;例如从96到99.5重量%;或在替代方案中从97到99.5重量%;或在替代方案中从96.5到99重量%的线性低密度聚乙烯(LLDPE)。LLDPE包含(a)按重量计低于或等于100%,例如至少65%、至少70%或至少80%,或至少90%的衍生自乙烯的单元;以及(b)按重量计低于35%,例如低于25%,或低于20%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元。

[0020] 根据本发明的线性低密度聚乙烯组合物的密度在0.890到0.940范围内。从0.890到0.940g/cm³的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中;例如,所述密度可以从下限0.890g/cm³、0.903g/cm³或0.905g/cm³到上限0.910g/cm³、0.920g/cm³、0.925g/cm³、0.935g/cm³、0.940g/cm³。

[0021] 根据本发明的线性低密度聚乙烯组合物的特征在于,具有在1到1.2范围内的零剪切粘度比(ZSVR)。

[0022] 根据本发明的线性低密度聚乙烯组合物的分子量分布(M_w/M_n) (根据常规凝胶渗透色谱法(GPC)测量)在2.5到4.5范围内。从2.5到4.5的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中;例如,分子量分布(M_w/M_n)可以从下限2.5、2.7或2.9到上限3.2、3.6、3.8、3.9、4.2、4.4或4.5。

[0023] 根据本发明的线性低密度聚乙烯组合物的熔融指数(I_2) 在4到30g/10分钟范围内。从4到30g/10分钟的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中;例如,熔融指数(I_2) 可以从下限4、8、10、15或18g/10分钟到上限25、27或30g/10分钟。

[0024] 根据本发明的线性低密度聚乙烯组合物的分子量(M_w) 在25,000到125,000道尔顿范围内。从25,000到125,000道尔顿的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中;例如,分子量(M_w) 可以从下限25,000、35,000或40,000道尔顿到上限75,000、100,000或125,000道尔顿。

[0025] 线性低密度聚乙烯组合物的分子量分布(M_z/M_w) (根据常规GPC方法测量)可以在2.0到3范围内。从2.0到3的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中。

[0026] 线性低密度聚乙烯组合物的乙烯基不饱和度可以是每一千个存在于线性低密度聚乙烯组合物中的碳原子低于0.1个乙烯基。低于0.1的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中;例如,线性低密度聚乙烯组合物的乙烯基不饱和度可以是每一千个存在于线性低密度聚乙烯组合物中的碳原子低于0.08个乙烯基。

[0027] 线性低密度聚乙烯组合物可以包含低于35重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元。低于35重量%的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中;例如,线性低密度聚乙烯组合物可以包含低于25重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以包含低于15重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以包含低于14重量%的衍生自一个或多个 α -烯烃共聚单体的单元。

[0028] α -烯烃共聚单体典型地具有不超过20个碳原子。举例来说, α -烯烃共聚单体可以优选具有3到10个碳原子,并且更优选具有3到8个碳原子。示例性 α -烯烃共聚单体包括(但不限于)丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯及4-甲基-1-戊烯。

所述一个或多个 α -烯烃共聚单体可以例如选自由丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯组成的群组;或在替代方案中选自由1-己烯和1-辛烯组成的群组。

[0029] 线性低密度聚乙烯组合物可以包含至少65重量%的衍生自乙烯的单元。至少75重量%的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中;例如,线性低密度聚乙烯组合物可以包含至少85重量%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以包含低于100重量%的衍生自乙烯的单元。

[0030] 线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于100重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物。低于或等于100ppm的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露本文中;例如,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于10重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于8重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于6重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于4重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于2重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于1.5重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于1重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于0.75重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;或在替代方案中,线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于0.5重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物;线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含每一百万份线性低密度聚乙烯组合物低于或等于0.25重量份的由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物。线性低密度聚乙烯组合物中由基于钪的茂金属催化剂残留的钪残余物可以通过x射线荧光(x-ray fluorescence, XRF)测量,其是相对于参考标准品校准。在优选方法中,聚合物树脂颗粒在高温下压缩模制成厚度是约3/8英寸的斑块以用于x射线测量。在极低金属浓度(如低于0.1ppm)下,ICP-AES将是一种测定线性低密度聚乙烯组合物中存在的金属残余物的适合方法。在一个实施例中,线性低密度聚乙烯组合物基本上不含铬、锆或钛成分,也就是说,这些金属不存在或仅以本领域的技术人员视为痕量的量存在,如例如低于0.001ppm。

[0031] 线性低密度聚乙烯组合物可以另外包含另外的添加剂。此类添加剂包括(但不限于)一种或多种基于水滑石的中和剂、抗静电剂、增色剂、染料、润滑剂、填充剂、色素、主要抗氧化剂、辅助抗氧化剂、加工助剂、UV稳定剂、成核剂及其组合。本发明的聚乙烯组合物可以含有任何量的添加剂。以包括此类添加剂在内的线性低密度聚乙烯组合物的重量计,线性低密度聚乙烯组合物可以包含以组合重量计从约0到约10%的此类添加剂。从约0到约10重量%的所有个别值和子范围都包括在本文中并且揭露于本文中;例如,以包括此类添

加剂在内的线性低密度聚乙烯组合物的重量计,线性低密度聚乙烯组合物可以包含以组合重量计从0到7%的添加剂;在替代方案中,以包括此类添加剂在内的线性低密度聚乙烯组合物的重量计,线性低密度聚乙烯组合物可以包含以组合重量计从0到5%的添加剂;或在替代方案中,以包括此类添加剂在内的线性低密度聚乙烯组合物的重量计,线性低密度聚乙烯组合物可以包含以组合重量计从0到3%的添加剂;或在替代方案中,以包括此类添加剂在内的线性低密度聚乙烯组合物的重量计,线性低密度聚乙烯组合物可以包含以组合重量计从0到2%的添加剂;或在替代方案中,以包括此类添加剂在内的线性低密度聚乙烯组合物的重量计,线性低密度聚乙烯组合物可以包含以组合重量计从0到1%的添加剂;或在替代方案中,以包括此类添加剂在内的线性低密度聚乙烯组合物的重量计,线性低密度聚乙烯组合物可以包含以组合重量计从0到0.5%的添加剂。

[0032] 可以采用任何常规乙烯(共)聚合反应来制造此类线性低密度聚乙烯组合物。此类常规乙烯(共)聚合反应包括(但不限于)使用一种或多种常规反应器,例如流化床气相反应器、环流反应器、搅拌釜反应器、并联分批反应器、串联分批反应器和/或其任何组合进行的气相聚合法、浆料相聚合法、溶液相聚合法及其组合。举例来说,可以在单一气相反应器中经由气相聚合法制备线性低密度聚乙烯组合物;然而,此类线性低密度聚乙烯组合物的制造不限于气相聚合法,并且可以采用以上任何聚合方法。在一个实施例中,聚合反应器可以包含串联、并联或其组合的两个或更多个反应器。优选地,聚合反应器是一个反应器,例如流化床气相反应器。在另一个实施例中,气相聚合反应器是包含一种或多种进料流的连续聚合反应器。在聚合反应器中,将一种或多种进料流组合在一起,并且包含乙烯和任选地一个或多个共聚单体(例如一种或多种 α -烯烃)的气体通过任何适合方式连续地流动或循环通过聚合反应器。在连续流体化工艺中,可以将包含乙烯和任选地一个或多个共聚单体(例如一种或多种 α -烯烃)的气体向上馈送通过分配板以使床流体化。

