

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817603.0

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315919C

[22] 申请日 2002.7.19 [21] 申请号 02817603.0

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 19 [33] US [31] 60/306,600

[86] 国际申请 PCT/US2002/022936 2002. 7. 19

[87] 国际公布 WO2004/000919 英 2003. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 9

[73] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 J·M·法利 J·F·肖尔

M·G·麦基

[56] 参考文献

WO842707A1 1984. 7. 19

CN1140729A 1997. 1. 22

CN1045974C 1999. 10. 27

US6248845B1 2001. 6. 19

审查员 苏玉峰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有改进物理性能的聚乙烯薄膜

[57] 摘要

本发明发现金属茂催化的聚乙烯具有改进的物理性能，改进的加工性能和改进的性能平衡性。出乎意料地，在 MD 收缩与 MD 撕裂之间具有正比关系。此外，MD 撕裂高于 TD 撕裂，并且 MD 撕裂也高于固有撕裂。MD 撕裂与 TD 撕裂的比值大于 0.9，并且落镖冲击强度大于 500g/mil。该聚乙烯具有相对宽的组成分布和相对宽的分子量分布。

1. 一种薄膜，包含：线性低密度聚乙烯，其中所述薄膜的 MD 撕裂与 TD 撕裂比值 ≥ 0.9 ，MD、TD 撕裂值都由 ASTM D 1922 测定，和薄膜的 MD 撕裂随 MD 收缩增长而同时增长；以及其中所述线性低密度聚乙烯通过在单一连续流化床气相反应器中于 76.3°C 或 76.7°C 下使乙烯和 1-己烯与铈过渡金属金属茂型催化剂体系接触而制备。

2. 权利要求 1 的薄膜，其中所述比值 ≥ 1.0 。

3. 权利要求 1 的薄膜，其中所述比值 ≥ 1.1 。

4. 权利要求 1 的薄膜，其中所述比值 ≥ 1.2 。

5. 权利要求 1 的薄膜，其中所述比值 ≥ 1.3 。

6. 权利要求 1, 2, 3, 4 或 5 的薄膜，其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 50 克/密耳，并且由 ASTM D-1709 测定的落镖冲击强度 ≥ 500 克/密耳。

7. 权利要求 6 的薄膜，其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 400 克/密耳。

8. 权利要求 6 的薄膜，其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 50 克/密耳。

9. 权利要求 6 的薄膜，其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 500 克/密耳。

10. 一种生产权利要求 1, 2, 3, 4 或 5 的薄膜的方法，其包含：在有效生产具有 MD 撕裂 ≥ 50 克/密耳的薄膜的温度下挤出线性低密度聚乙烯。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 400 克/密耳。
12. 权利要求 10 的方法,其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 450 克/密耳。
13. 权利要求 10 的方法,其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 500 克/密耳。
14. 一种生产权利要求 1, 2, 3, 4 或 5 的薄膜的方法,其包含:在有效生产具有 MD 撕裂 ≥ 350 克/密耳的薄膜的牵伸比下挤出所述线性低密度聚乙烯薄膜。
15. 权利要求 14 的方法,其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 400 克/密耳。
16. 权利要求 14 的方法,其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 450 克/密耳。
17. 权利要求 14 的方法,其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 500 克/密耳。
18. 一种生产权利要求 1, 2, 3, 4 或 5 的薄膜的方法,其包含:在一种或多种有效生产具有 MD 撕裂 ≥ 400 克/密耳的温度或牵伸比下挤出所述线性低密度聚乙烯薄膜。
19. 一种聚烯烃薄膜,包含:在有效形成具有 MD 撕裂与 TD 撕裂比值 ≥ 1.0 的薄膜的温度或牵伸比下挤出的线性低密度聚乙烯,其中所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 450 克/密耳,落镖冲击强度 ≥ 500 克/密耳,和薄膜的 MD 撕裂随 MD 收缩增长而同时增长;以及其中所述线性低密度聚乙烯通过在单一连续流化床气相反应器中于 76.3°C 或 76.7°C 下使乙烯和 1-己烯与钪过渡金属金属茂型催化剂体系接触而制备。
20. 一种具有物理性能平衡性的薄膜,包含:线性低密度聚乙烯,

其中所述薄膜由 ASTM D 1922 测定的 MD 撕裂与 TD 撕裂比值 ≥ 1.0 , 薄膜的 MD 撕裂 ≥ 400 克/密耳, 薄膜由 ASTM D-1709 测定的落镖冲击强度 ≥ 500 克/密耳, 和薄膜的 MD 撕裂随 MD 收缩增长而同时增长; 以及其中所述线性低密度聚乙烯通过在单一连续流化床气相反应器中于 76.3°C 或 76.7°C 下使乙烯和 1-己烯与钪过渡金属金属茂型催化剂体系接触而制备。

21. 一种聚乙烯薄膜, 包含: 线性低密度聚乙烯, 所述薄膜的 MD 撕裂 ≥ 500 克/密耳, MD 撕裂与 TD 撕裂比值 ≥ 1.0 , MD 收缩 $\geq 0\%$; 以及其中所述线性低密度聚乙烯通过在单一连续流化床气相反应器中 76.3°C 或 76.7°C 下使乙烯和 1-己烯与钪过渡金属金属茂型催化剂体系接触而制备。

