

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 23/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780046343.X

[43] 公开日 2009年10月14日

[11] 公开号 CN 101558115A

[22] 申请日 2007.12.14

[21] 申请号 200780046343.X

[30] 优先权

[32] 2006.12.15 [33] US [31] 60/875,204

[86] 国际申请 PCT/US2007/087525 2007.12.14

[87] 国际公布 WO2008/079733 英 2008.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.15

[71] 申请人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 R·米尔 M·米勒

R·麦克布莱德

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 顾敏 周承泽

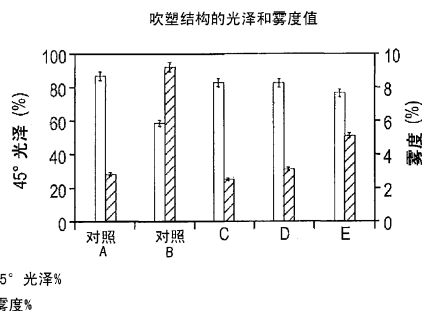
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚丙烯吹塑薄膜

[57] 摘要

提供一种包含聚丙烯的吹塑薄膜，所述聚丙烯的熔体流动速率为 1.8 - 14.0 克/10 分钟，熔点至少为 115°C。吹塑薄膜雾度小于 10%，光泽大于 70%。吹塑薄膜可与中密度聚乙烯或 15 重量% 抗冲共聚物共挤出。还可加入透明剂，包含聚丙烯的吹塑薄膜在标准空气冷却吹塑薄膜生产线上制备。



1. 一种包含聚丙烯的吹塑薄膜，所述聚丙烯的熔体流动速率为 1.8-14.0 克/10 分钟，熔点至少为 115°C，所述吹塑薄膜的雾度小于 10%，光泽大于 70%。
2. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜的正割模量在 80-150 千磅/英寸² 范围。
3. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜具有低凝胶。
4. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜的摩擦系数小于 1.0。
5. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜的粘连力为 5-25。
6. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜的封合初始温度为 104-150°C。
7. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜的 WVTR 为 0.3-0.8 克/100 英寸²/天。
8. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜的 OTR 为 100-300 厘米³/100 英寸²/天。
9. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜共挤出形成共挤出物，所述共挤出物包括外层和芯层。
10. 如权利要求 9 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述聚丙烯构成所述外层。
11. 如权利要求 9 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述芯层包含中密度聚乙烯。
12. 如权利要求 9 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述芯层包含抗冲共聚物。
13. 如权利要求 12 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述芯层包含小于或等于 15 重量%的抗冲共聚物。
14. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述聚丙烯是茂金属催化的。
15. 如权利要求 1 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述聚丙烯是齐格勒-纳塔催化剂催化的。

16. 如权利要求 15 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述吹塑薄膜还包含透明剂。

17. 如权利要求 16 所述的吹塑薄膜，其特征在于，所述透明剂的含量为 0.15-0.3 重量%。

18. 包括权利要求 1 所述的吹塑薄膜的制造的制品。

19. 如权利要求 18 所述的制造的制品，其特征在于，所述制品是，用于零售服装的外包装材料，专用糕饼薄膜，一割就形成的袋，用于谷物(如大米和豆)的竖式装料和密封的包装，耐热性薄膜，密封剂卷材，少滥用的冷冻食品薄膜，或者作为收缩薄膜中的少量组分。

20. 一种形成包含聚丙烯的吹塑薄膜的方法，所述聚丙烯的熔体流动速率为 1.8-14.0 克/10 分钟，熔点至少为 115℃，所述吹塑薄膜的雾度小于 10%，光泽大于 70%，所述方法包括用温度低于 10℃ 的空气使所述吹塑薄膜骤冷，还包括内膜泡冷却，外膜泡稳定和双唇风环。

聚丙烯吹塑薄膜

发明领域

本发明涉及聚丙烯，更具体地涉及主要用于制备吹塑薄膜的聚丙烯。

背景技术

薄膜市场需要能显示特定薄膜性能组合的聚丙烯树脂。通常高透明度、高光泽聚丙烯薄膜可以通过流延、双膜泡(管形)和水骤冷吹塑薄膜工艺制备。优良的光学薄膜性质也可以通过绷架(tender-frame)工艺的双轴向取向(BOPP)获得。广泛用于制备聚乙烯薄膜的空气冷却吹塑薄膜工艺在使用常规聚丙烯树脂时不能制备高透明度的薄膜。

希望能采用现有的加工技术由聚丙烯获得高透明度、高光泽的吹塑薄膜。还希望能制备高模量的吹塑薄膜。

发明概述

在一个实施方式中，本发明包括包含聚丙烯的吹塑薄膜，所述聚丙烯的熔体流动速率为1.8-14.0克/10分钟，熔点至少为115°C，其中，所述吹塑薄膜的雾度小于10%，光泽大于70%。

在一个实施方式中，本发明包括制造的制品，所述制造的制品是，用于零售服装的外包装材料，专用糕饼薄膜，一割就形成的袋(fresh cut produce pouches)，用于谷物(如大米和豆)的竖式装料和密封的包装，耐热性薄膜，密封剂卷材(web)，少滥用的冷冻食品薄膜(low abuse frozen food film)，或者作为收缩薄膜中的少量组分。

在一个实施方式中，本发明包括形成包含聚丙烯的吹塑薄膜的方法，所述聚丙烯的熔体流动速率为1.8-14.0克/10分钟，熔点至少为115°C，所述吹塑薄膜的雾度小于10%，光泽大于70%，其中，所述方法包括用温度低于10°C的空气使所述吹塑薄膜骤冷，所述方法还包括内膜泡冷却(internal bubble cooling)，外膜泡稳定(external bubble stabilizer)和双唇风环(dual lip air ring)。