[0033] 在制造时,将基于钨的茂金属催化剂系统连续地馈送到反应器(例如流化床气相反应器)中,所述催化剂系统包括辅催化剂(如以下进一步详细描述)、乙烯、任选地一个或多个 α -烯烃共聚单体、氢气、任选地一种或多种惰性气体和/或液体(例如 N_2 、异戊烷及己烷),以及任选地一种或多种连续性添加剂,例如乙氧基化硬脂酰胺或二硬脂酸铝或其组合。反应器可以与一个或多个出料罐、缓冲罐、净化罐和/或再循环压缩机流体连通。反应器中的温度范围典型地是70到115 $^{\circ}C$,优选是75到110 $^{\circ}C$,更优选是75 到100 $^{\circ}C$,并且压力范围是15到30atm,优选是17到26atm。在聚合物床底部处的分配板提供向上流的单体、共聚单体及惰性气体流的均匀流动。也可以提供机械搅拌器以提供固体粒子与共聚单体气流之间的接触。流化床(一种垂直圆柱形反应器)可以在顶部具有球形以便降低气体速度;因此,使颗粒状聚合物与向上流的气体分离。随后将未反应的气体冷却以去除聚合反应热,再压缩,然后再循环到反应器的底部。一旦去除了残余烃,并且在 N_2 下将树脂输送到净化箱,就可以引入水分以在线性低密度聚乙烯组合物暴露于氧气之前,减少在 O_2 存在下任何残余催化反应的存在。然后,可以将线性低密度聚乙烯组合物转移到挤出机中进行粒化。此类粒化技术一般是已知的。线性低密度聚乙烯组合物可以另外进行熔融筛选。在挤出机中进行熔融工艺之后,使熔融的组合物通过超过一个筛网串联安置的一个或多个活性筛网,其中在约5到约100lb/hr/in²(1.0到约20kg/s/m²)的质量通量下,每个活性筛网的微米级保留大小是从约2 μm 到约400 μm (2到4 $\times 10^{-5}m$),并且优选是约2 μm 到约300 μm (2到3 $\times 10^{-5}m$),并且最优选是约2

μm 到约 $70\mu\text{m}$ (2 到 $7 \times 10^{-6}\text{m}$)。此类进一步熔融筛选揭露于美国专利号6,485,662中,所述专利以引入的方式并入本文中,由此其揭露熔融筛选。

[0034] 在流化床反应器的一个实施例中,将单体流传递到聚合段中。流化床反应器可能包括与减速区流体连通的反应区。反应区包括由生长的聚合物粒子、成形的聚合物粒子及催化剂组合物粒子形成的床,这些粒子通过呈组分进料形式的可聚合的改性气体组分以及再循环流体连续流动穿过反应区而流体化。优选地,所述组分进料包括可聚合单体,最优选乙烯和任选地一个或多个 α -烯烃共聚单体,并且还可以包括如本领域中已知并且揭露于例如美国专利号4,543,399、美国专利号5,405,922及美国专利号5,462,999中的缩合剂。

[0035] 流化床具有由气体穿流通过所述床产生的大量密集的单移动粒子,优选聚乙烯粒子的整体外观。穿过所述床的压降等于或略高于所述床的重量除以截面积。因此,其取决于反应器的几何形状。为了在反应区中维持可行的流化床,穿过所述床的表观气速必须超过流体化所需的最小流量。优选表观气速是最小流速的至少两倍。通常,表观气速不超过 1.5m/sec 并且通常不超过 0.76ft/sec 就足以。

[0036] 一般来说,反应区的高度与直径比率可以在约2:1到约5:1范围内变化。当然,所述范围可以变为更大或更小的比率,并且取决于期望的制造能力。减速区的截面积典型地在反应区截面积的约2倍到约3倍的范围内。

[0037] 减速区具有比反应区大的内径,并且可以呈圆锥形。正如名称所表明的,减速区由于截面积增加而使气体的速度减慢。气体速度的这一减慢使夹带的粒子下降到床中,从而降低了从反应器流出的夹带的粒子的量。从反应器顶部离开的气体是再循环气流。

[0038] 再循环物流在压缩机中被压缩,随后通过热交换区,在所述物流返回到床之前,在热交换区中去除热。热交换区典型地是一种热交换器,其可以是水平型或垂直型的。必要时,可以采用若干热交换器以分级降低循环气流的温度。也可能将压缩机设置在热交换器下游或在若干热交换器之间的中间点处。冷却之后,再循环物流通过再循环入口管线返回到反应器。冷却的再循环物流吸收由聚合反应产生的反应热。

[0039] 优选地,再循环物流返回到反应器并通过气体分配板返回到流化床。气体导流装置优选安设在到反应器的入口处,以防止所包含的聚合物粒子沉降及聚结成固体块,并且还防止液体在反应器底部积聚,以便于容易地在循环气流中含有液体的工艺与不含液体的那些工艺之间转变,并且反之亦然。此类导流装置描述于美国专利号4,933,149及美国专利号6,627,713中。

[0040] 流化床中使用的基于钨的催化剂系统优选在对储存的材料呈惰性的气体层(如氮气或氩气)下储存于储槽中待用。基于钨的催化剂系统可以在任何时间并且通过任何适合方式添加到反应系统或反应器中,并且优选直接添加到反应系统的流化床中或在最后一个热交换器(即,相对于流动下游最远的交换器)下游的再循环管线中,在此情况下,活化剂从分配器馈送到所述床或再循环管线中。基于钨的催化剂系统在分配板上方一点处注入所述床中。优选地,在床中与聚合物粒子发生良好混合的位置处注入基于钨的催化剂系统。在分配板上方的一个位置处注入基于钨的催化剂系统有助于流化床聚合反应器的操作。

[0041] 可以通过不同方式将单体引入聚合区中,包括(但不限于)通过喷嘴直接注入床或循环气体管线中。还可以通过安置在床上方上的喷嘴将单体喷洒到所述床的顶部上,此举可以通过循环气流帮助消除一些碎屑留存物。

[0042] 组分流体可以通过通向反应器的独立管线馈送到所述床。组分物流的组成是通过气体分析器确定的。气体分析器确定再循环物流的组成,并且相应地调整组分物流的组成以在反应区内维持基本上稳定状态的气体组成。气体分析器可以是常规的气体分析器,其确定再循环物流的组成以维持进料流组分的比率。此类设备是可从广泛多种来源购得的。气体分析器典型地被安置用于从位于减速区与热交换器之间的取样点接收气体。

[0043] 线性低密度聚乙烯组合物的生产率宜通过调整催化剂组合物注入速率、活化剂注入速率或两者来进行控制。由于催化剂组合物注入速率的任何变化都将改变反应速率并由此改变床中产生热的速率,故对进入反应器中的再循环物流的温度进行调整以适应产热速率的任何变化。此确保在床中维持基本上恒定的温度。流化床和再循环物流冷却系统的完整仪器使用当然可用于检测所述床中的任何温度变化,由此使操作员或常规自动控制系统能够对再循环物流的温度作出适合调整。

[0044] 在一组给定的操作条件下,通过以微粒聚合物产物形成的速率抽出一部分床作为产物,将流化床维持在基本上恒定的高度。由于产热速率与产物形成速率直接相关,故在入口流体中不存在或存在可忽略的可汽化液体时,在恒定流体速度下,整个反应器中流体温度升高(即,入口流体温度与出口流体温度之间的差异)的测量值将指示线性低密度聚乙烯组合物形成的速率。

[0045] 在微粒聚合物产物从反应器排出时,需要并且优选将流体与产物分开并且使流体返回到再循环管线。本领域中已知多种方式可实现此分离。可以替代性采用的产物排出系统揭露并主张于美国专利号4,621,952中。此类系统典型地采用了至少一对(并联)的槽罐,其包含串联布置的沉降槽和转移槽并且使分离的气相从沉降槽的顶部返回到反应器中靠近流化床顶部的位置。

