



(12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89107316.7

[51] Int.Cl⁵
C08F210/16

(43) 公开日 1990年5月23日

[22]申请日 89.7.11

[30]优先权

[32]88.7.11 [33]JP [31]173148/88

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪市

[72]发明人 内藤幸雄 宫崎耕造 後藤裕嗣
半场雅志 今井昭夫 杉森清行

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨丽琴

C08J 5/22 B32B 27/00
B29D 7/01

说明书页数: 50 附图页数: 6

[54]发明名称 乙烯- α -链烯共聚物及其制成的薄膜

[57]摘要

由乙烯和含3至10个碳原子的 α -链烯组成的乙烯- α -链烯共聚物,具有1.0至8.0mol%的 α -链烯,密度0.900至0.930g/cm³,熔体流动率0.1-100g/10min,在完全熔化和逐渐冷却后用差示扫描量热器确定共聚物程序升温温谱图,在75-100℃有一个吸热峰值(a),在120-140℃有一个吸热峰值(b),吸热峰值(b)处的吸热量 ΔH_b 与吸热峰值(a)处的吸热量 ΔH_a 之比为0.03至2.0。该共聚物可制成薄膜并具有极好的包装薄膜所要求的物理性能。

权 利 要 求 书

1 一种由乙烯和含3至10个碳原子的 α -链烯组成的乙烯- α -链烯共聚物, 共聚物中 α -链烯含量为1.0~8.0 mol%。密度为0.900至0.930 g/cm³, 熔体流动率为0.1至100 g/10 min, 在完全熔化并逐渐冷却后用差示扫描量热器确定的所说的共聚物的程序升温温谱图, 在75~100℃范围内显示出一个吸热峰值(a), 在120~140℃范围内显示出一个吸热峰值(b), 在吸热峰值(b)处的吸热量 ΔH_b 与在吸热峰值(a)处的吸热量 ΔH_a 之比, 即 $\Delta H_b/\Delta H_a$ 为0.03~2.0。

2 一种由乙烯- α -链烯共聚物构成的薄膜, 所说的共聚物由乙烯和含3至10个碳原子的 α -链烯组成, 且其中 α -链烯含量为1.0至8.0 mol%。密度为0.900至0.930 g/cm³, 熔体流动率为0.1至100 g/10 min, 在完全熔化并逐渐冷却后用差示扫描量热器确定的所说的共聚物的程序升温温谱图, 在80~100℃范围内显示出一个吸热峰值(a), 在120~140℃范围内显示出一个吸热峰值(b), 在吸热峰值(b)处的吸热量 ΔH_b 与在吸热峰值(a)处的吸热量 ΔH_a 之比, 即 $\Delta H_b/\Delta H_a$ 为0.03至2.0。

3 一种由基膜构成的复合薄膜, 至少在基膜的一个表面上有一层由乙烯- α -链烯共聚物构成的薄膜, 所说的共聚物由乙烯和含3至10个碳原子的 α -链烯构成, 其中 α -链烯含量为1.0至8.0 mol%。密度为0.900至0.930 g/cm³, 熔体流动率为0.1至100 g/10 min, 在完全熔化并逐渐冷却后用差示扫

描量热器确定所说的共聚物的程序升温温谱图，在75~100℃范围内显示出一个吸热峰值(a)，在120~140℃范围内显示出一个吸热峰值(b)，在吸热峰值(b)处的吸热量 ΔH_b 与吸热峰值(a)处的吸热量 ΔH_a 之比，即 $\Delta H_b / \Delta H_a$ 为0.03至2.0。

4 一种低密度聚乙烯薄膜，其程序升温温谱图是直接以薄膜状态用差示扫描量热器确定的，在75~100℃范围内显示出一个吸热峰值(a)，在120~140℃范围内显示出一个吸热峰值(b)，在吸热峰值(b)处的吸热量 ΔH_b 与吸热峰值(a)处的吸热量 ΔH_a 之比，即 $\Delta H_b / \Delta H_a$ ，为0.03至2.0。

5 一种由基膜构成的复合薄膜，至少在基膜的一个表面上有一层低密度聚乙烯薄膜，直接以薄膜状态用差示扫描量热器确定其程序升温温谱图，所说的低密度聚乙烯薄膜在75~100℃范围内显示出一个吸热峰值(a)，在120~140℃范围内显示出一个吸热峰值(b)，在吸热峰值(b)处的吸热量 ΔH_b 与在吸热峰值(a)处的吸热量 ΔH_a 之比，即 $\Delta H_b / \Delta H_a$ 为0.03~2.0。

6 一种密度为0.900至0.930 g/cm³，熔体流动率为0.1至100 g/10 min的聚乙烯混合物，包括(I)按重量比占60至99份的由乙烯和含3至10个碳原子的 α -链烯组成的乙烯- α -链烯无规共聚物，所说的共聚物的 α -链烯含量为2.0至10 mol%，密度为0.895至0.915 g/cm³，在完全熔化并逐渐冷却后用差示扫描量热器确定的所说的共聚物的程序升温温谱图，在80~100℃范围内显示出一个吸热峰值，所说的吸热峰值处的吸热量与总吸热量之比至少为0.8，和(II)按重量比占

1 至 40 份的密度至少为 0.945 g/cm^3 的高密度聚乙烯，在完全熔化并使其冷却后用差示扫描量热器确定所说的高密度聚乙烯的程序升温温谱图，在 125°C 或更高温度处显示出一个吸热峰值，所说的 (I) 和 (II) 按重量比的总和为 100 份。

2 一种由密度为 0.900 至 0.930 g/cm^3 ，熔体流动率为 0.1 至 100 g/10 min 的聚乙烯混合物构成的薄膜，它包括 (I) 按重量比占 60 至 99 份的由乙烯和含 3 至 10 个碳原子的 α -链烯组成的乙烯- α -链烯无规共聚物，共聚物具有 2.0 至 10 mol% 的 α -链烯含量，密度为 0.895 至 0.915 g/cm^3 ，在完全熔化并逐渐冷却后用差示扫描量热器确定的所说的共聚物的程序升温温谱图，在 $75 \sim 100^\circ\text{C}$ 的范围内显示出一个吸热峰值，在所说的峰值处吸热量与总吸热量之比至少为 0.8，和 (II) 按重量比占 1 至 40 份的密度至少为 0.945 g/cm^3 的高密度聚乙烯，在完全熔化并使其冷却后用差示扫描量热器确定的所说的高密度聚乙烯的程序升温温谱图在 125°C 或更高温度处显示出一个峰值，所说的 (I) 和 (II) 的按重量比的总和为 100 份。

8 一种由基膜构成的复合薄膜，至少在基膜的一个表面上有一层密度为 0.900 至 0.930 g/cm^3 ，熔体流动率为 0.1 至 100 g/10 min 的聚乙烯混合物构成的薄膜，它包括 (I) 按重量比占 60 至 90 份的由乙烯和含 3 至 10 个碳原子的 α -链烯构成的乙烯- α -链烯无规共聚物，共聚物具有 2.0 至 10 mol% 的 α -链烯含量，密度为 0.895 至 0.915 g/cm^3 ，在完全熔化并逐渐冷却后用差示扫描量热器确定的所说的共聚物的程序升温温谱图，在 $75 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围内显示出一个吸热峰值，在所说的吸

热峰值处的吸热量与总吸热量之比至少为 0.8，和 (II) 按重量比占 1 至 40 份的密度至少为 $0.9458 / \text{cm}^3$ 的高密度聚乙烯。在完全熔化并使其冷却后用差示扫描量热器确定的所说的高密度聚乙烯的程序升温温谱图，在 125°C 或更高温度处显示出一个吸热峰值。所说的 (I) 和 (II) 按重量比的总和为 100 份。

乙烯— α —链烯共聚物及由
其制成的薄膜

本发明涉及一种乙烯— α —链烯共聚物，一种低密度聚乙烯薄膜和一种聚乙烯混合物。更确切地说，本发明涉及一种乙烯— α —链烯共聚物，一种低密度聚乙烯薄膜和一种聚乙烯混合物，其中每种材料均具有极好的作为包装材料使用时所要求的特性，例如：热封性、透明度、光泽、收缩性、冲击强度和磨损强度。

低密度聚乙烯表现出极好的防水、防湿性能、适度的柔性、较好的透明度及较令人满意的强度，因此以薄膜的形式被广泛应用。另外，由于这种低密度聚乙烯可在比较低的温度下热封，且具有令人满意的热封强度。因此，被广泛作为单层包装薄膜或叠层包装薄膜。

近年来，作为高速充填用的包装薄膜的需求量已在增加。薄膜输送速度的提高、热封时间的减少，以及从热封到在热封区上立即施加包装物重量的瞬间的减少，均可提高填充速度。为此要求包装薄膜具有收缩性、热封温度低，并具有令人满意的热粘合性，即提供这样的热封区，甚至在紧接着热封后，在热状态下将包装物的重量作用其上面仍不会分裂的热封区。如果用层压法生产复合薄膜，这种方法被广泛采用，因为它可以广泛选择叠层所需的各种薄膜材料，并且用此法制成的复合薄膜可以印制精美的图案。当复合薄膜是用层压法制成时，为了获得高速的加工，作为叠层用的低密度聚乙烯的收缩性是一个十分重要的参数，而缺乏收缩性即容易引起折皱。此外，为了显示被包

装的物品，薄膜的透明度和光泽性也很重要。同样，为了增强保护包装物的基本的包装功能，能经受任何方向的冲击性能和耐磨性能也很重要。

根据生产方法或分子结构，将低密度聚乙烯分成两大类。一类是在高温高压下由游离基聚合而生成的基本上具有短支链和长支链的乙烯高聚物。人们认为，在链增长反应下的乙烯高聚物其短支链和长支链是分别通过分子内的重排作用和分子间的重排作用而形成的。由于在游离基聚合中， α 链烯表现出高的链转移常数，因此在共聚状态中，在作为合成树脂用的高分子量低密度聚乙烯中， α 链烯既使有的话也只占很小的比例。另一类是在过渡金属催化剂中，由共聚反应生成的乙烯— α —链烯共聚物，典型的是采用齐格勒（Ziegler）法。采用一个带 α —链烯的共聚反应，生成的短支链比用两个 α —链烯的少两个碳原子，因而降低共聚物的密度。

通常没有长支链的聚合物。上述后一种聚乙烯称为线性低密度聚乙烯（L—LDPE）。前一种聚乙烯是在后一种聚乙烯（即L—LDPE）前已被研制，因此，已将其简称为低密度聚乙烯，在下文中，为与线性低密度聚乙烯（L—LDPE）相区别，最好将其称作支链低密度聚乙烯（B—LDPE）。