22. 权利要求 21 的聚乙烯薄膜, 其中所述 MD 撕裂 ≥ 550 克/密耳。

23. 权利要求 22 的聚乙烯薄膜, 其中所述收缩 $\geq 5\%$, 其中所述薄膜由 CRYSTAF 测定的组成分布 $\leq 50\%$, 且其中所述线性低密度聚乙烯的 MD 撕裂与固有撕裂的比值 ≤ 1.2 。

24. 一种薄膜, 包含: MD/TD 比值 ≥ 0.6 的线性低密度聚乙烯, 其中所述线性低密度聚乙烯基本不含有钛, 且所述线性低密度聚乙烯由 CRYSTAF 测定的组成分布 $\leq 45\%$, 和所述线性低密度聚乙烯通过在单一连续流化床气相反应器中于 76.3°C 或 76.7°C 下使乙烯和 1-己烯与钪过渡金属金属茂型催化剂体系接触而制备; 以及所述薄膜的 MD 撕裂随 MD 收缩增长而同时增长。

具有改进物理性能的聚乙烯薄膜

技术领域

本发明涉及显示物理性能超级平衡性的薄膜和用于制备此薄膜的金属茂催化的聚乙烯，该聚乙烯比先前的金属茂催化剂生产的聚烯烃和/或聚乙烯更易加工。该薄膜由具有相对较宽的组成分布(CD)和相对较宽的分子量分布(MWD)的聚乙烯制得。

背景

已知金属茂催化的乙烯共聚体具有改进的加工性能和薄膜特性，如落镖冲击强度(落镖)。然而，没有任何已有的知识达到了这里讨论的物理性能、分子性能和易于加工性的平衡。已知常规齐格勒-纳塔催化的线性低密度聚乙烯(Z-N LLDPE)具有良好的硬度，如表示为1%正割模量，和良好的埃尔曼多夫撕裂强度。

然而，聚乙烯薄膜领域的常识是提高薄膜加工过程中薄膜的纵向取向(MD)，其物理性能，如MD撕裂强度会降低。

关于这一点，在 *Polymer Engineering and Science*, 1994年10月中，第34卷，第19期，作者讨论了聚乙烯吹塑薄膜的加工结构性能的关系。作者表明发现MD埃尔曼多夫撕裂与牵伸比和MD收缩成反比。

进一步，在 *Polymer*, 41(2000)9205-9217，作者表明在高MD拉伸速率下，大量分子在结晶开始前沿着MD方向取向，而从MD撕裂性能的角度，这是不利的。

金属茂催化剂组分可以结合以形成如1990年4月5日公开的PCT公开WO 90/03414中所描述的共混组合物。也可以使用如美国专利Nos. 4,937,299和4,935,474所描述的混合的金属茂制备具有宽分子量分布和/或多重模态分子量分布的聚合物。

美国专利 5,514,455 表明聚乙烯薄膜尺寸的降低导致撕裂值的提高。该文献使用钛镁催化剂用于聚乙烯的生产并在聚乙烯中包括钛残余物。该发明实施例中报道的埃尔曼多夫纵向(MD)撕裂与横向(TD)撕裂的比值范围是 0.1-0.3。

美国专利 5,744,551 表明撕裂性能改进的平衡。该文献也使用钛镁催化剂用于聚乙烯的生产并在聚乙烯中包括钛残余物。并且, 该发明实施例中 MD/TD 撕裂的比值范围是 0.63-0.80。

美国专利 5,382,630 公开了由具有相同分子量但不同共聚单体含量, 或相同共聚单体含量但不同分子量, 或共聚单体含量随分子量增长的组分制得的线性乙烯共聚体共混物。美国专利 5,382,630 表明多重模态聚乙烯共混物的撕裂强度可以控制。然而, 该文献只使用了固有撕裂(intrinsic tear), 而没有埃尔曼多夫 MD/TD 撕裂比值和除固有撕裂之外的其它数值。

同样, 在美国专利 6,242,545 和 6,248,845 以及临时申请 USSN 60/306,503 (2001 年 7 月 19 日提交) 和 60/306,903 (2001 年 7 月 19 日提交) 中, 这些文献的专利权人/申请人报道了或者宽组成分布, 窄分子量, 或者宽组成分布, 相对宽分子量分布的聚乙烯。然而, 这些文献显示了流延薄膜 MD 撕裂的改进但对吹塑薄膜没有明显的改善。

所以, 商业上需要具有高纵向撕裂(MD 撕裂)和/或高横向撕裂(TD 撕裂), 和/或高落镖冲击抵抗力(落镖)的聚烯烃薄膜, 更特别的是吹塑聚乙烯薄膜, 其由比现有金属茂催化剂生产的线性低密度聚乙烯(mLLDPE)更容易加工的聚乙烯制得。换句话说, 需要将 ZN-LLDPE 的加工性能、硬度和撕裂强度与 mLLDPE 的落镖冲击强度相结合。

概述

出乎意料地, 我们现在已经发现由单一反应器, 以实质上单一的催化剂生产的聚乙烯制得的薄膜显示出改进的物理性能。如此改进的物理性能是出乎意料和使人惊奇的。并且, 这些薄膜的 MD 撕裂强度