附图简述

图 1 示出由透明的聚合物制备的吹塑结构的光泽和雾度值。

图 2 示出由茂金属催化的聚合物制备的吹塑结构的光泽和雾度值。

图 3 示出薄膜的正割模量和雾度/模量比值。

图 4 示出抗撕裂性和耐落标冲击性。

详细描述

引言和定义

下面提供详细描述。所附权利要求书中每一项都定义一个独立的发明，包含权利要求书中规定的各种要素或限制的等价要素或限制将被认为侵犯了发明。根据文中内容，以下对“发明”所提到所有参考文献在某些情况下仅涉及一些特定的实施方式。在其它情况下，应认为对“发明”所提到的参考文献涉及一项或多项权利要求，但不必是所有权利要求中列举的主题。下面将更详细描述每一项发明，包括具体实施方式、形式和实例，但是本发明不限于这些实施方式、形式或实例，包含这些实施方式、形式或实例是为了使本领域的普通技术人员将本专利的资料与可获得的资料和技术结合时，能够实施和利用本发明。

本文中所用的各术语示于下面。如果权利要求中所用的术语未在下面定义，它应具有相关领域的人员已得到的、在印刷出版物和颁发的专利中所提出的最广的定义。此外，除非另外指出，在此描述的所有化合物可以是取代的或未取代的，所列化合物包括它们的衍生物。

在此揭示的一些聚合工艺包括使聚烯烃单体与一种或多种催化剂体系接触，形成聚合物。

催化剂体系

在此所用的催化剂体系可称为为负载型催化剂体系或非负载型催化剂体系，有时称作均相催化剂。例如，催化剂体系可以是茂金属催化剂体系、齐格勒-纳塔催化剂体系或者制备聚烯烃领域的技术人员已知的其他催化剂体系。下面包括对这些催化剂体系的简要描述，但决不是用来将本发明的范围限于这些催化剂。

A. 齐格勒-纳塔催化剂体系

齐格勒-纳塔催化剂体系一般由金属组分(如, 催化剂前体)与一种或多种附加组分组合而形成, 所述附加组分例如是催化剂载体、助催化剂和/或一种或多种电子供体。

催化剂前体的一个特定实例是由以下通式表示的金属组分:



其中, M 是过渡金属, R 是卤素、烷氧基或氢羧基(hydrocarboxyl), x 是过渡金属的价数。例如, x 可以为 1-4。在说明书和权利要求书通篇所述的齐格勒-纳塔催化剂化合物的过渡金属在一个实施方式中可以选自第 IV 族至第 VIB 族, 在更具体的实施方式中选自: 钛、铬或钒。在一个实施方式中, R 可以选自以下: 氯、溴、碳酸根、酯或烷氧基。催化剂前体的例子包括但不限于: TiCl_4 、 TiBr_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3$ 。

本领域的技术人员认为催化剂前体可以某种方式“活化”, 然后用于促进聚合催化剂。如下面进一步论述的, 活化可以通过将催化剂前体与活化剂组合而达到, 活化剂在某些情况也称作“助催化剂”。本文中所述的术语“Z-N 活化剂”指能够活化 Z-N 催化剂前体的负载型或未负载的任何化合物或化合物的组合。这类活化剂的实施方式包括但不限于: 有机铝化合物, 如三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEAL)和三异丁基铝(TiBAL)。

齐格勒-纳塔催化剂体系进一步包括一种或多种电子供体以提高立体选择性(stereoselectivity), 如内电子供体和/或外电子供体。内电子供体可用于减少产生的聚合物的无规形式, 因此降低聚合物中的二甲苯可溶物量。当聚合物的侧基以无规方式排列在聚合物链的两侧时该聚合物是“无规”的(低立体选择性)。相反, 当聚合物所有侧基都排列在聚合物链的同一侧时该聚合物是“全同立构”的, 当聚合物的侧基交替排列在聚合物链的相对侧时该聚合物是“间同立构”的(两种都是高立体选择性的例子)。在一个实施方式中内电子供体可以包括: 胺、酰胺、酯、酮、腈、醚和磷。在更具体的实施方式中, 所述内电子供体包括但不限于: 二醚、琥珀酸酯和邻苯二甲酸酯(thalate), 如在美国专利第 5, 945, 366 号中描述的那些, 该专利通过参考结合于此。在另一个实施方式中, 内电子供体包括二烷氧基苯, 如在美国专利第 6, 399, 837 号中描述的那些, 该专利通过参考结合于此。

可以使用外电子供体以进一步控制产生的无规聚合物的量。外电子供体可

以包括：单官能或多官能羧酸、羧酸酐、羧酸酯、酮、醚、醇、内酯、有机磷化合物和/或有机硅化合物。在一个实施方式中，外供体可包括：二苯基二甲氧基硅烷(DPMS)、环己基甲基二甲氧基硅烷(CDMS)、二异丙基二甲氧基硅烷和/或二环戊基二甲氧基硅烷(CPDS)。外电子供体可以与使用的内电子供体相同或不同。

齐格勒-纳塔催化剂体系的组分(如，催化剂前体，活化剂和/或电子供体)可以与载体结合或不结合，或者相互组合或相互分开。典型的载体材料包括二卤化镁，如二氯化镁或二溴化镁。

齐格勒-纳塔催化剂体系和形成这些催化剂体系的方法至少在美国专利第 4,298,718 号、第 4,544,717 号和第 4,767,735 号中描述，这些专利通过参考结合于此。

B. 茂金属催化剂体系

茂金属催化剂的一般可称为结合一个或多个通过 π 键与过渡金属配位的环戊二烯基(Cp)(可被取代或未取代，各取代可以相同或不同)的配位化合物。

Cp 取代基可以是直链、支链或环状烃基。环烃基还可以形成其它邻接的环结构，包括例如：茛基、萹基和茱基。这些另外的环结构可以未取代，或还被烃基如 C₁-C₂₀ 烃基取代。

茂金属催化剂的具体例子是一般由以下通式表示的体积庞大的配体茂金属化合物：



其中，L 是体积庞大的配体，A 是离去基团，M 是过渡金属，m 和 n 使总配体价数对应于过渡金属价数。例如，m 可以为 1-3，n 可以为 1-3。

如说明书和权利要求书通篇所述，茂金属催化剂化合物的金属原子“M”在一个实施方式中可以选自第 3 族至第 12 族的原子以及镧系原子，在更具体的实施方式中选自第 3 族至第 10 族原子，在又一个更具体的实施方式中，选自：Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir 和 Ni，在另一个更具体实施方式中选自第 4，5 和 6 族原子，在又一个具体实施方式中选自 Ti、Zr、Hf 原子，在又一个更具体的实施方式中选自 Zr。金属原子“M”的氧化态在一个实施方式中为 0 至+7，在更具体的实施方式中为+1，+2，+3，+4 或+5，在又一个具体实施方式中为+2，+3 或+4。除非另外指出，与金属原子