通常高分子量的物质多为一种各种分子的混合物，人们普遍认为其中各物理性能的变化均取决于分子的分布型式。因此，分布型式的分析，分布型式和各种物理性能之间关系的定量及结构的研究，以及具有新颖分布型式的高分子量物质的发现及其所表现出的物理性能的改善，均构成科研和工业服务的高聚合物科学的中心课题之一。

对于低密度聚乙烯而言，分子量分布和短链支化系数的分布是物

理性能的重要参数。众所周知，支链低密度聚乙烯具有宽的分子量分布及相对窄的短链支化系数分布。而线性低密度聚乙烯具有相对较宽的短链支化系数分布。如S. Hosoda在《聚合物》第20卷第383页(1988)中所述的那样。鉴于线性低密度聚乙烯中短支链分布宽，所以通过以 α -链烯作为一种共聚单体进行聚合反应。人们把线性低密度聚乙烯的短链支化系数分布有时称为一种共聚单体的分布或(共聚反应)成分的分布。

有大量关于在线性低密度聚乙烯中的成分分布和物理特性之间相互关系的文献。JP-B-46-21212(本文中“JP-B”指审定公告的日本专利申请)是最早指出在部分结晶状的乙烯- α -链烯共聚物中，共聚单体分布的重要性的文献之一。根据该文记载，在分子间具有均匀的共聚单体分布的挤出成形的共聚物薄膜，在光雾度、冲击强度以及如在实施例已证实的那样，在机械方向和横截面方向之间的物理特性的平衡较不均匀分布的共聚物的性能优越得多。在其实施例中，对用吹塑法获得的具有均匀或不均匀的共聚物薄膜的物理性能做了评价。这些薄膜的熔融指数在2左右，密度在0.919左右。其中所用的具有均匀的共聚单体分布的共聚物是在使用由特殊的有机铝化合物和特殊的钒化合物混合而成的催化剂的情况下，由乙烯和 α -链烯共聚反应生成。这篇对比文献中还公开了共聚单体分布的均匀性，可由附图所示的共聚物的密度和熔点之间的关系来表示。即均匀共聚物的密度较具有相同单体成分的不均匀共聚物的密度低。尽管如此，这篇对比文献仍未描述热封性和热粘合性，这两个特性是作为低密度聚乙烯薄膜的重要特性，而这两个特性恰恰关系到低密度聚乙烯薄膜作为复合薄膜的实际应用的特性。如本说明书后面所描述

的对比例中所说的。对于均匀的共聚物来说，可获得令人满意的热粘合性的热封温度范围非常窄，并且在不考虑刚度低的情况下，其低温热封性能也较差。尽管均匀共聚物具有上述的比较优越的性能，但实际上仍无法作为包装薄膜使用。

J P—A—59—66405（此处J P—A用于表示未审定公告的日本专利申请）公开了一种由乙烯和具有4个或更多的碳原子及具有多个熔点的 α -链烯组成的共聚物薄膜。这种薄膜具有优良的低温热封性及耐热性能。在这篇对比文件的实施例例中，描述的所有共聚物都有三个熔点，但最高熔点不超过124℃，最低熔点在104—106℃之间。但是，这篇对比文件中没有描述作为复合薄膜用的热粘合性或实用性。

J P—A—60—88016公开了一种在成分分布、支化系数分布、混乱度、D S C（差示扫描量热器）熔点、结晶性、分子量分布等方面都是特定的乙烯— α -链烯无规共聚物。这种共聚物在机械性能、光学性能、防粘性、耐热性及低温热封性方面，总的来说都很好。关于成分分布有一基本条件，即从特定方法中得到的成分分布系数不得超出一个特定值。这个条件意味着成分分布必须非常窄。关于D S C性能，其基本要求是最高熔点不得高于125℃的特定范围，最高熔点与最低熔点之间差应在一特定范围内，最高熔点和次高熔点之差应在一特定范围内，在最高熔点下，结晶熔化的热量低于一定比例的结晶熔化的总热量。这些基本要求意味着共聚物是如J P—B—46—21212中所描述的非均匀的共聚物，但它很象均匀共聚物。这篇对比文件中还描述了薄膜特性，例如，如果最高熔点超过125℃或在最高熔点的结晶熔化的热量比率过大，则低温热封性将降低。

此外，该文既没有任何有关作为复合薄膜使用的热粘合性的描述，也没有如何作为复合薄膜加以利用的描述。这样的乙烯聚合物在低温热封性、热粘合性，正如本说明书后面对比例中提到的薄膜特性方面都不能令人满意。

通过均匀地混合具有不同共聚单体成分（包括乙烯均聚物）的乙烯共聚物也可以改变成分分布。尤其是，从理论讲，通过混合二个或更多的均匀共聚物可获得无规的成分分布。

J P—B—57—37616公开了一种包装用的聚烯烃薄膜，它包括由按重量比占50至95份，最好是70至90份的高密度聚乙烯，其密度为 0.94 至 0.97 g/cm^3 ，及按重量比占5至50份，最好是10至30份，密度为 0.86 至 0.91 g/cm^3 ，最好为 0.88 至 0.90 g/cm^3 的特定的乙烯—1—丁烯无规共聚物。这种共聚物在含钒催化剂的情况下，通过共聚反应生成。但这种所公开的薄膜与由支链低密度聚乙烯组成的薄膜相比具有很高的收缩性（刚性），因此不能称之为低密度聚乙烯薄膜。这篇对比文件还涉及一种从含乙烯—1—丁烯无规共聚物（密度为 0.889 g/cm^3 ）的混合物中获得薄膜，按比上述特定范围高的比例混合，以至于其刚性与支链低密度聚乙烯薄膜相等，但这种薄膜会相互粘住而且达到不合适的程度。文中没有描述热封性，也未提到热粘合性。

为满足近来快速包装的要求，基本上要求薄膜具有优良的热封性，尤其是热粘合性。此外还要求具有透明度和光泽性以增加展示效果。为保护包装的物品，要求在任何方向上有高冲击强度和磨损强度以及如上所述作为包装材料使用所要求的基本功能。但是，现有技术中的低密度聚乙烯薄膜中没有一种能够满足如此广泛的物理性能要求。

本发明的目的之一在于提供一种能够很好地满足上述所有物理性能要求，且适用于包装的低密度聚乙烯薄膜。

本发明的目的还在于提供一种制作上述低密度聚乙烯薄膜的材料。

发明人仔细地研究了作为包装薄膜使用的低密度聚乙烯及其热封现象的机理，尤其是，研究了对使用具有重要意义的热粘合性。一种热封方法包括一个加热步骤，即用预热热封夹片并达到所期望的温度，从而将薄膜的温度升高，及一个冷却步骤，将热封表面从热封夹片处移开并使其冷却。因此，研究集中于低密度聚乙烯传热特性与热封性及热粘合性之间的关系。结果发现，低密度聚乙烯在获得极佳的热封性之前，具有一个特殊的传热特性。此外，还意外地发现，低密度聚乙烯除了具有特殊的传热特性外，也具有能满足其它包装薄膜所要求的特性，如透明度，光泽性、收缩性（刚性），冲击强度和各方向的磨损强度。

因此，本发明涉及一种由乙烯和含3至10个碳原子的 α -链烯组成的乙烯- α -链烯共聚物。共聚物中 α -链烯含量为1.0至8.0 mol%，密度为0.900至0.930 g/cm³，熔体流动率（MFR）为0.1至100 g/10 min，在完全熔化并逐渐冷却后用差示扫描量热器（DSC）确定的所说的共聚物的程序升温温谱图，在75至100℃范围内显示出一个吸热峰值（a），在120至140℃范围内显示出一个吸热峰值（b），在吸热峰值（b）处的吸热量 ΔH_b 与在吸热峰值（a）处的吸热量 ΔH_a 之比，即 $\Delta H_b/\Delta H_a$ 为0.03至2.0。

本发明还涉及一种由上述乙烯- α -链烯共聚物制成的薄膜及一种至少在一个表面上带有所说的薄膜的复合薄膜。

本发明还涉及一种低密度聚乙烯薄膜，其程序升温温谱图直接以薄膜状态用DSC确定的。在75至100℃范围内显示出一个吸热峰值(a)，在120至140℃范围内显示出一个吸热峰值(b)，其 $\Delta H_b / \Delta H_a$ 为0.03至2.0。

本发明进一步涉及一种至少在其一个表面上含上述低密度聚乙烯薄膜的复合薄膜。

本发明更进一步涉及一种密度为0.900至0.930g/cm³，MFR为0.1至100g/10min的聚乙烯混合物，它包括：
(I)按重量比占60至99份的由乙烯和含3至10个碳原子的 α -链烯组成的乙烯- α -链烯无规共聚物，所说的共聚物的 α -链烯含量为2.0至10mol%，密度为0.895至0.915g/cm³，在完全熔化并逐渐冷却后用DSC确定的所说的共聚物的程序升温温谱图，在75~100℃范围内显示出一个吸热峰值，所说的吸热峰值处的吸热量与总吸热量之比至少为0.8，和(II)按重量比占1至40份的密度至少为0.945g/cm³的高密度聚乙烯，在完全熔化并使其冷却后用DSC确定的所说的高密度聚乙烯的程序升温温谱图，在125℃或更高温度处显示出一个吸热峰值，所说的聚乙烯混合物中的(I)和(II)按重量比的总和为100份。

另外，本发明还涉及一种由上述聚乙烯混合物制成的薄膜和一种至少在一个表面上含有所说的聚乙烯混合物薄膜的复合薄膜。

图1是例2的程序升温温谱图。该图是在以1℃/min的速度降温，然后以10℃/min的速度升温的条件下绘制的。

图2是对比例4的程序升温温谱图。该图是以1℃/min的速度降温，然后以10℃/min的速度升温后绘制的。

在图1和图2中，几乎与横坐标（温度坐标）平行的直线表示一条基线，与横坐标相垂直的线表示在两个吸热峰值之间温谱图上所表示的最小值的温度，每个峰值面积中的吸热量以该点为分界可计算出。

图3是例2的程序升温温谱图。它是在以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降温，然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温后绘制的。

图4是对比例4的程序升温温谱图。它是在以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降温，然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温后绘制的。

图5是例2的程序升温温谱图。它是直接以薄膜的状态，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温而得出的。

图6是对比例4的程序升温温谱图。它是直接以薄膜的状态，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温而得出的。