可以通过提高加工过程中薄膜的 MD 取向而得以提高，这也是出乎意料和使人惊奇的。

我们考虑一种含有线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 的薄膜，其中 MD 撕裂与 TD 撕裂 (均由 ASTM D 1922 测定) 的比值为 ≥ 0.9 ，或 ≥ 1.0 ，或 ≥ 1.1 ，或 ≥ 1.2 ，或 ≥ 1.3 。

在另一个实施方案，我们考虑这样的薄膜将具有 $\geq 350\text{g/mil}$ 的 MD 撕裂，和 $\geq 500\text{g/mil}$ 的落镖冲击，(由 ASTM D-1709 测定)。我们进一步考虑通过在有效生产 MD 撕裂 $\geq 350\text{g/mil}$ 的温度下挤出 LLDPE 以生产这种薄膜的方法。

也考虑通过在有效生产 MD 撕裂 $\geq 350\text{g/mil}$ 的牵伸比下挤出 LLDPE 的薄膜以生产这种薄膜的方法。

额外的实施方案包括：一种聚烯烃薄膜，其含有在有效形成具有 MD 撕裂与 TD 撕裂比值 ≥ 1.0 的薄膜的温度或牵伸比下挤出的 LLDPE，其中该薄膜的 MD 撕裂 $\geq 450\text{g/mil}$ ，落镖冲击 $\geq 500\text{g/mil}$ 。也考虑一种具有物理性能平衡性的薄膜，其含有 LLDPE，其中该薄膜的 MD 撕裂与 TD 撕裂比值 ≥ 1.0 ，由 ASTM D 1922 测定，且 MD 撕裂 $\geq 400\text{g/mil}$ ，和落镖冲击 $\geq 500\text{g/mil}$ (由 ASTM D-1709 测定)。进一步，我们考虑一种聚乙烯薄膜，其含有 LLDPE，该薄膜的 MD 撕裂 $\geq 500\text{g/mil}$ ，和 MD 收缩 $\geq 70\%$ 。

也考虑一种聚乙烯薄膜，其含有 LLDPE，其中该薄膜在 MD 撕裂和 MD 收缩或牵伸比之间具有正比关系。

我们进一步考虑具有分子量分布在 2.5-7 的范围和宽的多重模态组成分布的 LLDPE，其组成分布宽度指数通常 $\leq 55\%$ ，由结晶分析分级 (CRYSTAF) 测定。

附图简述

参照以下的描述、所附的权利要求和附图，本发明实施方案的这些和其它特征、方面和优点将得到更好的理解，其中：

图 1 显示 MD 撕裂与 MD 收缩的关系曲线。将本发明实施方案的

薄膜数据以及 *Polymer Engineering and Science*, 1994 年 10 月中, 第 34 卷, 第 19 期的数据制图以做比较。

详细描述

在本发明的某些实施方案中, 考虑了具有独特 MD 和 TD 撕裂平衡性, 和/或 MD 撕裂随 MD 收缩增长同时增长的薄膜。

以下是聚乙烯制造技术的一些组合, 使用该聚乙烯制成薄膜, 这些薄膜制造成有用的物品如垃圾袋或重型货运袋, 以及这些物品用途的详细说明。本领域技术人员能理解可对这些实施方案进行多种改变而并不偏离本发明的范围。例如, 尽管讨论并举例说明的是使用某些聚乙烯的一些特定的薄膜挤出技术, 但其它聚乙烯和挤出参数也被考虑。此外, 尽管垃圾袋和重型货运袋在本发明薄膜实施方案的用途中, 其它用途也被考虑。

在本说明限定的程度上, 其目的仅仅为了举例说明本发明的某些实施方案, 而不是将本发明的概念限制在这些具体的实施方案上。

本发明薄膜总厚度的范围从 ≥ 0.1 , 或 ≥ 0.2 , 或 $\geq 0.3\text{mil}$, (≥ 2.5 , 或 ≥ 5.1 , 或 ≥ 7.6 微米) 到 ≤ 3 , 或 ≤ 2.5 , 或 ≤ 2 , 或 ≤ 1.5 , 或 ≤ 1 , 或 ≤ 0.8 , 或 ≤ 0.75 , 或 $\leq 0.6\text{mil}$ (≤ 76 , 或 ≤ 64 , 或 ≤ 51 , 或 ≤ 38 , 或 ≤ 25 , 或 ≤ 20 , 或 ≤ 19 , 或 ≤ 15 微米)。

催化剂组分和催化剂体系

本发明实施方案包括使用如美国专利 6,242,545 和美国专利 6,248,845 中所描述的钨过渡金属金属茂型催化剂体系。这些文献包括催化剂的制备技术并在这里的实施例 1 中举例说明该技术。

此外, 在另一个实施方案中, 本发明的方法使用负载形式的聚合催化剂, 如其被沉积, 结合, 接触, 或掺入, 被吸附或吸收入, 或吸附或吸收到载体上。在另一个实施方案中, 通过在油、烃如戊烷、溶剂、或非溶剂中将预负载的活化剂淤浆化, 然后加入为固体的金属茂并搅拌, 从而将金属茂引入到载体上。金属茂可以是细碎的固体。尽