“M”结合的基团应使下面通式和结构中描述的化合物为电中性。

体积庞大的配体一般包括环戊二烯基(Cp)或其衍生物。Cp配体与金属原子M形成至少一个化学键，形成“茂金属催化剂化合物”。Cp配体不同于和催化剂化合物结合的离去基团，因为Cp配体很不容易发生取代/夺取反应。

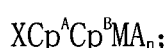
Cp通常包含稠环或环状系统。环或环状系统通常包含选自第13至第16族的原子，例如，碳、氮、氧、硅、硫、磷、锆、硼、铝以及它们的组合，其中，碳占环中原子的至少50%。非限制性的例子包括：2-甲基，4-苯基茛基；环戊二烯基；环戊菲基(环pentaphenanthrenyl)；茛基；苯并茛基；茛基；四氢茛基；八氢茛基；环辛四烯基(cyclooctatetraenyl)；环戊环癸烯(cyclopentacyclododecene)；菲茛基(phenanthrindenyl)；3,4-苯并茛基；9-苯基茛基；8-H-环戊[a]茛基；7-H-二苯并茛基；茛并[1,2-9]蒽；噻吩并茛基；噻吩并茛基；其氢化形式(如，4,5,6,7-四氢茛基或H₄Ind)；其取代形式和杂环形式。

Cp取代基可以包括氢基、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基胺、烷基酰氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基(carbomoyl)、烷基-和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰氨基以及它们的组合。烷基取代基的更具体的非限制性例子包括：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苄基、苯基、甲基苯基和叔丁基苯基等，包括它们所有的异构体，例如，叔丁基、异丙基等。其它可能的基团包括取代的烷基和芳基，例如，氟代甲基、氟代乙基、二氟乙基、碘代丙基、溴代己基、氯代苄基和烃基取代的有机非金属基团，包括三甲基甲硅烷基、三甲基甲锆烷基、甲基二乙基甲硅烷基等，卤代烃基取代的有机非金属基团，包括三(三氟甲基)甲硅烷基、甲基二(二氟甲基)甲硅烷基、溴代甲基二甲基甲锆烷基等，二取代的硼基团，包括二甲基硼，例如，二取代的第15族基团，包括二甲基胺、二甲基磷、二苯基胺、甲基苯基磷和第16族基团，包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、甲基硫醚和乙基硫醚。其他取代基R包括烯烃，例如但不限于：烯烃不饱和的取代基，包括乙烯基末端的配体，例如，3-丁烯基、2-丙烯基、5-己烯基等。在一个实施方式中，至少两个R基团，在一个实施方式中两个相邻R基团相连形成有3-30个原子的环结构，所述原子选自碳、氮、氧、磷、硅、锆、铝、硼以及它们的组合。而且，取代基R例如1-丁烷基(butanyl)可与元素M形成键合。

各阴离子离去基团独立地选自并包括以下任意离去基团，例如卤离子、氢负离子、 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_7-C_{20} 烷基芳基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_6-C_{16} 芳氧基、 C_7-C_{18} 烷基芳氧基、 C_1-C_{12} 氟代烷基、 C_6-C_{12} 氟代芳基、 C_1-C_{12} 含杂原子烃基及其取代的衍生物，在更具体的实施方式中，各阴离子离去基团独立地选自并包括氢负离子、卤离子、 C_1-C_6 烷基羧酸根、 C_1-C_6 氟化烷基羧酸根、 C_6-C_{12} 芳基羧酸根、 C_7-C_{18} 烷基芳基羧酸根、 C_1-C_6 氟代烷基、 C_2-C_6 氟代烯基和 C_7-C_{18} 氟代烷基芳基，在另一个更具体实施方式中，各阴离子离去基团独立地选自并包括氢负离子、氯离子、氟离子、甲基、苯基、苯氧基、苄氧基、甲苯磺酰基、氟代甲基和氟代苯基，在又一个更具体实施方式中，各阴离子离去基团独立地选自并包括 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_7-C_{20} 烷基芳基、取代的 C_1-C_{12} 烷基、取代的 C_6-C_{12} 芳基、取代的 C_7-C_{20} 烷基芳基、 C_1-C_{12} 含杂原子烷基、 C_1-C_{12} 含杂原子芳基和 C_1-C_{12} 含杂原子烷基芳基，在又一个更具体的实施方式中，各阴离子离去基团独立地选自并包括氯离子、氟离子、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_7-C_{18} 烷基芳基、卤化 C_1-C_6 烷基、卤化 C_2-C_6 烯基和卤化 C_7-C_{18} 烷基芳基，在又一个更具体的实施方式中，各阴离子离去基团独立地选自并包括氟离子、甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、氟代甲基(一、二和三氟甲基)和氟代苯基(一、二、三、四和五氟苯基)，在又一个更具体实施方式中为氟离子。

离去基团的其他非限制性例子包括：胺、膦、醚、羧酸根、二烯、1-20个碳原子的烃基、氟化烃基(如， $--C_6F_5$ (五氟苯基))、氟化烷基羧酸根(如， $CF_3C(O)O^-$)、氢负离子、卤离子以及它们的组合。离去基团的其他例子包括：烷基，如环丁基、环己基、甲基、庚基、甲基苯基、三氟甲基、四亚甲基、五亚甲基、甲叉(methylidene)、甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、二(N-甲基酰苯胺)、二甲酰胺、二甲基磷化物(phosphide)基团等。在一个实施方式中，两个或多个离去基团形成稠环或环状系统的一部分。

L 和 A 可以相互桥连。桥连的茂金属例如可由以下通式描述：



其中，X 是结构桥， Cp^A 和 Cp^B 各自表示环戊二烯基，各自可以相同或不同，可以被取代或未取代，M 是过渡金属，A 是烷基、烃基或卤素基团，n 为 0-4 的整数，在特定实施方式中为 1 或 2。

