



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117980354 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 03

(21) 申请号 202280063502.1

(22) 申请日 2022.10.18

(30) 优先权数据

63/263,061 2021.10.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/078270 2022.10.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/076818 EN 2023.05.04

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国

(72) 发明人 N·罗科 李雯 张芯悦 王锴

蔡忻昊

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张博媛

(51) Int.Cl.

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

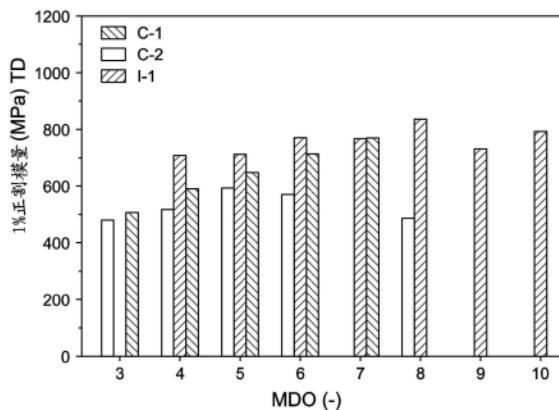
权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

具有卓越加工性和机械性质的高度取向线性低密度聚乙烯膜

(57) 摘要

聚乙烯组合物,其表现出挠性、加工性和机械强度的优异平衡。所述聚乙烯组合物具有在BOCD型分布和分子量之间令人惊讶的平衡,其可用于制造具有高劲度和良好穿刺的高度取向的单层吹塑MDO膜。



1. 聚乙烯组合物, 包含:
 - 约80重量%至约99重量%乙烯衍生含量, 和约1.0重量%至约20重量%衍生自一种或多种 $C_3-C_{40}\alpha$ -烯烃共聚单体的单元, 基于聚乙烯组合物的总重量, 其中聚乙烯组合物具有:
 - 0.922g/cm³至0.940g/cm³的密度;
 - 0.1g/10min至5g/10min的熔体指数 ($I_{2.16}$);
 - 10至50的熔体指数比 ($I_{2.16}/I_{21.6}$);
 - 90,000g/mol或更高的重均分子量 M_w (LS);
 - 5.5或更高的分子量分布 (M_w/M_n) 比 (LS);
 - 2至5的z均分子量与重均分子量之比 (M_z/M_w);
 - 1至5的 M_z (LS) 处共聚单体重量%与 M_w (LS) 处共聚单体重量%之比;
 - 0.1至0.9的 M_n (LS) 处共聚单体重量%与 M_w (LS) 处共聚单体重量%之比;和
 - 2至10的 M_z (LS) 处共聚单体重量%与 M_n (LS) 处共聚单体重量%之比。
 2. 根据权利要求1所述的聚乙烯组合物, 其中 $C_3-C_{40}\alpha$ -烯烃共聚单体选自以下: 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和它们的组合。
 3. 根据权利要求1或2所述的聚乙烯组合物, 其中共聚单体含量为6重量%至12重量%。
 4. 根据权利要求1或权利要求2-3中任一项所述的聚乙烯组合物, 其中共聚单体含量为7-10重量%且共聚单体是1-己烯。
 5. 根据权利要求1或权利要求2-4中任一项所述的聚乙烯组合物, 还具有:
 - z均分子量 (M_z) (LS) 在200,000g/mol-500,000g/mol范围内;
 - 重均分子量 (M_w) (LS) 在50,000g/mol-110,000g/mol范围内;
 - M_z/M_w 比 (LS) 为2至5;和
 - M_w/M_n 为4至8。
 6. 根据权利要求1或权利要求2-5中任一项所述的聚乙烯组合物, 其中熔体指数比 ($MIR, I_{21.6}/I_{2.16}$) 为15至40和 $MIR/(M_z/M_w)$ 之比小于10。
 7. 根据权利要求1或权利要求2-6中任一项所述的聚乙烯组合物, 其中熔体指数 $I_{2.16}$ 为0.4g/10min-2.0g/10min。
8. 取向的聚乙烯膜, 包含:
 - 权利要求1的聚乙烯组合物, 其中膜具有500至1,500的1%正割模量 (MPa) MD; 100至300的断裂拉伸 (MPa) MD; 和100至300的归一化峰值力, 穿刺 (mN/mm), 其中膜厚为50 μ m或更小。
 9. 根据权利要求8所述的膜, 其中膜具有40 μ m或更小的膜厚。
 10. 根据权利要求8或9所述的膜, 其中膜具有35 μ m或更小的膜厚。
 11. 根据权利要求8或权利要求9-10中任一项所述的膜, 其中膜具有15 μ m或更小的膜厚。
 12. 根据权利要求8或权利要求9-10中任一项所述的膜, 其中膜具有至少8x取向。
 13. 根据权利要求12所述的膜, 其中膜具有至少10x取向。
 14. 根据权利要求8或权利要求9-13中任一项所述的膜, 其中膜具有以下性质中的一种或多种:
 - (a) $\omega = 0.05$ rad/s处 $\tan(\delta)$ 为10至80;
 - (b) $\omega = 0.05$ rad/s处复数粘度 η^* (Pa.s) 为2,000至20,000;

- (c) 剪切变稀程度DST为0.4至0.9;
- (d) 1%正割模量 (MPa) MD为500至1,500;
- (e) 1%正割模量 (MPa) TD为400至1,000;
- (f) 断裂拉伸 (MPa) MD为100至300;
- (g) 断裂拉伸 (MPa) TD为20至50;和
- (h) 归一化峰值力, 穿刺 (mN/mm) 为100至300。

15. 用于制造膜的方法, 包括:

生产包含权利要求1的聚乙烯组合物的聚合物熔体;
由聚合物熔体挤出膜; 和

在低于聚乙烯组合物的熔融温度的温度下在纵向上取向膜, 其中膜具有小于15mil的膜厚; 500至1,500的1%正割模量 (MPa) MD; 100至300的断裂拉伸 (MPa) MD; 和100至300的归一化峰值力, 穿刺 (mN/mm)。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中1%正割模量 (MPa) MD为500至1,000; 断裂拉伸 (MPa) MD为100至200; 和归一化峰值力, 穿刺 (mN/mm) 为100至200。

17. 根据权利要求15或权利要求16所述的方法, 其中纵向上取向为至少8x。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中纵向上取向为至少10x。

具有卓越加工性和机械性质的高度取向线性低密度聚乙烯膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年10月26日提交的,标题为“Highly Oriented Linear Low Density Polyethylene Films With Outstanding Processability And Mechanical Properties”的美国临时申请63/263,061的权益,该申请全文通过引用并入本文。

[0003] 领域

[0004] 本公开内容涉及线性低密度聚乙烯(LLDPE)组合物和由其制成的高度取向膜。

[0005] 背景

[0006] 聚烯烃聚合物组合物对于许多应用有高需求,包括各种膜(例如流延膜、收缩膜和吹塑膜)、片材、薄膜(membrane)例如土工膜、大袋、管材(例如耐热聚乙烯(PE-RT)管材、公用工程管材和气体分配管材)、滚塑零件、吹塑柔性瓶或其它容器、和各种其它吹塑/挤出制品例如瓶、鼓、罐和其它容器。这些应用常由聚乙烯制成,因为聚乙烯组合物提供机械强度、耐应力开裂性和挠性的有吸引力的平衡。低密度聚乙烯(LDPE)通常较柔韧但强度较低,而高密度聚乙烯(HDPE)通常强度较高但劲度较高。

[0007] 在成膜领域,聚乙烯膜是令人感兴趣的,因为聚乙烯较容易再循环。然而,聚乙烯倾向具有比聚丙烯更高的结晶度,使它更难以降低膜厚和维持劲度和韧性特性的合适平衡。高性能聚烯烃例如低密度聚乙烯(LDPE)已经能够降低制造成本,足以证明在食品包装以及垃圾袋,包括重载垃圾袋、树叶袋和垃圾桶衬里中的商业用途是合理的。低密度聚乙烯允许生产具有明显薄的膜厚和挠性同时维持高强度特性例如穿刺和拉伸强度的袋。

[0008] 最近,线性低密度聚乙烯(LLDPE)已用于在包括袋的许多膜应用中取代常规的高度支化LDPE。线性低密度聚乙烯(LDPE)是基本上线性的聚合物,具有大量的短支链,通常由乙烯与较长链烯烃(通常 α -烯烃共聚单体)的共聚制成,特别是当在低压力聚合方法例如溶液、淤浆和/或气相聚合方法中制备时。这样的聚乙烯组合物可以因此被称作乙烯 α -烯烃共聚物。

[0009] LLDPE被广泛地认为比LDPE更韧和强度更高,因此有助于减小袋失效,包括在应力下穿刺和裂开。具体地,用金属茂或单中心催化剂制成的LLDPE和含有己烯和/或辛烯共聚单体的LLDPE已用于提供改进的韧性。然而,LLDPE难以加工。已经进行了许多努力来理解共聚单体如何沿着聚合物碳链或简单地沿着聚烯烃聚合物例如聚乙烯组合物的聚合物链分布。例如,乙烯 α -烯烃共聚物的组成分布是指在包含聚乙烯聚合物的分子之间共聚单体(短链分支)的分布。当短链分支的量在不同长度的聚合物碳链之间变化时,聚合物或树脂被称为具有宽的组成分布(BCD)。例如,对于乙烯-己烯共聚物而言,甚至在类似长度的聚合物链之间(例如那些链之间的多分散性指数或PDI是窄的)己烯分布也从低至高变化。当在具有不同聚合物链长度或分子量的聚乙烯分子之间每约1000个碳的共聚单体的量类似时,组成分布被称为“窄的”或具有窄的组成分布(NCD)。

[0010] 已知组成分布影响共聚物的性质,例如可提取含量、抗环境应力开裂性、热密封、抗落镖冲击性和抗撕裂性或强度。可以通过本领域已知的方法例如升温淋洗分级(TREF)或结晶分析分级(CRYSTAF)容易地测量聚烯烃的组成分布。参阅例如美国专利号8,378,043第

3栏和第4栏。

[0011] 使用齐格勒-纳塔催化剂制成的聚合物被认为是“常规的”，其中组成分布是宽的，但是高分子量级分比较低分子量级分(高共聚单体)密度更高(即更少共聚单体)。

