



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101163738 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 13

(21) 申请号 200680013427. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 03. 24

C08L 23/10 (2006. 01)

B32B 27/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

05103209. 2 2005. 04. 21 EP

60/677, 914 2005. 05. 05 US

(56) 对比文件

US 2004161561 A1, 2004. 08. 19, 全文.

CN 1229420 A, 1999. 09. 22, 全文.

CN 1404500 A, 2003. 03. 19, 全文.

EP 1219506 A, 2002. 07. 03, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 10. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/061032 2006. 03. 24

审查员 梁晓凯

(87) PCT申请的公布数据

W02006/111448 EN 2006. 10. 26

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司
地址 意大利米兰

(72) 发明人 A·戈尔德尔 E·米斯特斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘冬 范赤

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

双轴取向丙烯聚合物膜

(57) 摘要

一种多层双轴取向丙烯聚合物膜, 其特征在于所述多层膜的支承层包含:(A) 15-75%重量的丙烯均聚物和 (B) 25-85%重量包含如下组成的丙烯共聚物组合物((a) 和 (b) 的百分数基于组分(B) 计算):(a) 50-85%重量含 0.05-1.5%重量具有 2-10 个碳原子的非丙烯 α -烯烃单元的丙烯共聚物; 和 (b) 15-50%重量含 20%重量以下具有 2-10 个碳原子的非丙烯 α -烯烃单元的丙烯共聚物。

1. 一种多层双轴取向丙烯聚合物膜,所述膜包含支承层和至少一个外层,其特征在于所述多层膜的支承层包含:

(A) 15-75%重量的丙烯均聚物和

(B) 25-85%重量包含如下组成的丙烯共聚物组合物:

(a) 50-85%重量含 0.05-1.5%重量具有 2-10 个碳原子的非丙烯 α -烯烃单元的丙烯共聚物;和

(b) 15-50%重量含 5-20%重量具有 2-10 个碳原子的非丙烯 α -烯烃单元的丙烯共聚物,

其中, (a) 和 (b) 的百分数基于组分 (B) 计算。

2. 权利要求 1 的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其中所述支承层包含 35-75%重量的组分 (A) 和 25-65%重量的组分 (B)。

3. 权利要求 1 或 2 的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其中所述共聚物 (a) 含 1.01-1.3%重量的非丙烯 α -烯烃单元。

4. 权利要求 1 或 2 的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其中所述共聚物 (b) 含 5-15%重量的非丙烯 α -烯烃单元。

5. 权利要求 1 或 2 的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其中所述非丙烯 α -烯烃为乙烯或 1-丁烯。

6. 权利要求 1 或 2 的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其中所述至少一个外层含至少一种选自如下的烯烃聚合物:

(i) 全同立构或主要为全同立构的丙烯均聚物和乙烯的均聚或共聚物;和

(ii) 丙烯与乙烯和/或含 4-10 个碳原子的 α -烯烃的结晶共聚物,其中共聚单体的总含量相对于共聚物的重量而言在 0.05-20%重量范围内,或所述共聚物与全同立构或主要为全同立构的丙烯均聚物的混合物;和

(iii) 乙烯与丙烯和/或含 4-10 个碳原子的 α -烯烃的弹性体共聚物;和

(iv) 多相共聚物,所述多相共聚物包含 (1) 丙烯均聚物和/或项 (ii) 中的一种共聚物,和 (2) 包含一种或多种项 (iii) 共聚物的弹性体部分,所述多相共聚物相对于弹性体部分重量含 5%-80%重量的所述弹性体部分;和

(v) 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与乙烯和/或含 5-10 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

7. 权利要求 1 或 2 的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其中所述多层膜具有外层/支承层/外层结构。

8. 权利要求 1 或 2 的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其中所述至少一个外层含包含如下组成的丙烯聚合物组合物:

(I) 20-80%重量的一种或多种选自以下的丙烯共聚物:(I-1) 含 1-7%重量乙烯的丙烯/乙烯共聚物;(I-2) 丙烯与一种或多种 C_4-C_8 α -烯烃的共聚物,其中含 2-10%重量的 C_4-C_8 α -烯烃;(I-3) 丙烯与乙烯及一种或多种 C_4-C_8 α -烯烃的共聚物,其中含 0.5-4.5%重量的乙烯和 2-6%重量的 C_4-C_8 α -烯烃,条件是 (I-3) 中的乙烯和 C_4-C_8 α -烯烃的总含量等于或低于 6.5%重量;

(II) 20-80%重量的一种或多种选自以下的丙烯共聚物:(II-1) 丙烯与一种或多种 C_4-C_8 α -烯烃的共聚物,其中含 10%重量以上至 30%重量的 C_4-C_8 α -烯烃;(II-2) 丙烯

与乙烯及一种或多种 C_4-C_8 α -烯烃的共聚物,其中含 1-7%重量的乙烯和 6-15%重量的 C_4-C_8 α -烯烃。

9. 权利要求 7 的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其中所述外层 A 含包含如下组成的丙烯聚合物组合物:

(I) 25-45%重量含 2-5%重量乙烯单元的丙烯和乙烯的共聚物,和

(II) 55-75%重量含 2-5%重量乙烯单元和 6-12%重量 α -烯烃单元的丙烯、乙烯和一种或多种 C_4-C_{10} α -烯烃的三元共聚物。

10. 权利要求 1、2 和 9 中任一项的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其按 ASTM F1249 测得的水蒸汽透过速率大于 $5.5\text{gm/m}^2\text{-天}$ 。

11. 权利要求 1、2 和 9 中任一项的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其按 ASTM D3985 测得的氧气透过速率大于 $1900\text{cc/m}^2\text{-天}$ 。

12. 权利要求 1、2 和 9 中任一项的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其在至少一个方向上, 120°C 下的自由收缩高于 10%,且 135°C 下的自由收缩高于 20%。

13. 权利要求 1、2 和 9 中任一项的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其在一个方向上, 120°C 下的自由收缩高于 10%,且 135°C 下的自由收缩高于 20%;并且在另一方向上, 120°C 下的自由收缩低于 5%,且 135°C 下的自由收缩低于 8%。

14. 权利要求 1、2 和 9 中任一项的多层双轴取向丙烯聚合物膜,其收缩前的雾度值低于 2.5%,且收缩后的雾度值低于 3.0%,所述雾度值按 ASTM D1003-92 测定。

双轴取向丙烯聚合物膜

[0001] 本发明涉及双轴取向的丙烯聚合物膜。

[0002] 聚乙烯（特别是 LLDPE）是多层可收缩膜的支承层中使用的最主要材料。但也已知，BOPP 膜的支承层可自多相的丙烯聚合物组合物生产。

[0003] 多层热可收缩膜可例如按国际专利申请 WO 01/70500 生产，其中所述多层膜的支承层由包含 20-60% 重量的丙烯均聚物或丙烯 / 乙烯共聚物和 40-80% 重量的含 20-60% 重量乙烯单元的乙烯 / α -烯烃或乙烯 / 丙烯共聚物的多相组合物组成。

[0004] 透气的 BOPP 膜在例如国际专利申请 WO 02/057342 中有述。所述 BOPP 膜包含至少一层丙烯聚合物或含至少 0.8% 重量乙烯的丙烯聚合物组合物，其熔点高于 155°C，室温下可溶于二甲苯的部分少于 3% 重量，且在 25°C -95°C 的温度范围内收集到的聚合物部分与室温下可溶于二甲苯的部分的比值高于 8（重量百分比）。

[0005] 可自上述丙烯聚合物获得的膜的性质使其适合于范围广泛的膜应用，但仍然需要具有能跨越应用范围的平衡性质的膜。因此本发明的目的是提供可用于多种不同应用中的双轴取向丙烯聚合物膜，其具有物理机械性质的良好平衡与优异的透明性。