管金属茂在稀释介质中通常具有非常低的溶解度，发现其可以分散在载体上并具有聚合活性。可以使用非常少的加溶介质，如矿物油（如 Kaydo® 或 Drakol®）或戊烷。可将稀释剂过滤除去，如果催化剂由常规方法制备，比如使催化剂在甲苯中与甲基铝氧烷接触，再接触载体，随后除去溶剂，残余的固体显示出预期的聚合能力。如果稀释剂是挥发性的，比如戊烷，可在真空或氮气吹扫下除去以提供具有活性的催化剂。混合时间可以高于 4 小时，但适合较短的时间。这种技术也由这里的实施例 23 举例说明。

本发明的聚合方法

以上讨论的取代的大配体铈过渡金属金属茂型催化剂化合物和催化剂体系适合单体，和非必要的一种或多种共聚单体，以任何聚合方法，溶液相，气相或淤浆相的聚合。

在一个实施方案中，本发明涉及包括一种或多种具有 2-30 个碳原子，或 2-12 个碳原子，或 2-8 个碳原子单体的聚合的溶液、淤浆或气相聚合或共聚反应。本发明非常适合于包括一种或多种单体的聚合的共聚反应，例如 α -烯烃单体，乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯，和环烯烃如环戊烯和苯乙烯，或其组合。其它单体可包括极性乙烯基单体，二烯烃如双烯、多烯、降冰片烯、降冰片二烯、乙炔和醛单体。通常生产乙烯的共聚物。

在另一个实施方案中，本发明涉及乙烯和至少一种具有 4-8 个碳原子共聚单体的聚合。该共聚单体可以是 1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。

典型地，在气相聚合方法中使用连续循环，其中在反应器循环的一部分中，循环气流，也被称为循环流或流化介质，在反应器中被聚合热加热。该热量被反应器外部的冷却系统在循环的另一部分中除去。

（参见美国专利 Nos.4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,317,036, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471, 5,462,999, 5,616,661, 和 5,668,228, 在这里全部引入作为参考。）

通常，在生产聚合物的气体流化床方法中，含有一种或多种单体的气流在反应条件和催化剂存在下经过流化床连续地循环。气流从流化床分离并循环回反应器。同时，从反应器分离聚合物产品并加入新鲜单体以取代聚合的单体。反应器压力可以在 100 psig(680 kPag)-500 psig(3448 kPag)，或 200 psig (1379 kPag)-400 psig (2759 kPag)，或 250 psig (1724 kPag)-350 psig (2414 kPag)的范围内变化。反应器温度可以在 60℃-120℃，或 60℃ -115℃，或 70℃ -110℃，或 70℃ -95℃，或 70℃ -90℃的范围内变化。催化剂或催化剂体系的产率受主要单体分压的影响。气相聚合方法的典型条件是：主要单体乙烯的摩尔百分数是 25-90mol%，或 50-90 mol%，或 70-85 mol%；其单体分压的范围是 75 psia(517 kPa)-300 psia (2069 kPa)，或 100-275 psia (689-1894 kPa)，或 150-265 psia (1034-1826 kPa)，或 200-250 psia (1378-1722 kPa)。

由本发明方法制备的聚合物的沉积本体密度是 10-35 lb/ft³(160-561 kg/m³)，或 12-35 lb/ft³ (193-561 kg/m³)，或 14-32 lb/ft³ (224-513 kg/m³)，或 15-30 lb/ft³ (240-481 kg/m³)。

本发明考虑的其它气相方法包括描述于美国专利 Nos. 5,627,242, 5,665,818, 和 5,677,375 以及欧洲公开 EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 和 EP-B-634 421，在这里全部引入作为参考。

本发明方法的一个实施方案是在基本没有或本质不含有任何清除剂，如三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝、三正己基铝和氯化二乙基铝等的存在下进行的方法，即淤浆或气相方法，或气相方法。该方法描述于 PCT 公开 WO 96/08520，在这里全部引入作为参考。

淤浆聚合方法通常使用的压力范围是 1-50 个大气压，甚至更高，其温度范围是 0℃ -200℃。在淤浆聚合中，固体悬浮液，特别是聚合物形成于液体聚合介质中，乙烯、共聚单体和经常氢气与催化剂一起被加入到该液体聚合介质中。聚合介质中使用的液体可以是烷烃或环烷烃或芳香烃如甲苯、乙基苯或二甲苯。使用的介质在聚合条件下应为液体并相对惰性。可以使用己烷或异丁烷介质。

在一个实施方案中，本发明的聚合技术被称为颗粒形式或淤浆工艺，其中温度保持在聚合物进入溶液的温度之下。该技术为本领域广泛了解，参见美国专利 No.3,248,179。采取颗粒形式方法的温度在 185 °F(85 °C)-230 °F (110 °C) 范围内。淤浆工艺的两种聚合方法是使用环管反应器的那些方法和使用以串联、并联或组合的多个搅拌反应器的那些方法。淤浆工艺非限制性的例子包括连续环管或搅拌釜方法。淤浆工艺的其它例子也描述于美国专利 No.4,613,484，在这里全部引入作为参考。

在一个实施方案中，本发明使用的反应器能够生产高于 500 lbs/hr(227 Kg/hr)-200,000 lbs/hr (90,900 Kg/hr)或更多的聚合物，或高于 1000 lbs/hr (455 Kg/hr)，或高于 10,000 lbs/hr (4540 Kg/hr)，或高于 25,000 lbs/hr (11,300 Kg/hr)，或高于 35,000 lbs/hr (15,900 Kg/hr)，或高于 50,000 lbs/hr (22,700 Kg/hr)，或高于 65,000 lbs/hr (29,000 Kg/hr)，到高于 100,000 lbs/hr (45,500 Kg/hr)。