[0012] 与此相对照，金属茂催化剂通常产生具有NCD的聚烯烃聚合物组合物。金属茂催化剂通常是过渡金属(通常是第4族金属)和一个或多个环戊二烯基(Cp)配体或环的金属配合物。如以上说明，NCD通常是指共聚单体沿着聚合物链均匀地分布或没有太大变化。

[0013] 最近，对于具有宽正交组成分布(BOCD)的聚烯烃聚合物组合物(其中共聚单体主要并入高分子量链中)而言描述第三分布。取代的二茂钨催化剂以产生该类型的分布而著名。参阅例如美国专利号6,242,545,6,248,845,6,528,597,6,936,675,6,956,088,7,172,816,7,179,876,7,381,783,8,247,065,8,378,043,8,476,392;美国专利申请公开号2015/0291748和2020/0071437。这种分布因其改进的物理性质，例如最终制品的制造容易性以及多种应用(例如膜)中的劲度和韧性(可通过抗落镖冲击性和抗撕裂性或强度测量)而著名。

[0014] 美国专利号9,290,593(‘593专利)教导了术语“BOCD”是目前开发的并涉及聚合物结构的新的术语。术语“BOCD结构”意指共聚单体例如 α -烯烃的含量主要在高分子量主链中高的结构，即随着朝向高分子量移动短链支化(SCB)的含量提高的结构。所述‘593专利也教导了BOCD指数。最近，另一美国专利号10,344,102(‘102专利)教导了类似值，共聚单体并入(CI)指数。两者都旨在获得聚合物组合物的高分子量链中SCB含量相对于低分子量链中SCB含量的比较，通常为(高MW下#SCB-低分子量下#SCB)/(低分子量下#SCB)。该专利在它们如何认定和计算“高分子量”和“低分子量”点的描述上有些不同，但是都基于SCB含量相对于分子量的GPC-4D图的认定(参见‘593专利的图1和‘102专利的图4)。“593专利声称它的聚合物组合物的BOCD指数可以在1至5、优选2至4、更优选2至3.5的范围内；类似地，‘102专利声称它的聚合物组合物的CI指数范围为0.5-5。

[0015] 聚合物组合物中的BOCD行为与机械和光学性能的良好平衡相关，并且是新的聚合物产品的开发中的重要目标。BOCD已在各种线性PE组合物中被作为目标并得以改进，参阅例如美国公开号2020/0071437；但是仍需要具有BOCD的聚乙烯组合物，并且此外，对于实现比之前实现的更高的BOCD程度仍有挑战。

[0016] US 9,068,033公开了尤其具有小于0.8的 g'_{vis} ，0.25至1.5g/10min的熔体指数I2的乙烯己烯共聚物，其转化成膜。

[0017] 在这方面潜在感兴趣的一些其它参考文献包括美国专利号：US 5,955,625；US 6,168,826；US 6,225,426；US 9,266,977,EP 2935367,美国专利申请公开号：US2008/0233375；US2016/0031191；US 2015/0258756；US2009/0286024；US2018/0237558；US2018/0237559；US2018/0237554；US2018/0319907；US2018/0023788, WIPO专利申请公开号W0 2017/127808；W0 2015/154253；W0 2015/138096；W0 1997/022470,日本专利申请公开号2016/147430；Kim,W.N.等人(1994)“Morphology and Mechanical Properties of Biaxially Oriented Films of Polypropylene and HDPE Blends,”Appl.Polym.Sci.,第54(11)卷,第1741-1750页；Ratta,V.等人(2001)“Structure-Property-Processing Investigations of the Tenter-Frame Process for Making Biaxially Oriented HDPE Film.I.Base Sheet and Draw Along the MD”Polymer,第42(21)卷,第9059-9071页；

Ajji, A. 等人 (2004) “Biaxial Stretching and Structure of Various LLDPE Resins” *Polym. Eng. Sci.*, 第44(2) 卷, 第252-260页; Ajji, A. 等人 (2006) “Biaxial Orientation in LLDPE Films: Comparison of Infrared Spectroscopy, X-ray Pole Figures, and Birefringence Techniques,” *Polym. Eng. Sci.*, 第46(9) 卷, 第1182-1189页; Uehara, H 等人 (2004) “Stretchability and Properties of LLDPE Blends for Biaxially Oriented Film,” *Intern. Polymer Processing*, 第19(2) 卷, 第163页; Bobovitch, A. L. 等人 (2006) “Mechanical Properties Stress-Relaxation, and Orientation of Double Bubble Biaxially Oriented Polyethylene Films,” *J. Appl. Poly. Sci.*, 第100(5) 卷, 第3545-3553页; Sun, T. 等人 (2001) *Macromolecules*, 第34(19) 卷, 第6812-6820页; Stadelhofer, J. 等人 (1975) “Darstellung und Eigenschaften von Alkylmetallcyclopentadienderivaten des Aluminiums, Galliums und Indiums,” *Jrnl. Organometallic Chem.*, 第84卷, 第C1-C4页和 Chen, Q. 等人 (2019) “Structure Evolution of Polyethylene in Sequential Biaxial Stretching along the First Tensile Direction,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 第58卷, 第12419-12430页; Anon., Novel polymers offering high toughness after orientation in the machine direction through the MDO process, IPCOM000267014D (IP.com, 2021年9月16日); Anon., Oriented polyethylene films with high stiffness, high MD tear and high dart impact forces, IPCOM000265577D (IP.com, 2021年4月27日); Anon., Novel polymer offering extreme flex-crack resistance in hot-filled multi-walled Bag-in-Box application, IPCOM000267154D (IP.com, 2021年9月29日)。

[0018] 在这方面的其它相关参考文献包括: 美国专利申请公开号2009/0156764、2019/0119417和2020/0071437; 以及美国专利号7,119,153, 7,547,754, 7,572,875, 7,625,982, 8,383,754, 8,691,715, 8,722,567, 8,846,841, 8,940,842, 9,006,367, 9,096,745, 9,115,229, 9,181,369, 9,181,370, 9,217,049, 9,334,350, 9,447,265, 10,040,883; 10,344,102。还参阅W02008/136621、W0 2015/123164、W02019/027598、W02019/083609、EP 2076565B1、EP 1732958B1、EP 1674504A1。

[0019] 概述

[0020] 本文提供聚乙烯组合物和尤其是线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 组合物。所述聚乙烯组合物可包括约80重量%至约99重量%乙烯衍生含量, 和约1.0重量%至约20重量%衍生自一种或多种 C_3-C_{40} α -烯烃共聚单体的单元, 基于聚乙烯组合物的总重量。所得的聚乙烯组合物可具有 $0.916\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度; $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $5\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 ($I_{2.16}$); 10 至 50 的熔体指数比 ($I_{2.16}/I_{21.6}$); $90,000\text{g}/\text{mol}$ 或更高的重均分子量 M_w (LS); 5.5 或更高的分子量分布 (M_w/M_n) 比 (LS); 2 至 5 的 z 均分子量与重均分子量之比 (M_z/M_w); 1 至 5 的 M_z (LS) 处共聚单体重量%与 M_w (LS) 处共聚单体重量%之比; 0.1 至 0.9 的 M_n (LS) 处共聚单体重量%与 M_w (LS) 处共聚单体重量%之比; 和 2 至 10 的 M_z (LS) 处共聚单体重量%与 M_n (LS) 处共聚单体重量%之比。

[0021] 聚乙烯组合物具有高的宽正交组成分布 (BOCD) 程度, 意味着在聚乙烯组合物内在较长分子量聚合物链上比在较短分子量聚合物链上存在显著更高的短链支化程度。

[0022] 本文提供的聚乙烯组合物表现出挠性、加工性和机械强度的优异平衡。聚乙烯组

合物具有在BOCD型分布和分子量之间令人惊讶的平衡,其可用于制造具有高劲度和良好穿刺的高度取向的单层吹塑MDO膜。

[0023] 由本文提供的聚乙烯组合物制成的膜令人惊讶地并出乎意料地显示加工性(高拉伸性)和机械性质(高劲度和耐穿刺性)的优异平衡。在大于5x的取向,由聚乙烯组合物制成的膜显示在沿着纵向(MD)断裂拉伸和1%正割模量以及峰值力(针刺测试)值方面的高劲度。由聚乙烯组合物制成的膜提供在高取向拉伸时降低厚度的优异机会。这些膜可在降低厚度时维持有竞争的劲度和韧性。

[0024] 附图简要描述

[0025] 图1显示树脂C-1、C-2和I-1的GPC4D数据。

[0026] 图2显示树脂C-1、C-2和I-1的1%正割模量对MDO。

[0027] 图3显示树脂C-1、C-2和I-1的峰值力(穿刺)对MDO。

[0028] 详述

[0029] 本公开内容涉及聚烯烃组合物、它们的制造方法、和包括聚烯烃组合物和/或由聚烯烃组合物制成的制品。在特定焦点,聚烯烃组合物可以是聚乙烯组合物。本公开内容还涉及包含聚乙烯组合物的取向的聚乙烯膜,其具有这样的性质,其改进了加工性同时提供了在劲度同时提供高韧性(或抗冲击性)之间的良好平衡。

[0030] 按照本公开内容的聚乙烯组合物优选是大部分乙烯(例如80、85、90、95、98、99重量%或更多的乙烯衍生单元,优选98重量%或更多)和一种或多种 C_3-C_{40} 共聚单体(例如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯)的共聚物。优选地,这样的聚乙烯组合物是线性低密度聚乙烯(LLDPE)组合物(例如按照各种实施方案具有密度在 $0.900-0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内),其表现出高的宽正交组成分布(BOCD)程度;即与聚乙烯组合物的较低分子量链中的短链支化(SCB)相比,具有在聚乙烯组合物内较长分子量链上的高的SCB程度-还称作共聚单体并入。聚乙烯组合物还优选是基本上线性的,这可以通过例如它们的 M_z/M_w 比(z 均分子量与重均分子量之比)与它们的熔体指数比(MIR,高载荷熔体指数(HLMI, 21.6kg -还称作 $I_{21.6}$)与熔体指数(MI, 2.16kg -还称作 I_2 或 $I_{2.16}$)之比)的相似性表明。