[0006] 已经出乎意料地发现，本发明的双轴取向丙烯聚合物膜满足这些所要求。

[0007] 本发明提供了多层双轴取向丙烯聚合物膜（BOPP 膜），其特征在于所述多层膜的支承层包含：

[0008] (A) 15-75% 重量的丙烯均聚物和

[0009] (B) 25-85% 重量包含如下组成的丙烯共聚物组合物（(a) 和 (b) 的百分数基于组分 (B) 计算）：

[0010] (a) 50-85% 重量含 0.05-1.5% 重量具有 2-10 个碳原子的非丙烯 α -烯烃单元的丙烯共聚物；和

[0011] (b) 15-50% 重量含 20% 重量以下具有 2-10 个碳原子的非丙烯 α -烯烃单元的丙烯共聚物。

[0012] 在本文中，多层膜指包含至少两层（支承层和至少一个外层）的膜，其中所述至少一个外层粘附于所述支承层的表面上。

[0013] 本发明的双轴取向丙烯聚合物膜的支承层优选包含 35-75% 重量、更优选 40-70% 重量的组分 (A) 和 25-65% 重量、更优选 30-60% 重量的组分 (B)。

[0014] 所述支承层的组分 (A) 为优选具有如下性质的丙烯均聚物：

[0015] -MFR 低于 10g/10min，最优选低于 4g/10min (230°C, 2.26 Kg/ISO1133)；和 / 或

[0016] -25°C 下可溶于二甲苯的部分少于 6% 重量；和 / 或

[0017] -Vicat 软化温度高于 150°C (ISO 306)；和 / 或

[0018] -抗张模量为 1200-1600MPa (1mm/min, ISO 527-1,2)；和 / 或

[0019] -断裂张应变高于 300% (50mm/min, ISO 527-1,2)。

[0020] 丙烯均聚物 (A) 可通过聚合反应以一个或多个聚合步骤制备。优选各聚合步骤在高有规立构的多相 Ziegler-Natta 存在下进行。所述催化剂包含固体催化剂组分，所述固体催化剂组分包含至少一种有至少一个钛-卤键的钛化合物和至少一种电子供体化合物

(内部供体),二者均负载于氯化镁上。Ziegler-Natta 催化剂体系还包含有机铝化合物作为基本的助催化剂,并任选包含外部电子供体化合物。

[0021] 适合的催化剂体系在欧洲专利 EP45977、EP361494、EP728769、EP1272533 和国际专利申请 W000/63261 中有述。

[0022] 优选所述固体催化剂组分包含 Mg、Ti、卤素和电子供体,所述电子供体选自 -COOH 基团在邻位的芳族二羧酸的单酯和二酯,其中 -COOR 基团的至少一个 R 烃基含 3-20 个碳原子。优选所述电子供体选自 2,3- 萘二甲酸二异丁酯,邻苯二甲酸二正丙酯、二正丁酯、二异丁酯、二正庚酯、二-2- 乙基己酯、二正辛酯、二新戊酯,邻苯二甲酸的单丁酯和单异丁酯,邻苯二甲酸乙酯异丁酯,邻苯二甲酸乙酯正丁酯,如欧洲专利 EP45977 和 EP728769 中所述。

[0023] 按优选方法,所述固体催化剂组分可通过使式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (其中, n 为钛的价态, y 为 1 和 n 之间的数,优选 $TiCl_4$) 的钛化合物与衍生自式 $MgCl_2 \cdot pROH$ (其中, p 为 0.1 和 6 之间的数,优选 2-3.5, R 为含 1-8 个碳原子的烃基) 的加合物的氯化镁反应制备。所述加合物可适宜按 US 4,399,054 和 US 4,469,648 制备为球形。这样获得的加合物可直接与所述 Ti 化合物反应,或其可先经热控制下的脱醇 (80-130°C) 以获得其中醇的摩尔数通常低于 3、优选介于 0.1 和 2.5 之间的加合物。与 Ti 化合物的反应可通过悬浮所述加合物 (经脱醇或照原样) 于冷的 $TiCl_4$ (通常 0°C) 中进行;混合物经加热至 80-130°C 并在该温度下保持 0.5-2 小时。用 $TiCl_4$ 的处理可进行一次或多次。内部供体可在用 $TiCl_4$ 处理的过程中加入,且用电子供体化合物的处理可重复一次或多次。通常,内部供体以与 $MgCl_2$ 0.01-1、优选 0.05-0.5 的摩尔比使用。球形催化剂组分的制备见述于例如欧洲专利申请 EP-A-395083 和国际专利申请 W098/44009 中。

[0024] 所述有机铝化合物优选选自三烷基铝化合物的烷基 -Al,所述三烷基铝化合物例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可使用三烷基铝与烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物 (如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$) 的混合物。

[0025] 优选的外部电子供体化合物包括硅化合物、醚、酯 (如 4- 乙氧基苯甲酸乙酯)、胺、杂环化合物 (特别是 2,2,6,6- 四甲基哌啶)、酮以及 1,3- 二醚。另一类优选的外部供体化合物为式 $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$ 的硅化合物,其中 a 和 b 为 0-2 的整数, c 为 1-3 的整数, (a+b+c) 的和为 4; R^5 、 R^6 和 R^7 为具有 1-18 个碳原子并任选含杂原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2- 乙基哌啶基-2- 叔丁基二甲氧基硅烷和 1,1,1- 三氟丙基-2- 乙基哌啶基-二甲氧基硅烷和 1,1,1- 三氟丙基-甲基-二甲氧基硅烷 (1,1,1-trifluoropropyl-methyl-dimethoxysilane)。外部电子供体化合物以使有机铝化合物与所述电子供体化合物间的摩尔比为 0.1-500 的量使用。

[0026] 聚合过程可在气相和/或液相中、在连续或间歇反应器 (如流化床或淤浆反应器) 中进行,或者气相聚合过程可在至少两个互连的聚合区中进行,如欧洲专利 EP782587 中所述。聚合步骤的反应时间、温度和压力本身不是关键性的,但制备丙烯均聚物 (A) 的温度通常为 50°C -120°C。聚合压力优选在 0.5-12MPa 范围内,如果聚合在气相中进行的话。所述催化体系可与少量烯烃预接触 (预聚合)。丙烯聚合物组合物的分子量用已知的调节剂如氢气调节。

[0027] 支承层的组分 (B) 为包含如下组成的丙烯聚合物组合物 ((a) 和 (b) 的百分数基

于组分 (B) 计算) :

[0028] (a) 50-85% 重量含 0.05-1.5% 重量、优选 1.01-1.3% 重量的具有 2-10 个碳原子的非丙烯 α -烯烃单元的丙烯共聚物 ; 和

[0029] (b) 15-50% 重量含 20% 重量以下、优选 5-15% 重量、更优选 8.5-11.5% 重量的具有 2-10 个碳原子的非丙烯 α -烯烃单元的丙烯共聚物。

[0030] 所述丙烯共聚物组合物 (B) 优选具有如下性质 :

[0031] (i) MFR(230 °C /2.16 Kg/ISO 1133) 介于 1-12g/10min 之间, 优选介于 8-12g/10min 之间 ; 和 / 或

[0032] (ii) 抗张 E 模量介于 400-800MPa 之间, 优选介于 550-750MPa 之间, 特别是在 600MPa-700MPa 范围内 (ISO 527-2 :1993) ; 和 / 或

[0033] (iii) 熔点介于 143°C -150°C 之间 ; 更优选介于 145°C -150°C 之间 (按 ISO 3146 测定) ; 和 / 或

[0034] (iv) 可溶于二甲苯的部分占 15-25% 重量, 更优选占 17-20% 重量。

[0035] 此外, 所述丙烯共聚物组合物按 ASTM D 1003 测得的雾度值介于 25% -40% 之间 ; 优选介于 25% -35% 之间 ; 更优选介于 31% -35% 之间, 其中所述雾度值是对未加澄清剂的产品测定的。