桥连基团(X)的非限制性例子包括：含至少一个第 13 族至第 16 族原子的

二价烃基，所述原子例如但不限于以下中的至少一种：碳、氧、氮、硅、铝、硼、锆、锡以及它们的组合；其中，杂原子还可以是被取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基，以满足化合价为中性。桥连基团还可以包含上面定义的取代基，包括卤素基团和铁。更具体的桥连基团的非限制性例子可由以下表示： C_1-C_6 亚烷基、取代的 C_1-C_6 亚烷基、氧、硫、 $R_2C=$ 、 $R_2Si=$ 、 $--Si(R)_2Si(R_2)--$ 和 $R_2Ge=$ 、 $RP=$ （其中，“=”表示两个化学键），其中，R 独立地选自下组：氢负离子、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、烃基取代的有机非金属、卤代烃基取代的有机非金属、二取代的硼、二取代的第 15 族原子、取代的第 16 族原子和卤素基团，两个或多个 R 可以相连形成环或环状系统。在一个实施方式中，桥连的茂金属催化剂组分具有两个或更多个桥连基团(X)。

如本文所用的术语“茂金属活化剂”定义为能够活化单中心催化剂化合物（如，茂金属，含 15 族的催化剂等）的负载型或未负载的任何化合物或化合物的组合。通常，活化剂涉及从催化剂组分的金属中心夺取至少一个离去基团（例如在上述通式/结构中的 A 基团）。因此本发明的催化剂组分利用这类活化剂对烯烃聚合反应进行活化。这类活化剂的实施方式包括：路易斯酸，如环状或低聚的多烷基铝氧化物，和所谓的非配位的离子活化剂（“NCA”），或者“离子化活化剂”或“化学计量活化剂”，或者能将中性茂金属催化剂组分转变为茂金属阳离子的任何其它化合物，上述茂金属阳离子对烯烃聚合反应有活性。

更具体地，使用路易斯酸如铝氧烷（如，“MAO”）、改良的铝氧烷（如，“TIBAO”）和烷基铝化合物作为活化剂来活化在此所述的合乎需要的茂金属是在本发明的范围内。MAO 和其他铝基活化剂为本领域众所周知。可用作在此所述的催化剂的活化剂的烷基铝化合物的非限制性例子包括：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三-正己基铝、三-正辛基铝等。

离子化活化剂为本领域众所周知，例如由 *Eugene You-Xian Chen & Tobin J. Marks*（*用于金属催化的烯烃聚合的助催化剂：活化剂，活化方法和结构活性的关系* (*Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships*) 100(4) 化学评论 (CHEMICAL REVIEWS) 1391-1434 (2000)）描述。中性离子化活化剂的例子包括：第 13 族的三取代的化合物，具体地，三取代的硼、碲、铝、镓和铟的化合物及其混合物（如四（五氟苯基）硼三（正丁基）铵和/或三全氟苯基硼非金属前体）。三个取代基各自独立地选自：烷基、

烯基、卤素、取代的烷基、芳基、芳基卤、烷氧基和卤化物。在一个实施方式中，三个基团独立地选自：卤素、单环或多环(包括卤素取代)芳基、烷基、烯基化合物以及它们的混合物。在另一个实施方式中，三个基团选自：1-20个碳原子的烯基、1-20个碳原子的烷基、1-20个碳原子的烷氧基、3-20个碳原子的芳基(包括取代的芳基)以及它们的组合。在又一个实施方式中，三个基团选自下组：1-4个碳原子的烷基、苯基、萘基以及它们的混合物。在又一个实施方式中，三个基团选自下组：1-4个碳原子的高度卤化烷基、高度卤化苯基、高度卤化萘基以及它们的混合物。“高度卤化”表示至少50%的氢被选自氟、氯和溴的卤素基团取代。在又一个实施方式中，中性化学计量的活化剂是三取代的第13族化合物，包含高度氟化的芳基，是高度氟化的苯基和高度氟化的萘基。

活化剂可以与载体缔合或结合于载体，或没有与载体缔合或结合，或者与催化剂组分(如，茂金属)缔合或与催化剂组分分开，如由 *Gregory G. Hlatky* (用于烯烃聚合的多相单中心催化剂 (*Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization*) 100(4) 化学评论 (*CHEMICAL REVIEWS*) 1347-1374 (2000)) 所述。

茂金属催化剂可以是负载型或未负载的。典型的载体材料可包括滑石、无机氧化物、粘土和粘土矿物、离子交换层状化合物、硅藻土化合物、沸石或树脂载体材料，如聚烯烃。

具体的无机氧化物包括但不限于：例如二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛和氧化锆。用作载体材料的无机氧化物的平均粒度为30-600微米或30-100微米，表面积为50-1,000米²/克或100-400米²/克，孔体积为0.5-3.5厘米³/克或0.5-2厘米³/克。负载茂金属离子催化剂的合乎需要的方法在美国专利第5,643,847号；第09184358号和第09184389号中描述，这些专利通过参考结合于此。

聚合方法

如本文别处指出的，使用催化剂体系制备聚烯烃组合物。按照上述和/或如本领域技术人员已知的方法制备催化剂体系后，可以使用该组合物进行各种工艺。其中可采用的不同方法包括在美国专利第5,525,678号中提出的方法，该专利通过参考结合于此。当然，在指定的工艺中的设备、工艺条件、反应物、

添加剂和其他材料可以变化，取决于对形成的聚合物希望的组成和性质。例如，可以采用以下美国专利中的方法，美国专利第 6,420,580 号，美国专利第 6,380,328 号，美国专利第 6,359,072 号，美国专利第 6,346,586 号，美国专利第 6,340,730 号，美国专利第 6,339,134 号，美国专利第 6,300,436 号，美国专利第 6,274,684 号，美国专利第 6,271,323 号，美国专利第 6,248,845 号，美国专利第 6,245,868 号，美国专利第 6,245,705 号，美国专利第 6,242,545 号，美国专利第 6,211,105 号，美国专利第 6,207,606 号，美国专利第 6,180,735 号，美国专利第 6,147,173，这些专利通过参考结合于此。

在各种聚合反应方法中，在各种温度和压力下可以采用上述的催化剂体系。温度可以约在 -60°C 至约 280°C ，或者约 50°C 至 200°C 范围，使用的压力为 1-约 500 个大气压或更高。