如上所述，已确知以具有狭窄的成分分布的均匀或近似均匀成份的线性低密度聚乙烯，可制成具有优良的透明度、冲击强度、低温热封性的薄膜。在用DSC的热分析中，低密度聚乙烯有多个熔点的情况下，过去人们认为最高熔点不应太高，且在最高熔点处的结晶熔化的热量小对薄膜的性能有利。而不同于这种传统的看法，根据本发明的乙烯- α -链烯共聚物具有不均匀的成分分布，且其最高熔点最好在聚乙烯所允许的范围内尽可能的高。与基于传统观念的线性聚乙烯制成的薄膜相比，根据本发明的薄膜其特征在于收缩性强（刚度高），透明度及光泽性具佳，冲击强度高，在机械方向和横截面方向的磨损强度高，热封温度低，可在一个宽广的低温区内得到热粘合性。因此，本发明的薄膜在作为包装用薄膜的全部重要性能方面都是优等的。

可用于本发明的乙烯- α -链烯共聚物，按照JIS K 6760在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理一小时后测量，其密度为 0.900 至 0.930

g/cm^3 ，最好为 0.905 至 $0.925 g/cm^3$ 。作为包装材料使用的乙烯— α —链烯共聚物以它所具有的密度制成的本发明薄膜，具有很高的收缩性（即高模数），而低于上述范围的密度将导致制得的薄膜收缩性降低。这样的薄膜在层压加工时往往易折皱。另一方面，如果密度高于上述范围出现热封性和热粘合性的温度太高，而不能满足高速包装和填充的要求。

根据 J I S - K 6 7 6 0 测定，乙烯— α —链烯共聚物具有 MFR 为 0.1 至 $100 g/10 min$ 。应根据生产薄膜的工艺选用最合适的 MFR。例如，在吹塑法应优先选用 MFR 为 0.1 至 $10 g/10 min$ ，最好用 0.2 至 $5 g/min$ ；在 T 模挤出工艺，优先选用 0.5 至 $50 g/min$ ，最好用 1 至 $10 g/10 min$ ；在挤出层压工艺，优先选用 1 至 $100 g/10 min$ ，最好用 2 至 $50 g/10 min$ 。通常，依据 MFR 的降低，制成的薄膜的强度增高，而接着是薄膜压模上的挤压载荷增加。依据 MFR 的增加，薄膜的强度降低，但可在高速下较容易地制造很薄的薄膜。

与乙烯发生共聚反应的 α —链烯含 3 至 10 个碳原子，用下式表示：



式中：R 表示一个含 1 至 8 个碳原子的烷基。 α 链烯的一些特例包括：丙烯、丁烯—1，戊烯—1，己烯—1，庚烯—1，辛烯—1，壬烯—1，癸烯—1，4—甲基戊烯—1，4—甲基庚烯—1，4，4—乙炔戊烯—1。对于这些 α —链烯，丙烯产生的改进效果较小，而那些含有 4 个或更多碳原子的则应优先选用。就生成的共聚物的可用性及质量而言，尤其是推荐丁烯—1，戊烯—1，己烯—1，辛烯

—1 和 4—甲基戊烯—1。如有必要，这些 α -链烯可以结合为两个或更多。

本发明中最重要的参数是如下所述的热过渡特性。一般认为聚合物的热过渡特性可用 DSC 确定。放热或吸热反应速率对温度的关系图（又称为温谱图）反映了聚合物薄层厚度分布情况。如《共聚物》S. Hosoda 第 20 卷第 383 页（1988）中所述，薄层厚度分布受成分分布和聚合物加热与时间关系的影响。

如本发明中所提到的热过渡特性的确定分两种情况，一种是为了取得共聚物本身的有关成分分布资料；另一种是为了取得有关由该聚合物制成的薄膜的薄层厚度分布的资料。

在前者中，程序升温温谱图是在聚合物被完全熔化并逐渐冷却后确定的。由于聚合物的热过渡特性是根据加热与时间的关系变化的，因此程序升温温谱图应在消除以往加热的影响之后确定的。如对应的附图所示及下面参考例所描述的，如果冷却的速度不是足够低，在连续升温过程中可能出现几乎分岔的峰值。这可能是由于在迅速冷却下尚未充分生长的薄层晶体在升温期间又熔化重结晶的原因所致。因此，在本发明中，试样在 DSC 中于 150℃ 温度下保持 5 分钟（预热），然后以 1℃/min 的速度冷却至 40℃ 以获得降温条件的温谱图，然后以 10℃/min 的速度将试样加热至 150℃，以获得在升温条件下的温谱图。在得到的每张温谱图中，在加热起点和 50℃ 点之间，或在 50℃ 点和吸热反应结束点之间划一条直线。这种直线是计算热量的基线。本文所用的术语“峰值”是指：在吸热侧显示出明显最大值的值，而不包括那些由于其变化小于最大峰值高度的 1/10，由转折点或象峰值一样高峰构成的凸出部份。换句话说，本发明并不

关心温谱图上的那些微小的变化。

对于本发明的乙烯— α —链烯共聚物，重要的是它的程序升温温谱图，在75至100℃温度范围内，最好是在80至95℃范围内，展示一个吸热峰值(a)。在上述温度范围内，温谱图上可能有许多吸热峰值(a)。如果吸热峰值(a)的峰值温度高于100℃，所制得的薄膜不能在足够低的温度开始表现出热封性和热粘合性。而如果这个温度低于75℃，所制得的薄膜在热粘合时，其热封性或最大撕裂强度降低。

程序升温温谱图在120℃或更高温度处有一个吸热峰值(b)也是必要的。如果只有吸热峰值(a)，显示出的热粘合性和热封性的温度就不够低。此外，出现热粘合性的温度范围非常窄，薄膜就无实用价值。

为了在足够低的温度下得到热封性和热粘合性，在峰值(b)处的吸热量 ΔH_b 与峰值(a)处的吸热量 ΔH_a 之比，即 $\Delta H_b / \Delta H_a$ 至少应为0.03，以0.05或更大为好，最好取0.1或更大。另一方面，如果 $\Delta H_b / \Delta H_a$ 大于2.0，则显示热粘合性和热封性的温度就变得太高了。因此， $\Delta H_b / \Delta H_a$ 不应超过2.0，以不超过1.5为好，最好不超过1.0。如果在吸热峰值(b)的温度低于120℃，出现热粘合性的温度范围就变窄。所以推荐以吸热峰值(b)在122℃或更高为好。根据聚乙烯的熔点不超过140℃的事实，吸热峰值(b)的峰值温度不会高于140℃。在上述的温度范围内，可以有多个吸热峰值(b)。

吸热量 ΔH_a 是峰值区域内的吸热量，所谓峰值区域是指温度过程曲线下降到最低点(吸热侧为正)所对应的温度之间的区域，对于

多个吸热峰。所看到的每个峰处于峰值(a)的区域的低温侧或高温侧。在低温侧无吸热峰值的情况下，以50℃为界限。吸热量 ΔH_b 是在峰值区域内吸收的热量。这个峰值区域在温度过程曲线下降到最小值处所对应的温度。即在吸热峰值(b)和在吸热峰值(b)区域的低温侧，所看到的有一吸热峰值之间的温度与出现吸热反应结束的温度之间的区域。在给定的最小值水平被保持在超过一定温度范围时，以该范围的中心温度作为界限。

虽然根据本发明的乙烯- α -链烯程序升温温谱图上除了上述的峰值(a)和(b)以外，还可能有其它吸热峰值。但为了取得本发明的全部效果， ΔH_a 和 ΔH_b 之和与总吸热量 ΔH_t 之比，即 $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ 至少是0.7，至少是0.8较好，至少是0.9为最好。

吸热峰值(a)有不大于30℃的半宽($W_{a \frac{1}{2}}$)，不大于27℃为较好，不大于25℃为最好。 $W_{a \frac{1}{2}}$ 是指(I)穿过从峰值(a)向下划到基线的垂线的中点延长线并与基线平行的方向的线和(II)温度过程曲线的两个交点之间的温度差。在线(I)与温度过程曲线相交前先与从相邻峰值来的曲线相交时， $W_{a \frac{1}{2}}$ 是以此交点与其它交点温度之间的温度差。如果 $W_{a \frac{1}{2}}$ 超过30℃，当热粘合时，在低温侧热封强度或撕裂强度变得过高。

当确定热过渡特性是为取得有关由低密度聚乙烯制成的薄膜的薄层厚度分布资料时，用聚乙烯薄膜可获得升温温谱图。

一个模压制品的晶体熔化特性不仅取决于原聚合物本身的成分分布，还取决于模压制品在加工期间及以后的加热情况。因此，当要知道薄膜本身的热熔化特性时，确定温谱图是需要的，在确定之前，

薄膜不受到任何热处理。在本发明中，将薄膜放在 DSC 的测量盘中且以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以绘制程序升温温谱图。为取得温度、热量、熔化峰值的半宽等参数，用上述相同的方法对所得到的温谱图进行分析。但在这种情况下，由于加热与时间关系的影响对薄层厚度分布具有举足轻重的地位，所以温谱图的最大峰值高度的任何 5% 以上的变化均被作为一个峰值看待。

如下文所述的用模压方法由普通的线性低密度聚乙烯制成的薄膜具有一个基本上单一的宽阔的吸热峰值的程序升温温谱图，而本发明的薄膜其特征在于其程序升温温谱图显示多个清晰的吸热峰值，如下图所示。

按照本发明的聚乙烯薄膜的程序升温温谱图，要求在 $75\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，最好是在 $80\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内有一个吸热峰值 (a)。在上述范围内，温谱图可以有两个或更多的吸热峰值 (a)。如果吸热峰值 (a) 的峰值温度高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在低温下的热封性和热粘合性得不到实现。

聚乙烯薄膜的程序升温温谱图在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度范围内还具有一个吸热峰值 (b)。如果仅有吸热峰值 (a)，则出现热粘合性和热封性的温度不够低。另外，表现出热粘合性的温度范围很窄，致使薄膜无实用价值。

为了在足够低的温度下得到热封性和热粘合性，峰值 (b) 的吸热量 ΔH_b 与峰值 (a) 的吸热量 ΔH_a 之比，即 $\Delta H_b / \Delta H_a$ ，至少应为 0.03，以 0.05 或更大为较好，以 0.1 或更大为最好。另一方面，如果 $\Delta H_b / \Delta H_a$ 大于 2.0，则出现热粘合性和热封性的温度变得过高。因此， $\Delta H_b / \Delta H_a$ 不应超过 2.0，不