[0031] 定义

[0032] 就本公开内容的目的而言,如下定义各术语。

[0033] 术语“聚乙烯”是指具有至少50重量%乙烯衍生单元,例如至少70重量%乙烯衍生单元,例如至少80重量%乙烯衍生单元,例如至少90重量%乙烯衍生单元,或至少95重量%乙烯衍生单元,或100重量%乙烯衍生单元的聚合物。聚乙烯可因此是均聚物或具有一种或多种其它单体单元的共聚物,包括三元共聚物。本文描述的聚乙烯可例如包括至少一种或多种其它烯烃和/或共聚单体。

[0034] “烯烃(olefin)”或者被称作“烯烃(alkene)”是具有至少一个双键的线性、支化或环状的碳和氢的化合物。就本说明书和所附权利要求书的目的而言,当聚合物或共聚物被称作包含烯烃时,在这样的聚合物或共聚物中存在的烯烃是该烯烃的经聚合的形式。例如,当共聚物据称具有50重量%至55重量%的“乙烯”含量时,应理解该共聚物中的单体(mer)单元衍生自聚合反应中的乙烯,并且所述衍生单元以50重量%至55重量%存在,基于共聚物的重量。“聚合物”具有两个或更多个相同或不同单体单元。“均聚物”是具有相同单体单元的聚合物。“共聚物”是具有彼此不同的两种或更多种单体单元的聚合物。“三元共聚物”

是具有彼此不同的三种单体单元的聚合物。因此,如本文使用的,共聚物的定义包括三元共聚物等。用于指代单体单元的“不同的”表示单体单元彼此相差至少一个原子或是同分异构上不同的。

[0035] 术语“ α 烯烃”或“ α -烯烃”是指在其结构中具有末端碳与碳双键的烯烃 $R^1R^2C=CH_2$,其中 R^1 和 R^2 可独立地是氢或任何烃基基团;例如 R^1 是氢和 R^2 是烷基基团。“线性 α -烯烃”是 α -烯烃,其中 R^1 是氢,和 R^2 是氢或线性烷基基团。就本公开内容的目的而言,乙烯应被认为是 α -烯烃。

[0036] 当聚合物或共聚物在本文被称作包含 α 烯烃(或 α -烯烃),包括但不限于乙烯、1-丁烯和1-己烯时,这样的聚合物或共聚物中存在的烯烃是该烯烃的经聚合的形式。例如,当聚合物据称具有80至99.9重量%的“乙烯含量”或“乙烯单体含量”或包含80至99.9重量%的“乙烯衍生单元”时,应理解共聚物中的单体单元衍生自聚合反应中的乙烯,并且所述衍生单元以80至99.9重量%存在,基于乙烯含量加上共聚单体含量的重量。

[0037] 如本文使用的,并且除非另外规定,术语“ C_n ”意指每个分子具有n个碳原子的烃(一种或多种),其中n是正整数。

[0038] 术语“取代基”、“基团(radical)”、“基团(group)”和“结构部分”可以互换使用。

[0039] “催化剂组合物”或“催化剂体系”是至少两种催化剂化合物、载体材料、任选的活化剂和任选的助活化剂的组合。就本发明及其权利要求书的目的而言,当催化剂体系或组合物被描述为包含组分的中性稳定形式时,本领域普通技术人员将充分理解组分的离子形式是与单体反应而产生聚合物的形式。当它用于描述活化之后的这种时,它意指载体、活化的配合物和活化剂或其它电荷平衡的部分。过渡金属化合物可以是中性的(如在前催化剂中),或具有抗衡离子的带电物质(如在活化的催化剂体系中)。

[0040] 术语“助催化剂”和“活化剂”在本文可以互换使用并且被定义为任何这样的化合物,其可通过将中性催化剂化合物转化为催化活性的催化剂化合物阳离子来活化本文的催化剂化合物中任一种。

[0041] 如本文使用的,术语“纵向”和“MD”是指在膜的平面中的拉伸方向。

[0042] 如本文使用的,术语“横向”和“TD”是指相对于MD在膜的平面中的垂直方向。

[0043] 如本文使用的,术语“挤出”及其语法变体是指包括例如通过加热和/或剪切力将聚合物和/或聚合物共混物形成为熔体,并然后迫使熔体以例如膜的形式或形状从模口出来的过程。大多数任何类型的设备将适合于进行挤出,例如单或双螺杆挤出机,或本领域已知的并可装备有合适模口的其它熔融共混装置。

[0044] 聚乙烯组合物

[0045] 在各种实施方案中,本公开内容描述聚乙烯组合物的组成和/或制备聚乙烯组合物的方法,所述聚乙烯组合物包括聚乙烯均聚物和/或乙烯和一种、两种、三种、四种或更多种 C_3 - C_{40} 烯烃共聚单体例如 C_3 - C_{20} α -烯烃共聚单体的共聚物。

[0046] 例如,聚乙烯组合物可以包括乙烯和一种、两种或三种或更多种不同的 C_2 - C_{40} 烯烃的共聚物。在特定实施方案中,聚乙烯组合物包含衍生自聚乙烯的大部分单元,和衍生自一种或多种 C_3 - C_{40} 共聚单体,优选 C_3 - C_{20} α -烯烃共聚单体(例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯,优选丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、或它们的混合物;最优选1-丁烯和/或1-己烯)的单元。

[0047] 聚乙烯组合物可以包含以下量的乙烯衍生单元:至少80重量%、或85重量%、优选至少90、93、94、95或96重量% (例如在从80、85、90、91、92、93、94、95、96、或97重量%的低点至94、95、95.5、96、96.5、97、97.5、或98重量%的高点的范围内,其中涵盖从任何前述下端至任何前述上端的范围,只要高点大于低点)。例如,聚乙烯组合物可以包含94或95重量%至97或98重量%乙烯衍生单元。共聚单体单元(例如 C_2-C_{20} α -烯烃衍生单元,例如来源于丁烯、己烯和/或辛烯的单元)可以在从4、4.5、5或6重量%的低点至10、12、14或15重量%的高点的范围内存在于聚乙烯组合物中,其中涵盖从任何上述下端至任何上述上端的范围(只要上端大于下端)。例如,聚乙烯组合物可以包含4、4.5或5重量%至12或14重量%共聚单体单元。

[0048] 以上提到了几种合适的共聚单体,但是在各种实施方案中涵盖其它 α -烯烃共聚单体。例如, α -烯烃共聚单体可为线性的或支化的,并且如果需要可使用两种或更多种共聚单体。合适的共聚单体的实例包括线性 C_3-C_{20} α -烯烃(例如如已经提到的丁烯、己烯、辛烯)和具有一个或多个 C_1-C_3 烷基分支或芳基基团的 α -烯烃。具体实例包括丙烯,3-甲基-1-丁烯,3,3-二甲基-1-丁烯,1-戊烯,具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-戊烯,具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-己烯,具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-庚烯,具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-辛烯,具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-壬烯,乙基、甲基或二甲基取代的1-癸烯,1-十二碳烯,和苯乙烯。应领会以上共聚单体的列表仅是示例性的,而不意在为限制性的。在一些实施方案中,共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯。

[0049] 聚乙烯组合物-分子特性

[0050] 根据各种实施方案的聚乙烯组合物可具有 0.900 至 0.940g/cm^3 、例如 0.910 至 0.937g/cm^3 、或 0.916 至 0.940g/cm^3 的密度,但是在一些实施方案中优选的密度大于 0.921g/cm^3 、例如在 $0.922-0.940\text{g/cm}^3$ 的范围内,或从 0.922 、或 0.923g/cm^3 中任一个的下限至 0.930 、 0.933 、或 0.935g/cm^3 中任一个的上限,其中各种实施方案的范围包括本文公开的任何上限或下限值的任何组合。通过根据ASTM D1505的位移法测量本文的密度。

[0051] 在各种实施方案中,聚乙烯组合物具有以下分子量(通过使用LS检测器的GPC测定)中一种或多种、两种或更多种、或优选全部:

[0052] ●重均分子量(Mw)在通常 $50,000-200,000\text{g/mol}$,但优选 $50,000-110,000\text{g/mol}$,例如从 $50,000\text{g/mol}$ 、 $55,000\text{g/mol}$ 、 $60,000\text{g/mol}$ 、 $65,000\text{g/mol}$ 、 $70,000\text{g/mol}$ 、 $75,000\text{g/mol}$ 、 $80,000\text{g/mol}$ 、 $85,000\text{g/mol}$ 、和 $90,000\text{g/mol}$ 中任一个的下端至 $108,000\text{g/mol}$ 、 $110,000\text{g/mol}$ 、或 $112,000\text{g/mol}$ 中任一个的上端的范围内,其中在各种实施方案中涵盖从上述下端中任一个至上端中任一个的范围。然而,在再其它实施方案中,可以使用较高的Mw(例如从任一上述下端至 $115,000$ 、 $125,000$ 、 $135,000$ 、 $150,000$ 或 $200,000\text{g/mol}$ 中任一个的上端);

[0053] ●数均分子量(Mn)通常在 $7,000-40,000\text{g/mol}$ 范围内,例如从 $8,000\text{g/mol}$ 、 $9,000\text{g/mol}$ 、 $10,000\text{g/mol}$ 、 $11,000\text{g/mol}$ 、 $12,000\text{g/mol}$ 和 $13,000\text{g/mol}$ 中任一个的下端至 $15,000\text{g/mol}$ 、 $20,000\text{g/mol}$ 、 $25,000\text{g/mol}$ 、 $28,000\text{g/mol}$ 、 $29,000\text{g/mol}$ 、 $30,000\text{g/mol}$ 、 $35,000\text{g/mol}$ 、 $38,000\text{g/mol}$ 和 $40,000\text{g/mol}$ 中任一个的上端。在各种实施方案中涵盖从上述下端中任一个至上端中任一个的范围(例如Mn可以在 $10,000\text{g/mol}-30,000\text{g/mol}$,例如 $12,000$ 或 $13,$

000g/mol至20,000或25,000g/mol范围内)。

[0054] ●Z-均分子量(Mz)通常在150,000-400,000g/mol范围内,例如从175,000g/mol、200,000g/mol、225,000g/mol和250,000g/mol中任一个的下端至290,000g/mol、300,000g/mol、325,000g/mol、350,000g/mol、375,000g/mol和400,000g/mol中任一个的上端。在各种实施方案中涵盖从上述下端中任一个至上端中任一个的范围。