聚合方法包括溶液、气相、淤浆相、高压方法或它们的组合。

在一些实施方式中，本发明的方法涉及一种或多种具有 2-30 个碳原子，或 2-12 碳原子或者 2-8 碳原子的烯烃单体的溶液、高压、淤浆或气相聚合方法，所述烯烃单体例如，乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、甲基戊烯、己烯、辛烯和癸烯。其他单体包括：烯键式不饱和单体，4-18 个碳原子的二烯烃，共轭或非共轭二烯，多烯，乙烯基单体和环烯烃。非限制性单体包括：降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯和环戊烯。在一个实施方式中，制备共聚物，例如制备丙烯/乙烯共聚物，或者制备三元共聚物。溶液聚合方法的例子在以下专利中描述：美国专利第 4,271,060 号，美国专利第 5,001,205 号，美国专利第 5,236,998 号，美国专利第 5,589,555 号，这些专利通过参考结合于此。

气相聚合方法的一个例子一般使用连续循环，其中，循环的气流(或者称作再循环物流或流化介质)在反应器中通过聚合反应热加热。在该循环的另一个部分，通过该反应器外部的冷却系统从再循环的物流除去热量。含一种或多种单体的气态物流在反应条件下在催化剂的存在下可以连续循环通过流化床。气态物流从该流化床排出并循环返回反应器。同时，聚合物产物从该反应器排出并且加入新单体来代替聚合的单体。(参见，例如美国专利第 4,543,399 号，美国专利第 4,588,790 号，美国专利第 5,028,670 号，美国专利第 5,317,036 号，美国专利第 5,352,749 号，美国专利第 5,405,922 号，美国专利第 5,436,304 号，美国专利第 5,456,471 号，美国专利第 5,462,999 号，美国专利第 5,616,661

号，美国专利第 5,668,228 号，这些专利通过参考结合于此。)

在气相方法中反应器的压力可以约在 100-500 磅/英寸² (表压)，或者约 200-400 磅/英寸² (表压)，或者 250-350 磅/英寸² (表压) 变化。气相方法中反应器温度约在 30-120℃，或者约 60-115℃，或者约 70-110℃，或者约 70-95℃ 变化。这种方法预期的其他气相方法包括在以下美国专利中描述的那些方法：第 5,627,242 号，美国专利第 5,665,818 号，美国专利第 5,677,375 号，这些专利通过参考结合于此。

淤浆方法一般包括形成固体颗粒聚合物在液体聚合介质中的悬浮液，在该悬浮液中加入单体和任选的氢气，以及催化剂。悬浮液(可以包含稀释剂)可以以间歇或连续方式从反应器中除去，其中，挥发组分可以与聚合物分离并任选在蒸馏之后再循环至反应器。用于在聚合反应介质的液化稀释剂通常是 3-7 个碳原子的烷烃，如支链烷烃。使用的介质在聚合条件下一般为液体并且是相对惰性的。如己烷或异丁烯。

淤浆方法或本体方法(如，无稀释剂的方法)可以在一个或多个环管反应器中连续进行。催化剂可以以浆料或自由流动的干粉规则地注入反应器环管，环管本身填充有生长的聚合物颗粒在稀释剂中的循环淤浆。任选地可加入氢气作为分子量控制剂。例如，反应器压力保持约在 27-45 巴，温度保持约在 38-121℃。反应热可以通过环管壁除去，因为大多数反应器是双夹套管形式。淤浆以规则间隔按顺序的形式从反应器排出或连续排出至加热的低压闪蒸器、旋转干燥器和氮吹扫塔，除去稀释剂和所有未反应的单体和共聚单体。产生的烃自由粉末然后可混合用于各种应用。或者，可以采用其他类型的淤浆聚合方法，如串联、并联或者它们的组合的搅拌反应器。

聚合物产物

采用本文所述方法制备的聚合物可以用于各种产品和各种终端用途应用。所述聚合物包括聚丙烯和聚丙烯共聚物。

在一些实施方式中，可以采用本文所述的方法制备丙烯基聚合物。这些聚合物包括：无规聚丙烯、全同立构聚丙烯、半全同立构和间同立构聚丙烯。其他丙烯聚合物包括丙烯嵌段共聚物或抗冲共聚物。

通过凝胶渗透色谱测定，这类丙烯聚合物具有一定的分子量分布，即重均分子量与数均分子量之比(M_w/M_n) 例如约为 2-20，或者约 2-12。

此外，采用 ASTM-D-1238-L 条件测定，丙烯聚合物的熔体流动速率(MFR)例如约为 0.5-20.0 克/10 分钟，或者约 1.0-17.0 克/10 分钟，或者约 1.5-14.0 克/10 分钟或者约 1.8-10.0 克/10 分钟。

并且，通过 DSC 测定，所述丙烯聚合物的熔点至少约为 115℃，或者约为 119-170℃，或者约为 134-165℃，或者约为 140-155℃。

按照 ASTM D1505 测定，所述丙烯聚合物的密度约为 0.900 克/厘米³，或者约为 0.905 克/厘米³。

产物应用

生产的聚合物能用于各种终端用途应用，例如薄膜生产。

在一个实施方式中，使用聚合物形成吹塑薄膜。吹塑薄膜可以采用本领域普通技术人员已知的任意方法制备，例如 Davis 标准 5-层微型共挤出吹塑薄膜生产线。

此外，该方法包括共挤出附加层，形成多层薄膜。附加层可以是本领域已知的任何可共挤出的薄膜，例如间同立构聚丙烯，低密度聚乙烯，线型低密度聚乙烯，中密度聚乙烯，高密度聚乙烯，乙烯-丙烯共聚物，丁烯-丙烯共聚物，乙烯-丁烯共聚物，乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，乙烯-乙烯醇共聚物，尼龙等。

共挤出薄膜或共挤出物至少具有外层和芯层。外层可包含聚丙烯，而芯层可包含中密度聚乙烯(密度约为 0.927-0.947 克/厘米³或通常为 0.937 克/厘米³)或抗冲共聚物。芯层可包含小于或等于 15 重量%抗冲共聚物，或者 10 重量%抗冲共聚物，或者 5 重量%抗冲共聚物。包含抗冲共聚物的芯层可掺混聚乙烯或另一种聚丙烯，以芯层的聚合物总量为基准，抗冲共聚物的量为小于 15 重量%。所述聚丙烯可以是茂金属催化的聚合物或齐格勒-纳塔催化剂催化的聚合物。