[0046] 在流化床气相反应器实施例中,本文的流化床工艺的反应器温度范围从70℃或75℃或80℃到90℃或95℃或100℃或110℃或115℃,其中期望的温度范围包含本文中所描述的任何温度上限与任何温度下限的组合。一般来说,考虑到本发明的聚乙烯组合物在反应器内的烧结温度以及在反应器或再循环管线中可能发生的结垢,反应器温度是在可行的最高温度下操作。

[0047] 以上工艺适合于制造包含乙烯衍生的单元的均聚物,或包含乙烯衍生的单元与至少一个或多个其它 α -烯烃衍生的单元的共聚物。

[0048] 为了在本发明中维持适当的催化剂生产率,优选反应器中存在的乙烯是在或超过160psia(1100kPa),或190psia(1300kPa),或200psia(1380kPa),或210psia(1450kPa),或220psia(1515kPa)的分压下。

[0049] 如果在聚合反应器中存在共聚单体,例如一个或多个 α -烯烃共聚单体,则所述共聚单体是会在成品聚乙烯中达到期望的共聚单体并入重量百分比的任何水平存在。这表示为共聚单体与乙烯(如本文所描述)的摩尔比,这一比率是循环气体中共聚单体气体的摩尔浓度与循环气体中乙烯气体的摩尔浓度的比率。在本发明的聚乙烯组合物制造的一个实施例中,循环气体中存在的共聚单体与乙烯的摩尔比范围从0到0.1(共聚单体:乙烯);并且在另一个实施例中从0到0.05;并且在另一个实施例中从0到0.04;并且在另一个实施例中从0到0.03;并且在另一个实施例中从0到0.02。

[0050] 也可以将氢气添加到聚合反应器中以控制本发明的线性低密度聚乙烯组合物的

最终特性(例如 I_{21} 和/或 I_2)。在一个实施例中,循环气流中氢气与乙烯单体的比率(ppm H_2 /mol % C_2)范围在一个实施例中从0到60:1;在另一个实施例中从0.10:1 (0.10)到50:1 (50);在另一个实施例中从0到35:1 (35);在另一个实施例中从0到25:1 (25);从7:1 (7)到22:1 (22)。

[0051] 在一个实施例中,用于制造线性低密度聚乙烯组合物的方法包括以下步骤:(1)在单级反应器中,经由气相(共)聚合工艺使乙烯和任选地一个或多个 α -烯烃共聚单体在基于铪的茂金属催化剂存在下聚合;以及(2)由此产生线性低密度聚乙烯组合物。

[0052] 如本文所使用,基于铪的催化剂系统是指能够催化乙烯单体和任选地一个或多个 α -烯烃共聚单体聚合产生聚乙烯的催化剂。此外,基于铪的催化剂系统包含二茂铪组分。二茂铪组分可以包含单环戊二烯基型、双环戊二烯基型或三-环戊二烯基型铪络合物。在一个实施例中,环戊二烯基型配位基包含环戊二烯基或与环戊二烯基等瓣的配位基及其取代的型式。与环戊二烯基等瓣的配位基的代表性实例包括(但不限于)环戊并菲基、茛基、苯并茛基、芴基、八氢芴基、环辛四烯基、环戊并环十二烯、菲啶基、3,4-苯并芴基、9-苯基芴基、8-H-环戊并[a]茛基、7H-二苯并芴基、茛并[1,2-9]蒽、噻吩并茛基、噻吩并芴基、其氢化型式(例如4,5,6,7-四氢茛基,或“ H_4Ind ”)及其取代的型式。在一个实施例中,二茂铪组分是未桥连的双-环戊二烯基二茂铪及其取代的型式。在另一个实施例中,二茂铪组分不包括未取代的桥连和未桥连的双-环戊二烯基二茂铪以及未取代的桥连和未桥连的双-茛基二茂铪。如本文所使用,术语“未取代的”意思指,只有氢基结合到环并且无其它基团。优选地,适用于本发明中的二茂铪可以由下式表示(其中“Hf”是铪):



[0054] 其中n是1或2,p是1、2或3, C_p 各自独立地是结合到铪的环戊二烯基配位基或与环戊二烯基等瓣的配位基,或其取代型式;并且X选自由以下基团组成的群组:氢基、卤基、 C_1 到 C_{10} 烷基及 C_2 到 C_{12} 烯基;并且其中当n是2时, C_p 各自可以通过桥连基团A彼此结合,所述桥连基团A选自由以下各物组成的群组: C_1 到 C_5 亚烷基、氧、烷基胺、硅烷基-烃及硅烷氧基-烃。 C_1 到 C_5 亚烷基的实例包括亚乙基($--CH_2CH_2--$)桥连基团;烷基胺桥连基团的实例包括甲基酰胺($--(CH_3)N--$);硅烷基-烃桥连基团的实例包括二甲基硅烷基($--(CH_3)_2Si--$);并且硅烷氧基-烃桥连基团的实例包括($--O--(CH_3)_2Si--O--$)。在一个特定实施例中,二茂铪组分是由式(1)表示,其中n是2并且p是1或2。

[0055] 如本文所使用,术语“取代的”意思指,所提到的基团具有至少一个部分代替了任何位置中的一个或多个氢,所述部分选自如卤素基团(如F、Cl、Br)、羟基、羰基、羧基、胺基、膦基、烷氧基、苯基、萘基、 C_1 到 C_{10} 烷基、 C_2 到 C_{10} 烯基及其组合等基团。取代的烷基和芳基的实例包括(但不限于)酰基、烷基氨基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳氨基及其组合。更优选地,适用于本发明中的二茂铪组分可以由下式表示:



[0057] 其中 C_p 各自是环戊二烯基配位基并且各自结合到铪;R各自独立地选自氢基和 C_1 到 C_{10} 烷基,最优选氢基和 C_1 到 C_5 烷基;并且X选自由氢基、卤基、 C_1 到 C_{10} 烷基及 C_2 到 C_{12} 烯基组成的群组,并且更优选X选自由卤基、 C_2 到 C_6 亚烷基及 C_1 到 C_6 烷基组成的群组,并且最优选X选自由氯、氟、 C_1 到 C_5 烷基及 C_2 到 C_6 亚烷基组成的群组。在最优选的实施例中,二茂铪是由以

上式(2)表示,其中至少一个R基团是如上所定义的烷基,优选是C₁到C₅烷基,并且其余是氢基。在最优选的实施例中,Cp各自独立地被一个、两个、三个选自由以下基团组成的群组的基团取代:甲基、乙基、丙基、丁基及其异构体。

[0058] 在一个实施例中,基于二茂钪的催化剂系统是非均相的,即,基于二茂钪的催化剂可以另外包含载体材料。载体材料可以是本领域中已知用于负载催化剂组合物的任何物质;例如无机氧化物;或在替代方案中二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氯化镁、石墨、氧化镁、二氧化钛、氧化锆及蒙脱石,其中任一种都可以如通过氟化法、煅烧法或本领域中已知的其它方法以化学方式/以物理方式进行改性。在一个实施例中,载体材料是通过马尔文分析(Malvern analysis)测定平均粒度为1到60mm;或在替代方案中10到40mm的二氧化硅材料。