聚合物产品

本发明使用的聚合物典型的密度范围是 0.86 g/cc-0.97 g/cc，或 0.88 g/cc -0.965 g/cc，或 0.900 g/cc -0.96 g/cc，或 0.905 g/cc -0.95 g/cc，或 0.910 g/cc -0.940 g/cc，或高于 0.910 g/cc，或高于 0.915 g/cc。在 0.915-0.940 g/cc 范围的聚乙烯通常被认为是 LLDPE。本发明的聚合物通常具有分子量分布，重均分子量与数均分子量之比 (M_w/M_n) 为 2.5-7，或 2.7-6，或 2.8-5。本发明的聚合物也通常具有宽的多重模态组成分布 (CDBI)，一般 $\leq 55\%$ ，或 $\leq 50\%$ ，或 $\leq 45\%$ ，或 $\leq 40\%$ ，由 CRYSTAF 测定。在另一个实施方案中，本发明的方法生产的聚合物，尤其是通过淤浆和气相方法的，含有小于 5 ppm 的铅，一般小于 2 ppm，或小于 1.5 ppm，或小于 1 ppm。此外，我们考虑本发明实施方案的聚乙烯将含有目前分析技术可检测到的少量到零含量的钛， ≤ 5 ppm，或 ≤ 3 ppm，或 ≤ 1 ppm，或为零。

用于制备本发明薄膜的聚合物也可以用于其它成形操作，如压片，

纤维挤出，共挤出，以及吹塑，注塑和旋转模塑。薄膜包括通过共挤出或层压形成的吹塑薄膜或流延薄膜，有用的如在食品接触和非食品接触的应用中的收缩薄膜，粘着薄膜，拉伸薄膜，密封薄膜，取向薄膜，快餐包装，重型袋，杂物袋，烘制和冷冻食品包装，医疗包装，工业衬垫，膜等。纤维包括熔纺，溶纺和熔体喷射纤维操作以织物或非织物的形式用于制造过滤器，尿布织物，医用服装，土工布等。挤出制品包括医用管，电线和电缆涂层，地膜和池塘衬里。模塑制品包括以瓶，罐，大的中空物品，刚性食品容器和玩具等形式的单层和多层构造物。

在本发明的一个实施方案，聚合产品是乙烯和 α -烯烃共聚单体，或1-己烯，或1-辛烯聚合生产的线性低密度聚乙烯（LLDPE）树脂，对于密度 ≥ 0.915 g/cc，重均分子量 $\geq 25,000$ 的聚合物，引入的 α -烯烃共聚单体的含量为1-5 mol%，生产该乙烯 α -烯烃共聚物的催化剂体系含有至少95mol%或更高的二茂钆（hafnocene）组分，基于所有的过渡金属化合物组分。在本发明另一个实施方案，通过本发明催化剂体系如此生产的LLDPE树脂之后被转化为薄膜制品。

薄膜挤出和薄膜性质

相比与 EXCEEDTM(从 ExxonMobil Chemical Co.获得)，在相似的熔体指数，共聚单体类型和密度下，该 LLDPE 树脂可以以较低的马达负载，较高的生产量和/或降低的头压通过流延或吹塑薄膜加工技术比较容易地挤出为薄膜产品。在相似的 MI 下，该 LLDPE 树脂比 EXCEEDTM树脂有更高的重均分子量和更宽的 MWD。撕裂性质平衡性的改进可以表达为 MD 与 TD 撕裂（埃尔曼多夫）的比值。对于本发明的实施方案，该比值一般 ≥ 0.9 ，或 ≥ 1.0 ，或 ≥ 1.1 ，或 ≥ 1.2 ，或 ≥ 1.3 。在另一个实施方案，考虑 MD 撕裂值 ≥ 350 g/mil，或 ≥ 400 g/mil，或 ≥ 450 g/mil，或 ≥ 500 g/mil。一般认为，对于 LLDPE 材料，由压塑模塑金属板制得的，使用与 MD 和 TD 撕裂两者相同的测试测定，其固有撕裂高于 MD 撕裂。然而，在本发明的实施方案中，固有撕裂除

以埃尔曼多夫 MD 撕裂 ≥ 1 , 或 ≥ 1.1 , 或 ≥ 1.2 , 或 ≥ 1.4 , 或 ≥ 1.6 。在其它实施方案中, 落镖冲击抵抗力(落镖) ≥ 500 g/mil, 在其它实施方案中, 该落镖冲击抵抗力与优异的 MD 撕裂值相结合。在其它实施方案, 薄膜制造过程中使用的加工参数可用于改进其物理性能, 特别是 MD 撕裂。已知参数, 比如熔体温度(挤出), 模头间隙, 吹胀比(BUR), 和最终的薄膜厚度, 能够影响薄膜性质。牵伸比(DDR)定义为:

$$\text{DDR} = \text{模头间隙} / (\text{最终薄膜厚度} \times \text{BUR})$$

作为这些挤出变量的结果, 薄膜中的残余应力与收缩的测量结果相关。典型地, 收缩与 DDR 成正比关系, 收缩与 MD 撕裂成反比关系。在本发明的实施方案中, 我们发现收缩和 DDR 之间成正比关系, 但与现有技术相反, 出乎意料和使人惊奇的是, 我们发现 MD 撕裂和 MD 收缩之间成正比关系。