[0055] 此外,按照各种实施方案的聚乙烯组合物可以具有Mw/Mn值(有时还称作多分散性指数PDI)在从3.0、3.5、4.0、4.5、4.7、5.0、5.1、5.2或5.5的低点至5.5、5.7、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、7.0、7.5、7.8、7.9、8.0、8.5、9.5或10的高点的范围内(其中涵盖从任何下端至任何上端的范围,例如Mw/Mn从4.0至7.9或8.0,例如5.5-7.3)。各种实施方案的聚乙烯组合物的Mz/Mw比在2.0-5.0范围内。Mz/Mw比还可范围从2.0、2.2、2.4或2.5的低点至3.0、3.5、4.0、4.5或5.0的高点(其中涵盖从任何下端至任何上端的范围,例如Mz/Mw为2.2-5,例如2.4-4.5)。供选择地,各种实施方案的聚乙烯组合物可以表征为具有小于5,例如小于4.5,小于4,或小于3.5,或小于3.0的Mz/Mw。各种实施方案的聚乙烯组合物的Mz/Mn比在10-50范围内。Mz/Mn比还可范围从10、15、17或19的低点至20、22、25、30、35或40的高点(其中涵盖从任何下端至任何上端的范围,例如Mz/Mn从15至22或25)。

[0056] 此外,按照各种实施方案的聚乙烯组合物可以具有130°C或更小的熔融温度。熔融温度还可以小于128°C、125°C或123°C。熔融温度还可以范围从约100°C、105°C、或110°C的低点至约120°C、125°C、或130°C的高点。

[0057] 此外,按照各种实施方案的聚乙烯组合物可以具有Mz(LS)处共聚单体重量%与Mw(LS)处共聚单体重量%之比为1至5。按照各种实施方案的聚乙烯组合物还可以具有Mn(LS)处共聚单体重量%与Mw(LS)处共聚单体重量%之比为0.1至0.9。按照各种实施方案的聚乙烯组合物还可以具有Mz(LS)处共聚单体重量%与Mn(LS)处共聚单体重量%之比为2至10。

[0058] 此外,本文描述的各种实施方案的聚乙烯组合物关于聚合物链的分子量表现出单峰分布,意味着在组合物的分子量分布曲线中存在单个可区别的峰(如使用凝胶渗透色谱法(GPC)或其它公认的分析技术测定,注意如果在分析技术间存在任何冲突,应以如下描述的通过GPC测定的分子量分布为准)。可在美国专利号8,691,715,这个专利的图6中看到“单峰”分子量分布的实例,其通过引用并入本文。这与“多峰”分子量分布相对照,所述“多峰”分子量分布意味着在分子量分布曲线中存在至少两个可区分的峰(再一次,如通过GPC或任何其它公认的分析技术测定,其中在任何冲突的情况下以GPC为准)。例如,如果在分子量分布曲线中存在两个可区分的峰,则这样的组合物可以被称作双峰组合物。例如,在‘715专利中,该专利的图1-5说明代表性双峰分子量分布曲线。在这些图中,在峰之间存在谷,并且峰可被分离或去卷积(deconvolute)。

[0059] 组成分布

[0060] 如指出的,本公开内容的聚乙烯组合物表现出BOCD特性。几种方法可说明沿着聚乙烯组合物的高分子量链的高的优先共聚单体结合程度。例如,聚乙烯组合物可以具有在W02019/083609的第[0051]-[0055]和[0160]段中描述的实施方案的(和按照与在其中详述的相同方式测定的)相同的BOCD特性,该描述通过引用并入本文。

[0061] 其它流变学性质

[0062] 在各种实施方案中,聚乙烯组合物具有熔体指数(MI,还称作 I_2 或 $I_{2.16}$,按照在ASTM

D1238测试程序中使用的2.16kg载荷)在0.1g/10min-5.0g/10min范围内,例如从0.1、0.2、0.3、0.4g/10min中任一个的低点至0.5、0.55、0.60、0.65、0.70、0.75、1.0、1.2、1.5、1.7、2.0、3.0、4.0、5.0、或10.0g/10min的高点,其中本文涵盖从任何上述下端至任何上述上端的范围(例如0.1至1.0g/10min,例如0.3至0.7g/10min,或0.4至0.6g/10min)。

[0063] 此外,各种实施方案的聚乙烯组合物可具有高载荷熔体指数(HLMI)(还称作 I_{21} 或 $I_{21.6}$,按照在ASTM D1238测试程序中使用的21.6kg载荷)为至少25,但更优选大于40g/10min,例如在从41、43、45或50g/10min的低点至55、60、65、70、75或80g/10min的高点的范围内,其中本文涵盖从任何上述低点至任何上述高点的范围(例如41至70g/10min,例如50至60g/10min)。

[0064] 根据各种实施方案的聚乙烯组合物可以具有熔体指数比(MIR,定义为 $I_{21.6}/I_{2.16}$) 在从10、15、20或中任一个的低点或至35、40、45或50中任一个的高点的范围内,其中本文涵盖从任何上述低点至任何上述高点的范围(例如15至45,例如20至45,或15至40)。供选择地,MIR可以小于或等于50、45、40或35。

[0065] 制备聚乙烯组合物的方法

[0066] 在本文的实施方案中,本发明涉及聚合方法,其中单体(例如乙烯)和任选的共聚单体(例如任何以上描述的共聚单体)与包含至少一种活化剂、至少一种载体和至少一种催化剂(例如金属茂化合物)的催化剂体系接触。以下更详细地描述催化剂体系。可以按照任何顺序组合载体、催化剂化合物和活化剂,并且通常在与单体接触之前组合载体、催化剂化合物和活化剂。

[0067] 可采用本领域已知的任何方式进行根据本公开内容的聚合方法。可在可聚合条件下使用本领域已知的任何悬浮、淤浆、高压管或高压釜方法、或气相聚合方法。这样的方法可采用间歇、半间歇或连续模式运行。可用非均相聚合方法(例如气相和淤浆相方法)。非均相方法被定义为其中催化剂体系不可溶于反应介质中的方法。供选择地,在其它实施方案中,聚合方法不是均相的。

[0068] 在各种实施方案中,如在WIPO公开W02019/083609的第[0104]-[0114]段(该描述通过引用并入本文)中一般描述的聚合方法可以是合适的(例如如其中描述的气相或淤浆相方法)。

[0069] 在特定实施方案中,在气相中,特别是在气相流化床反应器系统中按照美国专利公开US2020/0071437的第[0172]-[0178]段和图2的一般描述来进行聚合,该描述和图通过引用并入本文。此外,可以使用包含两种催化剂组合物(如以下描述)的催化剂体系,并将其作为催化剂组分溶液和催化剂组分淤浆输送至流化床反应器,所述催化剂组分溶液和催化剂组分淤浆如在US2020/0071437的第[0145]-[0171]段和图2和3中的系统和方法中描述的组合和输送,该描述也通过引用并入本文。

[0070] 在本文的特定实施方案中,聚合以获得聚乙烯组合物发生在单个反应器中,或在具有后反应器共混的多个并联反应器中,这与发生在多个串联反应器中相反。然而,还涵盖了在其它实施方案中可在多个(两个或更多个)串联反应器中形成聚乙烯组合物。

[0071] 催化剂体系和活化剂

[0072] 如指出的,合适的聚合方法采用聚合催化剂体系,并且特别地包含至少一种活化剂、至少一种载体和至少一种催化剂组合物的聚合催化剂体系。催化剂组合物优选是单中

心催化剂,例如金属茂催化剂。

[0073] 任何合适的聚合催化剂可以用于获得如本文描述的聚乙烯组合物(例如齐格勒-纳塔、单中心例如金属茂等),但优选的催化剂体系采用包含两种金属茂催化剂的混合物的催化剂体系:双-环戊二烯基二茂铪和二茂锆,例如茛基-环戊二烯基二茂锆,例如在US2020/0071437和/或在W02019/083609中描述的那些。

[0074] 并且更特别地,在包含双-环戊二烯基二茂铪和二茂锆的混合物的催化剂体系中,双-环戊二烯基二茂铪可以按照以下根据如在US2020/0071437中描述的式(A1)和/或(A2)的金属茂催化剂组合物中的一种或多种;并且二茂锆可以按照如在US2020/0071437中描述的式(B)的催化剂组合物中的一种或多种。此外,催化剂体系可以如US2020/0071437的第[0134]-[0139]段中描述的在催化剂整理(trim)方法中输送至聚合反应器(例如气相流化床聚合反应器,淤浆回路聚合反应器,或其它合适的反应器)。此外,可以与催化剂体系一起使用如在US2020/0071437中描述的任何活化剂和/或载体和其它催化剂添加剂。

[0075] 膜和方法

[0076] 通过本文描述的方法制备的聚乙烯优选成型为膜,特别是取向膜,例如纵向取向的(MDO)膜。优选地,本公开内容的膜含有至少90重量%(或90重量%至100重量%、或90重量%至99.9重量%、或95重量%至99重量%)的量的本文描述的聚乙烯。有利地,本文描述的聚乙烯不需要与另一聚合物混合从而实现好的加工性和膜性质。

[0077] 除了聚乙烯外,膜还可以包括一种或多种添加剂。添加剂的实例包括但不限于稳定剂(例如抗氧化剂或其它热或光稳定剂)、抗静电剂、交联剂或助剂、交联促进剂、脱模剂、粘着促进剂、增塑剂、防结块剂(例如油酸酰胺、硬脂酰胺、芥酸酰胺或具有相同活性的其它衍生物)和填料。

[0078] 抗氧化剂的非限制性实例包括但不限于**IRGANOX®** 1076(高分子量酚类抗氧化剂,可从BASF得到)、**IRGAFOS®** 168(三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,可从BASF得到)和三(壬基苯基)亚磷酸酯。加工助剂的非限制性实例是**DYNAMAR®** FX-5920(自由流动的基于含氟聚合物的加工添加剂,可从3M得到)。