[0059] 基于钪的催化剂系统可以另外包含活化剂。已知能活化催化剂组分朝向烯烃聚合的任何适合活化剂都是适合的。在一个实施例中,活化剂是铝氧烷;在替代方案中是甲铝氧烷,如J.B.P.苏亚雷斯(J.B.P. Soares)和A.E.哈姆雷克(A.E. Hamielec)于3(2)聚合反应工程(POLYMER REACTION ENGINEERING) 131 200(1995)中所描述。铝氧烷可以优选被共同负载于载体材料上,铝与钪(Al:Sc)的摩尔比范围从80:1到200:1,最优选是90:1到140:1。

[0060] 此类基于钪的催化剂系统进一步详细描述于美国专利号6,242,545和美国专利号7,078,467(以引入的方式并入本文中)中。

[0061] 低密度聚乙烯组合物组分

[0062] 根据本发明的适合于挤出涂覆或挤出层合应用的聚烯烃共混物组合物包含低于50重量%;例如从20到40重量%;或在替代方案中从25到35重量%的低密度聚乙烯(LDPE)。低密度聚乙烯的密度范围从0.915到0.930g/cm³;例如从0.915到0.925g/cm³;或在替代方案中从0.918到0.922g/cm³。低密度聚乙烯的熔融指数(I₂)范围从0.1到5g/10分钟;例如从0.5到3g/10分钟;或在替代方案中从1.5到2.5g/10分钟。低密度聚乙烯的分子量分布(M_w/M_n)范围从6到15;例如从6到12;或在替代方案中从8到15;或在替代方案中8到12。此类低密度聚乙烯组合物可例如从陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)购得。

[0063] LDPE组分具有每1000个碳至少2个长链分支和/或每1000个碳最多4个长链分支。如经由¹³C NMR所测量,LDPE组分在32.7ppm处具有峰,表明在LDPE组分中的C₅或戊基分支存在C₃碳。

[0064] 制造聚烯烃基混物组合物的工艺

[0065] 可以经由任何常规熔融共混工艺(如经由挤出机,例如单螺杆或双螺杆挤出机进行挤出)来制备聚烯烃共混物组合物。LDPE、LLDPE及任选地一种或多种添加剂可以按任何次序经由一个或多个挤出机熔融共混,从而形成均匀聚烯烃共混物组合物。在替代方案中,LDPE、LLDPE及任选地一种或多种添加剂可以按任何次序干式共混,随后挤出以形成挤出物层。

[0066] 添加剂

[0067] 本发明的聚烯烃共混物组合物可以另外包含一种或多种另外的添加剂。此类添加剂包括(但不限于)一种或多种基于水滑石的中和剂、一种或多种成核剂、一种或多种抗静电剂、一种或多种增色剂、一种或多种染料、一种或多种润滑剂、一种或多种填充剂、一种或多种色素、一种或多种主要抗氧化剂、一种或多种辅助抗氧化剂、一种或多种加工助剂、一

种或多种UV稳定剂和/或其组合。聚烯烃共混物组合物可以包含任何量的此类添加剂。以聚烯烃共混物组合物的总重量计,聚烯烃共混物组合物可以包含以组合重量计的从约0到约10%的此类添加剂。

[0068] 最终应用

[0069] 根据本发明的聚烯烃共混物组合物适合于挤出涂覆工艺、挤出层合工艺及铸造薄膜挤出工艺。

[0070] 在挤出涂覆工艺中,根据本发明的聚烯烃共混物组合物经由例如挤出机熔融,并且熔融的聚烯烃共混物组合物被施加到移动的衬底,如纸、纸板、箔或其它聚合物薄膜;由此制造出涂覆的衬底或物品。

[0071] 在挤出层合工艺中,根据本发明的聚烯烃共混物组合物经由例如挤出机熔融,并且熔融的聚烯烃共混物组合物被施加到打算与熔融的聚烯烃共混物组合物胶合在一起的至少2个移动的衬底。

[0072] 在挤出涂覆和挤出层合工艺中,行进的腹板被按压在压力加载辊 (pressure loaded roll) 与冷却辊之间以使熔融的聚烯烃共混物组合物迅速骤冷。挤出涂覆生产线的工作是施加此熔融的薄膜作为无凝胶的均匀层以得到不起皱的衬底。

[0073] 在铸造薄膜挤出工艺中,挤出薄膜穿过狭缝到冷却的高度抛光的转向辊上,其中所述薄膜从一侧骤冷。所述辊的速度控制拉伸比和最终薄膜厚度。随后将薄膜传送到第二辊上以对另一侧进行冷却。最后使其穿过一系列辊并且卷绕在辊上。

[0074] 实例

[0075] 以下实例说明本发明,但并不打算限制本发明的范围。本发明的实例证实,根据本发明的聚烯烃共混物组合物有利于层间粘合,同时维持可接受的颈缩和牵伸性能特性。

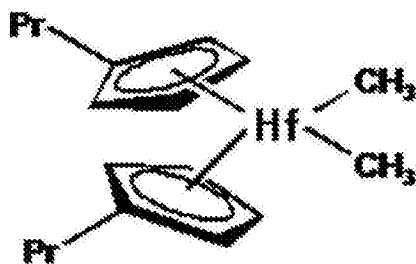
[0076] 本发明的组合物1

[0077] 本发明的组合物1包含 (a) 约70重量%的线性低密度聚乙烯 (LLDP1), 其是乙烯-己烯互聚物, 具有约 $0.908\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、在 190°C 和 2.16kg 下测量的约 $21.1\text{g}/10$ 分钟的熔融指数 (I_2)、约27.5的熔融流动比率 (I_{21}/I_2); 以及 (b) 约30重量%的低密度聚乙烯 (LDPE), 其具有约 $0.918\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、在 190°C 和 2.16kg 下测量的约 $2.3\text{g}/10$ 分钟的熔融指数 (I_2)。

[0078] 将LLDPE1组分和LDPE组分混合于18mm的双螺杆挤出机 (micro-18) 中。所用双螺杆挤出机是通过哈克软件 (Haake software) 控制的Leistritz机器。挤出机具有五个加热区、一个喂料区及一个3mm的拉丝模具。喂料区通过流动的河水进行冷却, 而其余区域1-5和模具通过电加热并且分别空气冷却到 120°C 、 135°C 、 150°C 、 190°C 、 190°C 及 190°C 。将团粒共混物组分组合于塑料袋中并且手动翻转共混。在预加热挤出机之后, 对测力计和模具压力转换器进行校准。挤出机的驱动单元是以200rpm运转, 由此通过齿轮转换到250rpm的螺杆速度。随后通过K2VT20型双螺钻K-Tron喂料器, 使用团粒螺钻将干式共混物喂送 ($6-8\text{lbs/hr}$) 到挤出机中。对喂料器的料斗充氮气并且用箔将喂料区密封于挤出机以使空气侵入减到最少, 从而使可能由氧引起的聚合物降级降到最低。所得股线用水骤冷, 用空气刀干燥, 并用Conair切碎机粒化, 从而形成聚烯烃共混物组合物1。测量LLDPE-1和聚烯烃共混物组合物1的另外的特性并且分别报告于表1和表2中。

[0079] LLDPE1是在单一流化床反应器系统中, 根据表3中报告的聚合条件在如上文所描述的基于钨的催化剂系统存在下经由气相聚合制备, 所述基于钨的催化剂系统是由以下

结构表示:



[0080] 比较性聚烯烃共混物组合物A

[0081] 比较性聚烯烃共混物组合物A包含 (a) 约70重量%的比较性线性低密度聚乙烯 (LLDPE-A), 其是乙烯-辛烯互聚物, 具有约 $0.908\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、在 190°C 和 2.16kg 下测量的约 $21.6\text{g}/10$ 分钟的熔融指数 (I_2)、约 22.0 的熔融流动比率 (I_{21}/I_2); 以及 (b) 约30重量%的低密度聚乙烯 (LDPE), 其具有约 $0.918\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、在 190°C 和 2.16kg 下测量的约 $2.3\text{g}/10$ 分钟的熔融指数 (I_2)。

