



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101903424 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 01

(21) 申请号 200880121585. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 11. 20

C08F 210/06 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

07150085. 4 2007. 12. 18 EP

61/008476 2007. 12. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/065907 2008. 11. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02009/077287 EN 2009. 06. 25

(71) 申请人 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 G·佩莱加蒂 M·格拉齐

N·科克尔 A·安格利尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐厚才 艾尼瓦尔

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

丙烯与己烯-1的共聚物和从其得到的吹塑膜

(57) 摘要

丙烯与己烯-1的共聚物被用来生产具有有价值的力学和光学性能的吹塑膜,所述共聚物含5~9wt%衍生自己烯-1的重复单元,熔融温度为125℃~140℃,熔体流动速率(ASTM D1238, 230℃/2.16kg)为0.1~3g/10min。

1. 丙烯与己烯-1的共聚物,包含5~9wt%衍生自己烯-1的重复单元,所述共聚物的熔融温度为125℃~140℃,并且熔体流动速率(ASTM D1238, 230℃/2.16kg)为0.1~3g/10min。

2. 权利要求1的共聚物,具有在室温等于或小于25wt%的在二甲苯中的溶解度。

3. 权利要求1的共聚物,含有澄清剂。

4. 制备权利要求1的聚合物的聚合方法,在有规立构齐格勒-纳塔催化剂存在下进行,该催化剂包含固体组分、烷基铝化合物和外电子-给体化合物,所述固体组分含有负载在氯化镁上的钛化合物和电子-给体化合物。

5. 权利要求4的聚合方法,其中所述外电子-给体化合物选自含至少一个Si-OR键的硅化合物,其中R是烷基。

6. 权利要求4的聚合方法,其中所述外电子给体化合物是2,3-二甲基-2-丁基三甲氧基硅烷。

7. 包含权利要求1的丙烯与己烯-1的共聚物的吹塑膜。

8. 权利要求7的吹塑膜,其厚度小于250 μm。

9. 包含权利要求7的吹塑膜的物品和食品包装。

10. 吹塑膜方法,其中权利要求1的丙烯与己烯-1的共聚物被用来生产至少一个膜层。

11. 权利要求10的方法,在下列条件下进行:

- 螺杆长度:20~40倍螺杆直径;
- 料筒和模头温度:160~270℃;
- 环形口模间隙:等于或小于3mm;
- 吹胀比:2.2~4;
- 冷却介质温度:5~20℃。

丙烯与己烯-1 的共聚物和从其得到的吹塑膜

[0001] 本发明涉及丙烯与己烯-1 的共聚物,尤其适合于制造吹塑膜,以及涉及包含这种共聚物的吹塑膜。

[0002] 吹塑膜部门构成诸多应用领域中重要性日益增长的领域,如工业包装、消费包装、袋和包、层合膜、阻隔膜、医学产品包装、农用膜、卫生产品和产品包装。

[0003] 其原因之一在于,用吹塑法所得到的膜具有管状形状,这使它们在生产用于各种各样用途的袋(城市垃圾袋、用于储存工业材料的袋、用于冷冻食品的袋、购物袋等)方面特别有利,因为与使用平膜相比,管状结构能使形成袋所需要的焊接接点数减少,从而简化工艺。此外,吹塑膜技术的普适性使之能简单地通过改变空气吹入参数来获得各种尺寸的管状膜,因此避免了必须把膜修剪到合适尺寸,而这种修剪在通过扁平模头挤出的技术中是必不可少的。

[0004] 吹塑膜取向,其是力学性能的一个基本参数,可以通过正确选择工艺参数例如吹胀比、预拉伸比、空气冷却强度和分布以及挤出速度,而取得膜挤出方向和膜横向方向之间的平衡。这与使用低流动性材料结合能提供比流延膜方法优异的膜力学性能;事实上,流延膜是以高流动性、低分子量热塑性树脂为基础的,而且在机器方向上常强烈取向,这正是造成力学弱点例如在挤出方向上易撕裂扩展的原因。

[0005] 此外,与流延膜相反吹塑膜具有均匀的横向力学性能,而流延膜由于经由扁平模头的膜挤出所造成的熔体分布和温度变化,其力学性能在料片幅宽(web width)上是变化的。

[0006] 借助于逆转引出装置(reversing haul-off device),吹塑膜横向上的厚度变化很容易被分散和均衡,其使得能够制备完美柱状的膜卷而不会出现“活塞环”;另一方面,例如,在流延膜方法的情况下,因利用扁平模头的膜挤出所产生的线性膜移动,厚度变化不能在宽距离上分散而只能通过收卷装置的微小横向振动轻微左右移动,这可能导致具有不完美形状的膜卷。

[0007] 而且,在流延膜(cast films)的情况下,良好的膜卷质量和可接受的膜横向性能只能通过从平膜修剪边缘来实现;边料材料被抛弃或被回收,都增加成本,或者被重新进料到挤出方法中,这增加了流延膜方法的复杂性并且还可能因热塑性树脂多次通过挤出机而产生质量问题。此外,在多层膜的情况下,边料再进料更加复杂,因为要选择必须添加边料材料的膜层。在含一种或多种非聚烯烃树脂,如聚酰胺、EVOH 或所谓的粘结层材料的多层阻隔膜的情况下,边料通常被抛弃,因为由于质量考虑,不能将它再进料或回收,这是与流延膜方法相关的一个另外的成本负担。另一方面,吹塑膜显示出恒定的横向性能和膜厚,因此不需要修边,这节省了成本、材料并避免了技术复杂性如边料再进料和相关的质量问题。

[0008] 在吹塑膜的生产中,使用的最常见的热塑性树脂属于聚乙烯类产品,如 LDPE、LLDPE、MDPE 或 HDPE,或它们的混合物,因为这些聚乙烯树脂在熔融态被赋予了这样的性能,所述性能使得能在不损害膜泡稳定性的情况下以高生产效率水平和很宽的厚度范围获得膜。但是使用聚乙烯材料仍不能实现高刚度、高澄清度、良好的力学性能和高耐热性的完全令人满意的平衡。因此,期待生产由能提供更高水平的所述平衡的聚合物材料制成或包