[0036] 制备丙烯共聚物组合物 (B) 时, α -烯烃被用作丙烯外的共聚单体。优选的 α -烯烃为直链的 C_2 - C_{10} -1-链烯。特别优选乙烯和直链的 C_4 - C_{10} -1-链烯如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯, 特别是乙烯或 1-丁烯。在更优选的实施方案中, 还可另外使用含至少两个双键的单体, 如 1,7-辛二烯或 1,9-癸二烯。

[0037] 丙烯共聚物组合物 (B) 包含 50-85% 重量的共聚物 (a) ; 优选 60-75% 重量 ; 更优选 65-72% 重量。所述组合物含 15-50% 重量的丙烯共聚物 (b) ; 优选 25-40% 重量 ; 更优选 28-35% 重量。

[0038] 丙烯共聚物组合物 (B) 中可溶于正己烷的部分优选少于或等于 2.6% 重量, 特别优选少于或等于 2.0% 重量。丙烯共聚物组合物 (B) 优选具有窄的分子量分布 Mw/Mn。所述分子量分布 Mw/Mn 优选在 1.5-3.5 范围内, 特别优选在 2-2.5 范围内, 特别是 2-2.4 范围内。丙烯共聚物组合物 (B) 的分子量 Mn 优选在 20,000g/mol-500,000g/mol 范围内, 特别优选在 50,000g/mol-200,000g/mol 范围内, 更特别优选在 80,000g/mol-150,000g/mol 范围内。

[0039] 丙烯聚合物组合物 (B) 可通过顺序聚合分至少两个阶段制备, 各个后续的聚合阶段在刚刚进行的聚合反应中形成的聚合材料的存在下进行, 其中共聚物 (a) 通常在至少一个第一聚合阶段中制备, 共聚物 (b) 通常在至少一个第二聚合阶段中制备。聚合可用已知的方式在本体 (bulk)、悬浮、气相或超临界介质中进行。其可间歇或优选连续地进行。溶液工艺、悬浮工艺、搅拌气相工艺或气相流化床工艺均可。作为溶剂或悬浮介质, 可使用惰性烃 (如异丁烷) 或单体自身。例如, 可在液相中 (用液态丙烯作稀释剂) 进行丙烯共聚物 (a) 的聚合, 而获得丙烯共聚物 (b) 的共聚阶段在气相中进行, 除单体的部分脱气外无中间阶段。或者, 所有顺序聚合阶段均可在气相中进行。聚合步骤的反应时间、温度和压力不是关键性的, 但制备 (a) 和 (b) 部分的温度可相同或不同, 通常为 40°C -120°C, 优选 60°C -80°C, 特别优选 65°C -75°C。聚合压力优选在 0.5-20MPa 范围内, 优选在 0.5-10MPa

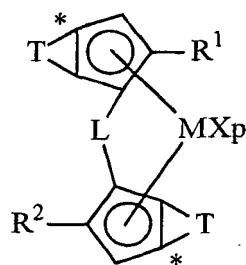
范围内,特别优选 1-5MPa,如果聚合在气相中进行的话。

[0040] 聚合中可使用常规的添加剂,例如分子量调节剂如氢气或惰性气体如氮气或氩气。

[0041] 制备丙烯共聚物组合物 (B) 的组分 (a) 和 (b) 时,优选使用基于一种或多种元素周期表第 3、4、5 或 6 族或镧系或锕系过渡金属的茂金属化合物的催化剂体系。

[0042] 特别优选基于式 (I) 茂金属化合物的催化剂体系,

[0043]



(I)

[0044] 其中,

[0045] M 为选自元素周期表第 3、4、5、6 族或镧系或锕系的过渡金属原子;优选 M 为钛、锆或钪;

[0046] P 为 0-3 的整数,优选 p 为 2,等于金属 M 的形式氧化态减去 2;

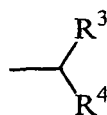
[0047] X 彼此相同或不同,为氢原子、卤素原子或 R、OR、OSO₂CF₃、OCOR、SR、NR₂ 或 PR₂ 基团,其中 R 为直链或支链、饱和或不饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷基芳基或 C₇-C₂₀ 芳烷基,任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;或两个 X 可任选形成取代或未取代的丁间二烯基或 OR' O 基团,其中 R' 为选自 C₁-C₂₀ 亚烷基、C₆-C₄₀ 亚芳基、C₇-C₄₀ 烷基亚芳基和 C₇-C₄₀ 芳基亚烷基的二价基;优选 X 为氢原子、卤素原子或 R 基团;更优选 X 为氯或甲基;

[0048] L 为选自 C₁-C₂₀ 亚烷基、C₃-C₂₀ 环亚烷基、C₆-C₂₀ 亚芳基、C₇-C₂₀ 烷基亚芳基或 C₇-C₂₀ 芳基亚烷基的二价桥基(任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子)及含至多 5 个硅原子的亚硅烷基(silylidene)如 SiMe₂、SiPh₂;优选 L 选自 Si(CH₃)₂、SiPh₂、SiPhMe、SiMe(SiMe₃)、CH₂、(CH₂)₂、(CH₂)₃ 和 C(CH₃)₂;

[0049] R¹ 为直链或支链、饱和或不饱和的 C₁-C₄₀ 烷基,任选含一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;优选 R¹ 为甲基或乙基;

[0050] R² 为支链的 C₁-C₄₀ 烷基;优选 R² 为式 (II) 基团

[0051]

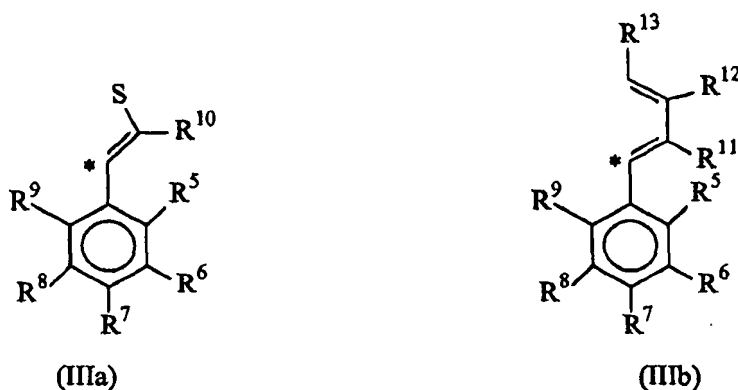


(II)

[0052] 其中 R³ 和 R⁴ 彼此相同或不同,为直链或支链、饱和或不饱和的 C₁-C₁₀ 烷基,任选含一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;

[0053] T 彼此相同或不同,为式 (IIIa) 或 (IIIb) 的部分:

[0054]



[0055] 其中:

[0056] 标有符号 * 的原子键合到式 (I) 化合物中标有相同符号的原子上;

[0057] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 彼此相同或不同,为氢原子或直链或支链、饱和或不饱和的 C_1 - C_{40} 烷基、 C_3 - C_{40} 环烷基、 C_6 - C_{40} 芳基、 C_7 - C_{40} 烷芳基或 C_7 - C_{40} 芳烷基,任选含一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;或 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 的两个或更多个可结合形成饱和或不饱和的 4-7 元环,所述环可带 C_1 - C_{20} 烷基取代基;

[0058] R^{10} 为氢原子或直链或支链、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基,任选含一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;优选 R^{10} 为氢原子或直链或支链的饱和 C_1 - C_{20} 烷基如甲基、乙基或异丙基;

[0059] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 彼此相同或不同,为氢原子或直链或支链、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基,任选含一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;或 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 的两个或更多个可结合形成饱和或不饱和的 4-7 元环,所述环可带 C_1 - C_{20} 烷基取代基;

[0060] 式 (I) 化合物优选呈外消旋或类外消旋形式。“类外消旋”指式 (I) 茂金属化合物上的两个 π -配位体的苯基或噻吩部分相对于含锆及环戊二烯基部分中心的平面而言处于对侧,如下面的化合物中所示。