为了对特定终端用途改进或增强薄膜的性能，这些层中的一层或多层可能包含有效量的适当添加剂。添加剂可以在应用阶段(形成吹塑薄膜)使用或者在加工期间(粒料挤出)与聚合物混合。这类添加剂包括为了防止发生 UV 降解、热降解或氧化降解和/或光化降解的稳定剂(如，受阻胺，苯并呋喃酮(benzofuranon)，二氢吲哚酮(indolinone))，抗静电剂(如，中等分子量至高分子量的多元醇和叔胺)，防粘连剂，摩擦系数改进剂，加工助剂，着色剂、

透明剂，成核剂，以及本领域技术人员已知的其他添加剂。透明剂如 Milliken Milliad 3988 的加入量范围为 0.15-0.3 重量%。

在一个实施方式中，聚合物基薄膜可以吹塑用于例如以下：用于零售服装的外包装材料，专用糕饼薄膜，一割就形成的袋，用于谷物(如大米和豆)的竖式装料和密封的包装，耐热性薄膜，密封剂卷材，少滥用的冷冻食品薄膜，或者作为收缩薄膜中的少量组分。这类薄膜一般具有抗水分、空气和有害气味通过其透过，并且还具有所需的机械性能如强度和透明度。

按照 ASTM 1003 测定，薄膜的雾度约为 1-10%，或者约为 3-9%，或者约为 5-8%。按照 ASTM D523 测定，薄膜的 45°光泽约为 50-90%，或者约为 60-85%，或者约为 70-83%。

并且，按照 ASTM D882 测定，薄膜的 1%正割模量(纵向)约为 80-200 千磅/英寸² (kpsi)，或者约为 90-150 千磅/英寸²，或者约为 95-135 千磅/英寸²，或者约为 96-120 千磅/英寸²。此外，按照 ASTM D882 测定，薄膜的 1%正割模量(横向)约为 80-200 千磅/英寸²，或者约为 90-150 千磅/英寸²，或者约为 95-135 千磅/英寸²，或者约为 100-120 千磅/英寸²。

并且，按照 ASTM D1894 测定，薄膜的静摩擦系数小于 1，或者约为 0.40-0.85，或者约为 0.50-0.60。此外，按照 ASTM D1894 测定，薄膜的动摩擦系数为小于 1，或者约为 0.35-0.85，或者约为 0.50-0.70，或者约为 0.52-0.65。

并且，按照 ASTM F1249 测定，薄膜的水蒸气透过速率(WVTR)约为 0.3-0.8 克/100 英寸²/天，或者约为 0.4-0.5 克/100 英寸²/天。此外，按照 ASTM D3985 测定，薄膜的氧透过速率(OTR)约为 100-300 厘米³/100 英寸²/天，或者约为 130-200 厘米³/100 英寸²/天，或者约为 150-180 厘米³/100 英寸²/天。

薄膜还具有低凝胶，导致更透明。并且，薄膜的粘连力约为 5-30，或者约为 10-25，或者约为 20-24。此外，薄膜的封合初始温度约为 104-150℃，或者约为 115-140℃，或者约为 120-135℃。

薄膜还改进了热粘性。热粘性是在完成热合周期后但是在该封口达到环境温度之前的特定时间间隔测定的热封合强度。封合温度太低导致低封合强度，而封合温度太高也导致低封合强度。理想的热粘性曲线应为钟(bell)形，表示可能的最高热封合强度和获得可接受的高封合强度值的加工范围。

按照 ASTM D-1922 测定，薄膜的纵向埃尔曼多夫撕裂约为 15-100 克，或

者约为 25-75 克，或者约为 40-55 克，横向埃尔曼多夫撕裂约为 75-600 克，或者约为 125-300 克，或者约为 150-180 克。

按照 ASTM D-1709 测定，薄膜的落标冲击约为 30-90 克，或者约为 40-75 克，或者约为 50-70 克。

实施例

表 1 列出用作制备的共挤出薄膜结构的外层的聚丙烯树脂。树脂 1 和树脂 2 分别是透明的齐格勒-纳塔均聚物和茂金属均聚物。树脂 3 是茂金属均聚物，树脂 4 是透明的茂金属无规共聚物，树脂 5, 6 和 7 的茂金属无规共聚物。

表 1. 用作外层材料的 PP 树脂

树脂	MFR	熔点
树脂 1	1.8	165 °C
树脂 2	2.2	152 °C
树脂 3	14.0	150 °C
树脂 4	14.0	142 °C
树脂 5	14.0	140 °C
树脂 6	8.0	134 °C
树脂 7	12.0	119 °C

Tenite 1830F(可从伊斯特曼凡丁(Eastman Voridian)获得)是熔体指数为 1.7、密度为 0.92 克/厘米³的低密度聚乙烯(LDPE)，Total Petrochemicals M3410 EP 是熔体指数为 0.9、密度为 0.934 克/厘米³的茂金属中密度聚乙烯(mMDPE)，使用 Tenite 1830F 和 Total Petrochemicals M3410 EP 作为芯层树脂。Total Petrochemicals 4170 聚丙烯吹塑薄膜级是一种多相抗冲击共聚物(ICP)，在其中一个薄膜结构的芯层中用作次要组分。

在 David 标准 5-层共挤出吹塑薄膜生产线上制备薄膜结构。挤出机是沟面喂料，具有直径 1 英寸螺杆和 24 L/D。该生产线的特征是具有圆锥形螺旋芯棒，以及直径 60 毫米的模头和 1.2 毫米的模口间隙。用于冷却环的空气温度为 35 °C。制成的薄膜厚度为 1.2 密耳，2.5 BUR，具有 A/B/A 结构，该结构的层分布为 25%/50%/25%。表 2 列出用上述材料制备的共挤出薄膜结构。