含这种聚合物材料的吹塑膜。特别地,聚丙烯将是理想的候选材料,因为已知它提供改善的刚度和屈服强度,即使是在高于室温的温度。

[0009] 另一方面,因为聚丙烯的差的加工性能,在吹塑膜中使用聚丙烯基聚合物是特别困难的,其引起膜泡的频繁撕裂,需要降低工艺产率,或者,在任何情况下都引起膜的过度取向,导致抗冲击性和机器方向上的抗撕裂扩展性过低以致使其无法使用。有用的解决方案在 W09720888 和 W097020889 中提出,其中公开了从复杂共混物制成的吹塑膜。

[0010] 但是,在所述文献中公开的膜仍不能完全令人满意,因为在吹塑膜生产线上可达到的产率还不是用聚乙烯树脂所能达到的水平。此外,相对好的力学性能是通过加进高水平的软改性剂树脂来实现的,与未改性的聚丙烯-基膜相比,其降低了下游应用和用途中为减薄和省料所需的膜刚度,且有益于膜的热稳定性。其还需进行复杂的共混操作。

[0011] 由此可见,需要如下的聚烯烃材料:在吹塑膜生产线上,在高产率条件下具有良好的可加工性,同时能提供具有有价值的力学性能和良好的刚度和耐热性的膜。

[0012] 现在已出人意料地发现,力学性能,尤其是抗冲击性(如落镖冲击强度)和抗撕裂扩展性的良好平衡,可以在由丙烯与己烯-1的新型特定共聚物所制成的吹塑膜中得到。由于己烯-1的较少的量,这类共聚物还保持了丙烯聚合物典型的耐热变形性。此外,所述膜显示出良好的光学性能,尤其是雾度和光泽度,并且可以通过在现有吹塑膜生产线上加工本发明的共聚物而容易地获得。

[0013] 因此,本发明提供丙烯与己烯-1的共聚物,它含有 5~9wt%,优选 5.5~9wt%,更优选 6~9wt%,尤其是 6.5~9wt% 衍生自己烯-1的重复单元,所述共聚物的熔融温度(melting temperature)为 125°C~140°C,优选 128°C~139°C,并且熔体流动速率(MFR,按 ASTM D 1238 测定,230°C/2.16kg,即在 230°C,使用 2.16kg 载荷)为 0.1~3g/10min。

[0014] 所述己烯-1单元的量是以共聚物的总重量为基准计算。

[0015] 所述熔融温度值用差示扫描量热法,按 ISO 11357-3,以 20°C/min 的加热速率测定。

[0016] 可以存在衍生自其它共聚单体的重复单元,所述其它共聚单体尤其选自乙烯和 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ α -烯烃,其中 R 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 烷基,不包括己烯-1,条件是基本不降低共聚物的最终性能。所述 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ α -烯烃的实例是丁烯-1、4-甲基-1-戊烯、辛烯-1。在所述其它共聚单体中,优选乙烯。

[0017] 指示性地,在本明的共聚物内,衍生自不同于丙烯和己烯-1的一种或多种共聚单体的重复单元的总量,是共聚物总重量的 0.5~2wt%。

[0018] 从上述定义可见,术语“共聚物”包括包含多于一种共聚单体的聚合物,如三元共聚物。

[0019] 此外,本发明的共聚物是半结晶的,因为它具有结晶熔点,并且典型地具有全同立构型的立构规整性。

[0020] 优选地,所述共聚物显示出下列特征中的至少之一:

[0021] - 室温(即约 25°C)在二甲苯中的溶解度等于或低于 25wt%,优选等于或低于 20wt%。

[0022] - 全同立构指数等于或高于 97%,用 ^{13}C -NMR 作为 m 二单元组/总二单元组确定;

[0023] - 用 GPC(凝胶渗透色谱法)测得的以 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比表示的分子量分布为 4~7。

[0024] 已经发现,表征本发明共聚物的熔体流动速率和熔融温度的上述组合,能够用在负载在二卤化镁上的有规立构齐格勒-纳塔催化剂存在下进行的聚合方法获得。当衍生自己烯-1 的重复单元的量在上述 5 ~ 9wt% 范围内时,通过适当地定量给予分子量调节剂(优选氢),实现了熔体流动速率值和相应熔融温度值的所述组合。

[0025] 可以是连续法或间歇法的所述聚合方法,按已知技术实施,在存在或不存在惰性稀释剂的情况下在液相内操作,或在气相内操作,或通过混合的液-气技术操作。优选在气相内实施所述聚合。

[0026] 聚合反应时间、压力和温度并不关键,但是,如果温度是 20 ~ 100℃,则最好。压力可以是大气压或更高。

[0027] 如前所述,分子量的调节是用已知调节剂,尤其是氢进行。

[0028] 所述有规立构聚合催化剂包含下列组分之间的反应产物:

[0029] 1) 固体组分,包含负载在二卤化镁(优选氯化物)上的钛化合物和电子给体化合物(内给体);

[0030] 2) 烷基铝化合物(助催化剂);和,任选地,

[0031] 3) 电子给体化合物(外给体)。

[0032] 所述催化剂优选能产生全同立构指数高于 90% 的丙烯均聚物(作为在室温不溶于二甲苯的级分的重量量来测定)。

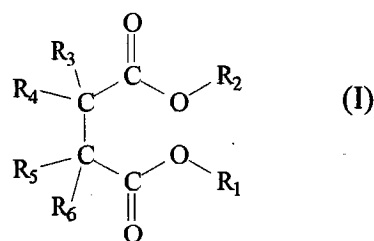
[0033] 所述固体催化剂组分(1) 包含一般选自醚,酮,内酯,含 N、P 和 / 或 S 原子的化合物和单-和二-羧酸酯的化合物作为电子给体。

[0034] 具有上述特性的催化剂在专利文献中是众所周知的;尤其有利的是 US 专利 4,399,054 和欧洲专利 45977 中所述的催化剂。

[0035] 在所述电子给体化合物中特别合适的是邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯。

[0036] 合适的琥珀酸酯由下式 (I) 表示:

[0037]



[0038] 其中,基团 R_1 和 R_2 ,彼此相同或不同,是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基,任选地含有杂原子;基团 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$,彼此相同或不同,是氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基,任选地含有杂原子,并且连接在同一碳原子上的基团 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ 可连接在一起形成环。