[0061] 优选的一类式 (I) 化合物为其中 R^5 、 R^6 、 R^8 和 R^9 为氢原子,且 R^7 为式 $-C(R^{14})_3$ 基团的化合物,其中 R^{14} 彼此相同或不同,为直链或支链、饱和或不饱和的 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 烷芳基或 C_7 - C_{10} 芳烷基,任选含一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;优选 R^{14} 为直链的 C_1 - C_{10} 烷基;更优选其为甲基或乙基。

[0062] 另一类优选的式 (I) 化合物为其中两个 T 基团均具有式 (IIIb) 且 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 具有上述含义的化合物。优选在一个 T 基团中, R^{12} 为 C_1 - C_{20} 烷基,优选 C_1 - C_{10} 烷基,更优选甲基或乙基,而在另一个 T 基团中, R^{12} 为氢。

[0063] 另一类优选的式 (I) 化合物为其中一个 T 基团具有式 (IIIa) 而另一个具有式 (IIIb) 且 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 具有上述含义的化合物。

[0064] 另一类优选的式 (I) 化合物为其中两个 T 基团均具有式 (IIIb), R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 具有上述含义,且 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 为氢原子的化合物。

[0065] 式 (I) 化合物是本领域内熟知的,例如其可按 WO 01/48034、PCT/EP02/13552 和 DE

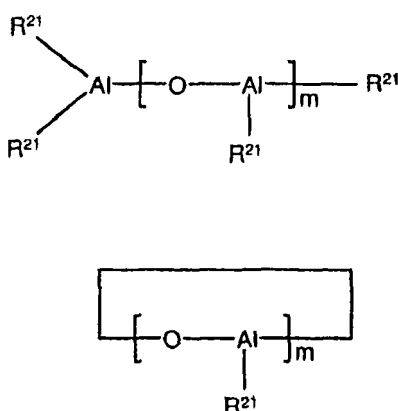
10324541.3 的公开制备。

[0066] 也可使用多种茂金属化合物的混合物或多种催化剂体系的混合物。但优选使用仅一种包含一种茂金属化合物的催化剂体系,其用在丙烯共聚物 (a) 和丙烯共聚物 (b) 的聚合中。

[0067] 基于茂金属化合物的优选催化剂体系通常还包含阳离子形成化合物作为助催化剂。能与茂金属化合物反应以将其转化为阳离子化合物的适合的阳离子形成化合物为例,如,铝氧烷 (aluminoxane) 的化合物、不带电荷的强路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物或含 Brønsted 酸作为阳离子的离子化合物。阳离子形成化合物常也被称为形成茂金属鎓 (metallocenium) 离子的化合物。

[0068] 作为铝氧烷,可使用例如国际专利申请 WO 00/31090 中所述的化合物。特别有用的化合物为式 (IV) 或 (V) 的开链或环状铝氧烷化合物

[0069]



[0070] 其中,

[0071] R^{21} 为 C_1 - C_4 烷基,优选甲基或乙基,且

[0072] m 为 5-30 的整数,优选 10-25。

[0073] 铝氧烷化合物也可以与其他烷基金属的混合物存在,优选烷基铝。此外,其中一些烷基或氢原子被烷氧基、芳氧基、硅氧基或酰胺基所取代的改性铝氧烷可用来代替式 (IV) 或 (V) 的铝氧烷化合物。

[0074] 所述铝氧烷优选以使原子比 Al/M 在 10 : 1-1000 : 1 范围内的量使用。

[0075] 作为不带电荷的强 Lewis 酸,优选式 (VI) 化合物

[0076] $M_2X_1X_2X_3$ (VI)

[0077] 其中, M_2 为元素周期表第 13 族的元素,特别是 B、Al 或 Ga,优选 B,且

[0078] X_1 、 X_2 和 X_3 各为氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、烷芳基、芳烷基、卤烷基或卤芳基 (各烷基中具有 1-10 个碳原子,各芳基中具有 6-20 个碳原子),或氟、氯、溴、碘,特别是卤芳基,优选五氟苯基。不带电荷的强 Lewis 酸的其他实例在 WO 00/31090 中有提及。特别优选三 (五氟苯基) 硼烷。适于用作阳离子形成化合物的不带电荷的强 Lewis 酸也包括来自硼酸与两当量三烷基铝的反应的反应产物,或来自三烷基铝与两当量酸性氟化 (特别是全氟化) 碳化合物如五氟苯酚或双 (五氟苯基) 硼酸的反应的反应产物。

[0079] 适合的含 Lewis 酸阳离子的离子化合物包括式 (XII) 的阳离子的类盐化合物

[0080] $[(Y^{a+})Q_1Q_2 \dots Q_z]^{d+}$ (VII)

[0081] 其中,

[0082] Y 为元素周期表第 1-16 族的元素,

[0083] Q_1-Q_z 各为带负电的基团如 C_1-C_{28} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、烷芳基、芳烷基、卤烷基、卤芳基 (芳基中各具有 6-20 个碳原子, 烷基中各具有 1-28 个碳原子)、 C_3-C_{10} 环烷基 (其可为 C_1-C_{10} 烷基所取代)、或卤素、 C_1-C_{28} 烷氧基、 C_6-C_{15} 芳氧基、甲硅烷基或巯基,

[0084] a 为 1-6 的整数, 且

[0085] z 为 0-5 的整数,

[0086] d 为差值 $a-z$, 但 d 大于或等于 1。

[0087] 特别有用的含 Lewis 酸阳离子的离子化合物为碳鎓离子、氧鎓离子和硫鎓离子以及阳离子过渡金属络合物。特别可提及的是三苯甲基阳离子、银阳离子和 1,1'-二甲基二茂铁基阳离子。其优选具有非配位的反离子, 特别是如 W091/09882 中所提到的硼化合物, 优选四 (五氟苯基) 硼酸盐。

[0088] 含 Br $\ddot{O}$ nsted 酸作为阳离子的离子化合物同样优选具有非配位的反离子。作为 Br $\ddot{O}$ nsted 酸, 特别优选质子化的胺或苯胺衍生物。优选的离子化合物特别是四 (五氟苯基) 硼酸化 N,N-二甲基苯胺鎓、四 (五氟苯基) 硼酸化 N,N-二甲基环己基铵盐和四 (五氟苯基) 硼酸化 N,N-二甲基苄基铵盐。其他适合的阳离子形成化合物在 W000/31090 中有列。

[0089] 不带电荷的强 Lewis 酸、含 Lewis 酸阳离子的离子化合物或含 Br $\ddot{O}$ nsted 酸作为阳离子的离子化合物的用量优选为基于茂金属化合物的 0.1-20 当量, 优选 1-10 当量。

[0090] 适合的阳离子形成化合物也包括硼-铝化合物如二 [双 (五氟苯基硼氧基)] 甲基铝烷。这类硼-铝化合物在例如 W099/06414 中有公开。

[0091] 也可使用全部上述阳离子形成化合物的混合物。优选的混合物包含铝氧烷 (特别是甲基铝氧烷) 和离子化合物 (特别是含四 (五氟苯基) 硼酸盐阴离子的离子化合物) 和 / 或不带电荷的强 Lewis 酸 (特别是三 (五氟苯基) 硼烷)。

[0092] 优选在溶剂中使用所述茂金属化合物和阳离子形成化合物, 优选所述溶剂为含 6-20 个碳原子的芳香烃, 特别是二甲苯和甲苯。

[0093] 基于茂金属化合物的优选催化剂体系还可包含至少一种式 (VIII) 的金属化合物作为另外的组分,

[0094] $M_3(R^{22})_r(R^{23})_s(R^{24})_t$ (VIII)

[0095] 其中,

[0096] M_3 为碱金属、碱土金属或元素周期表第 13 族的金属 (即硼、铝、镓、铟或铊),

[0097] R^{22} 为氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、烷芳基或芳烷基, 烷基部分各含 1-10 个碳原子且芳基部分各含 6-20 个碳原子,