超过1.5为好，不超过1.0更好。如果吸热峰值(b)处的温度低于120℃，出现热粘合性的温度范围变窄。优先选用的吸热峰值(b)在122℃或更高。根据聚乙烯的熔点不超过140℃这一事实，吸热峰值(b)的峰值温度不高于140℃。在上述温度范围内可存在许多的吸热峰值(b)。

虽然聚乙烯薄膜的程序升温温谱图可具有上述峰值(a)和(b)以外的其它吸热峰值，但是，为获得本发明的完美的效果， ΔH_a 和 ΔH_b 之和与总吸热量 ΔH_t 之比，即 $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ ，至少是0.6，以至少0.7为较好，以至少0.75为最好。

聚乙烯薄膜的吸热峰值(a)最好具有不高于27℃的半宽 $W_{a \frac{1}{2}}$ ，不高于25℃为较好，不高于23℃为最好。 $W_{a \frac{1}{2}}$ 是(I)穿过从峰值(a)向下划至基线的垂线的中点的延长线并与基线平行的方向的线和(II)温度过程曲线的两个交点之间的温度之差。在线(I)与温度过程曲线相交前先与从相邻峰值来的曲线相交时， $W_{a \frac{1}{2}}$ 是在此交点与其它交点处的两个温度之间的温度差。如果 $W_{a \frac{1}{2}}$ 超过29℃，当热粘合时，在低温侧的热封强度或撕裂强度变得过高。

根据本发明的乙烯- α -链烯共聚物可在一个共聚反应容器中，由乙烯和含3至10个碳原子的 α -链烯进行共聚反应而合成。其中一个例是，本发明的乙烯- α -链烯共聚物通过乙烯聚合而得，即在聚合反应器中，在由(a)过渡金属和(b)金属有机化合物构成的催化剂存在下，加入 α -链烯和(c)第3成分而获得。乙烯- α -链烯共聚物的密度及 α -链烯的含量可以通过调整 α -链烯量和加入第3成分(c)的量来控制。由于这些量取决于(a)、(b)。

(c) 成分的种类, 聚合反应温度, 压力, 因此, 它们应如下述例子中所明确指出的那样是由经验确定的。

按照本发明的聚乙烯混合物可以通过混合 (I) 按重量比占 60 ~ 99 份的无规共聚物, 无规共聚物包括乙烯和含 3 至 10 个碳原子的 α -链烯, 其密度为 $0.895 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$, 最好为 $0.900 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$, α -链烯的含量为 2.0 ~ 10.0 mol%, DSC 程序升温温谱图显示的吸热峰值在 $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 范围内, 最好在 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ 范围内, 峰值处吸热量与总吸热量之比至少为 0.8, 和 (II) 按重量比占 1 至 40 份的高密度聚乙烯而获得。其中高密度聚乙烯具有至少为 0.945 g/cm^3 的密度, 其 DSC 程序升温温谱图显示吸热峰值在 125°C 或更高, 最好是 130°C 或更高。其中共聚物 (I) 和高密度聚乙烯 (II) 按重量之比之和应达到 100 份。

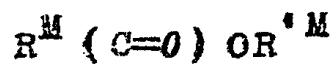
共聚物 (I) 可由 Sumitomo 化学有限公司申请的 63-142522 号日本专利所公开的方法制成。尤其是, 该方法包括在有催化剂存在下, 将乙烯和含 3 至 10 个碳原子的 α -链烯在烃溶剂中进行共聚反应, 乙烯/ α -链烯体积克分子浓度之比为 35/65 至 60/40, 聚合反应温度为 $40 \sim 80^\circ\text{C}$, 烃溶剂不溶解聚合物 (悬浮相) 和烃溶剂可溶聚合物同时共存于系统之中。其中上述催化剂系统中包括 (a) 钒化合物, 作为过渡金属成分。其分子式为:



其中: R 表示烃, X 表示卤原子, $0 < n < 3$, 和 (b) 有机铝化合物, 作为有机金属化合物成分。其分子式为:



其中： R^I 表示烃， X 表示卤原子， $1 < m < 3$ 和 (c) 酯化合物（下面以 M 表示），其分子式为：



其中： R^M 表示具有 1 至 20 个碳原子的有机物，其中氢原子部分地或全部地被卤原子置换； $R^I M$ 表示具有 1 至 20 个碳原子的烃。其中 $A1/V$ 体积克分子浓度比至少为 2.5， M/V 体积克分子浓度比至少为 1.5。

共聚物 (I) 也可以用 JP-A-60-226514 所公开的方法获得。在该方法中，除了使用三氯化钒和醇反应生成的钒化合物作为过渡金属成分 (a) 的情况外，共聚反应用与上述相同的方法完成。共聚物 (I) 也可以用 JP-B-46-21212 所公开的方法获得。

所用的 α -链烯最好含 4 至 10 个碳原子。在使用具有 6 个或更多碳原子的 α -链烯时，共聚反应最好按照 JP-A-60-226514 用上述的钒化合物完成。

高密度聚乙烯 (II) 是乙烯均聚物和/或乙烯与具有 3 至 10 个碳原子的 α -链烯的共聚物，且可从市场上现有产品中选购以作为高密度聚乙烯。

共聚物 (I) 和高密度聚乙烯 (II) 的 MFR 在 0.01 至 1000 g/10 min 范围内任意选取，因而使得混合物的 MFR 落入 0.2 至 1000 g/10 min 的范围内。在 MFR 的选择中，可以 MFR 对数实际上具有辅加特性这一事实作为指导。

共聚物 (I) 与高密度聚乙烯 (II) 的重量混合比，最好在 98/2 至 70/30 的范围内，97/3 至 80/20 更好。

共聚物 (I) 和高密度聚乙烯 (II) 可在使其两者都被熔化的温度点之上进行混合, 以获得均匀的混合物。混合可以用任意公知的搅拌机来完成, 可以使用间歇式的或连续式的, 也可以用单个或多个螺旋桨, 以及一台生产薄膜的挤出机。使用已有技术, 如吹塑法, T—模挤出法等, 在熔化树脂的温度下, 可以由上述的乙烯— α —链烯共聚物或聚乙烯混合物制成本发明的聚乙烯薄膜。

吹塑法又称为吹膜挤出法, 它包括从挤出机中挤出熔融的树脂, 通过一个环模的圆形狭缝及在控制吹入气体压力的条件下向挤出的管状薄膜内吹气 (通常为空气), 从而制成各种宽度的薄膜。吹制的管状薄膜的直径与圆形狭缝直径之比称为吹胀比 (BUR)。薄膜厚度可以通过挤出速度和BUR进行调整。挤出吹制的管状薄膜用气体 (通常为空气) 和/或液体 (通常为水) 从外部进行冷却。包括用水冷却的称为水冷吹塑法的技术对于生产具有优良的透明度的薄膜是十分有效的。但对于不同厚度的产品的生产来说是比较困难。另一方面, 已经提出了各种各样的用于冷却的装置和方法, 包括气冷的称之为气冷吹塑法。气冷吹塑法分为单步气冷系统和多步气冷系统。由于通常由单步气冷吹塑法生产的线性低密度聚乙烯薄膜的透明度不够理想, 因此提出用多步气冷系统来解决这个问题, 但多步气冷系统同水冷吹塑法相似在薄膜厚度变化上有困难, 因而失去了在同一台机器上能够生产多种薄膜的吹塑法的优点。

按照本发明的乙烯— α —链烯共聚物或乙烯混合物, 即使是用单步气冷吹塑法也能生产出具有优良透明度的薄膜。当然, 用水冷吹塑法和多步气冷吹塑一样能生产具有高透明度的薄膜。薄膜挤出时的树脂温度通常在完全熔化的温度至 250°C 的范围内选择。

1—模挤出 也称为铸膜法。其中在挤出机中搅拌并熔化的树脂通过槽模的平行狭缝中挤出并与通有循环冷却介质（如水）的冷却辊接触而冷却，从而制成透明度优良、厚度精确的薄膜。铸膜的厚度可以通过选择挤出速度和牵引速度加以调节。铸膜树脂的温度通常在完全熔化的温度至 350°C 的范围内选择。

由本发明低密度聚乙烯制成的单层薄膜通常具有 5 至 $500\ \mu\text{m}$ 的厚度，最好是 10 至 $100\ \mu\text{m}$ 的厚度。如果薄膜厚度小于 $5\ \mu\text{m}$ ，则不易加工，且在薄膜叠层加工方面也变得困难。如果厚度太大，不但加工困难而且热封性能也不行。

为发挥本发明薄膜的优越的热封性能，将本发明的低密度聚乙烯薄膜与其它基层相结合以构成复合薄膜是需要的。在这种复合薄膜中，低密度聚乙烯薄膜最好至少在其一面构成为一个表面层。

所结合的基层可以从薄膜状的聚合物、玻璃纸、纸、纸板、纤维织物、铝箔及类似物中任意选取。薄膜状聚合物包括聚酰胺树脂，例如：尼龙 6 ，尼龙 66 ，尼龙 11 ，尼龙 12 ；聚酯树脂，例如，聚对苯二甲酸乙酯和聚对苯二甲酸丁酯；聚烯烃树脂如：聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、聚乙烯、乙烯基乙酸盐共聚物、乙烯异丁酸盐共聚物，乙烯丙烯酸盐共聚物、乙烯异丁酸盐共聚物和高聚物；聚偏二氯乙烯；聚氯乙烯；聚苯乙烯；聚乙烯醇；乙烯-乙醇共聚物等。考虑到气密性、印刷性能、透明度、刚性、粘合性及类似的参数，根据复合薄膜的最终用途，可对这些薄膜状聚合物进行选择。可以使用可拉伸的基层，尤其是拉伸是为了改善薄膜的性能，例如，用聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚丙烯做基层。如果需要，这些基层可以是单向拉伸或双向拉伸。

在复合薄膜中，本发明的低密度聚乙烯薄膜层，通常具有1至500 μm 的厚度，最好是10至100 μm 。基层的厚度是任意的，可根据最终用途来确定。在各种叠层结构中，生产有多个基层的复合薄膜是很普通的技术，并且这种技术也可以用到本发明中。