[0039] R_1 和 R_2 优选是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。尤其优选的是其中 R_1 和 R_2 选自伯烷基,尤其是支链伯烷基的化合物。合适的 R_1 和 R_2 基团的实例是甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、新戊基、2-乙基己基。特别优选乙基、异丁基和新戊基。

[0040] 一组优选的由式 (I) 代表的化合物是其中 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ 是氢和 R_6 是含 3 ~ 10 个碳原子的支链烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基的化合物。式 (I) 化合物中另一组优选化合物是其中至少 2 个来自于 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ 的基团不同于氢且选自 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、烯基、

环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基,任选地含杂原子的化合物。特别优选的是其中不同于氢的 2 个基团连接在同一碳原子上的化合物。此外,还特别优选其中至少 2 个不同于氢的基团,即 R_3 和 R_5 或 R_4 和 R_6 ,连接在不同的碳原子上的化合物。

[0041] 特别合适的其它电子给体是 1,3- 二醚,如公开的欧洲专利申请 EP-A-361 493 和 728769 中所说明的。

[0042] 作为助催化剂 (2),优选使用三烷基铝化合物,如三乙基铝、三异丁基铝和三正丁基铝。

[0043] 能用作外电子给体的电子给体化合物 (3) (添加至烷基铝化合物) 包含芳香酸酯 (如苯甲酸烷基酯)、杂环化合物 (如 2,2,6,6- 四甲基哌啶和 2,6- 二异丙基哌啶),以及尤其是含至少一个 Si-OR 键的硅化合物 (其中 R 是烃基)。所述硅化合物的实例是式 $R_a^1 R_b^2 Si(OR^3)_c$ 的那些,其中 a 和 b 是 0 ~ 2 的整数, c 是 1 ~ 3 的整数, (a+b+c) 的和是 4; R^1 、 R^2 和 R^3 是含 1 ~ 18 个碳原子,任选地含有杂原子的烷基、环烷基或芳基。

[0044] 特别优选 2,3- 二甲基 -2- 丁基三甲氧基硅烷 (thexyltrimethoxysilane) (2, 3- 二甲基 -2- 三甲氧基甲硅烷基 - 丁烷)。

[0045] 前述 1,3- 二醚也适合用作外给体。在内给体是所述 1,3- 二醚之一的情况下,可省去外给体。

[0046] 可以使所述催化剂与少量烯烃预接触 (预聚合),使催化剂在烃溶剂中保持悬浮,并在室温至 60°C 的温度聚合,由此产生数量为 0.5 ~ 3 倍催化剂重量的聚合物。

[0047] 也可以在液态单体中进行操作,在这种情况下,生成数量最多达 1000 倍催化剂重量的聚合物。

[0048] 本发明的共聚物也可包含通常用于烯烃聚合物的添加剂,如成核剂和澄清剂以及加工助剂。

[0049] 合适的澄清剂 (clarifying agents) 包括山梨醇和木糖醇的缩醛以及磷酸酯盐。许多这类澄清剂公开在 U. S. 专利 5,310,950 中。山梨醇的缩醛的具体实例包括二苄叉山梨醇或它的 $C_1 \sim C_8$ - 烷基 - 取代的衍生物,如甲基二苄叉山梨醇、乙基二苄叉山梨醇或二甲基二苄叉山梨醇。合适的商品山梨醇 - 缩醛澄清剂的实例是命名为 Millad 3940 和 Millad3988 的那些,两者都可获自 Milliken Chemical。磷酸酯盐的具体实例包括 2,2'- 亚甲基双 (4,6- 二叔丁基苯基) 磷酸酯钠或锂盐。用作澄清剂的商品磷酸酯盐的实例包括 ADK 稳定剂 NA-71 和 ADK 稳定剂 NA-21,两者都可获自 Amfine Chemical Corp。特别优选的澄清剂是 3,4- 二甲基二苄叉山梨醇;铝 - 羟基 - 双 [2,2'- 亚甲基 - 双 (4,6- 二叔丁基苯基) 磷酸酯];2,2'- 亚甲基 - 双 (4,6- 二叔丁基苯基) 磷酸酯钠以及不同于山梨醇和磷酸酯盐的其它澄清剂,如 N, N' N''- 三异戊基 -1,3,5- 苯三甲酰胺 (tricarboxoamide)、双环 [2.2.1] 庚烷 -2,3- 二羧酸二钠或钙盐 (1R,2R,3R,4S) 或商品成核剂 NJ Star PC1。也可以使用任意以上化合物的组合。

[0050] 所述澄清剂可以通过已知方法加进本发明的共聚物中,例如,通过在传统挤出机中在剪切条件下熔体共混澄清剂和共聚物。

[0051] 可添加进本发明共聚物中的澄清剂的优选量最多为 2500ppm(wt),更优选 100 ~ 2000ppm(wt) (相对于共聚物和澄清剂的总重量而言)。

[0052] 加工助剂的特定实例是氟聚合物,如 3M 公司销售的 DynamarFX5911 和本领域已知

的其它等同聚合物材料。

[0053] 如前所述,本发明还提供吹塑膜,该膜包含所述丙烯与己烯-1的共聚物,该共聚物包含5~9wt%衍生自己烯-1的重复单元,所述共聚物的熔融温度为125℃~140℃,优选128℃~139℃,并且熔体流动速率(ASTM D1238,230℃/2.16kg)为0.1~3g/10min。

[0054] 所述吹塑膜可以通过吹塑膜技术中通常使用的方法和相关设备制造。

[0055] 吹塑膜(也称做管型膜)挤出技术对于生产薄塑料膜是公知的。该方法包括经由环形口模挤出熔融热塑性树脂,然后是熔融料片的“泡状”膨胀。

[0056] 标准实践偏爱料筒直径为25~200mm的单螺杆挤出机来熔化热塑性树脂并把熔融聚合物均匀地熔化和递送至模头。常使用2种不同类型的进料段(feed sections):光滑的或带槽的。