[0098] R^{23} 和 R^{24} 各为氢、卤素、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、烷芳基、芳烷基或烷氧基, 烷基部分各含 1-10 个碳原子且芳基部分各含 6-20 个碳原子,

[0099] r 为 1-3 的整数, 且

[0100] s 和 t 为 0-2 的整数, 其中 $r+s+t$ 的和对应于 M_3 的价态, 其中式 (VIII) 的金属化

合物不与阳离子形成化合物相同。特别优选的式 (VIII) 金属化合物为正丁基锂、正丁基正辛基镁、正丁基正庚基镁、三正己基铝、三异丁基铝、三乙基铝和三甲基铝及其混合物。式 (VIII) 的金属化合物优选以使摩尔比 $M3/M$ 在 $800 : 1-1 : 1$ 范围内的量使用。

[0101] 基于茂金属化合物的优选催化剂体系通常以负载形式使用。适合的载体例如多孔的有机或无机惰性固体如细碎的聚合物粉末、滑石、层状硅酸盐或无机氧化物。适合用作载体的无机氧化物可在元素周期表第 2、3、4、5、13、14、15 和 16 族的元素的氧化物中找到。优选元素钙、铝、硅、镁或钛的氧化物或混合氧化物以及相应的氧化物混合物。可单独使用或与上述氧化物载体组合使用的其他无机氧化物例如 ZrO_2 或 B_2O_3 。优选的氧化物为二氧化硅和氧化铝,特别是硅胶或煅制二氧化硅。优选的混合氧化物的实例为焙烧水滑石。

[0102] 所用载体材料的比表面积优选在 $10-1000m^2/g$ 范围内,优选 $50-500m^2/g$,特别是 $200-400m^2/g$,孔隙体积在 $0.1-5ml/g$ 范围内,优选 $0.5-3.5ml/g$,特别是 $0.8-3.0ml/g$ 。细碎载体的平均粒径通常在 $1-500\mu m$ 范围内,优选 $5-350\mu m$,特别是 $10-100\mu m$ 。

[0103] 丙烯均聚物 (A) 和丙烯共聚物组合物 (B) 还可包含常规量的本领域技术人员熟知的常规添加剂如稳定剂、澄清剂、润滑剂和脱模剂、填料、成核剂、抗静电剂、增塑剂、染料、颜料或阻燃剂。通常,其在聚合中所获的粉状产物造粒的过程中加入。常规的稳定剂包括抗氧剂(如位阻苯酚、位阻胺或 UV 稳定剂)、加工稳定剂(如亚磷酸盐或亚膦酸盐)、除酸剂(如硬脂酸钙或硬脂酸锌或二氢滑石块以及辛酸钙、锌和钠盐)。通常,丙烯聚合物 (A) 和 (B) 含至多为 5% 重量、优选至多 2% 重量的一种或多种稳定剂。

[0104] 适合的润滑剂和脱模剂例如脂肪酸,脂肪酸的钙、钠或锌盐,脂肪酸酰胺或低分子量的聚烯烃蜡。

[0105] 可能的填料例如滑石、白垩或玻璃纤维。

[0106] 适合的成核剂的实例为无机添加剂如滑石、硅石或高岭土,单羧酸或多羧酸的盐如苯甲酸钠或叔丁基苯甲酸铝,二亚苄基山梨醇或其 C_1-C_8 烷基取代衍生物如甲基二亚苄基山梨醇、乙基二亚苄基山梨醇或二甲基二亚苄基山梨醇,或磷酸的二酯的盐如 2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠。优选丙烯共聚物组合物 (B) 含 0.1-1% 重量、特别优选 0.15-0.25% 重量的成核剂。

[0107] 本发明的 BOPP 膜的至少一个外层可由烯烃聚合物制成,即含 2-10 个碳原子的直链 α -烯烃的聚合物和共聚物,环状烯烃的聚合物和共聚物,非烯烃聚合物如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚酯和聚碳酸酯。

[0108] 所述至少一个外层优选含至少一种选自如下的烯烃聚合物:

[0109] (i) 全同立构或主要为全同立构的丙烯均聚物,和乙烯的均聚或共聚物如 HDPE、LDPE 和 LLDPE;和

[0110] (ii) 丙烯与乙烯和/或含 4-10 个碳原子的 α -烯烃(如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯)的结晶共聚物,其中共聚单体的总含量相对于共聚物的重量而言在 0.05-20% 重量范围内,或所述共聚物与全同立构或主要为全同立构的丙烯均聚物的混合物;和

[0111] (iii) 乙烯与丙烯和/或含 4-10 个碳原子的 α -烯烃的弹性体共聚物,所述共聚物任选含小量(特别是 1%-10% 重量)的二烯如丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、亚乙基-1-降冰片烯;和

[0112] (iv) 多相共聚物,所述多相共聚物包含 (1) 丙烯均聚物和 / 或项 (ii) 中的一种共聚物,和 (2) 包含一种或多种项 (iii) 共聚物的弹性体部分,其通常按已知的方法通过熔融态混合各组分或通过顺序聚合制备,所述多相共聚物通常相对于弹性体部分重量含 5% -80% 重量的所述弹性体部分 ;和

[0113] (v) 1- 丁烯均聚物或与乙烯和 / 或含 5-10 个碳原子的 α - 烯烃的共聚物。

[0114] 形成本发明的多层 BOPP 膜的外层的上述聚合物可包含本领域技术人员熟知的常规添加剂,如稳定剂、澄清剂、润滑剂和脱模剂、填料、成核剂、抗静电剂、增塑剂、染料、颜料或阻燃剂。

[0115] 在制造本发明的多层 BOPP 膜时,支承层的组分 (A) 和 (B) 经干混并与用于外层的树脂一起进给到相关的挤出机中 ;熔融聚合物材料通过窄缝或模 (在双泡工艺情形下其可为圆形模) 挤出,经冷却,随后被再热到聚合物材料部分熔融的温度以进行取向。本发明的多层 BOPP 膜可用取向膜生产中众所周知的工艺取向,如双泡 (或管状) 工艺、拉幅工艺 (传统或改进的拉幅生产线) 或同时拉伸技术如 LISIM[®] 或 MESIM[®] 技术。优选本发明的多层 BOPP 膜通过拉幅工艺生产,即在纵向 (MD) 和跨越机器轴的方向 (横向,TD) 顺序地拉伸膜。MD 和 TD 拉伸量可相同 (平衡取向) 或不同。

[0116] 已经惊奇地发现,本发明的多层双轴取向丙烯聚合物膜具有良好平衡的物理机械性质 (即刚性和韧性)、优异的光学性质,此外,其具有高度的氧气和水蒸汽透过性。出乎意料,本发明的多层 BOPP 膜可经双轴取向制备收缩值高的多层热收缩的 BOPP 膜。

[0117] 优选本发明的多层 BOPP 膜包含至少三个层 : 支承层和两个外层,其中所述外层 (其可相同或不同) 粘附于支承层的两个不同的表面上。本发明的多层 BOPP 膜可具有 A/B/C 或 A/B/A 结构,优选 A/B/A 结构。支承层 B 通常较外层 A 厚。优选 A/B/A 结构是对称的,即外层 A 具有相同的厚度和组成。

[0118] 具有 A/B/A 结构的本发明的多层 BOPP 膜的厚度通常低于 100 μm , 优选低于 80 μm , 甚至更优选为 40 μm 或以下。

[0119] 按优选实施方案,本发明的多层 BOPP 膜的所述至少一个外层含包含如下组成的丙烯聚合物组合物 :

[0120] (I) 20-80% 重量、优选 20-60% 重量、更优选 30-50% 重量的一种或多种选自以下的丙烯共聚物 : (I-1) 含 1-7% 重量乙烯的丙烯 / 乙烯共聚物 ; (I-2) 丙烯与一种或多种 C_4 - C_8 α - 烯烃的共聚物,其中含 2-10% 重量的 C_4 - C_8 α - 烯烃 ; (I-3) 丙烯与乙烯及一种或多种 C_4 - C_8 α - 烯烃的共聚物,其中含 0.5-4.5% 重量的乙烯和 2-6% 重量的 C_4 - C_8 α - 烯烃,条件是 (I-3) 中的乙烯和 C_4 - C_8 α - 烯烃的总含量等于或低于 6.5% 重量 ;