表 2. 共挤出的 A / B / A 薄膜

薄膜 标号	外层 树脂	芯层 树脂	薄膜 标号	外层 树脂	芯层 树脂
对照 A	LDPE	LDPE	F	树脂 3	mMDPE
对照 B	树脂 1	mMDPE	G	树脂 4	mMDPE
C	树脂 2	LDPE	H	树脂 5	mMDPE
D	树脂 2	LDPE + 15% ICP	I	树脂 6	mMDPE
E	树脂 2	mMDPE	J	树脂 7	mMDPE

图 1 示出对表 2 列出的吹塑薄膜样品 A 至 E 获得的光泽和雾度值。与对照 A (LDPE) 相比薄膜样品 C 显示等同的光学性质，与对照 B 相比显示明显更好的光学性质。用作外层的树脂 2 制备的薄膜的雾度仅为 3%，45°光泽为 83%。在芯层中加入 15% ICP (样品 D) 对光学性质的作用可忽略。样品 E 与对照 B 相比，显示明显更好的光学性质。表 3 提供的数值示于图 1。

表 3. 吹塑结构的光泽和雾度值

	A (对照)	B (对照)	C	D	E
45°光泽, %	87	58	83	82	76
雾度, %	3	9	3	3	5

图 2 示出对表 2 的吹塑薄膜样品 F 至 J 获得的光泽和雾度值。图 2 还示出用于制备薄膜样品的外层材料的熔点。薄膜样品 J 使用最低熔点的无规共聚物制备，与使用高熔点材料制备的样品 F, H 和 I 相比，薄膜样品 J 显示更好的光学性质。用透明的树脂 4 制备的薄膜样品 G 显示最佳光学性质。表 4 列出的数值示于图 2。

表 4. 吹塑结构的光泽和雾度值

	F	G	H	I	J
45°光泽, %	66	80	72	72	78
雾度, %	8	4	7	6	5

图 3 示出所有吹塑薄膜样品的纵向正割模量(刚性)。样品 C 的正割模量为对照 A (LDPE) 的五倍，而它们的光学性质(图 1)相当。在芯层加入 15% 4170 ICP

(样品 D), 与样品 C 相比正割模量略有提高。使用无规共聚物树脂制备的样品具有较低的正割模量。薄膜样品 J 使用最低熔点的无规共聚物制备, 与使用较高熔点材料制备的样品 F, H 和 I 相比, 其显示的模量最小。使用透明的树脂制备的薄膜样品 E 和 G 显示的模量最高。表 5 提供的数值示于图 3 中。表 6 提供每个样品的横向(TD)的正割模量(千磅/英寸²)和动摩擦系数。

表 5. 吹塑薄膜的正割模量(MD)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
正割模量(千磅/英寸 ²) (MD)	25	130	120	130	145	135	140	110	100	90

表 6. 吹塑结构的正割模量(TD)和动摩擦系数(COF)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
正割模量(千磅/英寸 ²) (TD)	24	136	120	124	134	130	133	112	100	100
动 COF	>1	0.3 6	0.5 2	0.5 2	0.5 2	0.5 8	0.5 5	0.6 2	0.6 5	0.5 4

图 4 示出一些吹塑薄膜样品的纵向和横向埃尔曼多夫撕裂以及耐落标冲击性。表 7 提供这些数据的值。表 8 示出平均粘连力值。与 LDPE 相比, 聚丙烯树脂外层具有低的粘连可能性, 相对低的动摩擦系数值(如上表 6 所示)。与聚丙烯均聚物相比, 无规共聚物粘连最小, 但具有较高的动摩擦系数值。

表 7. 抗撕裂性和耐落标冲击性

	A	B	C	D	E	I	J
抗撕裂性(克) (MD)	298.2	18.5	52.9	45.5	48.0	74.0	41.5
抗撕裂性(克) (TD)	295.7	558.4	138.4	85.6	269.3	157.1	179.7
平均重量破坏(克)	133.0	40.0	50.0	37.5	49.8	73.0	70.8