[0082] 将LLDPE-A组分和LDPE组分混合于 18mm 的双螺杆挤出机 (micro-18) 中。所用双螺杆挤出机是通过哈克软件控制的Leistritz机器。挤出机具有五个加热区、一个喂料区及一个 3mm 的拉丝模具。喂料区通过流动的河水进行冷却, 而其余区域1-5和模具通过电加热并且分别空气冷却到 120°C 、 135°C 、 150°C 、 190°C 、 190°C 及 190°C 。将团粒共混物组分组合于塑料袋中并且手动翻转共混。在预加热挤出机之后, 对测力计和模具压力转换器进行校准。挤出机的驱动单元是以 200rpm 运转, 由此通过齿轮转换到 250rpm 的螺杆速度。随后通过K2VT20型双螺钻K-Tron喂料器, 使用团粒螺钻将干式共混物喂送 ($6\text{--}8\text{lbs}/\text{hr}$) 到挤出机中。对喂料器的料斗充氮气并且用箔将喂料区密封于挤出机以使空气侵入减到最少, 从而使可能由氧引起的聚合物降级降到最低。所得股线用水骤冷, 用空气刀干燥, 并用Conair切碎机粒化, 从而形成聚烯烃共混物组合物A。测量LLDPE-A和聚烯烃共混物组合物A的另外的特性并且分别报告于表1和表2中。

[0083] 本发明的薄膜1

[0084] 本发明的薄膜1是根据表4中报告的工艺条件, 在科林铸造薄膜生产线 (Collin cast film line) (类型: 冷却辊, 编号4430-50-07) 上经由铸造薄膜工艺制备。三层薄膜是通过挤出以下各物来制备: (1) 以所述三层薄膜的总重量计25重量%的表层, 经由挤出机编号1制造, 包含Ulramid B40.01; (2) 以所述三层薄膜的总重量计50重量%的核心层, 经由挤出机编号2制造, 以所述核心层的总重量计包含90重量%的ATTANE™ 4202和10重量%的AMPLIFY™ GR-205; (3) 以所述三层薄膜的总重量计25重量%的如上文所描述的LLDPE1, 经由挤出机编号3制造。

[0085] 三个并联的挤出机1-3 (2个科林型E25P单螺杆挤出机和1个科林型E30P单螺杆 挤压机) 喂料到模间隙是约 10mil (0.010 英寸) 的单一 10 英寸宽薄膜模具中。随后将熔融的聚合物挤出到保持 25°C 的抛光的不锈钢冷却辊上。随后使薄膜通过若干辊并喂送到薄膜卷绕机上。测试本发明的薄膜1的热粘性强度和热封强度特性, 并且这些特性示于图2和图3中。

[0086] 比较性薄膜A

[0087] 比较性薄膜A是根据表4中报告的工艺条件, 在科林铸造薄膜生产线 (类型: 冷却辊, 编号4430-50-07) 上经由铸造薄膜工艺制备。三层薄膜是通过挤出以下各物来制备: (1) 以所述三层薄膜的总重量计25重量%的表层, 经由挤出机编号1制造, 包含Ulramid

B40.01; (2) 以所述三层薄膜的总重量计50重量%的核心层,经由挤出机编号2制造,以所述核心层的总重量计包含90重量%的ATTANE™ 4202和10重量%的AMPLIFY™ GR-205; (3) 以所述三层薄膜的总重量计25重量%的如上文所描述的比较性LLDPE-A,经由挤出机编号3制造。

[0088] 三个并联的挤出机1-3 (2个科林型E25P单螺杆挤出机和1个科林型E30P单螺杆挤压机) 馈料到模间隙是约10mil (0.010英寸) 的单一10英寸宽薄膜模具中随后将熔融的聚合物挤出到保持25℃的抛光的冷却辊上。随后使薄膜通过若干辊并馈送到薄膜卷绕机上。测试比较性薄膜A的热粘性强度和热封强度特性,并且这些特性示于图2和图3中。

[0089] 本发明的挤出涂覆的薄膜1-a

[0090] 本发明的组合物1-a包含 (a) 约70重量%的线性低密度聚乙烯 (LLDPE1), 其是乙烯-己烯互聚物, 具有约0.908g/cm³的密度、在190℃和2.16kg下测量的约21.1g/10分钟的熔融指数 (I₂)、约27.5的熔融流动比率 (I₂₁/I₂); 以及 (b) 约30重量%的低密度聚乙烯 (LDPE), 其具有约0.918g/cm³的密度、在190℃和2.16kg下测量的约2.3g/10分钟的熔融指数 (I₂), 其中组分a和b通过干式共混 (翻转共混, 直到获得均相共混物, 此可能花费约30分钟) 以用于挤出涂覆, 从而形成本发明的聚烯烃共混物组合物1-a。所有涂覆实验都是在Black-Clawson挤出涂覆/层合生产线上进行。在6英寸气隙下以440fpm和880fpm测量颈缩 (实际涂覆宽度与定边宽度的差异) 的量, 分别得到1mil和0.5mil涂层。牵伸是注意到边缘缺陷的速度或熔融的帘幕从模具完全撕裂的速度。尽管所述设备能够达到3000fpm的牵引速度, 但在这些实验中, 所用最大速度是1500fpm。在约90rpm的螺杆速度期间, 还记录下150马力3¹/₂英寸直径挤出机产生250lb/h生产量的电动机电流。聚烯烃共混物组合物1-a在成形为本发明的挤出涂覆的薄膜1-a (如上文所描述) 时观察到的颈缩和牵伸特性报告于表5中。

[0091] 比较性挤出涂覆的薄膜A-1

[0092] 比较性组合物A-1包含 (a) 约70重量%的线性低密度聚乙烯 (LLDPE-A), 其是乙烯-辛烯互聚物, 具有约0.908g/cm³的密度、在190℃和2.16kg下测量的约21.6g/10分钟的熔融指数 (I₂)、约22.0的熔融流动比率 (I₂₁/I₂); 以及 (b) 约30重量%的低密度聚乙烯 (LDPE), 其具有约0.918g/cm³的密度、在190℃和2.16kg下测量的约2.3g/10分钟的熔融指数 (I₂), 其中组分a和b通过干式共混 (翻转共混, 直到获得均相共混物, 此可能花费约30分钟) 以用于挤出涂覆, 从而形成本发明的聚烯烃共混物组合物A-1。所有涂覆实验都是在Black-Clawson挤出涂覆/层合生产线上进行。在6英寸气隙下以440fpm和880fpm测量颈缩 (实际涂覆宽度与定边宽度的差异) 的量, 分别得到1mil和0.5mil涂层。牵伸是注意到边缘缺陷的速度或熔融的帘幕从模具完全撕裂的速度。尽管所述设备能够达到3000fpm的牵引速度, 但在这些实验中, 所用最大速度是1500fpm。在约90rpm的螺杆速度期间, 还记录下150马力3¹/₂英寸直径挤出机产生250lb/h生产量的电动机电流。聚烯烃共混物组合物A-1在成形为比较性挤出涂覆的薄膜A-1 (如上文所描述) 时观察到的颈缩和牵伸特性报告于表5中。

[0093] 表1

[0094]