[0121] (II) 20-80% 重量、优选 40-80% 重量、更优选 50-70% 重量的一种或多种选自以下的丙烯共聚物 : (II-1) 丙烯与一种或多种 C_4 - C_8 α - 烯烃的共聚物,其中含 10% 重量以上至 30% 重量的 C_4 - C_8 α - 烯烃 ; (II-2) 丙烯与乙烯及一种或多种 C_4 - C_8 α - 烯烃的共聚物,其中含 1-7% 重量的乙烯和 6-15% 重量的 C_4 - C_8 α - 烯烃。

[0122] 按又一优选实施方案,本发明的多层 BOPP 膜具有 A/B/A 结构,其中两个外层 A 均含本文中上面所描述的丙烯聚合物组合物。

[0123] 优选所述 α - 烯烃为 1- 丁烯。所述聚烯烃组合物可通过例如在具有高均质功率的混合器或在挤出机中熔融态混合各组分制备,更优选可通过合成直接获得,合成采用顺

序聚合工艺,工艺中使用如欧洲专利 45977 和 728769 中所述的有规立构的 Ziegler-Natta 催化剂。

[0124] 在又一优选的实施方案中,所述 BOPP 膜具有 A/B/A 结构、按本发明的支承层和含丙烯聚合物组合物的外层 A,所述丙烯聚合物组合物包含:

[0125] (I) 25-45% 重量含 2-5% 重量乙烯单元的丙烯和乙烯的共聚物,和

[0126] (II) 55-75% 重量含 2-5% 重量乙烯单元和 6-12% 重量 α -烯烃单元的丙烯、乙烯和一种或多种 C_4 - C_{10} α -烯烃的三元共聚物。

[0127] 优选所述 α -烯烃为 1-丁烯。所述聚烯烃组合物可通过例如在具有高均质功率的混合器或在挤出机中熔融态混合各组分制备,更优选可通过合成直接获得,合成采用顺序聚合工艺,工艺中使用有规立构的 Ziegler-Natta 催化剂,所述催化剂在欧洲专利 EP45977 和 EP728769 中有述。

[0128] 优选实施方案的多层 BOPP 膜优选具有下述性质:

[0129] - 按 ASTM F1249 测得的水蒸汽透过速率 (“WVTR”) 大于 $5.5\text{gm/m}^2\text{-天}$;和 / 或

[0130] - 按 ASTM D3985 测得的氧气透过速率 (“OTR”) 大于 $1900\text{cc/m}^2\text{-天}$;和 / 或

[0131] - 雾度值低于 2.5%, 优选等于或低于 1.5%;和 / 或

[0132] - 透明度高于 90%, 优选高于 95%;和 / 或

[0133] - 光泽高于 85%, 优选高于 90%。

[0134] 在制造成热收缩的膜时,本发明的优选实施方案的多层 BOPP 膜在收缩后具有更好的透明性。除上述性质外,本发明的热可收缩多层 BOPP 膜优选具有以下性质:

[0135] - 在至少一个方向上,120°C 下的自由收缩高于 10%, 且 135°C 下的自由收缩高于 20%;和 / 或

[0136] - 在一个方向上,120°C 下的自由收缩高于 10%, 且 135°C 下的自由收缩高于 20%;在另一方向上,120°C 下的自由收缩低于 5%, 且 135°C 下的自由收缩低于 8%;和 / 或

[0137] - 收缩前的雾度值低于 2.5%, 特别是低于 2.0%, 而收缩后的雾度值低于 3.0%。

[0138] 所述性质系对具有 A/B/A (1/38/1 μm) 结构的 40 μm 厚膜测定所得。对于本发明的多层 BOPP 膜,所述性质主要取决于支承层,如果对支承层厚度不同的 BOPP 膜进行测定,其可能会改变。

[0139] 此外,优选实施方案的 BOPP 膜也具有如下性质:

[0140] - 按 ASTM F1249 测得的 WVTR 大于 $6.5\text{gm/m}^2\text{-天}$, 优选大于 $8.0\text{gm/m}^2\text{-天}$, 更优选大于 $11.0\text{gm/m}^2\text{-天}$;和 / 或

[0141] - 按 ASTM D3985 测得的 OTR 大于 $2200\text{cc/m}^2\text{-天}$, 优选大于 $2700\text{cc/m}^2\text{-天}$, 更优选大于 $3500\text{cc/m}^2\text{-天}$;和 / 或

[0142] - 雾度值低于 2.0%, 优选低于 1.5%;和 / 或

[0143] - 透明度高于 95%;和 / 或

[0144] - 光泽高于 90%;

[0145] 所述性质系对具有 A/B/A (1/18/1 μm) 结构的 20 μm 厚膜测定所得。

[0146] 本发明的多层 BOPP 膜具有使其适合广泛应用的性质,特别是用于通常要求低的己烷可抽提值及二甲苯可溶值,同时要求高透明性的食品包装中。

[0147] 下面给出的实施例是为说明而非限制本发明。

[0148] 实施例

[0149] 丙烯聚合物材料的数据按下述方法获得：

[0150] 可溶于二甲苯的部分

[0151] 将 2.5g 聚合物和 250mL 邻二甲苯引入装配有致冷器和磁力搅拌器的玻璃烧瓶中。使温度在 30 分钟内升至溶剂的沸点。使所得溶液保持回流并再搅拌 30 分钟。然后将封口烧瓶置于冰水浴中保持 30 分钟，再在 25℃ 的恒温水浴中保持 30 分钟。在快速滤纸上过滤所得固体，将 100mL 滤液倒入事先称重的铝容器中，于氮气流下在加热板上对铝容器加热以蒸发除去溶剂。然后将容器保存于真空下 80℃ 的烘箱中直至获得恒重。称量残余物以确定可溶于二甲苯的聚合物的百分数。不可溶于二甲苯的部分通过用与最初样品重量之差计算。

[0152] 可溶于正己烷的材料的比例

[0153] 可溶于正己烷的材料的比例用改进的 FDA 方法通过抽提确定。称取约 2.5g 聚合物颗粒，悬浮于 1L 的正己烷中。搅拌下于 20–25 分钟内将悬浮液加热至 50℃ ± 0.2℃，并在此温度下继续搅拌 2 小时。该悬浮液用预热至 50℃ 的玻璃粉过滤。称取约 350g 滤液，加到事先已在干燥器中用 P₂O₅ 干燥 12 小时的蒸发烧瓶中。滤液在旋转蒸发器上于 60℃ 下减压蒸发至约 20–30mL。在用温己烷冲洗数次的帮助下，将溶液定量转移至事先已在干燥器中用 P₂O₅ 干燥 12 小时并称重的 200mL 蒸发盆中。溶液在电炉上蒸发至干，同时在上方通氮气。蒸发后，蒸发盆在干燥器中于 200mbar 下用 P₂O₅ 干燥 12 小时，称重并测定抽提残余物。重复相同的程序而不加聚合物颗粒，测定纯正己烷中的残余物。减去纯正己烷中的残余物，测定被正己烷抽提出的材料的百分数。

[0154] 共聚单体 (C2) 含量

[0155] 通过红外光谱法。

[0156] 进气的摩尔比

[0157] 通过气相色谱测定。

[0158] 熔体流动速率 (MFR)

[0159] 按 ISO 1133 (230℃, 2.16Kg) 测定。

[0160] 熔点

[0161] 熔点的测定通过 DSC (差示扫描量热法) 进行。测定按 ISO 3146 进行：在第一个加热步骤中以 20℃ / 分的加热速率加热至 200℃，以 20℃ / 分的冷却速度冷却至 25℃ 进行动态结晶，然后在第二个加热步骤中以 20℃ / 分的加热速率加热回 200℃。熔点即为第二个加热步骤中测得的焓 - 温度曲线出现最大值的温度。