在这样的实施方案, MD 撕裂 ≥ 500 g/mil, 或 ≥ 550 g/mil 且同时 MD 收缩 $\geq 70\%$, 或 $\geq 75\%$ 。

此外, 虽然对于使用其它聚乙烯且不使用在此公开的薄膜挤出技术形成的厚度超过 3mil 的薄膜可以看到一些物理性能的改进, 但我们通常考虑利用目前公开的聚乙烯和挤出技术制得的商业薄膜以及由其制备的制品, 薄膜的厚度 ≤ 3 mil, 或 ≤ 2 mil, 或 ≤ 1 mil, 或 ≥ 0.1 mil, 或 ≥ 0.2 mil。在低的通常不能获得的非商业挤出速率下也可以看到性能的改进。然而, 本发明实施方案的薄膜性质一般在 ≥ 8 , 或 ≥ 10 , 或 ≥ 12 , 或 ≥ 14 , 或 ≥ 16 , 或 ≥ 18 或更多磅聚合物输出/小时/英寸模头周长的条件下获得。

如上所述的以己烯为共聚单体的 LLDPE, 显示出在相应 MI 值为 10-0.1MI 下的重均分子量为 25,000-200,000, 和重均分子量为 80,000-150,000 的熔体指数范围分别为 3-0.5。对于这样的 LLDPE, 熔体指数比(MIR 定义为这里描述的 I_{21}/I_2) 是 ≥ 20 或 ≤ 40 , 和 ≥ 25 或 ≤ 35 。

典型的模头间隙范围为 30-120 mil, 或 60-110 mil。熔体温度范围为 350-550 °F, 或 390-450 °F。牵伸比范围为 20-50, 或大约 30-40。

我们考虑可以有效量组合或单独使用某些挤出条件以取得这里讨论的一种或多种物理性能。通过有效量，我们认为技术人员根据这里给出的教导，结合挤出领域的常用技巧，能够选择条件取得这些性能。

定义和测试说明

熔体指数 (MI)	g/10 min	ASTM D-1238, 条件 E@ 190℃
密度	g/cc	ASTM D-1238
落镖冲击强度 F_{50}	g 和 g/mil	ASTM D-1709
埃尔曼多夫撕裂	g (g/mil)	ASTM D-1922
正割模量 (1%)	psi	ASTM D-790A
收缩	%	Univation 测试步骤*

*使用 100 mm 模头从薄膜截取用于收缩测量的圆形样品。对样品在其各相应方向上进行标记。将滑石粉撒在样品上，并放置在预热的滑石粉覆盖的片砖上。然后用热风器（型号 HG-501A）加热样品约 10-45 秒，或者直至尺寸改变停止。报道三个样品的平均值。请注意：在下面的表中，负的收缩数值表明相比于预热的尺寸，加热后的尺寸膨胀。

使用德国 Goettfert 的商业仪器 (Rheotester 1000) 在 190℃ 下测定熔体强度。

使用西班牙, Valencia, PolymerChar S.A. 的商业仪器(型号 200) 获得 CRYSTAF 数据。使用的技术概括于 Macromol. Mater. Eng. 279, 46-51 (2000) 中。

MWD, 或多分散性, 是聚合物众所周知的特性。MWD 通常表述为重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比值。 M_w/M_n 的比值可以通过凝胶渗透色谱 (GPC) 技术测量, 或间接地, 通过测定分别描述于 ASTM D-1238-F 和 ASTM D-1238-E 中的 I_{21} 与 I_2 (熔体指数) 的比值获得。

实施例

实施例 1

催化剂制备

根据本领域众所周知的过程合成双(正丙基环戊二烯基)二氯化钪金属茂。将甲基铝氧烷(MAO)的 30 wt% 甲苯溶液(从 Louisiana, Baton Rouge, Albemarle Corporation 获得) 1140 cc 加入到一个清洁干燥的 2 加仑容器中, 并在 60 rpm, 80 °F 下搅拌 15 分钟。搅拌加入另外的 1500 cc 甲苯。将金属茂(21.6g)溶解在 250 cc 甲苯中, 并用另外的 150 cc 甲苯冲洗转移容器。金属茂/MAO 混合物在 120 rpm 下搅拌 1 小时。接着, 加入 850 g 二氧化硅, Davison 948 (W.R.Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, 600 °C 脱水)并搅拌 55 分钟。然后, 将催化剂在 30 rpm 搅拌下于 155 °F 干燥 10 小时。

实施例 2-19

聚合物生产

实施例 2-19 根据表 I 中所列的条件使用实施例 1 制得的催化剂聚合。

将粒状树脂与 500 ppm Irganox® (IR)1076(从 Ciba-Geigy 获得), 2000 ppm IR168 和 800 ppm FX5920A(来自 Dynamar 的加工助剂)在双锥式掺混机中干混合。表中所示的一些树脂含有分别作为增滑剂和防结块剂的 Eurucamide 和/或 ABT 2500。将一种白色母料, 50% TiO₂ 在聚乙烯载体中的混合物也加入到一些实施例里。在 Farrel 连续混合器(4LMSD)中使用特定的能量输入 0.125 hp-h/lb 将树脂造粒。输出速率为 500 lb/h, 熔融温度为 226 °C。