	单位	本发明的LLDPE 1	比较性LLDPE A
密度	g/cc	0.908	0.908

I ₂	g/10min	21.1	21.6
I ₂₁	g/10min	579	475
I ₂₁ /I ₂		27.5	22.0
Mn	g/mol	16,393	18,142
Mw	g/mol	49,655	45,649
Mz	g/mol	106,744	87,985
Mw/Mn		3.03	2.52
Mz/Mw		2.15	1.93
Eta*(0.1rad/s)	Pa.s	418	348
Eta*(1.0rad/s)	Pa.s	419	343
Eta*(10rad/s)	Pa.s	398	324
Eta*(100rad/s)	Pa.s	290	249
Eta*0.1/Eta*100		1.44	1.40
乙烯基	每1000个碳	0.02	0.24
ZSVR		1.01	1.21

[0095] 表2

[0096]

	单位	本发明的组合物1	比较性组合物A
密度	g/cc	0.912	0.910
I ₂	g/10min	9.3	11.4

[0097]

I ₁₀	g/10min	71	85
I ₁₀ /I ₂		7.7	7.4
Mn	g/mol	13,738	15,571
Mw	g/mol	90,753	87,829
Mz	g/mol	471,740	471,074
Mw/Mn		6.61	5.64
熔体强度	cN	4.0	3.2

[0098] 表3

[0099]

	本发明的LLDPE 1
反应器压力 (psi)	348
床温 (°C)	70
C ₂ 分压 (psi)	190
C ₆ /C ₂ 摩尔比	0.0164
C ₆ /C ₂ 流量比	0.1120
H ₂ ppm/C ₂ mol%	19.90
H ₂ PPM	1043
异戊烷 (mol%)	7.50

反应器滞留时间 (hr)	1.98
--------------	------

[0100] 表4

[0101]

挤出机条件	挤出机1	挤出机2	挤出机3
入口温度(°C)	40	40	40
圆筒1温度(°C)	225	225	200
圆筒2温度(°C)	240	240	210
圆筒3温度(°C)	245	245	245
圆筒4温度(°C)	255	255	260
接头温度(°C)	265	265	260
熔融温度(°C)	247	248	252
螺杆速度 (rpm)	43	45	67
熔融压力(巴)	53	86	56
送料速率 (kg/h)	2	4	2
模具温度(°C)	280	280	280

[0102] 表5

[0103]

	单位	本发明的聚烯烃共混物组合物 1-a	比较性聚烯烃共混物组合物 A-1
在 440 fpm 下的颈缩	英寸	2.9	3.0
在 880 fpm 下的颈缩	英寸	2.3	2.4
牵伸	fpm	> 1500	> 1500
线速度	fpm	440	440
挤出机速度	rpm	90	90
马力	hp	28	29

[0104]

安培数	A	130	127
熔融温度	F	604	602
压头	psi	1284	1302

[0105] 测试方法

[0106] 测试方法包括以下各项:

[0107] 熔融指数

[0108] 熔融指数 (I_2 和 I_{21}) 是根据ASTM D-1238在190°C以及分别在2.16kg和21.6kg载荷下测量。其值是以g/10分钟为单位报告。

[0109] 密度

[0110] 用于密度测量的样品是根据ASTM D4703制备。测量是使用ASTM D792方法B按压样品在一小时内进行。

[0111] 动态剪切流变分析

[0112] 在10MPa空气压力下,在177°C下经5分钟将样品压缩模制成3mm厚度×25mm直径的圆形斑块。随后将样品从压力机上取出并放在柜台上冷却。

[0113] 在氮气净化下,在配备有25mm平行板的ARES应变控制流变仪(TA仪器公司(TA Instruments))上进行恒温频率扫描测量。对于每次测量,在间隙归零之前,将流变仪热平衡至少30分钟。将样品放在板上并使其在190℃下熔融五分钟。接着使板接近于2mm,修整样品,随后开始测试。所述方法另外内设五分钟延迟,以允许温度平衡。实验是在190℃下经0.1-100rad/s的频率范围以每十秒时间五个点进行。应变振幅恒定在10%。分析应力响应的振幅和相位,由此计算储能模量(G')、损耗模量(G'')、复合模量(G^*)、动态粘度(η^*)以及 $\tan(\delta)$ 或 $\tan\delta$ 。

[0114] 熔体强度

[0115] 在附接到Gottfert Rheotester 2000毛细管流变仪的Gottfert Rheotens 71.97(高特福有限公司(Göettfert Inc.);南卡罗莱纳州石山(Rock Hill,SC))上进行熔体强度测量。将聚合物熔体以平的进入角(180度)挤出通过毛细管模,其中毛细管直径是2.0mm并且纵横比(毛细管长度/毛细管直径)是15。

[0116] 样品在190℃下平衡10分钟之后,活塞以0.265mm/s的恒定活塞速度操作。标准测试温度是190℃。将样品单轴拉伸到位于模具下方100mm处的一组加速轧缝,其加速度是2.4mm/s²。随轧辊的卷绕速度变化记录下拉力。熔体强度报告为在链断裂前的平线区力(cN)。在熔体强度测量中使用以下条件:柱塞速度=0.265mm/s;轮盘加速度=2.4mm/s²;毛细管直径=2.0mm;毛细管长度=30mm;并且机筒直径=12mm。

[0117] 高温凝胶渗透色谱法

[0118] 凝胶渗透色谱(GPC)系统由配备有机载示差折射器(RI)(其它适合的浓度检测器可以包括来自普立卡公司(Polymer Char)(西班牙巴伦西亚(Valencia,Spain))的IR4红外线检测器)的沃特斯(Waters)(马萨诸塞州米尔福德(Milford,Mass))150C高温色谱仪(其它适合的高温GPC仪器包括聚合物实验室(Polymer Laboratories)(英国什罗普郡(Shropshire,UK))210型和220型)组成。数据采集是使用第3版Viscotek TriSEC软件和4通道Viscotek数据管理器DM400进行。所述系统还配备有来自聚合物实验室(英国什罗普郡)的在线溶剂脱气装置。

[0119] 适合的高温GPC色谱柱可以使用如四个30em长的Shodex HT803型13微米色谱柱,或四个30em的具有20微米混合孔径填料的Polymer Labs色谱柱(MixA LS,聚合物实验室)。样品传送室是在140℃下操作并且色谱柱室是在150℃下操作。制备的样品是在50毫升溶剂中0.1克浓度的聚合物。色谱溶剂和样品制备溶剂含有200ppm的三氯苯(trichlorobenzene,TCB)。两种溶剂都充以氮气。聚乙烯样品在160℃下轻轻地搅拌四小时。注入体积是200微升。通过GPC的流动速率设置在1毫升/分钟。

[0120] GPC色谱柱组是通过流过21种狭窄分子量分布的聚苯乙烯标准品进行校准。标准品的分子量(MW)范围从580到8,400,000并且这些标准品被包含在6种“混合液”的混合物中。每种标准品混合物具有至少十种不同的个别分子量。标准混合物是购自聚合物实验室。聚苯乙烯标准品对于等于或大于1,000,000分子量是以0.025g在50mL溶剂中制备,并且对于低于1,000,000分子量是以0.05g在50mL溶剂中制备。在轻轻搅动下,在80℃下溶解聚苯乙烯标准品,保持30分钟。首先操作狭窄的标准品混合物,并且遵循最高分子量组分递减的次序以使降解减到最少。使用以下等式(如威廉姆斯(Williams)和沃德(Ward),聚合物科学杂志(J.Polym.Sci.),聚合物快报(Polym.Letters),6,621(1968)中所描述)将聚苯乙烯标