包括两层或更多层的复合薄膜可以公知的方法生产。例如，包括干法复合、湿法复合、叠层复合、热熔复合、共挤出复合、挤出涂敷复合（又称挤出复合）以及上述各种方法的组合。

根据复合的方法，通过上述方法所制成的本发明的薄膜或本文所述的复合薄膜是采用溶剂型粘合剂、含水粘合剂、热熔粘合剂、熔融聚合物等与其它基层复合而成。在共挤复合中，本发明的低密度聚乙烯和其它聚合物分别熔化、挤出并在挤出模的内侧和/或外侧相互接触。在挤出涂敷法中，本发明的低密度聚乙烯薄膜和用上述共挤出复合所制成的熔融聚合物薄膜至少被覆盖在基层的一侧，即本文所说的复合薄膜的一侧。欲了解这些方法的细节，可参考由Kako Gijutsu Kenkyukai出版的《Kako Binran 复合法》。

在所生产的复合薄膜中，具有可单向或双向拉伸的基层，可经受单向或双向拉伸，拉伸可使得具有低密度聚乙烯层的复合薄膜的厚度减少到1 μm 左右。将复合薄膜加热到用任何已有技术均可使基层拉伸的温度下，则可实现复合薄膜的拉伸。所谓的已有技术是指如，拉幅机、吹塑法、辊压法等。如有必要，拉伸过的复合薄膜可以进行热固化。

如果需要，按照本发明的薄膜或混合物可含有公知的添加剂，如抗氧化剂、耐磨剂、润滑剂、防粘剂、防静电剂、防雾剂、防水剂、颜料、填料等。

按照本发明的薄膜具有极佳的作为包装薄膜用所要求的各种特性。即这种薄膜具有高收缩性（高刚性）、优良的透明度和光泽性、高冲击强度、在机械方向和横截面方向平衡的耐磨损强度、在低温下表现出热封性以及很广的低温范围内的热粘性。因此，这种薄膜无论是单层还是复合的均可用来做包装各种物品，如带水食品的包装、液体食品，如牛奶和各种汤，干的食物，如密钱、加工过的肉类，如火腿和香肠等。

现在通过下列例子、对比例、参考例更详细地描述本发明，但绝不意味本发明局限于这些例子之中。

在这些例子中，根据下述方法测定各种物理性能。

(1) 密度

根据 J I S K 6 7 6 0 测定，测定是在试样于 1 0 0 °C 水中热处理 1 小时后进行的。

(2) M F R

根据 J I S K 6 7 6 0 测定。

(3) D S C 温谱图

使用 Perkin-Elmer 公司生产的差示扫描量热器 D S C — 7 测定的。

(I) 在完全熔并逐渐冷却后确定的程序升温温谱图：

将重 1 0 m g 的切成大约 0 . 5 m m 厚的薄片的试样放置在 D S C 的试样盘中，在 1 5 0 °C 温度下保持 5 分钟，以 1 °C / m i n 的速度冷却至 4 0 °C，在此温度下保持 5 分钟，然后以 1 0 °C / m i n 的速度将试样加热至 1 5 0 °C 以绘得温谱图。

(II) 直接用薄膜确定的程序升温温谱图

将几片约重10mg平放的薄膜放在DSC试样盘中，在40℃温度下保持5分钟，然后以10℃/min的速度将薄膜加热到150℃以绘得温谱图。

(4) 光雾度(混浊度)

根据ASTM D1003测定，测量值愈小，透明度愈高。

(5) 光泽

根据JIS Z8741测定，测量值愈大，光泽度愈高。

(6) 在1%变形下的正切模数

在机械方向(MD)或横截面方向(CD)上，将薄膜切成2cm宽的试样，以6cm的夹盘距离将其固定在一台拉伸试验机上，以5mm/min的速度拉伸。正切模数可通过将引起1%伸长的应力代入公式 $[100 \times \text{应力} / (\text{横截面积})]$ 计算出。

(7) 冲击强度(落锤)

根据ASTM D1709的方法A测定。

(8) Elmendorf 磨损强度

根据JIS Z1702测定

(9) 热封性

两块复合薄膜以聚乙烯层相对的方式连接在一起，以模板压力为 1.0 Kg/cm^2 ，热封时间1.0秒，热封温度每间隔5℃从85℃升至150℃的条件下，用Sangyo K.K 试验者生产的热封机热封10mm的宽度。将热封后的薄膜沿与密封方向垂直的方向切割成15mm宽，热封区的撕裂强度用Schopper 拉伸试验机以180°的撕裂角，以200mm/min的拉伸速度测定。

(10) 热粘合性

两块 15 mm 宽的复合薄膜以聚乙烯层相对的方式连接在一起。通过一个滚轮将 30 g 的力作用在一块薄膜上。在模板压力为 1.3 Kg/cm²，封合时间为 0.3 秒，模板温度（热封温度）以每间隔 5℃ 从 100℃ 升至 170℃ 的条件下，用 Sangyo K.K. 试验者生产的热封机将薄膜热封 20 mm 的宽度。由于在热封完成的 0.14 秒内要将载荷作用在热封表面上，因此在热封完成的瞬间立即施加载荷以产生撕裂力。测量实际撕裂分开的长度（撕裂长度）。

在下文中，所有的比份和百分比除了特殊说明外，均按重量计。

例 1 至 11 及对比例 1, 2, 5, 7

(1) 共聚物 (1) 的制备

在装有搅拌器，容积为 200 l，带有夹套的反应器的下部连续地加入 n-乙烷中的乙烯溶液和 n-乙烷中丁烯-1 溶液，总的 n-乙烷加入速度为 80 Kg/小时，乙烯和 1-丁烯的加入速度的变化如表 1 所示。三氯化氧钛、三氯化二乙铝及 n-丁基全氯丁酸盐通过各自的线路以各自的加入速度连续地加入容器中，其各个加入速度如表 1 所示。反应器内的温度通过夹套用循环冷却水控制在 40℃ 或 50℃。在聚合反应期间，聚合反应液被连续地从容器上部排出，以保持容器液面在规定的范围内。加入少量的甲醇，从而停止聚合反应。从反应混合物中除去所有的残余的单体并用水清洗混合物后，除去溶剂以收集到固体共聚物。这些固体共聚物在减压下于 80℃ 温度下干燥，获得乙烯-1-丁烯共聚物。并称为 I-A 至 I-E。

共聚合反应条件、共聚物的生产率、最终的共聚物的密度和 MFR 以及在完全熔化并逐渐冷却后所确定的 DSC 温谱图上的吸热峰值温度（DSC 熔点）等如表 1 所示。

(2) 共聚物(I)和高密度聚乙烯的混合

从(I)中获得的共聚物I—A至I—E中的每一种均与Nissan聚乙烯[®]1010(下面称为II—A), 2010(下面称为II—B)或1070(下面称为II—C)以如表3或表4所示的混合率混合, 用NIPPON ROLL SEIZO K.K制造的O[®]型转筒混合机以35转/分的转速, 150℃下混合10分钟。在混合时间内, 混合物中每100份总树脂量中加入0.20份硬脂酸钙, 0.15份的IRGANOX[®]1076, 0.10份Sandostab[®]P-EPQ, 0.08份erucamide, 0.10份(例1至3, 对比例1和2), 或0.4份(例4至11, 对比例5和7)的柱型防粘剂。

作为高密度聚乙烯的Nissan聚乙烯系列是由红外线分析验证的乙烯—1—丁烯共聚物。这些聚乙烯树脂的密度、MFR, 在完全熔化并逐渐冷却后确定的每种聚乙烯树脂的DSC温谱图上的吸热峰值的温度以及所说的峰值的半宽均如表2所示。

表3和表4列出了所生成的均匀混合物的密度、MFR以及在完全熔化并逐渐冷却后所确定的混合物的DSC温谱图上的吸热峰值温度, $\Delta H_b / \Delta H_a$ 之比, $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ 之比以及 $w_a \frac{1}{2}$ 半宽。

(3) 薄膜的生产

(I) 吹塑法(例1至10, 对比例1, 2, 5, 7)

用上述(2)中制备的每一种均匀聚乙烯混合物, 使用装有模头直径125mm的螺旋模, 挤出机机头口型2.0mm, 带挡板的单级气环吹塑机, 如由Placo公司制造的K—40R型, 以24Kg/小时的挤出速度, 170℃的模温, 1.8的吹胀比生产30μm

厚的薄膜。所制成的薄膜的物理特性如表3和4所示。如下所述的在复合薄膜中使用的薄膜用电晕放电装置作电晕放电处理，以得到42~45达因/cm的表面张力。

(II) T—模挤出法(例11)

用上述(2)中制备的每一种均匀聚乙烯混合物，用由Tanabe Plastic K.K.制造的T模薄膜挤出机，内装有内径为50mm的挤出机，模宽400mm，间隙为0.7mm的T型模和半无光泽辊，在树脂温度270℃，6.4Kg/小时的挤出速度，冷却辊的温度为75℃的条件下制成30μm厚的薄膜。这种薄膜用电晕放电处理装置进行处理，以得到42~45达因/cm的表面张力。制成的每种薄膜的物理特性如表4所示。

(4) 复合薄膜的生产

(I) 叠层复合(例1至3，对比例1、2)

拉伸的尼龙(厚度15μm)/LDPE(厚度20μm)基膜和在上述(3)中所得到的薄膜层压而成。在挤出Sumikathene® L705共聚物时，树脂温度为320℃，用Sumitomo船舶建造和机械有限公司制造的挤出机(直径65mm)和使用Tanabe Plastic Kikai K.K.制造的550型层压机将其复合在一起，制成中间层厚度为30μm的夹层结构的复合薄膜。这种复合薄膜的热封性能和热粘合性分别如表5和表6所示。

(II) 干法复合(例4至7，对比例5、7)

将在上述(3)中所制备的薄膜压粘在拉伸的15μm厚的尼龙基膜上，在40℃的温度下在尼龙基膜上涂有一层尿烷粘合剂，干涂数量为2g/m²，用Yasui Seiki K.K.制造的台式试验辊压机

施以 3 Kg/cm^2 的压力，在加热至 40°C 温度下稳定2天，制成干法复合薄膜。这种复合薄膜的热封性和热粘合性分别如表7和表8所示。

对比例3

除去用Sumitomo化学有限公司用实验方法制备的Sumikathene[®]-L系列。密度为 0.913 g/cm^3 ，MFR为1.9（红外线分析确定为乙烯—1—丁烯共聚物）的聚乙烯代替在例2中使用的均匀聚乙烯混合物的情况外，以例2—(3)和(4)中的同样方法生产吹塑薄膜和复合薄膜。在完全熔化并逐渐冷却后确定的这种共聚物的DSC温谱图表明，吸热峰值在 103.0°C 和 120.4°C ，两个吸热峰值之间的最小值在 112.0°C 。在高温侧的吸热量与低温侧的吸热量之比（以 112.0°C 为分界）等于0.42，低温侧峰值半宽为 34.2°C 。通过直接加热由这种共聚物制成的薄膜，所得到的温谱图显示在 116.0°C 处为一单峰，其半宽为 29.8°C 。