[0162] 数均分子量和重均分子量

[0163] 分子量和分子量分布 Mw/Mn 的测定通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 用来自 Waters 的 150C 型 GPC 装置于 145℃ 下在 1,2,4-三氯苯中进行。数据通过来自 HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software GmbH, Ober-Hilbersheim 的 Win-GPC 软件评估。柱子通过分子量为 100–107/gmol 的聚丙烯标准物校准。

[0164] 屈服应力、屈服伸长和抗张 E 模量

[0165] 按 ISO 527 测定。抗张 E 模量按 ISO 527-2:1993 测定。在 250℃ 的熔体温度和

30℃的工具表面温度下注塑总长度为 150mm、平行截面为 80mm 的 1 型试样。为使后结晶发生,将试样在 23℃ /50% 大气湿度的标准条件下存放 7 天。用来自 Zwick-Roell 的 Z022 型测试装置进行测试。E 模量测定中位移测量系统的分辨力为 1 μm。E 模量测定中的测试速度为 1mm/min,其他为 50mm/min。E 模量测定中的屈服点在 0.05% -0.25% 范围内。

[0166] 聚合物的雾度

[0167] 按 ASTM D1003 对厚 1mm 的注塑盘进行测定。试样为边缘长 6×6cm、厚 1mm 的注塑盘。试样在 250℃的熔体温度和 30℃的工具表面温度下注塑。在室温下存放 7 天以进行后结晶,然后,将试样夹进 Hazegard System XL 211(来自 Pacific Scientific) 的进入孔前面的夹紧装置中,随后进行测试。测试在 23℃下进行,每个试样仅在中间测试一次。为获得平均值,每种情况下测试 5 个试样。

[0168] 膜的透明度、雾度和光泽

[0169] 光泽:按 ASTM D2457-90

[0170] 透明度:按 ASTM 1746-70

[0171] 雾度:按 ASTM D1003-92

[0172] 膜的杨氏模量

[0173] 按 ASTM D882-00 测定 BOPP 膜的杨氏模量。

[0174] 膜的断裂应力和断裂伸长

[0175] 按 ASTM D882-00

[0176] WVTR

[0177] 按 ASTM F1249-01

[0178] OTR

[0179] 按 ASTM 3985-02e1

[0180] 丙烯均聚物 (A) 的制备

[0181] Ziegler-Natta 催化剂按欧洲专利 EP728769 第 48-55 行之实施例 5 制备。丙烯均聚物通过在三乙基铝(4 作为助催化剂)和甲基环己基二甲氧基硅烷(作为外部供体)存在下聚合丙烯制备。烷基-Al/外部供体的重量比为 43。聚合在液相中于两个串联的连续式环管反应器中进行。第一和第二环管中的温度保持在 72℃ -74℃ 范围内;压力保持在 4.2MPa。均聚物的分子量通过向第一环管反应器中进给 115ppm 的氢气和向第二环管反应器中进给 1600ppm 的氢气加以调节。所获得的丙烯均聚物 (A) 具有如下性质:

[0182] - 熔体流动速率为 2.0g/10min;

[0183] - 可溶于二甲苯的部分为 4.4-5.4%;

[0184] - 抗张模量 (1mm/min)/ISO 527-1-2 为 1500MPa;

[0185] - 断裂张应变 (50mm/min)/ISO 527-1-2 为 410%;

[0186] - Vicat 软化温度 (A50(50℃ /h 10N)/ISO 306 为 152℃。

[0187] 共聚物 (B) 的制备

[0188] 茂金属催化剂的制备:将 3kg Sylopol 948 置于其滤板朝下并悬浮于 15L 甲苯中的工艺过滤器中。计量加入 7L 30% 重量浓度的 MAO 溶液(来自 Albemarle),同时以使内部温度不超过 35℃的速率搅拌。在以较低的搅拌速率再搅拌 1 小时后,将悬浮液过滤,首先不加压力,然后施加 3 巴的氮气压力。与载体材料的处理相平行,将 2.0L 30% 重量浓度的

MAO 溶液置于反应容器中,加入 92.3g 外消旋二甲基硅烷基 (2- 甲基 -4-(对叔丁基苯基) 茚基) (2- 异丙基 -4-(对叔丁基苯基) 茚基) 二氯化锆 (按 WO 01/48034 的实施例 18 制备), 溶液经搅拌 1 小时,然后再静置 30 分钟。随后使溶液流到经预处理的载体材料上并将出口关闭。加入完成后,打开出口使滤液流出。随后关闭出口,滤饼经搅拌 15 分钟并静置 1 小时。然后打开出口通过 3 巴的氮气压力使液体从滤饼中压出。向留下的固体中加入 15L 异十二烷,混合物经搅拌 15 分钟并过滤。重复洗涤步骤,随后通过 3 巴的氮气压力将滤饼压干。为了用于聚合,将全部量的催化剂再悬浮于 15L 异十二烷中。

[0189] 工艺在串联的两个搅拌高压釜中进行,各高压釜的可用容量为 200L 并装配有独立式螺旋搅拌器。两反应器中均含搅拌着的细碎丙烯聚合物固定床。丙烯和乙烯以气态形式通入第一聚合反应器中并在表 1 中所示的压力和温度下通过茂金属催化剂聚合,平均停留时间如表 1 中所示。计量加入的茂金属催化剂的量应使自第一聚合反应器向第二聚合反应器转移的聚合物的量平均与表 1 中所示的量对应。茂金属催化剂与新鲜丙烯 (加入以调节压力) 一起计量加入。同样向反应器中计量加入 1M 的三乙基铝 / 庚烷溶液。将第一气相反应器中获得的丙烯共聚物与仍有活性的催化剂组分一道转移进第二气相反应器中。在那里,丙烯 - 乙烯共聚物 (b) 在如表 1 中所示的总压、温度和平均停留时间下聚合于其上。形成于第一反应器中的丙烯共聚物 (a) 与形成于第二反应器中的丙烯共聚物 (b) 的重量比如表 1 中所示。同样向第二反应器中计量加入异丙醇 (0.5M 的异丙醇 / 庚烷溶液形式)。形成于第一反应器中的聚合物与形成于第二反应器中的聚合物的重量比通过以 0.5M 的异丙醇 / 庚烷溶液形式计量加入第二反应器中的异丙醇控制,如表 1 中所示。为调节分子量,根据需要向第二反应器中计量通入氢气。形成于第二反应器中的丙烯 - 乙烯共聚物 (b) 的比例按关系式 (第二反应器产量 - 第一反应器产量) / 第二反应器产量,由转移的量与放出的量之差给出。

[0190] 表 1

[0191]

反应器 I- 共聚物 (a)	
压力 [MPa]	2.8
温度 [°C]	73
三乙基铝, 1M, 于庚烷中 [ml/h]	85
乙烯 [% 体积]	3
停留时间 [h]	1.5
C2 [% 重量] 粉末	1.2
DSC 熔点 [°C]	146.6
粉末 MFR (230°C / 2.16kg) [g/10min]	11

粉末产量 [kg/h]	31
反应器 II- 共聚物 (b)	
压力 [MPa]	1. 81
温度 [°C]	75
乙烯 [%体积]	28
停留时间 [h]	1. 1
粉末产量 [kg/h]	45
粉末 MFR(230°C /2. 16kg) [g/10min]	11
丙烯 - 乙烯共聚物 (a) 的含量 [%重量]	71
丙烯 - 乙烯共聚物 (b) 的含量 [%重量]	27

[0192] 在造粒步骤中将聚合中获得的聚合物粉末与标准的添加剂混合物混合。造粒用来自 Werner&Pfleiderer 的双螺杆挤出机 ZSK 在 250°C 的熔体温度下进行。所获得的丙烯共聚物组合物含 0. 04% 重量的 Irganox 1010 (来自 Ciba Specialty Chemicals)、0. 07% 重量的 Irgafos168 (来自 Ciba Specialty Chemicals) 和 0. 04% 重量的硬脂酸钙。