准品的峰值分子量转化成聚乙烯分子量:

$$[0121] \quad M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B,$$

[0122] 其中M是聚乙烯或聚苯乙烯(如标记所示)的分子量,并且B等于1.0。本领域普通技术人员已知,A可以在约0.38到约0.44的范围内并且是在使用较宽的聚乙烯标准品校准时确定。使用此聚乙烯校准法获得分子量值,如分子量分布(MWD或 M_w/M_n)和相关统计数据(一般是指常规GPC或cc-GPC结果)在此处定义为改进的威廉姆斯和沃德法。

[0123] 蠕变零剪切粘度测量方法

[0124] 零剪切粘度是经由蠕变测试获得,所述蠕变测试是在190℃下使用25mm直径的平行板在AR-G2应力控制流变仪(TA仪器公司;特拉华州纽卡斯尔(New Castle, Del))上进行。在器具归零之前,将流变仪烘箱设置成测试温度,保持至少30分钟。在测试温度下,将压缩模制的样品盘插入板间并使其平衡5分钟。随后将上部板下降到期望的测试间隙(1.5mm)上方50μm处。修整掉任何多余的材料并且将上部板下降到期望的间隙。在5L/min流动速率的氮气净化下进行测量。默认蠕变时间设置为2小时。

[0125] 对所有样品施加20Pa的恒定低剪应力以确保稳定状态的剪切速率低到足以处于牛顿区(Newtonian region)。对于本研究中的样品,所得稳定状态剪切速率在 10^{-3} 到 10^{-4} s^{-1} 范围内。稳定状态是通过针对 $\log(J(t))$ 对 $\log(t)$ 曲线的最后10%时间窗口中的所有数据采用线性回归来确定,其中 $J(t)$ 是蠕变柔量并且 t 是蠕变时间。如果线性回归的斜率大于0.97,那么认为达到稳定状态,随后停止蠕变测试。在本研究的所有情形中,斜率在2小时满足所述标准。稳定状态剪切速率是通过针对 ϵ 对 t 曲线的最后10%时间窗口中的所有数据点进行线性回归的斜率确定,其中 ϵ 是应变。零剪切粘度是由施加的应力与稳定状态剪切速率的比率确定。

[0126] 为了确定样品在蠕变测试期间是否降解,在蠕变测试之前和之后对相同试样进行较小振幅的振荡剪切测试(从0.1到100rad/s)。比较两个测试的复数粘度值。如果在0.1rad/s下粘度值的差异大于5%,那么认为样品在蠕变测试期间已降解,并且舍弃结果。

[0127] 零剪切粘度比率(ZSVR)定义为根据以下等式,分支聚乙烯材料的零剪切粘度(ZSV)与线性聚乙烯材料的ZSV在相等重量平均分子量($M_w\text{-gpc}$)下的比率:

$$[0128] \quad ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-1.5} M_{w\text{-gpc}}^{3.65}}$$

[0129] ZSV值是通过蠕变测试在190℃下经由上述方法获得。 $M_w\text{-gpc}$ 值是通过常规GPC方法确定。线性聚乙烯的ZSV与其 $M_w\text{-gpc}$ 之间的相关性是基于一系列线性聚乙烯参考材料建立。有关ZSV- M_w 关系的说明可以见于ANTEC会议录:卡杰拉特蕾萨P. (Karjala, Teresa P.); 萨姆勒罗伯特L. (Sammler, Robert L.); 芒格斯马克A. (Mangnus, Marc A.); 哈里特隆尼G. (Hazlitt, Lonnie G.); 约翰逊马克S. (Johnson, Mark S.); 哈根查理斯M. Jr (Hagen, Charles M., Jr); 黄乔伊W.L. (Huang, Joe W.L.); 雷切克肯尼斯N. (Reichek, Kenneth N.), 聚烯烃中低水平长链分支的检测 (Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins.), 塑料工程师协会技术年会 (Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers) (2008), 第66期, 887-891。

[0130] 乙烯基不饱和度

[0131] 乙烯基不饱和度水平是根据ASTM D6248-98,通过FT-IR (Nicolet 6700) 确定。

[0132] ^{13}C NMR

[0133] 通过在Norell 1001-7型10mm NMR管中,将约2.7g的四氯乙烷- d_2 /含有0.025M Cr (AcAc) 3的邻二氯苯的50/50混合物添加到0.4g样品中,随后在 N_2 箱中净化2小时来制备样品。通过使用加热块和热风枪将所述管和其内含物加热到 150°C 来使样品溶解并均质化。肉眼检查每一样品以确保均质性。使用配备有Bruker Dual DUL高温低温探针 (CryoProbe) 的Bruker 400MHz光谱仪收集数据。以每个数据文件57-80小时,7.3秒脉冲重复延时 (6秒延时+1.3秒采集时间)、90度翻转角及反门控去耦并且在 120°C 样品温度下采集数据。所有测量都是在锁定模式下对非自旋样品进行。样品在即将插入加热的 (125°C) NMR样品转换器之前进行均质化,并且在采集数据之前,使其在探针中热平衡7分钟。由在32.7ppm下峰区的积分以及其与纯LDPE的峰的相对比率来计算分支数量。

[0134] 薄膜测试条件

[0135] 热粘性

[0136] 薄膜的热粘性测量是使用Enepay商业测试机器,根据ASTM F-1921 (方法B) 进行。测试之前,遵循ASTMD-618 (程序A) 在 23°C 和50%R.H.下调节样品最少40小时。热粘性测试模拟在密封有可能完全冷却之前将材料填充到小袋或袋子中。

[0137] 从三层共挤出的层合薄膜切下 $8.5'' \times 14''$ 尺寸的薄片,其中最长尺寸是在加工方向。从薄膜切下1''宽和14''长的条带[样品只需要具有足以夹持的长度]。测试是在一定温度范围内对这些样品进行并且结果报告为随温度变化的最大载荷。典型温度步骤是 5°C 或 10°C ,并且在每种温度下进行6次重复测试。测试中使用的参数如下:

[0138] 试样宽度:25.4mm (1.0in)

[0139] 密封压力: $0.275\text{N}/\text{mm}^2$

[0140] 密封停留时间:0.5s

[0141] 延迟时间:0.18s

[0142] 剥离速度:200mm/s

[0143] Enepay机器产生0.5英寸的密封。数据以热粘性曲线报告,其中将平均热粘性力(N) 随温度变化作图,如例如图2中所示。热粘性引发温度是达到预先确定的最小热粘性力所需的温度。这种力典型地在1-2N范围内,但会取决于特定应用而变化。最终的热粘性强度是热粘性曲线中的峰值。热粘性范围是密封强度超过最小热粘性力时的温度范围。

[0144] 热密封

[0145] 所述薄膜的热密封测量是根据ASTM F-88 (技术A) 在商业拉力测试机上进行。热密封测试是弹性阻隔材料的密封强度(封合强度)的测量。其通过测量分离含有所述密封的材料测试条带所需的力进行此测试,并且鉴别出试样失败的模式。封合强度与开模力和包装完整性相关。

[0146] 切割之前,根据ASTM D-618 (程序A) 在 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 和50% ($\pm 5\%$) 相对湿度下调节薄膜最少40小时。在加工方向上从三层共挤出层合薄膜切下长度是约11英寸并且宽度是约8.5英寸的薄片。在以下条件下,在Kopp热封机上横过加工方向在一定温度范围内对所述薄片进行热密封:

[0147] 密封压力: $0.275\text{N}/\text{mm}^2$

[0148] 密封停留时间:0.5s

[0149] 温度范围大致由热粘性范围(即,获得至少最小热粘性密封并且在烧透温度之前的温度范围)提供。

[0150] 密封的薄片在切割成一英寸宽的条带之前在 23°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) 和50%R.H($\pm 5\%$)下调节最少3小时。随后在测试之前,在 23°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) 和50%R.H($\pm 5\%$)下调节这些条带最少21小时。

[0151] 对于测试,将条带以2英寸毫米初始间距装载到拉力测试机的夹具中并且在 23°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) 和50%R.H($\pm 5\%$)下以10英寸/分钟的夹具分离速率(grip separation rate)拉动。测试的条带是未受载的。对于每一密封温度进行六次重复测试。

[0152] 报告的数据是峰值载荷、在峰值载荷下的应变和失败模式。

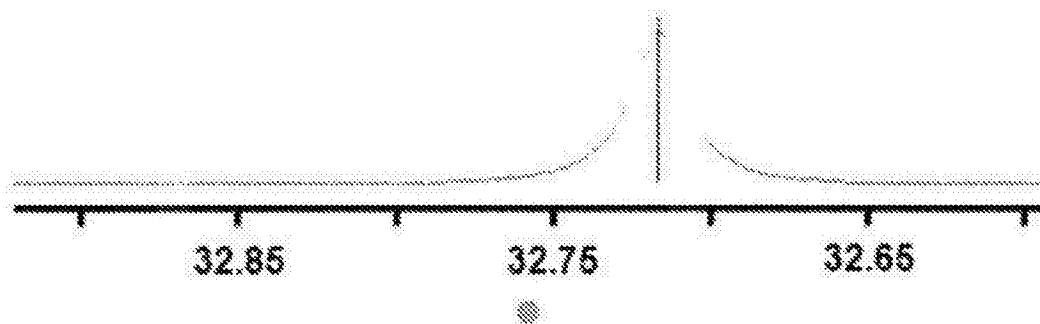


图1

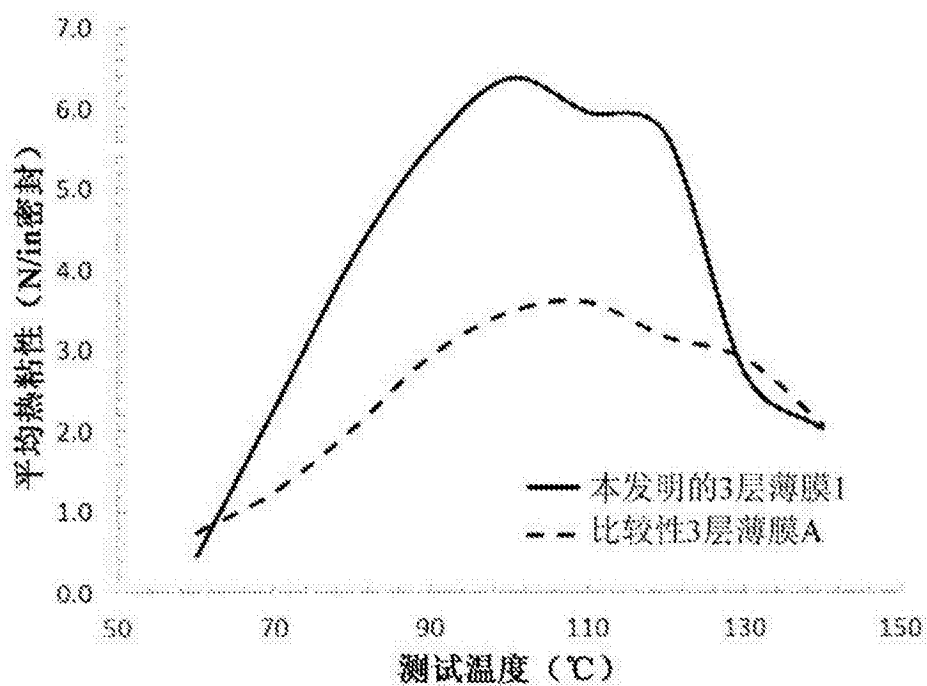


图2

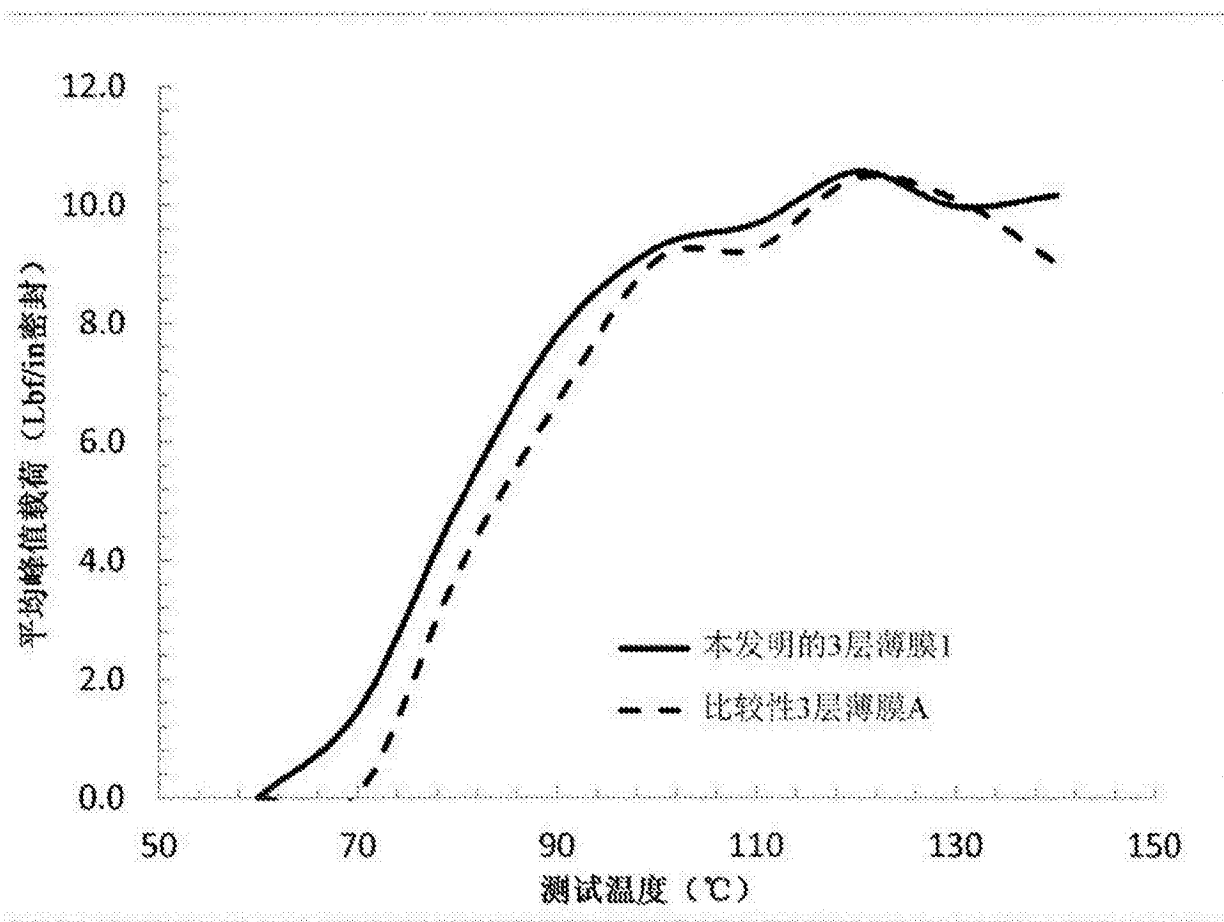


图3