[0079] 当存在时,添加剂的量累计可为0.01重量%-1重量%(或0.01重量%至0.1重量%,或0.1重量%至1重量%)。

[0080] 生产纵向取向的(MDO)聚乙烯膜的方法可包括:生产包含本文描述的聚乙烯的聚合物熔体,从聚合物熔体挤出膜;和在低于聚乙烯的熔融温度的温度下拉伸膜。可通过将膜穿过一系列辊从而实现拉伸,其中控制各个辊的温度和速度从而实现期望的膜厚度和拉伸比。通常,这一系列辊是所谓的MDO辊或膜生产的MDO阶段的部分。MDO的实例可以包括但不限于预热辊,在阶段之间有或没有退火辊的各种拉伸阶段,一个或多个调节和退火辊,和一个或多个冷却辊。通过在两个或更多个相邻辊之间引起速度差从而完成在MDO阶段中膜的拉伸。

[0081] 可使用拉伸比来描述膜的拉伸程度。拉伸比是快辊的速度除以慢辊的速度。例如,使用慢辊速度为1m/min和快辊速度为7m/min的设备拉伸膜意味着拉伸比为7(本文还称作7倍或7x)。膜的物理拉伸量接近但未必是该拉伸比,因为膜的松弛可在拉伸之后发生,虽然通常仅为微不足道的程度。

[0082] 较大的拉伸比导致在MD上具有较大取向的较薄的膜。当拉伸本文描述的聚乙烯膜时拉伸比可为1x至10x(或3x至10x、或5x至10x、或7x至9x)。本领域技术人员在没有过多实验的情况下可确定为了产生期望的拉伸比在膜生产的给定MDO阶段中每个辊的合适的温度和辊速度。

[0083] 本文描述的MDO聚乙烯膜可具有膜厚(gauge thickness)为5mil至30mil(或15mil或更小、或10mil或更小、或8mil或更小、或7mil或更小、或5mil至10mil、或5mil至15mil、或10mil至30mil)。

[0084] 本文描述的MDO聚乙烯膜可具有以下性质中的任何一种、两种、三种或更多种:

[0085] (I) $\omega = 0.05 \text{ rad/s}$ 处 $\tan(\delta)$ 为10至80(供选择地10至75, 15至65, 或20至55);

[0086] (II) $\omega = 0.05 \text{ rad/s}$ 处复数粘度 η^* (Pa.s)为2,000至20,000(供选择地3,000至18,000, 5,000至17,000, 6,000至15,000, 或7,500至12,500);

[0087] (III) 剪切变稀程度(DST)为0.4至0.9(供选择地0.45至0.85, 0.50至0.75, 或0.55至0.90);

[0088] (IV) 横向(TD)上1%正割为400MPa至1,000MPa(供选择地400MPa至900MPa, 500MPa至850MPa, 或525MPa至975MPa)。

[0089] (V) 横向(MD)上1%正割为500MPa至1,500MPa(供选择地500MPa至1,500MPa, 600MPa至1,400MPa, 700MPa至1,200MPa, 或650MPa至1,400MPa)。

[0090] (VI) 断裂拉伸(MPa) MD为100至300(供选择地120至290, 130至275, 150至260, 或150至300);

[0091] (VII) 断裂拉伸(MPa) TD为20至50(供选择地20至45, 25至40, 或25至50);和

[0092] (VIII) 归一化峰值力, 穿刺(mN/mm)为100至300(供选择地120至290, 130至275, 150至260, 或150至300)。

[0093] 因为仅在纵向上拉伸本文描述的膜,所以横向上的物理性质可以与本文没有描述的使用聚乙烯生产的其它MDO聚乙烯膜相当。

[0094] 最终用途

[0095] 本文描述的MDO聚乙烯膜可以用作单层膜或作为多层膜的一个或多个层。其它层的实例包括但不限于聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚酰胺等的未拉伸的聚合物膜、其它MDO聚合物膜和双轴取向的聚合物膜。

[0096] 本文描述的MDO聚乙烯膜(单独地或作为多层膜的部分)可用于最终用途应用,包括但不限于基于膜的产品、收缩膜、保鲜膜、拉伸膜、密封膜、零食包装、重载袋、杂货袋、烘焙和冷冻食物包装、尿布背片、家用缠绕膜(housewrap)、医用包装(例如医用膜和静脉注射(IV)袋)、工业衬里、薄膜等。

[0097] 在一种实施方案中,可以通过本领域公知的方法形成多层膜或多个层的膜。多层膜的总厚度可以基于期望的应用变化。对于大多数应用而言约5-100 μm 、更通常约10-50 μm 的总膜厚度是合适的。本领域技术人员将领会可以基于期望的最终用途性能、使用的树脂或共聚物、设备能力和其它因素来调节多层膜的各个层的厚度。可以将形成每个层的材料通过共挤出进料块和模口组件共挤出以产生具有粘附在一起但组成不同的两个或多个层的膜。共挤出可适合用于流延膜或吹塑膜工艺两者中。示例性多层膜具有至少两个、至少三个、或至少四个层。在一种实施方案中,多层膜由五至十个层构成。

[0098] 为了促进不同的膜结构的讨论,本文使用以下记号法。膜的每个层表示为“A”或“B”。膜包括多于一个A层或多于一个B层时,A或B符号附加一个或多个撇号(’、”、’”)等)以表示相同类型的层,其可为相同的或可在一种或多种性质方面不同,例如化学组成、密度、熔体指数、厚度等。最后,相邻层的符号由斜杠(/)分开。使用这种记号法,具有设置在两个外层之间的内层的三层膜将表示为A/B/A’。类似地,交替层的五层膜将表示为A/B/A’/B’/A”。除非另外表明,层的左至右或右至左的顺序无关紧要,撇号的顺序也无关紧要;例如就本文所述目的而言,A/B膜等同于B/A膜,并且A/A’/B/A”膜等同于A/B/A’/A”膜。类似表示各个膜层的相对厚度,其中数值表示相对于100(无量纲)的总膜厚度的每个层的厚度并用斜杠分开;例如具有每个10 μm 的A和A’层和30 μm 的B层的A/B/A’膜的相对厚度表示为20/60/20。

[0099] 膜中每个层的厚度和总膜厚度没有特别限制,但是根据期望的膜性质确定。通常的膜层具有约1-约1,000 μm 、更通常约5-约100 μm 的厚度,并且通常的膜具有约10-约100 μm 的总厚度。

[0100] 在一些实施方案中,并且使用以上描述的命名法,本发明提供具有以下示例性结构中任一种的多层膜:(a) 两层膜例如A/B和B/B’;(b) 三层膜例如A/B/A’、A/A’/B、B/A/B’和B/B’/B”;(c) 四层膜例如A/A’/A”/B、A/A’/B/A”、A/A’/B/B’、A/B/A’/B’、A/B/B’/A’、B/A/A’/B’、A/B/B’/B”、B/A/B’/B”和B/B’/B”/B””;(d) 五层膜例如A/A’/A”/A”/B、A/A’/A”/B/A”、A/A’/B/A”/A”、A/A’/A”/B/B’、A/A’/B/A”/B’、A/A’/B/B’/A”、A/B/A’/B’/A”、A/B/A’/A”/B、B/A/A’/A”/B’、A/A’/B/B’/B”、A/B/A’/B’/B”、A/B/B’/B”/A’、B/A/A’/B’/B”、B/A/B’/A’/B”、B/A/B’/B”/A’、A/B/B’/B”/B”、B/A/B’/B”/B”、B/B’/A/B”/B”和B/B’/B”/B”/B””;和具有六、七、八、九、二十四、四十八、六十四、一百个或任何其它数量层的类似结构膜。应领会膜具有再更多的层。

[0101] 在以上实施方案中的任一种中,一个或多个A层可被基材层例如玻璃、塑料、纸、金属等代替,或者可将整个膜涂覆或层合至基材上。因此,虽然本文讨论集中在多层膜上,但是膜还可以用作基材(例如纸、金属、玻璃、塑料和其它能够接受涂层的材料)的涂层。

[0102] 膜可进一步被压花,或根据其它已知的膜工艺生产或加工。可通过调节各个层的厚度、材料和顺序以及每个层中的添加剂或施加至每个层的改性剂来针对特定的应用调整膜。

[0103] 测试方法

[0104] 在MD拉伸测试(基于ASTM D882)期间测定膜的膜厚,其为一次测量并接近目标膜厚值。

[0105] 拉伸性质,包括屈服强度、屈服伸长率、拉伸强度和断裂伸长率以及1%正割模量基于ASTM D882。

[0106] 使用PerkinElmer’ DSC 8000进行DSC运行设置。使用以下DSC程序测定峰值熔点或熔融温度(T_m)、峰值结晶温度或结晶温度(T_c)和熔化热和热流(ΔH_f 或 H_f)。将重量为大约5mg的样品小心地密封在铝气密盘中。用样品质量将热流归一化。材料保持在-20 $^{\circ}\text{C}$ 下5min并然后将材料以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从-20 $^{\circ}\text{C}$ 升温至200 $^{\circ}\text{C}$,在平衡之后(200 $^{\circ}\text{C}$ 下3min),将样品以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却至-20 $^{\circ}\text{C}$ 并平衡5min。在测定 T_c 的冷却过程之后,进行第二熔融过程从而测定 T_m 。再一次将材料以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从-20 $^{\circ}\text{C}$ 加热直至200 $^{\circ}\text{C}$ 。通过在完全包括峰(基线)的温度范围内对峰位置积分来计算熔融(T_m)和结晶(T_c)峰值温度。

[0107] 在TA Instruments的Ares-G2流变仪上进行小振幅振荡剪切(SAOS)测量。将样品在177℃下压塑15分钟(包括在压力下冷却)并且从所得的板冲切25mm测试盘试样。使用25mm平行板几何形状进行测量。测试从0.01至500rad/s运行并在T=190℃下在5%应变下进行。为了量化剪切流变行为,定义剪切变稀程度(DST)参数。通过以下表达式测量DST: $DST = \eta^*(0.05\text{rad/s}) - \eta^*(50\text{rad/s}) / \eta^*(0.05\text{rad/s})$, 其中 $\eta^*(0.05\text{rad/s})$ 和 $\eta^*(50\text{rad/s})$ 分别是在190℃下测量的0.05和50rad/s频率下的复数黏度。DST参数越高,剪切变稀程度越高。此外,测定 $\eta = 0.05\text{rad/s}$ 处的 $\tan(\eta)$, 其为相位角正切: G''/G' , 粘性模量(G'')与弹性模量(G')之比和在0.05rad/s处复数粘度 η^* 。