[0193] 该丙烯共聚物组合物的性质在表 2 中给出。数据系对加入添加剂并造粒后的丙烯共聚物组合物或对其生产的试样测定所得。

[0194] 表 2

[0195]

总的可溶于二甲苯的部分 [%重量]	18. 5
可溶于正庚烷的材料 [%重量]	< 2. 0
丙烯 - 乙烯共聚物 (b) 的 C2 含量	10
MFR(230°C /2, 16kg) [g/10min]	10. 8
分子量分布 Mw/Mn	2. 4
DSC 熔点 [°C]	145
抗张 E 模量 [MPa]	675
屈服应力 [N/mm ²]	21. 6
屈服伸长 [%]	13. 0

雾度 (1mm) [%]	34
--------------	----

[0196] 实施例 1 和 2

[0197] 按如下所述制备具有 A/B/A (1/38/1 μ m) 结构的 40 μ m 厚双轴取向热可收缩膜：

[0198] 外层 A

[0199] 包含如下组成的丙烯聚合物组合物：

[0200] (I) 35%重量含 3.25%重量乙烯单元的丙烯 / 乙烯共聚物；和

[0201] (II) 65%重量含 3.25%重量乙烯单元和 9.2%重量丁烯单元的丙烯 / 乙烯 / 1-丁烯共聚物。

[0202] 该组合物的 MFR (230°C / 2.16Kg/ISO 1133) 为 5.5g/10min, 可溶于二甲苯的部分为 91%重量, DSC 熔融峰为 135°C。该组合物中添加了 1000ppm 的防粘剂。

[0203] 支承层 B

[0204] 在实施例 1 中, 支承层为 70%重量的丙烯均聚物 (A) 与 30%重量的丙烯共聚物 (B) 的共混物。

[0205] 在实施例 2 中, 支承层为 40%重量的丙烯均聚物 (A) 与 60%重量的丙烯共聚物 (B) 的共混物。

[0206] BOPP 热可收缩膜在 Brueckner 试产线中于下表 3 中所示的加工条件下制备。膜性质在表 4-6 中给出。

[0207] 表 3

[0208]

	实施例 1	实施例 2
<u>主挤出机</u>		
不同区段中的温度 (°C)	220-235	220-235
模	235	235
压力 (巴)		
过滤器前		
过滤器后	237	208
转 / 分	177	156
安培	58	55
模前	186	182
PRIMARY SHEET	77	73
冷却辊速度 (m/min)		
	12	12

MDO 辊		
预热温度 (°C)		
拉伸温度 (°C)	116	116
退火温度 (°C)	116	116
拉伸率	120 3x	120 3.5x
TDO 烘箱		
预热温度 (°C)		
拉伸温度 (°C)	163	163
退火温度 (°C)	130	130
拉伸率	68 6x	68 6x
线速度 (m/min)	36	43

[0209] 表 4 :自由收缩试验

[0210] 对 100×100mm 的样品进行自由收缩试验。将样品在 120°C 和 135°C 的空气循环烘箱中放 5 分钟,记录样品的自由收缩。

[0211]

	120°C 下的自由收缩 (%)		135°C 下的自由收缩 (%)	
	MD	TD	MD	TD
实施例 1	6	13	9	25
实施例 2	5	17	8	30

[0212] 表 5 :收缩前膜的光学性质

[0213]

	雾度 (%)	透明度 (%)	光泽 (%)
实施例 1	1.4	98	93
实施例 2	1.5	98	93

[0214] 表 6 :自由收缩后膜的光学性质

[0215]

	雾度 (%)		透明度 (%)	
	120°C	135°C	120°C	135°C
实施例 1	2.2	1.5	97	96

实施例 2	2.7	2.8	97	95
-------	-----	-----	----	----

[0216] 如表 5 和 6 的雾度值所示,在 120℃和 135℃的温度下自由收缩前和后,本发明的 BOPP 膜的膜光学性质均特别好。此外,本发明的热可收缩多层 BOPP 膜的自由收缩值很高,这使所述膜适合于新的收缩膜应用。

[0217] 实施例 3

[0218] 制备具有 A/B/A(1/38/1 微米)结构的 40 微米双轴取向膜,其中外层和支承层使用相同的实施例 1 的树脂。支承层含 35%重量的组分 (A) 和 65%重量的组分 (B)。

[0219] BOPP 膜在 Brueckner 试产线中于下表 7 中所示的加工条件下制备。膜性质在表 8 中给出。氧气透过速率 (OTR) 在 Mocon/Lippke 供应的 Oxtran 2/61(2004) 上于 23℃ 的温度和干燥条件 (< 5% RH) 下测定;水蒸汽透过速率 (WVTR) 在来自 Mocon/Lippke 的 Permatran W3/61(23004) 上于 38℃和 90%的相对湿度下测定。

[0220] 表 7

[0221]

	实施例 3
挤出条件	
主挤出机	
不同区段中的温度 (°C)	220-260°C
模	260°C
压力 (巴)	
过滤器前	
过滤器后	
转 / 分	174
安培	131
模前	76
PRIMARY SHEET	180
冷却辊速度 (m/min)	57
	16
MDO 辊	
拉伸率	4x
TDO 烘箱	
拉伸率	8.4x
线速度	65

[0222] 表 8

[0223]

		实施例 3
雾度 (%)		2.4
透明度 (%)		94
光泽 (%)		88
断裂抗张强度 (15mm/min) [MPa]	MD	88
	TD	159
断裂伸长 (15mm/min) [%]	MD	172
	TD	29
OTR(cc/m ² . 天)		1985
WVTR(g/m ² . 天)		5.5

[0224] 实施例 4 和 5

[0225] 制备具有 A/B/A(1/18/1 微米)结构的 20 微米双轴取向膜,其中外层和支承层使用如实施例 1 中所示的相同树脂。

[0226] 在实施例 4 中,支承层为 70%重量的丙烯均聚物(A)与 30%重量的丙烯共聚物(B)的共混物。

[0227] 在实施例 5 中,支承层为 40%重量的丙烯均聚物(A)与 60%重量的丙烯共聚物(B)的共混物。

[0228] BOPP 膜在 Brueckner 试产线中于下表 9 中所示的加工条件下制备。膜性质在表 10 中给出。OTR 和 WVTR 如实施例 3 中所示测定。

[0229] 表 9

[0230]

	实施例 4	实施例 5
挤出条件		
主挤出机		
不同区段中的温度 (°C)	220-235	220-235
模	235	235
压力 (巴)		
过滤器前		
过滤器后		
转 / 分	210	181
安培	159	138
PRIMARY SHEET	39	39
冷却辊速度 (m/min)	175	153
	13.5	12
MDO 辊		
预热温度 (°C)		
拉伸温度 (°C)	116	116
退火温度 (°C)	116	116
拉伸率	110	110
	4.5x	4.5x
TDO 烘箱		
预热温度 (°C)		
拉伸温度 (°C)	168	168
退火温度 (°C)	145	145
拉伸率	135	135
	6x	6x
线速度	62	56

[0231] 表 10

[0232]

	实施例 4	实施例 5
雾度 (%)	1.0	1.4
透明度 (%)	99	98
光泽 (%)	93	92

落镖冲击强度 (ASTM D1709-85) [g]		500	292
抗穿刺性 - 断裂能 (ASTM D4649-A5 :2000-250mm/min) [J]		4. 1	3. 69
杨氏模量 (15mm/min) [MPa]	MD	1385	1057
	TD	2415	1504
断裂抗张强度 (15mm/min) [MPa]	MD	131	75
	TD	186	99
断裂伸长 (15mm/min) [%]	MD	106	129
	TD	52	78
OTR(cc/m ² . 天)		2758	3880
WVTR(g/m ² . 天)		8. 5	11. 8