[0057] 在吹塑膜生产线上,有时会遇到具有光滑进料段的传统挤出机,但其具有窄螺杆速度和产量操作范围。通常,用具有给定流动阻力的口模所达到的产量并不随螺杆速度的增加而成比例增加。对于恒定的螺杆速度,产量随口模阻力的增加而减小。熔体温度随压力和螺杆速度的增加变得不成比例地高。料筒加热器设置为使得料筒壁温度沿流动方向升高。塑化所需的能量通过剪切力施给熔体,即通过将机械驱动能转化成热能。传统挤出机的传输行为依赖于挤出机料筒的温度,因为温度影响挤出机内的摩擦条件。为了传输熔体,塑料与料筒之间的摩擦必须大于塑料与螺杆之间的摩擦。螺杆的传输能力很大程度上受螺杆顶端前面的压力控制。该压力又依赖于流率、口模阻力、挤出温度和熔体的流动特性。为此,必须使口模的几何形状与螺杆的几何形状相一致。

[0058] 吹塑膜生产线大多用带槽进料段生产。摩擦主要由料筒壁的几何形状控制。为保持高的传输率,必须强烈冷却带槽段。挤出机料筒的设计必须保证冷却的带槽段与加热的料筒之间良好的热绝缘。决定传输率的原材料性能是密度、摩擦系数和粒料形式。

[0059] 在具有带槽进料段和光滑进料段的挤出机中不同的传输机理要求不同的螺杆几何结构。例如,在具有光滑进料段的挤出机的进料段内,螺槽深度必须远大于具有带槽进料段的挤出机。在两种体系内,螺杆一般都有阻隔区(barrier zone)。

[0060] 在具有带槽进料段的挤出机上,对于几乎所有的螺杆几何结构,都推荐使用剪切和混合段。剪切段尤其保证残余塑化(residual plastification)。由于窄熔体通道内的高剪切应力,它们也有助于打碎填料聚集和着色颜料。最普遍的是螺旋剪切段和Maddock剪切段。

[0061] 与剪切段不同,混合段的主要作用是熔体分配。它们的均化作用来源于熔体的剧烈混合。除了公认的销型、缝槽盘和横孔混合段以外,其中把凹槽加工到挤出机料筒内壁中和加工到螺杆中的混合段也适用于加工热塑性树脂。

[0062] 挤出机允许吹塑膜生产线的产量为5~1500kg/h。目前几乎所有的机器生产商都提供螺杆长度为30倍螺杆直径(30D)的设备作为单螺杆挤出机的标准。熔体过滤器阻挡被塑料粒料带进挤出机的杂质并防止口模受堵或受损。因此在加工回用料和非新料时,熔体过滤器特别重要。换网装置的安装是可取的。手动或半自动更换装置一般就够了。

[0063] 熔体过滤器中的滤网组合使得螺杆顶端前面的压力受到影响。在很多情况下,选择性的压力调配改善了螺杆的均化作用。应该只使用不锈钢滤网。黄铜或铜筛网会产生催化作用,造成热塑性树脂例如聚乙烯交联。

[0064] 吹塑膜生产线配置有至少 1 个和至多 9 个向口模组件进料的不同挤出机。制造多层膜的共挤出系统使用向共同口模组件进料的至少 2 个挤出机。挤出机数取决于构成共挤出膜的不同材料的数目。对于每种不同的材料,有利地使用不同的挤出机。因此 5- 层共挤出可能需要最多 5 个挤出机,但如果 2 层或更多层由同种材料制成,则可以使用较少的挤出机。术语“共挤出”在此是指把 2 种或更多种材料通过具有 2 个或多个孔的单个口模挤出,所述孔的布置使得挤出物合并在一起成为层状结构,优选在冷却或骤冷之前,的过程。

[0065] 在吹塑膜方法中,喂入口模组件的熔融聚合物被强迫通过环形口模。空气经由口模中心的口被导入以把管吹胀如同气球那样。以高于口模出口速度的速度引出所形成的膜泡。其用空气流强烈冷却,使霜白线的温度低于微晶熔点。膜泡尺寸在这里被固定。然后膜泡被夹平,如果必要进行修整,并使用适当的收卷系统卷起来。

[0066] 在现代管型膜设备内,普通挤出方向是垂直向上的。当生产较小的膜形式时,仍使用其中向下挤出膜泡的机器。用这些方法生产的膜的厚度为 $8 \sim 250 \mu\text{m}$ 。

[0067] 具有垂直螺旋取向的螺旋芯棒式口模几乎专用于生产单层吹塑膜。所述口模通常具有 $50 \sim 2000\text{mm}$ 的环直径。模隙宽度一般为 $0.8 \sim 2.5\text{mm}$ 。隙宽的选择主要取决于要挤出的热塑性树脂。所述口模的流变学校正设计是膜厚均匀性的一个主要决定因素。

[0068] 多年来,多层吹塑膜的生产只能使用如下口模:其中单独的熔体流通过同心布置的具有垂直螺旋通道取向的螺旋口模,其然后刚好正在口模出口前结合。

[0069] 目前更常规是使用“堆叠”口模,它由多个堆叠的板组成 - 每种熔体流一个 - 各自含有螺旋流动通道。单独的熔体流连续合并在一起。有些堆叠口模允许各板独立控制温度。在有些情况下,合并的熔体流的长流程可能证明是缺点。

[0070] 目前,大多数机器制造商提供堆叠口模和多层口模这两者。多层口模一般用于至多 3 层的膜。堆叠口模更常用于 5 层和更多层的膜。

[0071] 膜泡周边的均匀冷却是确保膜泡具有最小的直径和厚度波动的一个重要先决条件。一个或多个空气冷却环被用来冷却从口模出来的熔融膜泡,低于在膜泡中形成的结晶线。由风扇产生的空气流被所述冷却环以规定速度沿膜泡的外表面进行引导。冷却空气的体积、速度和温度决定膜泡膨胀区内膜泡的几何形状。

[0072] 在提高的产率均匀地生产膜要求恒温的冷却空气。为此,不推荐用环境空气来冷却。另一方面,冷却的空气允许实现均匀和恒定的生产条件。此外,它提高冷却能力并因此提高吹塑膜生产线的产量。但应注意,低于 10°C 的空气温度能使空气中的水份凝结在冷却环的表面。这然后会损害生产过程。

[0073] 最有效的单个冷却环是双唇的。对于这种冷却环类型,空气经由 2 个出口间隙到达膜泡。这改善了膜泡稳定性,尤其是在加工具有低熔体粘度的热塑性树脂期间,因此其通过使用双唇冷却环能以较高的产量进行加工。