[0108] 凝胶渗透色谱法(GPC)是用于测量聚合物的分子量和多分散性的液体色谱法技术。

[0109] 除非另外表明,通过使用配备有基于多通道带通滤波器的红外检测器IR5、18-角度光散射检测器和粘度计的高温凝胶渗透色谱(Polymer Char GPC-IR)测定分子量的矩(moment)和分布(例如 M_w 、 M_n 、 M_z 、 M_w/M_n)和共聚单体含量(例如C2、C3、C6)。使用三个Agilent PLgel 10- μm 混合-B LS柱来提供聚合物分离。使用具有300ppm抗氧化剂丁基化羟基甲苯(BHT)的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)作为流动相。通过0.1- μm 特氟龙过滤器过滤TCB混合物并且在进入GPC仪器之前用在线脱气器脱气。标称流动速率为1.0mL/min,并且标称注射体积为200 μL 。在维持在145℃下的烘箱中容纳包括转移管线、柱和检测器的整个系统。称量聚合物样品并密封在具有添加至其中的80- μL 流动标记物(庚烷)的标准瓶中。在自动进样机中装载该瓶之后,聚合物溶解在具有8mL添加的TCB溶剂的仪器中。在160℃下对于聚乙烯样品而言连续摇动约1小时或对于聚丙烯样品而言连续摇动约2小时从而溶解聚合物。用于浓度计算的TCB密度在室温下为1.463g/ml和在145℃下为1.284g/mL。样品溶液浓度为0.2-2.0mg/mL,其中较低浓度用于较高分子量样品。从减去基线的IR5宽带信号强度(I)使用以下等式来计算色谱图中每个点处的浓度(c): $c = \beta I$, 其中 β 是质量常数。可从浓度色谱在淋洗体积内的积分面积与注射质量(其等于预定浓度乘注射回路体积)的比计算质量回收率。

[0110] 通过将通用校准关系与柱校准(其采用从700至10,000,000gm/摩尔范围的一系列单分散聚苯乙烯(PS)标准物进行)结合来确定常规分子量(IR分子量)。采用(1)计算在每个淋洗体积的分子量:

$$[0111] \quad \log M = \frac{\log(K_{PS}/K)}{a+1} + \frac{a_{PS}+1}{a+1} \log M_{PS} \quad \text{等式 1}$$

[0112] 其中具有下标“PS”的变量代表聚苯乙烯,而没有下标的那些代表测试样品。在此方法中, $\alpha_{PS} = 0.67$ 和 $K_{PS} = 0.000175$,而如在文献(Sun, T.等人Macromolecules 2001, 34, 6812)中公开和计算对于其它材料的 α 和K,除了就本发明和所附权利要求书的目的而言,对于线性丙烯聚合物 $\alpha = 0.705$ 和 $K = 0.0002288$,对于线性丁烯聚合物 $\alpha = 0.695$ 和 $K = 0.000181$,对于乙烯-丁烯共聚物 α 是0.695并且K为 $0.000579 * (1 - 0.0087 * w_{2b} + 0.000018 * (w_{2b})^2)$ (其中 w_{2b} 是丁烯共聚单体的本体重量百分比),对于乙烯-己烯共聚物 α 是0.695并且K为 $0.000579 * (1 - 0.0075 * w_{2b})$ (其中 w_{2b} 是己烯共聚单体的本体重量百分比),和对于乙烯-辛烯共聚物 α 是0.695并且K为 $0.000579 * (1 - 0.0077 * w_{2b})$ (其中 w_{2b} 是辛烯共聚单体的本体重量百分比),和对于所有其它线性乙烯聚合物 $\alpha = 0.695$ 和 $K = 0.000579$ 。除非另外指出,

浓度以 g/cm^3 为单位表示,分子量以 g/mol 为单位表示,并且特性粘度(因此Mark-Houwink等式中的K)以 dL/g 为单位表示。

[0113] 通过对应于 CH_2 和 CH_3 通道(其采用由NMR或FTIR预定标称值的一系列聚乙烯和丙烯均聚/共聚物标准物校准)的IR5检测器强度的比测定共聚单体组成。特别地,这提供作为分子量函数的甲基/1000个总碳($\text{CH}_3/1000\text{TC}$)。然后可通过将链端校正应用于 $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ 函数,假设每个链为线性并在每个端部由甲基基团封端,计算作为分子量函数的每1000TC的短链分支(SCB)含量($\text{SCB}/1000\text{TC}$)。然后可从以下表达式获得共聚单体重量%,其中对于C3、C4、C6、C8等共聚单体f分别是0.3、0.4、0.6、0.8等:

$$[0114] \quad w_2 = f * \text{SCB}/1000\text{TC} \quad \text{等式2}$$

[0115] 通过考虑在浓度色谱图的积分限之间 CH_3 和 CH_2 通道的整个信号获得来自GPC-IR和GPC-4D分析的聚合物的本体组成。首先,获得以下比。

$$[0116] \quad \text{本体IR比} = \frac{\text{积分限内CH}_3\text{信号的面积}}{\text{积分限内CH}_2\text{信号的面积}} \quad \text{等式3}$$

[0117] 然后应用 CH_3 和 CH_2 信号比相同的校正(如先前获得为分子量函数的 $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ 中提到的)以获得本体 $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ 。通过在分子量范围内加权平均链端校正获得本体甲基链端/1000TC(本体 CH_3 端/1000TC)。然后

$$[0118] \quad w_{2b} = f * \text{本体CH}_3/1000\text{TC} \quad \text{等式4}$$

$$[0119] \quad \text{本体SCB}/1000\text{TC} = \text{本体CH}_3/1000\text{TC} - \text{本体CH}_3\text{端}/1000\text{TC} \quad \text{等式5}$$

[0120] 最后,如以上所述相同的方式将本体 $\text{SCB}/1000\text{TC}$ 转变为本体 w_2 。

[0121] LS分子量:LS检测器是18-角度Wyatt Technology High Temperature DAWN HELEOSII。通过使用用于静态光散射的Zimm模型分析LS的输出来确定色谱图中每个点处的LS分子量(M)(Light Scattering from Polymer Solutions,Huglin,M.B.编者,Academic Press,1972):

$$[0122] \quad \frac{K_0 c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c \quad \text{等式6}$$

[0123] 在此, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 θ 处测量的过量瑞利散射强度,c是从IR5分析测定的聚合物浓度, A_2 是第二维里系数, $P(\theta)$ 是单分散无规线团的形状因子,和 K_0 是系统的光学常数:

$$[0124] \quad K_0 = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A} \quad K_0 = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A} \quad \text{等式7}$$

[0125] 其中 N_A 是阿佛伽德罗常数,和 (dn/dc) 是系统的折射率增量,TCB在 145°C 和 $\lambda = 665\text{nm}$ 下的 $n = 1.500$ 。对于分析乙烯均聚物、乙烯-己烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物而言, $dn/dc = 0.1048\text{ml}/\text{mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$;对于分析乙烯-丁烯共聚物而言, $dn/dc = 0.1048 * (1 - 0.00126 * w_2)\text{ml}/\text{mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$,其中 w_2 是丁烯共聚单体的重量百分比,对于所有其它乙烯聚合物而言 $dn/dc = 0.1048\text{ml}/\text{mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$ 。

[0126] 粘度MW:使用高温粘度计,例如由Technologies,Inc.或Viscotek Corporation制造的那些(其具有以惠斯通电桥构造布置的四个毛细管,以及两个压力传感器)测定比粘度。一个传感器测量横跨检测器的总压降,放置在电桥的两侧之间的另一个传感器测量压差。通过它们的输出计算流过粘度计的溶液的比粘度 η_s 。由等式 $[\eta] = \eta_s/c$ 计算在色谱图中

每个点处的特性粘度 $[\eta]$,其中c是浓度并且由IR5宽带通道输出测定。每个点处的粘度MW计算为 $M = K_{PS} M^{\alpha_{PS}+1} / [\eta]$,其中 α_{PS} 为0.67并且 K_{PS} 为0.000175。样品的平均特性粘度 $\langle [\eta] \rangle$ 通过以下计算:

$$[0127] \quad \langle [\eta] \rangle = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i} \quad \text{等式 8}$$

[0128] 其中总和取自积分限之间的所有色谱切片i。

[0129] 长链支化指数(g' LCB,还称作 g' vis)定义为

$$[0130] \quad g'_{LCB} = \frac{\langle [\eta] \rangle}{K \langle M_{IR} \rangle^\alpha} \quad \text{等式 9}$$

[0131] 其中 $\langle M_{IR} \rangle$ 是使用聚苯乙烯标准物校正的粘均分子量,K和 α 针对参考线性聚合物,如在文献(Sun,T.等人Macromolecules 2001,34,6812)中公开和计算,除了就本发明和所附权利要求书的目的而言,对于线性丙烯聚合物 $\alpha=0.705$ 和 $K=0.0002288$,对于线性丁烯聚合物 $\alpha=0.695$ 和 $K=0.000181$,对于乙烯-丁烯共聚物 α 是0.695并且 K 为 $0.000579*(1-0.0087*w_{2b}+0.000018*(w_{2b})^2)$ (其中 w_{2b} 是丁烯共聚单体的本体重量百分比),对于乙烯-己烯共聚物 α 是0.695并且 K 为 $0.000579*(1-0.0075*w_{2b})$ (其中 w_{2b} 是己烯共聚单体的本体重量百分比),和对于乙烯-辛烯共聚物 α 是0.695并且 K 为 $0.000579*(1-0.0077*w_{2b})$ (其中 w_{2b} 是辛烯共聚单体的本体重量百分比),和对于所有其它线性乙烯聚合物 $\alpha=0.695$ 和 $K=0.0005$ 。

[0132] 如以上指出的任何IR或LS检测器可用于从GPC获得分子量值。LS检测器用于本文指出的分子量值,除非另外具体指出为来自IR检测器。然而,我们还在许多情况下具体指出LS检测器用于分子量值-例如,使用LS检测器测定的重均分子量可以表示为 M_w (LS)。此外,基于如使用LS检测器测定的分子量值确定如在特定分子量值处测定的所有共聚单体重量%(例如 M_w 处和/或 M_n 处和/或 M_z 处的共聚单体重量%)。否则,当技术人员看到 M_z (IR)、 M_w (IR)等时,则使用IR检测器。