所制成的薄膜和复合薄膜的特性如表3、5、6所示。

例 4

除去用Mitsui石油化学工业有限公司生产的Ultzex[®] I520L（密度 0.913 g/cm^3 ，MFR 2.5，根据红外线吸收分析确定为4—甲基—1—戊烯的含量为9.1%的乙烯—4—甲基—1—戊烯共聚物）代替在例2中使用的均匀聚乙烯混合物的情况外，吹塑薄膜和复合薄膜可用与例2—(3)和(4)同样的方法生产。由于这种共聚物颗粒中发现在每100份共聚物中含0.15份的防粘剂，因此不必再加防粘剂。在完全熔化并逐渐冷却后确定的

这种共聚物的DSC温谱图表明，吸热峰值在 $102.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $119.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，两峰值间的最小值在 $115.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。高温侧的吸热量与低温侧的吸热量之比，（以 $115.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为分界）为 0.19 ，低温侧峰值半宽为 $31.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将由这种共聚物所制成的薄膜直接加热得到的温谱图，显示出一个在 $109.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处有一单峰，其半宽为 $27.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

所制成的薄膜和复合薄膜的特性如表3, 5, 6所示。

例 12

(1) 用两步共聚反应制备聚乙烯

在装有搅拌器 100 l 容积的夹套反应器中，加入 60 l n -乙烷和 60 g 三氯化二乙铝。反应器内的温度通过夹套的循环热水加热到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然后加入压力为 $2.6\text{ Kg}/\text{cm}^2$ 的乙烯，并将 4 mg 的三氯化氧钒加入混合物中以诱发聚合反应。在反应期间，加入乙烯以便使乙烯的压力保持在 $2.6\text{ Kg}/\text{cm}^2$ 。二十分钟后，加入 8 Kg 的 1 -丁烯和压力为 $2.5\text{ Kg}/\text{cm}^2$ 的氢气，以及加入 4.0 g n -丁基全氯丁烯酸盐，每间隔 20 分钟加入每份 4.0 g 的 n -丁基全氯丁烯酸盐，共加入 4 份。反应期间加入乙烯以保持反应器中的总压力恒定，通过夹套使冷却水循环，使得反应器内部温度保持在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从聚合反应开始 2 小时后，排出反应器中的气体，并将反应的混合物倒入大量的甲醇中，得到一种沉淀物。过滤沉淀物，滤饼干燥后得到聚乙烯聚合物。

这种聚合物的密度、MFR及DSC温谱图的分析结果如表4所示。

(2) 与添加剂混合

将上述(1)中获得的每100份聚乙烯与0.20份硬脂酸钙, 0.15份的Lrggnox[®] 1076, 0.10份的Sandostab[®] P—EQ, 0.08份erucamide, 0.40份硅型防粘剂, 在一台转筒混合机中, 如Nippon Roll Seizo K. K. 制造的#0型, 在150℃温度下以35转/分搅拌10分钟。

(3) 薄膜和复合薄膜的生产

除了使用上述(2)中所获得的聚乙烯颗粒外, 可用与例10(3)和(4)相同的方法生产吹塑薄膜和复合薄膜。

所制成的薄膜的DSC温谱图分析的结果如表4所示。所制成的薄膜和复合薄膜的物理特性如表4, 7, 8所示。

对比例6

除了用由Sumitomo 化学有限公司用实验方法制备的Sumikathene[®]—L系列的聚乙烯(密度0.914 g/cm³, MFR 2.7, 红外线吸收分析确定为乙烯—1—丁烯共聚物)和在每100份这种共聚物中含有0.40份的硅型防粘剂进行熔融搅拌, 所制成的聚合物代替例9中所用的均匀混合物外, 例9(3)和(4)的生产重复进行。

上述共聚物在完全熔化并逐渐冷却后确定的DSC温谱图表明, 吸热峰值在101.4℃和120.3℃处, 两吸热峰值间的最小值在111.8℃处。以最小值温度处为分界, 低温侧吸热量与高温侧吸热量之比为0.33, 低温侧峰值的半宽为31.6℃。这种薄膜的DSC温谱图表明单峰值在109.5℃, 其半宽为27.8℃。

所制成的薄膜和复合薄膜的特性如表4, 7, 8所示。

例 13 和对比例 8

(1) 钒催化剂(a)的人工合成

在 100 ml 细颈瓶中，充入氩气以代替其中的空气，再加入 0.033 mol 的三氯化钒和 26 ml 的 n-庚烷，加热至 60℃。在这种混合物中加入 0.165 mol 的甲醇，在氩气流的冲搅下，该混合物在 50℃ 温度下反应 1 小时。反应后，将浮在上层的液体经玻璃过滤器过滤出，所剩的固体用每份为 25 ml 的 n-庚烷冲洗 3 次，在减压下干燥，生成一种墨绿色粉末状的 n-庚烷不可溶的钒化合物。

脱水后成分分析表明，所生成的钒化合物包括 21% 的钒原子，42% 的氯原子，40% 的 CH₃OH，因此，这种化合物可用下式表示：



(即分子式为 $V(OR)_m Cl_{3-m} \cdot nROH$ 的化合物，其中 $m=0$ ， $n=3.0$)，这种化合物颗粒的 X 射线衍射光谱表明没有三氯化钒的光谱特性。

(2) 共聚物 I—G 的制备

在装有搅拌器 100 l 容积，带夹套的反应器中，加入 60 l 的 n-己烷，3.8 Kg 的 1-己烯，400 ml 10% 三氯化二乙铝的己烷溶液，通过反应器的夹套用循环的温水将反应器内部温度加热到 30℃。然后加入压力为 115 Kg/cm² 的氢气和 4.5 Kg/cm² 乙烯气体，再在混合物中加入用上述方法获得的 1.58 g 钒催化剂(a)和 70 ml，10% 三氯化二乙铝的己烷溶液的混合物以诱发聚合反应。每间隔 20 分钟加入每份为 1.25 ml，1 mmol/ml

的 n -丁基全氯丁烯酸盐溶液，共加入 5 份。反应期间，加入乙烯气体以保持反应器内的总压力恒定，冷却水通过反应器的夹套循环以保持反应器内温度为 30°C 。在聚合反应开始后 2 小时，排出反应器内气体，将反应器内的混合物倒入大量的甲醇中，以获得一种沉淀物。经过滤后，滤饼干燥后即得到一种乙烯—1—己烯共聚物，这种共聚物称为 I—G。

共聚物 I—G 的密度和 MFR 以及 I—G 的 DSC 温谱图分析的结果如表 4 所示。

(3) 共聚物 (I) 和高密度聚乙烯的混合

上述 (2) 中所获得的共聚物 I—G 在与例 9—(2) 中相同的条件下与 Nissan 聚乙烯[®] I 0 I 0 (II—A) 混合。所获得的混合物的 MFR 和在完全熔化并逐渐冷却后所确定的混合物的 DSC 温谱图的结果如表 4 所示。

(4) 薄膜和复合薄膜的生产

采用与例 10—(3) 和 (4) 中相同的方法，从聚乙烯颗粒生产薄膜或复合薄膜。

这种薄膜的 DSC 温谱图分析结果如表 4 所示。这种薄膜和复合薄膜的物理特性如表 4, 7, 8 所示。

对比例 9

除了用由 Sumitomo 化学有限公司用实验方法制备的 Sumikathene[®] α 系列的聚乙烯 (密度 $0.913\text{g}/\text{cm}^3$, MFR 2.0, 红外线吸收分析确定为乙烯—1—己烯共聚物) 和每 100 份共聚物与 0:40 份的硅型防粘剂，熔融搅拌所获得共聚物代替在例 13 中所用的均匀混合物外，例 13—(4) 中的生产重复

进行。

上述共聚物在完全熔化并逐渐冷却后确定的DSC温谱图表明，吸热峰值在 103.6°C 和 121.0°C ，两吸热峰值之间的最小值在 114.0°C ，在以最小峰值温度为分界，低温侧吸热量与高温侧吸热量比为 0.30 ，低温侧的峰值半宽为 33.4°C 。薄膜的DSC温谱图在 109.4°C 上显示单峰值，其中半宽为 29.2°C 。

所获得的薄膜和复合薄膜的特性如表4, 7, 8所示。

参 考 例

为研究降温速度对确定上述DSC温谱图的影响，除了确定温谱图的降温速度是 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 外，均可用与上述相同的方法对例1至3的每一种混合物和对比例4中所用的Ultzex[®]1520L确定出程序升温温谱图。每份温谱图中的吸热峰值的峰值温度如表9所示。在上述例子中，降温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 所确定的相同混合物和Ultzex[®]1520L的温谱图上的峰值温度也如表9所示。例2和对比例4的温谱图分别如图1和图2，（其中降温速度为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）和图3和4（其中降温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）所示。从比较图1, 2和图3, 4可以看出，在较高温度区域里的峰值，当降温速度为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时该峰值是单头的，在某些情况中，当降温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 将出现分岔现象，这种峰值出现分岔现象，看来是由于在迅速冷却下未得到充分生长的层状晶体在后来的温升中经过熔化再结晶作用所致。

在例2和对比例4中所获得的薄膜的DSC程序升温温谱图分别如图5和图6所示。如图所示，例2的薄膜在 92.2°C 和 125.8°C 处出现明显的峰值，而对比例4的薄膜在 109.0°C 出现一峰值

分布宽的熔化曲线。

将表5和表6中的例2与对比例3和4，表7和8中的例5至10和12与对比例6，表7和8中的例13和对比例9加以比较可以看出：按照本发明的薄膜在较低的温度下开始表现出热封性和热粘合性，且出现热粘合性的温度范围与对比的薄膜相比显得宽。从表8中可进一步看出，对比例5的复合薄膜（其中聚乙烯混合物的密度基本上与例4和5中的聚乙烯混合物相等）表现出较长的最小撕裂长度，即比例4和5的强度低。此外，对例子与对比例（密度相等的）作更进一步的比较，例子中的薄膜在透明度（光雾度）、光泽、冲击强度及收缩性（以1%变形下的正切模数表示）方面与普通线性低密度聚乙烯制成的薄膜相比，具有无法比拟的优点。