[0074] 也可组合使用冷却空气环,以在模唇与结晶线之间的不同位置冷却吹塑膜泡。在一种现代构型中,组合使用 2 个空气环。下空气环被按常规固定到口模,而上冷却环可以上下移动以利于生产线的启动操作,而且精确调节到达膜泡外表面的空气流的位置和强度。

[0075] 几乎所有的现代吹塑膜挤出生产线都允许膜泡内的空气被交换。这种所谓的内部泡冷却 (internal bubble cooling, IBC) 提高了冷却能力并有助于稳定膜泡,从而提高了吹塑膜方法的产率能力。为确保膜泡内空气的良好控制的交换,使用超声传感器或机械传

感臂连续监控泡径。

[0076] 冷却设备的设计对膜泡的形式有重要影响。一般地,口模与膜的吹胀管之间的膨胀比将是口模直径的 1.5 ~ 5 倍。熔体壁厚度与冷却膜厚度之间的减薄在径向和纵向方向都发生,而且容易通过改变泡内空气的体积和通过改变引出速度来控制。与只沿挤出方向减薄的传统流延或挤出膜相比,这给予吹塑膜更好的性能平衡。

[0077] 然后膜管继续向上,不断冷却,直到它通过夹膜辊,在这里膜管被夹平,形成所谓的“平折”膜管。

[0078] 在霜白线和夹框之间,膨胀的膜泡通过校准框,它稳定膜泡并激起冷却空气流中的扰动,由此增强冷却空气与膜表面之间的热交换。校准框的高度和直径一般可按泡尺寸和稳定性要求进行改变。所述框的可调节导杆上装有小的 PTFE 辊是常见的。

[0079] 除厚度公差之外,平坦度是吹塑膜最重要的质量标准之一。为此,吹塑膜挤出生产线必须配置合适的夹膜和引出装置。具有木制板条板的夹膜装置很普遍,但在现代设备上,夹膜板配置有自转刷系统,铝或碳纤维辊。用电动机来控制泡夹角 (bubble collapsing angle) 和侧三角 (lateral triangles) 的位置是非常普遍的。该技术能使机器操作者在尺寸变化时从遥控板迅速调节夹膜装置。这些调节设备使得能避免阻力 (drag) 和侧褶皱。

[0080] 夹膜板位于主引出系统的直接前面,主引出系统由 2 个机械驱动的旋转压延辊组成,其把夹过的膜泡压成平管。已经证明覆盖橡胶的挤压辊对膜引出是有效的。在很多情况下,2 根引出辊中只有一个被橡胶覆盖。第二辊起冷却辊的作用并有助于提高膜生产线的产量。然后该平折的或夹过的管经由更多辊被取下挤出塔。

[0081] 即使现代机械工程也不能防止膜泡在横向方向显现些微的厚度偏差。为防止收卷期间在膜卷中发展厚区和薄区并导致形成“活塞环”,机器生产商现在已研发了在收卷期间前后改变膜厚度差的装置,从而允许形成圆柱状膜卷而不变形。

[0082] 在逆转引出装置中,逆转杆可以水平或垂直布置。垂直系统的优点是较简单的结构和价格。水平系统提供技术益处,尤其对于很宽和很薄的膜,但更贵。同时,逆转杆系统或多或少具有其中膜模头或整个挤出机平台旋转的完全替代的系统。

[0083] 然后平折膜保持为原样或纵切平折膜的边缘以产生 2 片平膜片并收卷到膜卷上。如果保持为平折膜,则通过密封膜的整个宽度可以把膜管制成袋、衬里或套并切割以制备每个袋、衬里或套。这可以与吹塑膜方法一条龙地进行或在以后的阶段进行。

[0084] 最终的切割至膜尺寸直接在收卷机之前进行。纵切单元可以采取可置换工业刀片的形式或作为与带槽辊组合的圆刀片 (剪切纵切)。在纵切单元入口段一般安装可调横向拉伸辊,其保持无褶皱运行。对于吹塑膜,使用内展和纵切装置,纵切刀经常用于把平管切成 2 个膜片,无损耗并且无修边。

[0085] 在收卷膜时,收卷特性必须适应膜的具体性能,如摩擦行为、刚度等。

[0086] 为生产例如所期待的较硬的膜卷,在膜卷直径增加时,收卷张力 (即膜中的张力) 必须保持恒定。因此驱动扭矩必须随收卷直径增加。

[0087] 按它们的基础设计收卷机分为三类,即接触收卷机、中心收卷机和间隙收卷机。在接触收卷机的情况下,将独立驱动的压辊压在膜卷表面,由此使卷起膜卷旋转。收卷机轴本身一般不受驱动。在整个收卷过程中,压辊的扭矩和速度保持不变。在中心收卷机技术的情况下,收卷机轴被驱动。因此在收卷过程中扭矩和速度必须改变,以使收卷张力和引出速

度保持不变。间隙收卷机是接触收卷机和中心收卷机的结合,而压辊和膜卷彼此不接触;压辊与膜卷之间的间隙在收卷过程中保持不变以及压辊和收卷机轴被分别驱动。把所有方法组合在一个收卷机中也是可能的。

[0088] 现代高性能收卷机被设计成使得可以设置任何这 3 种收卷法。具有张力和特性控制的专用 DC 电动机驱动各收卷点。此外,这类收卷机配置有还包括膜片的切割和铺放的全自动换卷系统。收卷轴旋转方向的逆转允许反转两个膜面的位置(例如,在表面预处理的情况下)。由于它们的模块设计,所以所述收卷机可以用作平管的单站收卷机或作为纵切平膜的串联收卷机。

[0089] 用吹塑膜方法制造膜的主要益处包括下列能力:在单次操作中生产管材(平的和边折的),通过控制泡内的空气体积、挤出机的产量和引出速度来调节膜宽度和厚度,消除扁平模头膜挤出可能产生的末端效应如边缘修整和不均匀的温度,获得双轴取向(可使力学性能均匀)和制造用于高阻隔应用如食品包装的共挤出多层膜。

[0090] 因此本发明还提供吹塑膜方法,其中使用本发明的丙烯与己烯-1 的共聚物来生产膜的至少一层。

[0091] 在所述方法中,优选按照下列主要设置和条件进行操作:

[0092] 挤出优选带槽进料膛挤出机(grooved feed bore extruders)并用具有双螺纹阻隔元件的现代螺杆进行。更优选地,挤出螺杆配置有至少一个附加混合元件。