表 8. 粘连力

	A	B	E	I	J
平均粘连力	85.2	21.6	24.0	6.6	6.6

虽然前述内容涉及本发明的实施方式, 但是, 在不偏离本发明的基本范围的情况下可以作出本发明的其他实施方式和进一步的实施方式, 本发明的范围由所附权利要求书确定。

吹塑结构的光泽和雾度值

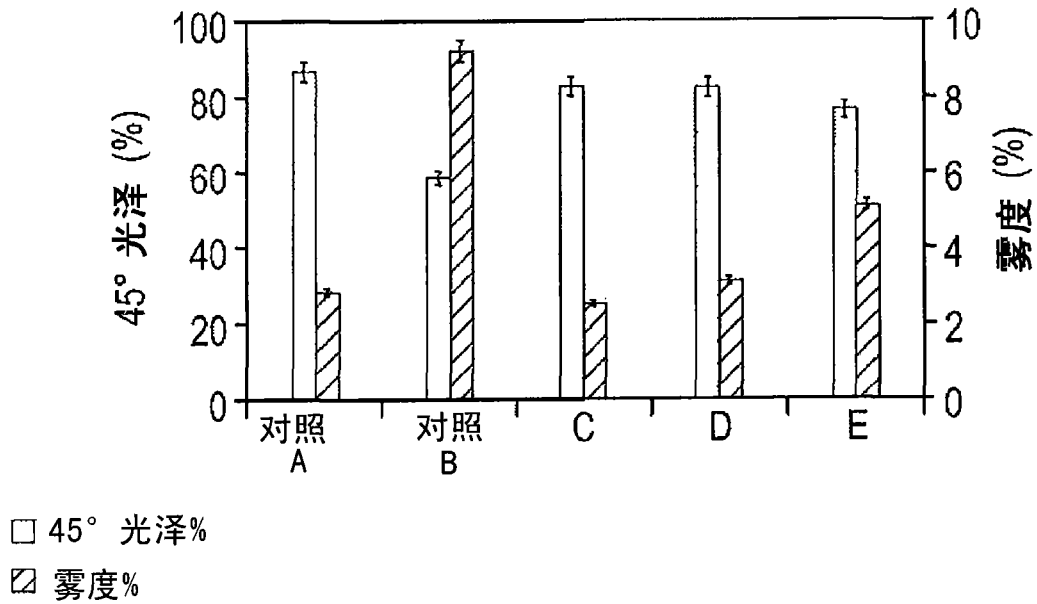


图 1

吹塑结构的光泽和雾度值

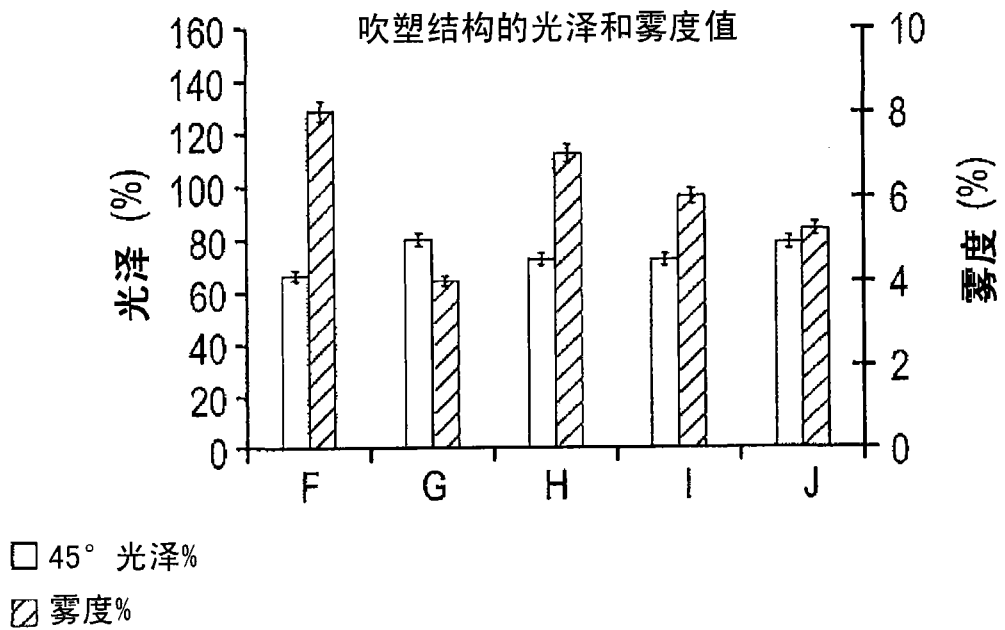


图 2

吹塑结构的正割模量

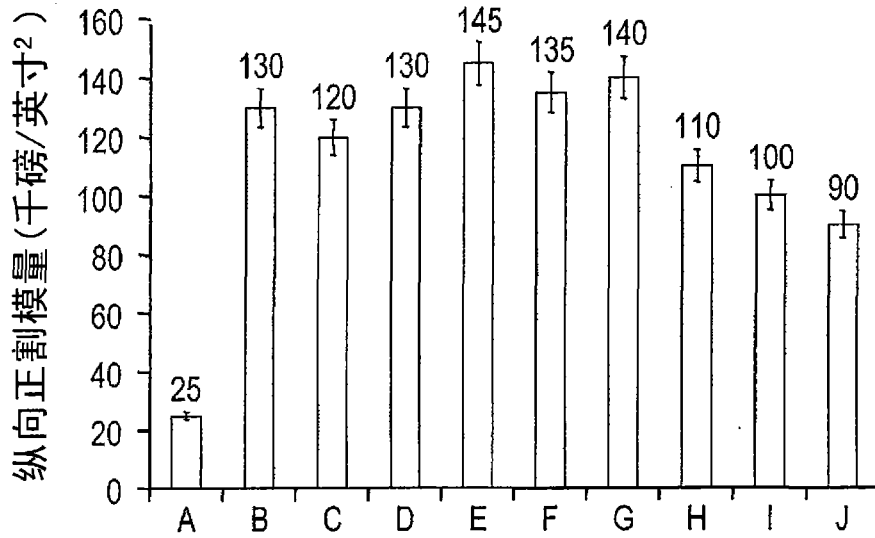


图 3

抗撕裂性和耐落标冲击性

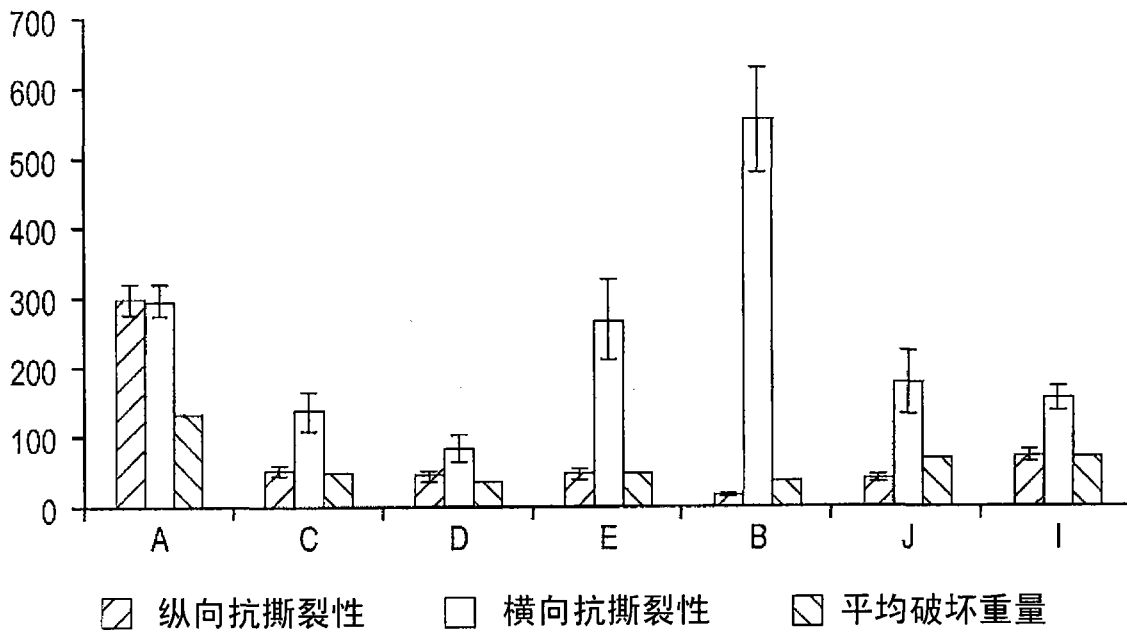


图 4