因此，在用作包装薄膜方面，按照本发明的薄膜与普通的薄膜相比，无疑是最佳的。

如上所述，本发明提供了一种能够完全满足作为包装薄膜使用时所要求的全部物理性能的低密度聚乙烯薄膜，即满足了：热封性、热粘合性、透明度、光泽、收缩性、冲击强度及磨损强度，因而适于作包装薄膜用。本发明还提供了制造这种优质薄膜的材料。

在详细描述了本发明并给出若干特殊的实施例后，在不脱离本发明精神及其范围的前提下，可以做出各种各样的变化及改进，这对于熟悉本领域的人员来说是显而易见的。

表 1

| | 共 聚 物 | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | I—A | I—B | I—C | I—D | I—E |
| 加入速度 | | | | | |
| 乙烯 | 1.4 | 3.4 | 3.7 | 3.5 | 3.2 |
| 1—丁烯 | | | | | |
| (公斤/小时) | 0.6 | 4.5 | 4.4 | 3.1 | 7.0 |
| 三氯化氧钒 | | | | | |
| (公斤/小时) | 0.002 | 0.2 | 0.6 | 0.07 | 0.2 |
| 三氯化二乙铝 | | | | | |
| (克/小时) | 1.2 | 1.1 | 3.0 | 1.5 | 1.3 |
| n—丁基全氯丁烯 | | | | | |
| 酸盐(克/小时) | 0.72 | 4.6 | — | 0.4 | 0.9 |
| 反应温度(°C) | 40 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 共聚物生成速度 | | | | | |
| (公斤/小时) | 1.4 | 2.7 | 2.0 | 1.8 | 2.4 |
| 生成的共聚物: | | | | | |
| 密度(克/cm ³) | 0.906 | 0.897 | 0.910 | 0.909 | 0.838 |
| 熔体流动率 | | | | | |
| (克/10分) | 2.1 | 1.7 | 1.9 | 1.7 | 1.7 |
| 差示扫描量热法 | | | | | |
| 熔点(1°C) | 92.9 | 79.8 | 97.3 | 96.5 | 65.4 |
| 差示扫描量热法 | | | | | |
| 半宽(1°C) | 19.5 | 22.3 | 16.8 | 15.4 | 21.6 |

表 2

| | 高密度聚乙烯 (II) | | |
|-----------------------------------|-------------|-------|-------|
| | II—A | II—B | II—C |
| 名称〔尼桑 (Nissan) 聚乙烯 [®] 〕 | 1010 | 2010 | 1070 |
| 熔体流动率 (克/10分) | 1.0 | 1.0 | 3.1 |
| 密度 (克/cm ³) | 0.950 | 0.955 | 0.951 |
| 差示扫描量热法熔点 (°C) | 133.2 | 136.6 | 151.7 |
| 差示扫描量热法半宽 (°C) | 5.6 | 6.0 | 5.0 |

表 3

| | 对比例 1 | 例 1 | 例 2 | 例 3 |
|--|---------------|-------------|--------------|--------------|
| 聚乙烯混合物: | | | | |
| 共聚物 [I] (P H R) | I-A (1 0 0) | I-A (9 5) | I-A (8 5) | I-A (7 0) |
| 高密度聚乙烯 [II] (P H R) | | II-A (5) | II-A (1 5) | II-A (3 0) |
| 密度 (克/厘米 ³) | 0.905 | 0.908 | 0.913 | 0.920 |
| 熔体流动率 (克/10分) | 2.1 | 2.1 | 1.9 | 1.7 |
| 差示扫描量热法分析 | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 92.9 | 92.8 | 92.8 | 92.6 |
| | | 124.3 | 125.7 | 128.6 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | — | 0.16 | 0.52 | 1.2 |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | — | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| wa 1 / 2 (°C) | — | 19.4 | 19.9 | 21.3 |
| 成型方法: | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 |
| 薄膜的差示扫描量热法分析: | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 96.5 | 93.6 | 92.3 | 93.0 |
| | | 105.9 | 113.0 | 117.9 |
| | | 124.2 | 125.7 | 126.4 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | — | 0.16 | 0.58 | 0.99 |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | — | 0.84 | 0.87 | 0.78 |
| wa 1 / 2 (°C) | — | 15.0 | 17.2 | 22.8 |

表 3 (续 1)

| 聚乙烯混合物： 共聚物 [I] (P H R) | 对比例 2 | | 对比例 3 | | 对比例 4 | |
|---|-----------------------|---|---|---|---|---|
| | I-A (3 0) | Sumikathene [®] E (1 0 0) | Sumikathene [®] E (1 0 0) | Ultzex [®] 1520 L (1 0 0) | Ultzex [®] 1520 L (1 0 0) | Ultzex [®] 1520 L (1 0 0) |
| 高密度聚乙烯 [II] 密度 (克 / c m ³) | II-A (7 0) 0.913 | 0.913 | 0.913 | 0.913 | 0.913 | 0.913 |
| 熔体流动率 (克 / 1 0 分) | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 差示扫描量热法分析： 峰值温度 (°C) | 94.1 132.1 5.19 | 103.0 120.4 0.42 | 103.0 120.4 0.42 | 102.3 119.3 0.19 | 102.3 119.3 0.19 | 102.3 119.3 0.19 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ ($\Delta H_a + \Delta H_b$) / ΔH_t W a I / 2 (°C) | 1.0 27.4 吹塑法 | 1.0 34.2 吹塑法 | 1.0 34.2 吹塑法 | 1.0 31.0 吹塑法 | 1.0 31.0 吹塑法 | 1.0 31.0 吹塑法 |
| 模型方法： 薄膜的差示扫描量热法分析： 峰值温度 (°C) | 127.0 | 116.0 | 116.0 | 109.4 | 109.4 | 109.4 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ ($\Delta H_a + \Delta H_b$) / ΔH_t W a I / 2 (°C) | — | — | — | — | — | — |

表 3 (续)

| | 对比例 1 | 例 1 | 例 2 | 例 3 | 对比例 2 | 对比例 3 | 对比例 4 |
|----------------------------|-------|-----|------|------|-------|-------|-------|
| 薄膜特性: | | | | | | | |
| 光雾度 (%) | 2.5 | 3.0 | 6.1 | 9.9 | 14 | 13 | 9.8 |
| 光泽 (%) | 147 | 144 | 122 | 101 | 85 | 70 | 103 |
| 1%正切模数 (公斤/cm): | | | | | | | |
| MD | 730 | 870 | 1180 | 1750 | 3760 | 900 | 1100 |
| CD | 770 | 950 | 1410 | 2250 | 5040 | 1200 | 1400 |
| 落锤冲击强度 (公斤·厘米/毫米) | 2310 | 680 | 420 | 260 | 98 | 240 | 780 |
| Elmendorf 磨损 强度 (公斤/厘米) | | | | | | | |
| MD | 32 | 37 | 42 | 42 | 8 | 17 | 41 |
| CD | 63 | 75 | 109 | 158 | 265 | 190 | 154 |

表 4

| | 例 4 | 例 5 | 例 6 | 例 7 | 例 8 |
|--|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 聚乙烯混合物 | | | | | |
| 共聚物 (I) (P _H R) | I-B (85) | I-C (98) | I-O (94) | I-O (75) | I-O (95) |
| 高密度聚乙烯 (II) (P _H R) | II-A (15) | II-A (92) | II-A (6) | II-A (25) | II-B (5) |
| 密度 (克/厘米 ³) | 0.906 | 0.910 | 0.912 | 0.920 | 0.912 |
| 熔体流动率 (克/10分) | 1.7 | 1.7 | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| 差示扫描量热法分析: | | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 79.7 | 91.2 | 97.1 | 96.6 | 97.0 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | 125.7 | 120.3 | 122.8 | 126.7 | 124.9 |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | 0.79 | 0.10 | 0.21 | 0.82 | 0.19 |
| 模型方法: | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 薄膜的差示扫描量热法分析: | | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 21.8 | 17.2 | 17.2 | 19.3 | 14.0 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | 81.4 | 98.1 | 95.9 | 96.0 | 96.5 |
| 模型方法: | 112.2 | 122.4 | 123.7 | 125.9 | 126.1 |
| 薄膜的差示扫描量热法分析: | | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 1.02 | 0.05 | 0.23 | 0.93 | 0.22 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | 0.91 | 1.0 | 0.78 | 0.84 | 0.81 |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | 17.9 | 18.9 | 17.2 | 22.7 | 14.8 |

表 4 (续 1)

| | 例 9 | 例 10 | 例 11 | 例 12 |
|--|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 聚乙烯混合物 | | | | |
| 共聚物 [I] (PHR) | I-D (85) | I-D (85) | I-D (85) | 两步共聚物 (100) |
| 高密度聚乙烯 [II] (PHR) | II-A (15) | II-C (15) | II-A (15) | |
| 密度 (克/厘米 ³) | 0.915 | 0.915 | 0.915 | 0.912 |
| 熔体流动率 (克/10分) | 1.6 | 2.0 | 1.5 | 1.8 |
| 差示扫描量热法分析: | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 97.1 | 96.8 | 97.1 | 94.8 |
| | 124.9 | 124.8 | 124.9 | 126.5 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.14 |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| $w a_1 / 2$ (°C) | 17.0 | 17.4 | 17.0 | 13.1 |
| 模塑方法: | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 |
| 薄膜的差示扫描量热法分析 | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 96.3 | 96.3 | 95.2 | 92.8 |
| | 112.4 | 111.1 | 109.9 | 107.3 |
| | 125.2 | 124.2 | 125.3 | 126.0 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | 0.53 | 0.46 | 0.63 | 0.10 |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | 0.84 | 0.80 | 0.78 | 0.88 |
| $w a_1 / 2$ (°C) | 16.9 | 17.0 | 20.8 | 16.0 |

表 4 (续)

| | 例 4 | 例 5 | 例 6 | 例 7 | 例 8 | 例 9 | 例 10 | 例 11 | 例 12 |
|-----------------------------|--------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| 薄膜特性: | | | | | | | | | |
| 光雾度 (%) | 7.0 | 6.3 | 6.7 | 12 | 11 | 7.9 | 7.9 | 3.7 | 6.2 |
| 光泽 (%) | 107 | 119 | 116 | 97 | 89 | 99 | 103 | 142 | 121 |
| 1%正切模数(公斤/厘米): | | | | | | | | | |
| MD | 960 | 950 | 1060 | 1740 | 1140 | 1380 | 1360 | 1100 | 940 |
| OD | 1070 | 980 | 1130 | 2160 | 1280 | 1600 | 1630 | 1110 | 990 |
| 落锤冲击强度 (公斤·厘米/毫米) | 2800 < | 680 | 510 | 270 | 560 | 630 | 580 | 620 | 640 |
| Elmendo rf 磨损强度 (公斤/厘米): | | | | | | | | | |
| MD | 52 | 29 | 31 | 33 | 33 | 36 | 36 | 30 | 30 |
| OD | 84 | 71 | 83 | 145 | 82 | 83 | 70 | 125 | 85 |