[0093] 螺杆长度优选是螺杆直径的 20 ~ 40 倍,更优选 25 ~ 35 倍螺杆直径。最优选螺杆长度是螺杆直径的 27 ~ 33 倍。

[0094] 料筒和模头温度一般为 160 ~ 270°C。

[0095] 特别地,挤出机料筒温度设置优选为 160 ~ 270°C,更优选 180 ~ 260°C,尤其是 200 ~ 250°C。

[0096] 用这些温度设置所得到的熔体温度优选为 210 ~ 260°C,因为熔融聚合物在剪切应力条件下的自加热的可能性,其可能超过所述温度设置。

[0097] 模头温度优选为 200 ~ 270°C,更优选 210 ~ 250°C,尤其是 220 ~ 240°C。

[0098] 膜挤出优选以垂直向上方向进行。

[0099] 吹胀比优选为 2.2 ~ 4,更优选 2.4 ~ 3.6。

[0100] 口模直径可以是任何商品口模尺寸,从 30mm 到 2m 或更大;优选口模直径为 100mm ~ 1m,更优选 150mm ~ 650mm。

[0101] 膜冷却用冷却流体进行,其可以呈液态或气态。在用液态冷却介质冷却的情况下,水是优选的冷却介质,挤出方向优选垂直向下。在用气态冷却介质冷却的情况下,空气是优选的冷却介质,但也可以用其它气体,如氮气,而挤出方向优选垂直向上。

[0102] 在气膜骤冷(gaseous film quenching)的情况下,冷却优选至少一个双唇冷却环进行,但也可以用单唇冷却环。更优选地,使用内部泡冷却(IBC)。冷却介质温度优选为 5 ~ 20°C,更优选 10 ~ 20°C,最优选 8 ~ 15°C。

[0103] 任选地,用 2 个冷却空气环进行空气冷却,其中下空气环(在垂直向上膜挤出的情况下)在垂直方向上不可移动,而上空气环的位置在垂直方向上可移动,目的是与单空气环冷却系统相比允许进一步的产率提高。

[0104] 口模环的间隙(环形口模间隙)优选等于或小于 3mm,更优选等于或小于 1.8mm,

尤其是 0.6 ~ 3mm 或 0.6 ~ 1.8mm, 最优选 0.8 ~ 1.8mm。

[0105] 典型的吹塑膜应用包括工业包装 (例如, 收缩膜、拉伸膜、拉伸套、袋膜或容器内衬)、消费包装 (例如, 冷冻产品包装膜、运输包装收缩膜、食品包裹膜、包装袋, 或成形、填充和密封包装膜)、层合膜 (例如, 用来包装例如牛奶或咖啡的铝或纸的层合)、阻隔膜 (例如, 由起香气或氧气阻隔体作用的原料如聚酰胺和 EVOH 制成的膜, 用来包装食品, 如冷肉和乳酪)、医学产品包装膜、农用膜 (如温室膜、农作物促熟膜 (cropforcing film)、青储膜 (silage film)、青储拉伸膜)。

[0106] 本发明的膜的厚度一般小于 250 μm , 优选小于 150 μm 。其可以是单层或多层膜。

[0107] 在多层膜中, 至少一层包含本发明的共聚物。优选至少基层 (也称做“支持层”) 包含本发明的共聚物。其它一个或多个层可包含其它种类的聚合物。

[0108] 能用于其它层的烯烃聚合物的实例是 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 烯烃的聚合物或共聚物和它们的混合物, 其中 R 是氢原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基。

[0109] 特别优选的是下列聚合物:

[0110] a) 全同立构或全同立构为主的丙烯均聚物, 和乙烯的均聚物或共聚物, 如 HDPE、LDPE、LLDPE;

[0111] b) 丙烯与乙烯和 / 或 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ α - 烯烃, 如丁烯 -1、己烯 -1、4- 甲基 -1- 戊烯、辛烯 -1 的半结晶共聚物, 其中共聚单体的总含量是 0.05 ~ 20wt%, 以共聚物重量为基准计算, 或所述共聚物与全同立构或全同立构为主的丙烯均聚物的混合物;

[0112] c) 乙烯与丙烯和 / 或 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ α - 烯烃的弹性体共聚物, 任选地含少量 (尤其 1wt% ~ 10wt%) 二烯, 如丁二烯、1,4- 己二烯、1,5- 己二烯、亚乙基 -1- 降冰片烯;

[0113] d) 多相共聚物, 其包括丙烯均聚物和 / 或 b) 项中的共聚物之一, 和包含 c) 项中的一种或多种共聚物的弹性体级分, 一般都按已知方法通过以熔融态混合组分或通过顺序聚合而制成, 而且一般包含 5wt% ~ 90wt% 的所述弹性体级分;

[0114] e) 丁烯 -1 均聚物或与乙烯和 / 或其它 α - 烯烃的共聚物。

[0115] 可用于其它层的不同于聚烯烃的聚合物的实例是聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚酯和聚碳酸酯、乙烯和乙烯醇的共聚物 (EVOH) 和“粘结层”树脂。

[0116] 最后, 本发明的膜可经受一系列后续操作, 例如:

[0117] 表面压花, 通过加热表面并把它压到压花辊;

[0118] 印刷, 在通过氧化 (如火焰) 或离子化处理 (如电晕放电处理) 使表面油墨敏感后;

[0119] 与织物或膜偶联, 尤其是聚丙烯, 通过加热表面并压制;

[0120] 与其它聚合物或金属材料 (如铝膜) 共挤出;

[0121] 镀覆处理 (例如, 通过在真空下蒸发沉积一层铝);

[0122] 在膜的两面之一上施加胶粘剂层, 由此形成胶粘膜。

[0123] 取决于膜的具体类型和最终处理, 本发明的膜可具有很多应用, 其中最重要的是物品和食品包装。

[0124] 给出下列实施例来说明本发明而无限制性目的。

[0125] 与实施例中的聚合物材料和膜相关的数据用以下报告的方法确定。

[0126] 熔融温度 (ISO 11357-3)