[0133] 通过在由以上描述的GPC方法产生的GPC-4D迹线上选择 M_z 值处的共聚单体值来确定重量% M_z 。 M_z 值从LS检测器获得。例如,如果 M_z -LS为300,000g/mol,则使用GPC-4D图上在300,000g/mol处共聚单体的值。通过在GPC-4D迹线上选择 M_w 值处的共聚单体值来确定重量% M_w 。 M_w 值从LS检测器获得。例如,如果 M_w -LS为100,000g/mol,则使用GPC-4D图上在100,000g/mol处共聚单体的值。通过在GPC-4D迹线上选择 M_n 值处的共聚单体值来确定重量% M_n 。例如,如果 M_n -LS为15,000g/mol,则使用GPC-4D图上在15,000g/mol处共聚单体的值。

[0134] 通过CEN 14477测量针穿刺测试。

实施例

[0135] 为了促进更好地理解本发明的实施方案,给出了优选或代表性实施方案的以下实施例。绝不应该将以下实施例理解为限制或限定本发明的范围。

[0136] 实施例1:

[0137] 使用在W02019/083609A1的实施例中描述的方法和催化剂制备具有在BOCD型分布

和分子量之间令人惊讶的平衡的聚乙烯组合物(本发明树脂(I-1))。以下表1报告本发明实施例I-1以及两种其它可商购得到的LDPE(对照1(C-1)和对照2(C-2))的树脂性质。对照1(C-1)为Exceed 2018HA,和对照2(C-2)为Exceed XP 8656ML,两者可从ExxonMobil Chemical Company商购得到。

[0138] 表1:树脂性质

性质	C-1	C-2	I-1
熔体指数 $I_{2.16}$ (g/10 min)	1.94	0.52	1.68
高载荷熔体指数 $I_{21.6}$ (g/10 min)	30.31	15.66	55.55
熔体指数比 ($I_{21.6}/I_{2.16}$) (-)	15.62	30.12	33.07
密度 ρ (g/cm ³)	0.919	0.917	0.924
熔融温度 T_m (°C)	116.86	119.7	123.23
结晶温度 T_c1 (°C)	103.87	106.21	110.74
数均分子量 M_n (g/mol) (IR)	27,149	28,680	14,706
重均分子量 M_w (g/mol) (IR)	94,388	141,775	97,255
Z 均分子量 M_z (g/mol) (IR)	169,845	366,553	259,736
Z+1 均分子量 M_{z+1} (g/mol) (IR)	265,285	655,190	470,301
共聚单体含量 C6 (重量%)	7.55	9.19	8.45
M_w/M_n 比 (IR)	3.48	4.94	6.61
M_z/M_w 比 (IR)	1.80	2.59	2.67
M_z/M_n 比 (IR)	6.26	12.78	17.66
数均分子量 M_n (g/mol) (LS)	28,308	28,952	14,738
重均分子量 M_w (g/mol) (LS)	96,289	146,815	106,914
Z 均分子量 M_z (g/mol) (LS)	169,817	366,480	286,773
M_w/M_n 比 (LS)	3.40	5.07	7.25
M_z/M_w 比 (LS)	1.76	2.50	2.68
M_z/M_n 比 (LS)	6.00	12.66	19.46
M_z (LS) 处共聚单体重量%/ M_w (LS) 处共聚单体重量%之比	1.05	1.28	1.35
M_n (LS) 处共聚单体重量%/ M_w (LS) 处共聚单体重量%之比	0.93	0.41	0.22
M_z (LS) 处共聚单体重量%/ M_n (LS) 处共聚单体重量%之比	1.12	3.09	4.56
$\omega=0.05$ rad/s 处 $\tan(\delta)$ (-)	98.92	19.94	37.26
$\omega=0.05$ rad/s 处复数粘度 η^* (Pa. s)	3891	17832	5345
剪切变稀程度 DST (-)	0.40	0.80	0.67

[0140] 图1图示描述C-1、C-2和I-1的GPC4D数据。如显示的,C-2和本发明树脂I-1是BOCD。树脂C-1不是BOCD,尽管C-1树脂具有与本发明树脂I-1类似的 M_w 。

[0141] 实施例2:

[0142] 将树脂制成膜。在Alpine单层膜生产线上生产MD0膜的前体,其中膜厚为约120 μm ,吹胀比(BUR)为2.5,生产线输出量为120kg/h和霜白线高度(FLH)为550mm。另外,螺杆直径为65mm和L/D比为约30,模口直径为160mm并且最终模口间隙为1.5mm。

[0143] 然后将吹塑膜装载在具有退卷速度为5m/min的MD0设备的缠绕机上。取决于最终取向,速度保持到预热区,随后在拉伸区中增加。使MD0膜在3x-10x范围内。速度分别在15m/min至50m/min之间。表2中报告辊的温度分布。在表3中报告所得的膜性质。

[0144] 表2:膜加工

辊	预热			拉伸		退火			冷却						
	V01	V02	V03	V1	V2	V3	V3.5	V4	V5.1/ V5.2	V6.1/ V6.2	V7	V8	V9	V10	V11
[0145] 条件 1: 取向范围 3x-8x; 温度[°C]	80	90	103	110	110	105	108	95	90	80	75	65	50	40	25
条件 2: 取向范围 9x-10x; 温度[°C]	80	95	108	115	111	110	108	95	90	80	75	65	50	40	25

[0146] 表3a:膜性质

膜性质	方法	3x	4x	5x	6x	7x	3x	4x	5x	6x	8x
		C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2
[0147] 膜厚 MD (μm) *	ASTM D882	40	31	26	21	17	41	32	24	20	15
1%正割模量 (MPa) MD		297	344	369	505	606	261	303	402	460	531
断裂伸长率 (%) MD		301	219	158	87	72	146	115	72	55	75
断裂拉伸 (MPa) MD		88.5	103.3	113.8	131.4	204.4	96.8	133.3	180.5	190.2	119.9
1%正割模量 (MPa) TD		505	588	645	711	767	479	517	594	569	485
断裂伸长率 (%) TD		849	897	910	987	1,008	749	795	863	856	581
[0148] 断裂拉伸 (MPa) TD		40.5	40.9	35.1	36.6	31.1	52.7	49.2	47.2	37.2	24.7
归一化断裂能, 穿刺 (mJ/mm)	CBN 14477	0.22	0.23	0.26	0.34	0.4	0.3	0.28	0.32	0.31	0.22
归一化峰值力, 穿刺 (mN/mm)		81.85	90.14	102.82	133.54	171.04	109.92	123.62	156.15	165.06	116.61

[0149] 表3b:膜性质

膜性质	方法	4x	5x	6x	7x	8x	9x	10x
		I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
膜厚 MD (μm) *	ASTM D882	31	25	20	18	15	15	13
1%正割模量 (MPa) MD		390	374	628	776	1,036	913	1,053
断裂伸长率 (%) MD		152	103	68	48	18	31	24
断裂拉伸 (MPa) MD		135	155.3	192.9	213.6	209.8	189.6	207.3
1%正割模量 (MPa) TD		706	712	770	766	834	729	789
断裂伸长率 (%) TD		834	850	881	868	909	943	950
断裂拉伸 (MPa) TD		41.4	38.4	37.6	33.3	32.2	32.7	30.3
归一化断裂能, 穿刺 (mJ/mm)	CEN 14477	0.16	0.20	0.22	0.25	0.28	0.28	0.31
归一化峰值力, 穿刺 (mN/mm)		92.05	112.39	133.81	161.02	201.29	176.04	195.17

[0151] 图2显示树脂C-1、C-2和I-1的1%正割模量对MDO。本发明树脂(I-1)的劲度(如通过1%正割模量测量)提高直至8x并然后在更高取向趋于平稳。更显著地,本发明树脂(I-1)的1%正割模量值高于对照树脂C-1、C-2的那些并在大于8x的更高取向维持。

[0152] 图3显示树脂C-1、C-2和I-1的峰值力(穿刺)对MDO。如描述的,随着取向提高本发明树脂(I-1)达到卓越的值,并且峰值力值维持直至10x。相比之下,对照树脂C-1和C-2的峰值力在取向大于7x时明显降低。

[0153] 总之,本发明树脂(I-1)提供比两个对照树脂即Exceed™ 2018HA(C-1)和Exceed XP™ 8656ML(C-2)优异的具有高劲度和韧性的令人惊讶且意料不到的平衡同时维持高取向性(加工性)的MDO膜。另外,通过调节温度分布从而取向本发明树脂直至10x,这是两种对照树脂没有获得的(即膜对照物在较高辊温度下牢固地粘附在辊表面,而在较低温度下不均匀地拉伸)。更高的取向提供明显厚度降低的膜而没有剧烈影响机械性质。事实上,在较高取向膜维持优异劲度(例如1%正割模量)和韧性(例如针穿刺,其中8x之后C-2穿刺力降低)。这简直是令人惊讶和出乎意料的。

[0154] 出于简洁的目的,本文仅明确地公开了某些范围。然而,可以将任何下限的范围与任何上限结合从而记载未明确记载的范围,以及可以将任何下限的范围与任何其它下限结合从而记载未明确记载的范围,以相同的方式,可以将任何上限的范围与任何其它上限结合从而记载未明确记载的范围。另外,即使未明确记载,在范围内包括在其端点之间的每个点或个别值。因此,每个点或个别值可以充当它们自己的下限或上限,与任何其它点或个别值或任何其它下限或上限结合,从而记载未明确记载的范围。

[0155] 本文所述的所有文件通过引用并入本文,包括任何优先权文件和/或测试程序,只要它们不与本文相矛盾。如由前面一般性的描述和具体实施方案显然的,尽管已经阐述和描述了本公开内容的形式,但是在不背离本公开内容的精神和范围的情况下可进行各种改变。因此,不意在由此限制本公开内容。同样地,就美国法律的目的而言,术语“包含”被认为与术语“包括”同义。同样地,无论何时,组成、要素或要素的组前面带有连接词“包含”,应该理解我们也考虑了在所述组成、一种或多种要素的记载前面带有连接词“基本上由...组成”、“由...组成”、“选自由...组成的组”或“是”的相同的组成或要素的组,反之亦然。

[0156] 除非另外规定,否则措辞“基本上由...组成”和“基本上由...组成的”不排除其它步骤、要素或材料的存在,不论是否在本说明书中具体提到,只要这样的步骤、要素或材料不影响本公开内容的基础和新颖特性,另外,它们不排除与所使用要素和材料通常有关的杂质和变化。