薄膜生产

实施例 2-19 和对比实施例 20-22 使用装配有 6" 摆动式模头和 Future Design® 风环的 2.5" Battenfield Gloucester 吹膜生产线(30:1 L:D)挤出薄膜。输出速率为 188 lb/h (10 lb/h/英寸模头周长)。使用标准“峰值”温度分布(BZ 为机筒加热区, 温度为 °F):

BZ1=310 / BZ2=400 / BZ3=380 / BZ4=350 / BZ5=350 / 模头接套

=390 / 模头=390°F

实施例 23

催化剂制备

根据本领域众所周知的过程合成双(正丙基环戊二烯基)二氯化铪金属茂。在二氧化硅上的甲基铝氧烷(MOS)由 Mt.Belvieu, TX 的 Univation Technologies 商业催化剂设备获得。

在手套箱中,将 704 g MOS(MAO 在二氧化硅上)称入 3L 的烧杯中,再加入 3486 g 脱气的 Witco Kaydol®矿物油到 MOS 中并用 Braun 手动混合器混合直至分散均匀(约 5 分钟)。然后,加入 12.05 g 双(正丙基环戊二烯基)二氯化铪金属茂并混合另外 10 分钟。催化剂以 118:1 的 Al:Hf 摩尔比配制且在固体中含有 0.65 wt%铪过渡金属。最终的淤浆浓度是油中含有 17 wt%的固体。金属茂/MOS/油淤浆通过 2L 的 Hoke 贮罐从烧杯转移到催化剂实验室混合罐中。金属茂/MOS/油淤浆在混合罐中大约混合 19 小时,然后将淤浆卸料到 2L 的贮罐中。

矿物油以 3 加仑批量脱气。3 加仑圆底烧瓶包括搅拌器,烧结玻璃喷射管,真空源和热源。对烧瓶施加真空同时油随着高纯氮气喷射。在该过程中,油加热到 110 °C。整个过程持续 8-14 小时。

实施例 24 - 26

聚合物生产

实施例 24 - 26 根据表 1 中所列条件使用实施例 23 中制得的催化剂在标称 14"直径的流化床反应器中聚合。淤浆催化剂从 2L Hoke 贮罐转移到惰性化搅拌的储器中。使用注射加料器通过 3/16"注射管将原料加入反应器中。在注射管中加入 4 lb/hr 氮气有利于催化剂在反应器中的合适分散。通过 GC 来监测和通过调节所需的单体和惰性气体的加料速率以及反应器通气孔来保持反应器气体组成。将树脂以批量的方式从反应器卸料到纤维袋中,以保持约 110 lb 的床重。将湿氮气流以约 5-10 lb/hr 加入到纤维袋中。

将粒状树脂与 500 ppm IR1076, 2000 ppm IR168 和 800 ppm FX5920A 在双锥式掺混机中干混合。由 Werner & Pfleiderer ZSK 57mm 双螺杆挤出机将树脂造粒。输出速率为 150 lb/h, 依赖于树脂的熔体指数, 熔融温度范围为 205-219 °C。粒料计数为 34 - 36 粒/克。

薄膜生产

实施例 24 - 26 和对比实施例 27 - 28 使用装配有 6'' 摆动式模头和 Future Design® 风环的 2.5'' Battenfield Gloucester 吹膜生产线 (30:1 L:D) 挤出薄膜。输出速率为 188 lb/h (10 lb/h/英寸模头周长)。使用标准“峰值”温度分布:

BZ1=310 / BZ2=400 / BZ3=380 / BZ4=350 / BZ5=350 / 模头接套=390 / 模头=390°F

薄膜性能

实施例 2 - 19 和对比实施例 20 - 22 的薄膜性能示于表 II 中。对比实施例是金属茂催化剂生产的聚乙烯, 实施例 20 是 Exceed® 1018 CA, 对比实施例 21 是 Exceed ECD 313。对比实施例 22 是从 ExxonMobil Chemical Company 获得的商业 Z-N LLDPE, NTX 0-95。表中清晰地表明对于实施例 2 - 19, MD 撕裂/TD 撕裂比值全部高于 0.9, MD 撕裂绝对值至少为 350 g/mil。

相似的, 在表 III 中, 实施例 24 - 26, MD/TD 比值都高于 1.0, 落镖值大于 500 g/mil, 与对比实施例 27 - 28 相反。对比实施例 27 是从 ExxonMobil Chemical Company 商购获得的 mLLDPE (与对比实施例 20 有相同的等级)。对比实施例 28 是从 Dow Chemical Company 商购获得的 mLLDPE (Elite®5400)。

表 I

实施例	2-19	24	25	26
生产速率(lb/h)	150	27	31	40
氢气(ppm)	293	311	300	301
C ₂ 分压(psia)	252	234	233	240
C ₆ /C ₂ 浓度比	0.015	0.021	0.023	0.022
温度 (°C)	76.7	76.3	76.3	76.3
停留时间(h)	4.1	3.9	3.4	2.7