[0127] 用差示扫描量热法 (DSC) 测定。在氮气流中,以 20℃/min 的速率把重 $6 \pm 1\text{mg}$ 的样品加热到 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 并在 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 保温 2min,然后以 20℃/min 的速率使之冷却到 $40 \pm 2^\circ\text{C}$,在该温度保温 2min 使样品结晶。然后,以 20℃/min 的升温速率加热到 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 使样品再熔融。记录熔融扫描过程,得到热谱,从该谱读取对应于峰值的温度。将对应于在第二次熔融期间所记录的最强熔融峰的温度做为熔融温度。

[0128] 熔体流动速率 (MFR)

[0129] 按 ASTM D 1238,在 230°C 以 2.16kg 载荷测定。

[0130] 在二甲苯中的溶解度

[0131] 在配置有制冷器和磁力搅拌器的玻璃烧瓶内,装进 2.5g 聚合物和 250ml 二甲苯。在 30min 内升温至溶剂的沸点。然后使由此得到的透明溶液保持回流并再搅拌 30min。然后把封闭的烧瓶在冰-水浴内保持 30min,并在 25°C 的恒温水浴内保持 30min。在快速滤纸上滤出所形成的固体。把 100ml 滤液倒进预先称重的铝容器内,其在加热板上在氮气流下加热,以通过蒸发除去溶剂。然后把该容器保持在 80°C 真空烘箱内直至得到恒重。然后计算在室温可溶于二甲苯的聚合物的重量百分数。

[0132] 特性粘度 (IV)

[0133] 在 135°C 在四氢萘中测定。

[0134] 1-己烯含量和全同立构规整度

[0135] 用 ^{13}C -NMR 谱法测定。

[0136] ^{13}C -NMR 谱在 Bruker DPX-600 波谱仪获得,在 150.91MHz 以 Fourier 变换模式,在 120°C 操作。

[0137] 以 8% wt/v 的浓度在 120°C 把样品溶解在 1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 中。以 90° 脉冲得到各谱,脉冲与 CPD(WALTZ 16) 之间延迟 15s 以除去 ^1H - ^{13}C 耦合。用 6000Hz 谱窗在 32K 数据点中储存约 1500 个瞬态。

[0138] 用丙烯 CH 峰作为在 28.83ppm 的内标。

[0139] 用下列方程从 $S_{\alpha\alpha}$ 得到二单元组分布和组成的评价:

[0140] $PP = 100S_{\alpha\alpha}(PP) / \Sigma$

[0141] $PH = 100S_{\alpha\alpha}(PH) / \Sigma$

[0142] $HH = 100S_{\alpha\alpha}(HH) / \Sigma$

[0143] 其中 $\Sigma = \Sigma S_{\alpha\alpha}$

[0144] $[P] = PP + 0.5PH$

[0145] $[H] = HH + 0.5PH$

[0146] $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$

[0147] 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定,优选在 1,2,4-三氯苯中进行;具体而言,以 70mg/50ml 稳定化 1,2,4-三氯苯 ($250 \mu\text{g/ml}$ BHT(CASREGISTRY NUMBER 128-37-0)) 的浓度制备样品;然后把样品加热到 170°C 2.5h 以溶解;在 Waters GPCV2000 上,在 145°C ,以 1.0ml/min 的流率,用相同的稳定化溶剂进行测量;使用 3 根串联的 Polymer Lab 柱 (Plgel, 20um 混合的 ALS, $300 \times 7.5\text{mm}$)。

[0148] Elmendorf 撕裂强度

[0149] 按 ASTM D 1922 在机器方向 (MD) 和横向方向 (TD) 测定。

[0150] 耐穿刺性和变形

[0151] 从用冲杆 (50mm, 直径 4mm) 以 20mm/min 的速率刺穿膜所需要的能量确定, 然后测量变形。

[0152] 雾度

[0153] 按 ASTM 方法 D 1003 测定。

[0154] 澄清度

[0155] 按 ASTM D 1746 测定。

[0156] 45° 的光泽度

[0157] 按 ASTM D 2457 测定。

[0158] 落镖试验

[0159] 按 ASTM 方法 D 1709A 测定。

[0160] 拉伸模量

[0161] 按 ASTM D 882 在机器方向 (MD) 和横向方向 (TD) 测定。

[0162] 屈服和断裂应力和伸长

[0163] 按 ASTM D 882 在机器方向 (MD) 和横向方向 (TD) 测定。

[0164] 丙烯与己烯 -1 共聚物的制备

[0165] 共聚物如下制备。

[0166] 聚合中所用的固体催化剂组分是负载在氯化镁上的高度有规立构的齐格勒 - 纳塔催化剂组分, 含约 2.2wt % 钛和作为内给体的邻苯二甲酸二异丁酯, 用类似于 WO 03/054035 中描述的制备催化剂组分 A 的方法的方法制备。

[0167] 催化剂体系和预聚处理

[0168] 在把上述固体催化剂组分引进聚合反应器中之前, 使其与三乙基铝 (TEAL) 和 2, 3- 二甲基 -2- 丁基三甲氧基硅烷 (2, 3- 二甲基 -2- 三甲氧基甲硅烷基 - 丁烷) 在 15°C 接触约 6min, TEAL/2, 3- 二甲基 -2- 丁基三甲氧基硅烷重量比等于约 7, TEAL/ 固体催化剂组分重量比等于约 6。

[0169] 然后使该催化剂体系预聚合, 方法是把它保持在 20°C 液态丙烯中悬浮约 20min, 然后把它引进聚合反应器。

[0170] 聚合

[0171] 在气相聚合反应器内进行聚合, 方法是以连续和恒定流率引入已预聚的催化剂体系、氢 (用作分子量调节剂)、气态丙烯和己烯 -1。

[0172] 主要聚合条件是:

[0173] - 温度: 75°C;

[0174] - 压力: 1.6MPa;

[0175] - 摩尔比 H_2/C_3- : 0.0005;

[0176] - 摩尔比 $C_6-/(C_6-+C_3-)$: 0.0453;

[0177] - 驻留时间: 96min。

[0178] 注: C_3- = 丙烯; C_6- = 己烯 -1。

[0179] 得到 8400g 聚合物 /g 固体催化剂组分的聚合物产率。

[0180] 对离开反应器的聚合物颗粒进行蒸汽处理, 以除去反应性单体和挥发性物质, 然

后干燥。

[0181] 所得丙烯共聚物含 7.3wt% 己烯-1。此外,所述丙烯共聚物具有下列性能:

[0182] -MFR: 0.3g/10min;