[0157] 虽然本公开内容在许多实施方案和实施例方面已经进行了描述,但是受益于本公开内容的本领域技术人员将领会到可设计没有背离本公开内容的范围和精神的其它实施方案。

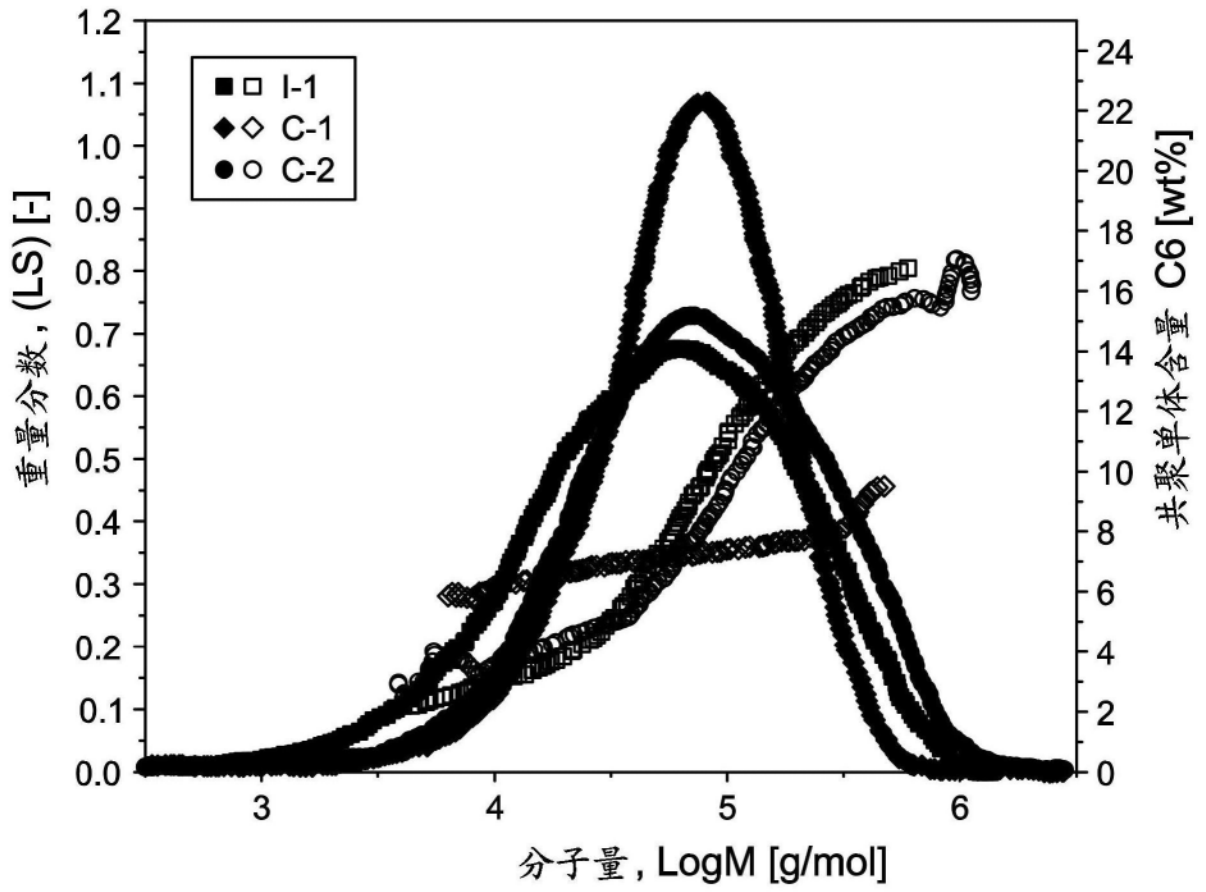


图1

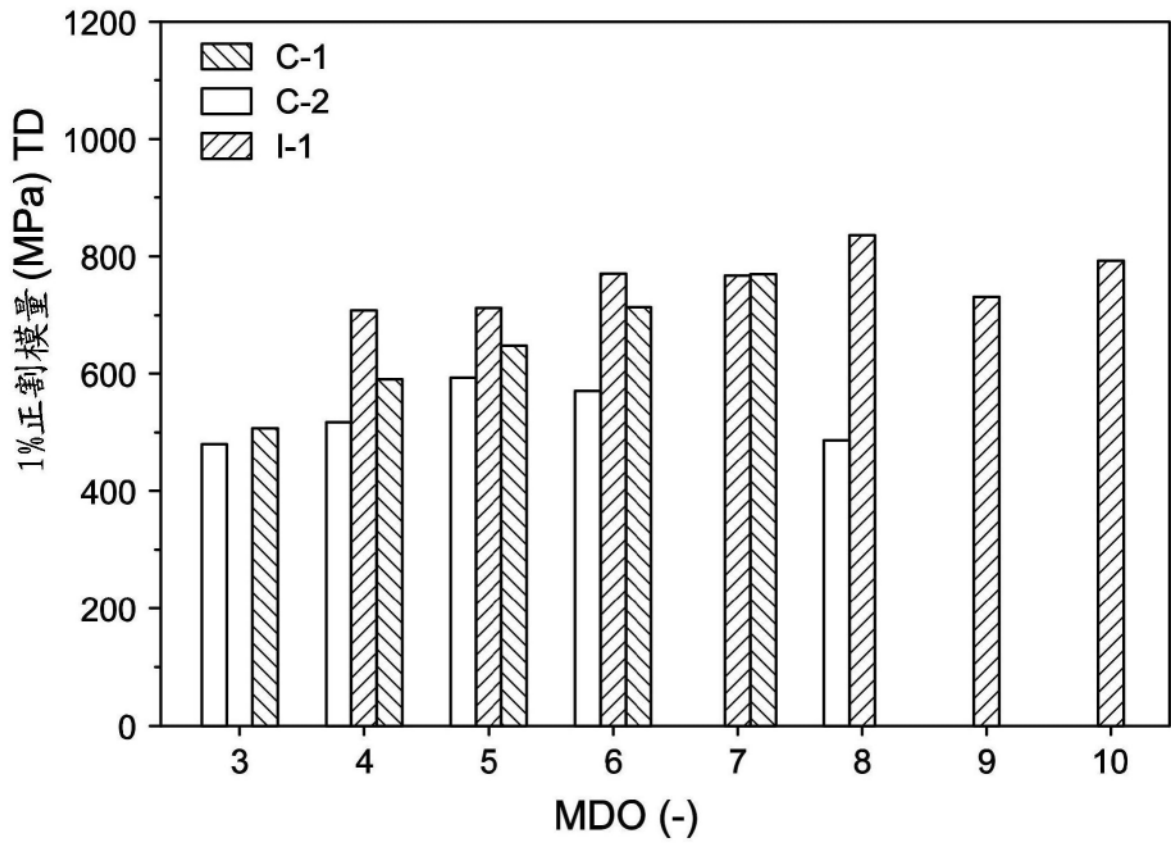


图2

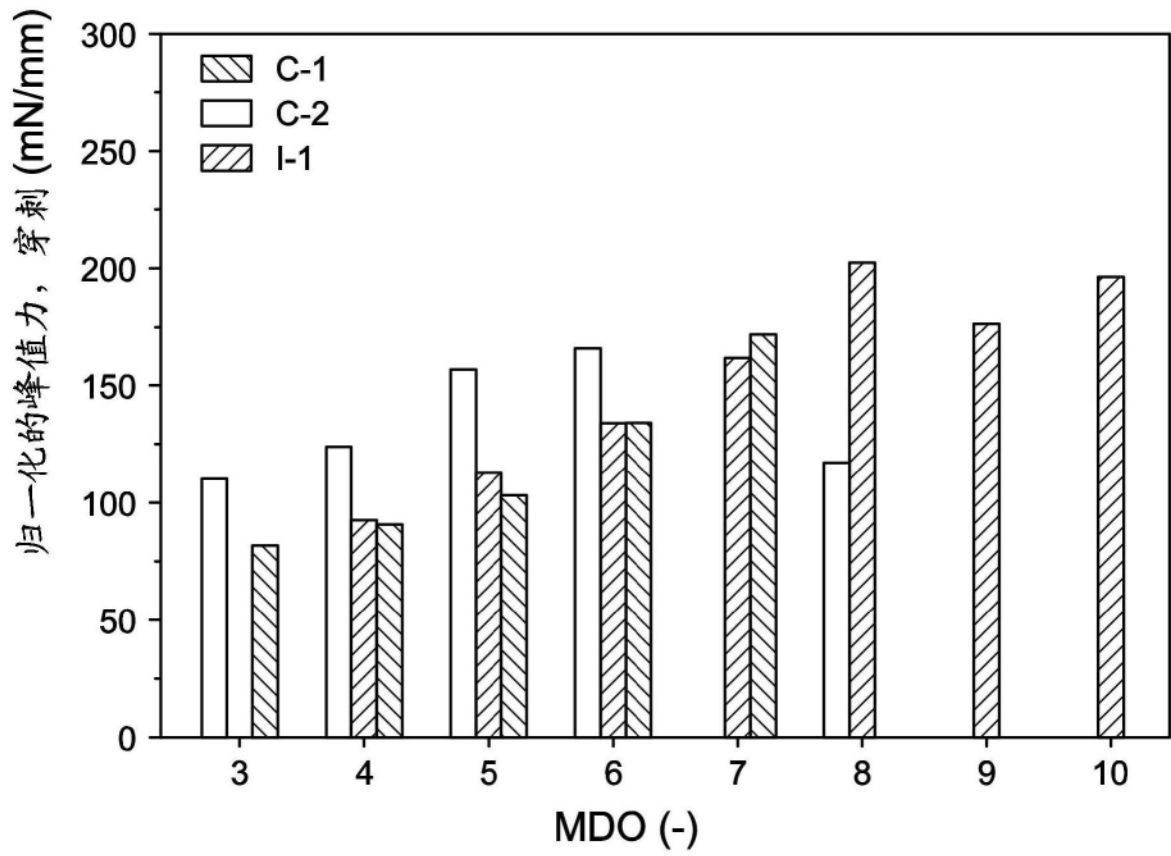


图3