表 II

	实例 #12	实例 #13	实例 #14	实例 #15	实例 #16	实例 #17	实例 #18	实例 #19	对比 #20	对比 #21	对比 #22
株高(厘米)	396	397	396	396	396	396	396	395	401	397	432
株头温度(°F)	394	399	392	396	397	398	398	397	406	400	422
内株头温度(°F)	189	188	187	190	190	188	188	188	190	188	186
输出(BPH)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
FLH	18	19	19	19	19	19	19	19	24	24	25
说明		90ppm 增溶剂 400ppm ABT 250 250	90ppm 增溶剂 400ppm ABT 250 3% 白色 MIB	90ppm 增溶剂 250ppm ABT 250	90ppm 增溶剂 400ppm ABT 250	3% 白色 MIB 90ppm 增溶剂 400ppm ABT 250	3% 白色 MIB 90ppm 增溶剂 400ppm ABT 250	90ppm 增溶剂 500ppm ABT 250	无增溶剂 无 AB	45ppm 增溶剂 40ppm AB	140ppm 增溶剂 80ppm AB
特性											
MIL2	0.79								0.96	1.16	1.00
HEMI(21)	229								15.6	18.7	25.5
MIR(21/2)	290								16.3	16.1	25.5
树脂密度(g/cc)	0.9196								0.9197	0.9218	0.9226
树脂模数(S)	5.4								3.7	3.7	4.6
1% 正树脂量(pH)											
正树脂量 MID	28280	29370	28590	28170	28960	28660	28130	27860	24740	22200	23610
正树脂量 TD	36210	36540	36000	35320	36740	36870	33510	33740	27450	24210	25570
坎尔曼多人树脂											
FLM 树脂 MID(g/m)	730	750	750	730	800	700	640	720	310	250	400
FLM 树脂 TD(g/m)	590	600	590	590	610	610	640	610	510	420	760
MID/TD 树脂	1.24	1.25	0.65	1.12	0.95	1.31	1.00	1.18	0.62	0.60	0.53
树脂中方法(A)											
(g)	520	420	680	250	470	350	410	300	470	400	350
(g/m)	710	590	910	330	620	490	540	480	590	630	460
树脂中方法(B)											
树脂中方法(C)											
MID	75	74	68	73	74	75	76	71	75	54	62
TD	-20	-24	-21	-17	-26	-28	-27	-23	-25	-14	-16

表 III

	实施例 # 24	实施例 # 25	实施例 # 26	对比实施例 # 27	对比实施例 # 28
模头间隙	60	60	60	60	60
熔融温度(°F)	400	403	403	403	397
内模头温度(°F)	402	406	394	401	396
输出(lb/h)	190	188	190	192	188
BUR	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
FLH	20	20	23	25	22
特性					
MI(I2)	0.82	0.6	0.97	1.04	1.03
HLMI(I21)	23.2	18.16	29.4	17.2	29.8
MIR(I21/I2)	28.3	30.3	30.3	16.5	28.9
熔体强度(cN)	5.5	6.8	5.4		
树脂密度(g/cc)	0.9194	0.9165	0.9201	0.9184	0.9169
1% 正割模量(psi)					
正割模量 MD	31130	26740	31180	24920	26240
正割模量 TD	38180	30130	39510	28010	29550
固有撕裂(g/mil)	320	310	340	350	460
MD 撕裂/固有撕裂	2.00	2.0-2.2	1.80	0.80	1.00
埃尔曼多夫撕裂					
ELMI_撕裂_MD(g/mil)	640	670(630)	600	280	450
ELMI_撕裂_TD(g/mil)	610	560	580	460	680
MD/TD 比值	1.05	1.13-1.20	1.03	0.61	0.66
落镖冲击(方法 A)					
(g)	480	650	520	480	460
(g/mil)	640	890	690	650	620
厚度 Mic(mil)	0.75	0.75	0.75	0.74	0.74
收缩(%)					
MD	71	78	67	55	77
TD	-20	-22	-19	-4	-26

表 IV

	实施例 # 24	实施例 # 25	实施例 # 26	对比实施例 # 27	对比实施例 # 28
特性					
MI(I2)	0.82	0.6	0.97	1.04	1.03
MIR(I21/I2)	28.3	30.3	30.3	16.5	28.9
熔体强度(cN)	5.5	6.8	5.4		
树脂密度(g/cc)	0.9194	0.9165	0.9201	0.9184	0.9169
加工数据					
输出(lb/h)	190	188	190	192	188
ESO(lb/HP-h)	10.96	10.32	11.79	10.44	11.92
头压(psi)	3710	4160	3470	3820	3340
模头压力(psi)	2540	2900	2320	2520	2240
马达负荷(amp)	68.3	71.4	64.0	72.4	63.1
内模头温度(°F)	402	406	394	401	396
熔融温度(°F)	400	403	403	403	397
螺杆速度(rpm)	59.7	59.9	59.7	59.7	58.9
线速度(fpm)	235	233	232	232	229
厚度(mil)	0.75	0.75	0.75	.76	0.75
FLH(in)	20	20	23	25	22
空气(%)	76.7	77.9	63.0	63.0	63.2

尽管已经相当详细地描述了本发明的某些实施方案，其它实施方案也是可能的。例如，尽管举例说明了具有改进纵向埃尔曼多夫撕裂的吹塑薄膜，其它性能和薄膜改进也被考虑。所以，不应将随附的权利要求的精神和范围限制于对这里所包含的实施方案的说明中。

图1