[0183] -可溶于二甲苯的级分的量:18.1wt%

[0184] -熔融温度: 132.3°C

[0185] 在它制造膜之前,将所述的丙烯与己烯-1的共聚物与添加剂一起挤出,由此获得共聚物材料 COP0-1 和 COP0-2。

[0186] COP0-1 是通过挤出所述共聚物与 500ppm(wt)Dynamar FX5911 得到的。

[0187] COP0-2 是通过挤出所述共聚物与 500ppm(wt)Dynamar FX5911 和 1800ppm(wt) Millad 3988 得到的。

[0188] DynamarTMFX5911 是 3M 销售的氟聚合物,用作加工助剂。

[0189] Millad 3988 是基于双(3,4-二甲基二苄叉)山梨醇的澄清剂。

[0190] 实施例 1 和 2 以及对比实施例 1~4

[0191] 在 Collin 三层共挤出生产线上制造 3 层膜。实施例 1 的膜是通过将 COP0-1 用于所有 3 个层制造的。实施例 2 的膜是通过将 COP0-2 用于所有 3 个层制造的。

[0192] 在对比实施例 1 中,用于所有 3 个层的聚合物材料是丙烯与丁烯-1的共聚物,含 15wt% 丁烯-1, MFR 值为 0.8g/10min,预先与 500ppm(wt)Dynamar FX5911 一起挤出。

[0193] 在对比实施例 2 中,与对比实施例 1 相同的丙烯与丁烯-1的共聚物用于所有 3 个层,但预先与 500ppm(wt)Dynamar FX5911 和 1800ppm(wt)Millad 3988 一起挤出。

[0194] 在对比实施例 3 中,用于所有 3 个层的聚合物材料是丙烯与乙烯的共聚物,含 5wt% 乙烯, MFR 值为 2g/10min,预先与 1800ppm(wt)Millad 3988 一起挤出。

[0195] 在对比实施例 4 中,用于所有 3 个层的聚合物材料是丙烯与乙烯的共聚物,含 6.5wt% 乙烯, MFR 值为 2.3g/10min,预先与 500ppm(wt)Dynamar FX5911 和 1800ppm(wt) Millad 3988 一起挤出。

[0196] 所有具有 Dynamar FX5911 和 Millad 3988 的挤出都在共转双螺杆 3 叶型材挤出机(ZSK53 型,长度/直径比为 20,Coperion Werner&Pfleiderer 制造)中,在氮气气氛下,在下列条件下进行:

[0197] 转速: 220rpm;

[0198] 挤出机产量: 80kg/h;

[0199] 熔体温度: 250~260°C。

[0200] 在所述 Collin 共挤出生产线中,螺杆长度/螺杆直径比,对于挤出机 A&C,是 30mm/30×D,而对于 B 挤出机,是 45mm/30×D。未使用 IBCS 系统(内部泡冷却系统)。在挤出试验期间,将熔体通过具有 100mm 直径和相当窄的间隙(对于所述试验 0.8mm)的环形口模挤出。在口模的出口,对熔体管进行强空气冷却,立即吹胀到约 3 倍于口模直径并在流动方向上拉伸。

[0201] 在实施例 1 和 2 中的主要操作条件是:

[0202] -机筒温度:200-240-220-220-220°C;

[0203] -接合器温度:220°C;

[0204] -模头温度:230-250-230-225-230°C;

- [0205] - 螺杆速度 : 对于所有 3 个挤出机, 都是 30rpm ;
- [0206] - 吹胀比 : 3.1 ;
- [0207] - 线速度 : 5.3m/min ;
- [0208] 在对比实施例 1 和 2 中, 除下列条件外, 使用与实施例 1 和 2 相同的条件 :
- [0209] - 螺杆速度 : 对于所有 3 个挤出机, 都是 50rpm ;
- [0210] - 吹胀比 : 3 ;
- [0211] - 线速度 : 10m/min。
- [0212] 在对比实施例 3 和 4 中, 除下列条件外, 使用与实施例 1 和 2 相同的条件 :
- [0213] - 机筒温度 : 200-240-220-210-210℃ ;
- [0214] - 接合器温度 : 210℃ ;
- [0215] - 模头温度 : 在对比实施例 3 中是 240-250-240-250-250℃, 在对比实施例 4 中是 230-245-230-230-230℃ ;
- [0216] - 吹胀比 : 在对比实施例 3 中是 2.8, 在对比实施例 4 中是 2.9 ;
- [0217] - 线速度 : 7m/min。
- [0218] 膜的最终膜厚为约 50 μ m, 厚度分布 (%) 为 20/60/20。
- [0219] 如此所得膜的性能报告在表 1 内。
- [0220] 表 1
- [0221]

实施例编号		1	2	对比 1	对比 2	对比 3	对比 4
Elmendorf(MD)	g/ μm	1.3	1.1	0.5	0.4	0.2	0.3
Elmendorf(TD)	g/ μm	1.8	1.7	1.1	0.8	0.3	0.4
抗刺穿性	N	9.7	12.8	7.2	11.1	9.5	7.5
刺穿变形	mm	10.3	13.7	9.3	13.3	12.3	14.3
雾度	%	8.7	4.2	9.0	6.6	7.4	4.0
澄清度	%	96.1	98.1	88.3	87.4	95.0	92.5
45°的光泽度	%	63.5	80.0	63.0	69.8	63.8	75.1
落镖试验	g/ μm	11.33	7.47	2.27	1.43	1.32	1.54
拉伸模量(MD)	MPa	329	511	587	575	638	480
拉伸模量(TD)	MPa	321	518	606	645	671	515
屈服应力(MD)	MPa	14.1	24.8	22.0	21.5	23.1	18.8
屈服应力(TD)	MPa	14.2	23.0	20.3	20.8	22.2	18.5
屈服伸长率(MD)	%	14.9	15.9	13.1	12.5	15.1	16.0
屈服伸长率(TD)	%	14.8	15.1	12.5	11.7	13.8	15.0
断裂应力(MD)	MPa	38.1	42.0	36.9	43.5	31.0	37.6
断裂应力(TD)	MPa	38.9	34.0	28.5	41.9	30.0	32.9
断裂伸长率(MD)	%	668	670	700	850	870	1000
断裂伸长率(TD)	%	718	626	710	990	970	1000

[0222] 注释:对比=对比例