表 4 (续)

| 对比例5 | 对比例6 | 对比例7 | 例13 | 对比例8 | 对比例9 |
|--|-------------------------|----------|---------|----------|-------------------------|
| 对比例5 | 对比例6 | 对比例7 | 例13 | 对比例8 | 对比例9 |
| 共聚物 [I] (PHR) I-E(70) | Sumikathene® L (100) | I-D(100) | I-G(85) | I-G(100) | Sumikathene® a (100) |
| 高密度聚乙烯 [II] (PHR) II-A(30) | | II-A(15) | | | |
| 密度 (克/厘米 ³) | 0.907 | 0.914 | 0.912 | 0.906 | 0.913 |
| 熔体流动率 (克/10分) | 1.5 | 2.7 | 1.8 | 1.8 | 2.0 |
| 差示扫描量热法分析: | | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 63.4 | 101.4 | 93.5 | 93.8 | 103.6 |
| | 127.7 | 120.3 | 125.2 | | 121.0 |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | 4.64 | 0.33 | 0.51 | — | 0.30 |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — | 1.0 |
| $w_{a1} / 2$ (°C) | 22.3 | 31.6 | 19.7 | — | 33.4 |
| 模塑方法: | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 | 吹塑法 |
| 薄膜的差示扫描量热法分析: | | | | | |
| 峰值温度 (°C) | 67.4 | 109.5 | 93.0 | 96.6 | 109.2 |
| | 117.4 | | 111.0 | | |
| | 126.9 | | 125.1 | | |
| $\Delta H_b / \Delta H_a$ | 7.04 | — | 0.60 | — | — |
| $(\Delta H_a + \Delta H_b) / \Delta H_t$ | 0.82 | — | 0.89 | — | — |
| $w_{a1} / 2$ (°C) | 17.7 | — | 19.3 | — | — |

表 4 (续)

| | 对比例5 | 对比例6 | 对比例7 | 例13 | 对比例8 | 对比例9 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 薄膜特性: | | | | | | |
| 光雾度(%) | 10.2 | 3.0 | 4.7 | 8.6 | 5.3 | 27.4 |
| 光泽(%) | 93 | 41 | 129 | 97 | 125 | 40 |
| 1%正切模数(公斤/厘米): | | | | | | |
| MD | 1250 | 1170 | 860 | 1240 | 710 | 1090 |
| OD | 1500 | 1310 | 930 | 1450 | 780 | 1260 |
| 落锤冲击强度 (公斤·厘米/毫米) | 630 | 220 | 2900 | 2900 | 2900 | 900 |
| ELMENDORF 磨损强度 (公斤/厘米): | | | | | | |
| MD | 82 | 34 | 31 | 91 | 73 | 101 |
| OD | 125 | 119 | 53 | 164 | 107 | 183 |

表 5

热封面积的撕裂强度(公斤/15分; 180°C)

| 热封温度(°C) | 对比例1 | 例1 | 例2 | 例3 | 对比例2 | 对比例3 | 对比例4 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 85 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | | |
| 90 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | | | 0.00 |
| 95 | 0.02 | 0.15 | 0.07 | 0.04 | | | 0.03 |
| 100 | 0.04 | 0.81 | 1.33 | 0.17 | | 0.00 | 0.06 |
| 105 | 0.24 | 2.91 | 3.80 | 0.67 | 0.00 | 0.01 | 0.69 |
| 110 | 0.53 | 4.00 | 4.79 | 3.30 | 0.03 | 0.10 | 1.96 |
| 115 | 1.21 | 5.39 | 5.36 | 3.88 | 0.04 | 0.30 | 3.10 |
| 120 | 2.81 | 5.51 | 6.36 | 4.03 | 0.08 | 2.15 | 3.88 |
| 125 | 3.83 | 5.42 | 6.01 | 5.33 | 0.15 | 4.50 | 5.36 |
| 130 | 5.55 | 5.94 | 5.79 | 6.00 | 0.21 | 4.95 | 5.38 |
| 135 | 5.34 | 6.22 | 6.19 | 5.85 | 0.47 | 5.50 | 6.58 |
| 140 | 4.78 | 6.20 | 6.44 | 5.27 | 1.48 | 5.90 | 4.94 |
| 145 | | | | | 4.67 | | |
| 150 | | | | | 4.50 | | |

表 6
热封面积的撕裂长度(毫米)

| 热封温度(°C) | 对比例1 | 例1 | 例2 | 例3 | 对比例2 | 对比例3 | 对比例4 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 100 | | 20< | 20< | | | | |
| 105 | | 17.0 | 18.3 | | | | |
| 110 | 13.7 | 14.0 | 20< | | | | |
| 115 | | 10.5 | 10.9 | 14.2 | | 20< | 20< |
| 120 | 20< | 4.3 | 6.3 | 12.5 | | 18.2 | 14.7 |
| 125 | 15.2 | 1> | 1> | 8.6 | | 16.5 | 13.0 |
| 130 | 9.2 | 1> | 1> | 8.2 | | 13.0 | 7.5 |
| 135 | 4.4 | 1> | 1> | 6.2 | | 3.4 | 1< |
| 140 | 1>* | 1> | 1> | 3.0 | | 1.2 | 1< |
| 145 | 切割 | 2.7 | 1> | 4.9 | | 4.0 | 1< |
| 150 | | 切割 | 1.5 | 1.8 | 20< | 切割 | 1< |
| 155 | | | 切割 | 切割 | 16.1 | | 切割 |
| 160 | | | | | 7.9 | | |
| 165 | | | | | 4.7 | | |
| 170 | | | | | 切割 | | |

注：*切割热封层。

表 7

热封面积的撕裂强度 (公斤/15分, 180℃)

热封温度

| <u>(°C)</u> | <u>例4</u> | <u>例5</u> | <u>例6</u> | <u>例7</u> | <u>例8</u> |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 70 | 0.03 | | | | |
| 75 | 0.07 | | | | |
| 80 | 2.03 | | | | |
| 85 | 2.95 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 90 | 3.42 | 0.07 | 0.17 | 0.03 | 0.06 |
| 95 | 3.80 | 0.83 | 0.93 | 0.09 | 1.35 |
| 100 | 3.76 | 2.09 | 2.19 | 0.76 | 2.71 |
| 105 | 4.23 | 3.43 | 4.00 | 3.20 | 4.56 |
| 110 | 4.25 | 3.81 | 4.45 | 3.12 | 5.39 |
| 115 | 4.42 | 4.26 | 4.30 | 3.56 | 5.65 |
| 120 | 4.57 | 4.45 | 3.59 | 3.62 | 5.74 |
| 125 | 4.88 | | | 4.17 | 5.33 |
| 130 | 4.95 | | | 4.63 | |
| 135 | 5.00 | | | | |
| 140 | 5.22 | | | | |

表 7 (续1)

热封面积的撕裂强度(公斤/15分; 180℃)

热封温度

| <u>(℃)</u> | <u>例9</u> | <u>例10</u> | <u>例11</u> | <u>例12</u> | <u>对比例5</u> |
|------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|
| 70 | | | | | 0.03 |
| 75 | 0 | | | | 1.70 |
| 80 | 0.03 | | | | 3.28 |
| 85 | 0.73 | 0 | 0 | 0 | 4.17 |
| 90 | 1.13 | 0.01 | 0.01 | 0.10 | 5.35 |
| 95 | 1.47 | 0.21 | 0.04 | 1.00 | 4.83 |
| 100 | 3.28 | 1.45 | 1.23 | 2.51 | 4.94 |
| 105 | 3.83 | 1.45 | 2.02 | 4.22 | 4.80 |
| 110 | 4.23 | 1.88 | 2.15 | 5.12 | 5.03 |
| 115 | 4.80 | 2.42 | 3.20 | 5.60 | 5.12 |
| 120 | 5.13 | 2.97 | 2.38 | 5.70 | 5.63 |
| 125 | 5.47 | 3.30 | 3.95 | 5.66 | 5.48 |
| 130 | 5.87 | 4.20 | 4.80 | 5.35 | 5.38 |
| 135 | 5.88 | 4.95 | 5.72 | 5.80 | 6.03 |
| 140 | 5.75 | 5.32 | 5.77 | 5.12 | 5.88 |

表 7 (续 2)

热封面积的撕裂强度 (公斤/15分, 180℃)

热封温度

| (℃) | 对比例 6 | 对比例 7 | 例 1 3 | 对比例 8 | 对比例 9 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 70 | | | 0 | | |
| 75 | | | 0.01 | 0 | |
| 80 | | | 0.02 | 0.01 | 0 |
| 85 | | 0 | 0.03 | 0.01 | 0.01 |
| 90 | 0.01 | 0.02 | 0.16 | 0.23 | 0.02 |
| 95 | 0.02 | 0.15 | 1.10 | 0.47 | 0.05 |
| 100 | 0.04 | 2.15 | 1.82 | 1.58 | 0.33 |
| 105 | 0.42 | 3.03 | 2.28 | 2.47 | 1.87 |
| 110 | 1.83 | 4.05 | 3.12 | 3.30 | 2.32 |
| 115 | 2.08 | 4.58 | 3.25 | 3.85 | 3.92 |
| 120 | 3.85 | 4.93 | 3.65 | 4.13 | 4.32 |
| 125 | 4.78 | 4.90 | 4.20 | 4.20 | 4.70 |
| 130 | 5.17 | 5.00 | 4.75 | 4.42 | 5.57 |
| 135 | | 4.93 | 5.18 | 4.83 | 5.65 |
| 140 | 5.33 | 4.87 | 5.27 | 4.98 | 5.75 |

表 8

热封面积的撕裂长度(毫米)

热封温度

| (°C) | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 | 例8 |
|------|------|------|------|------|------|
| 80 | 20 < | | | | |
| 85 | 12.5 | | | | |
| 90 | 8.0 | | | | |
| 95 | 6.0 | | | | |
| 100 | 7.8 | 20 < | 20 < | 20 < | 20 < |
| 105 | 3.3 | 13.3 | 11.0 | 17.6 | 18.1 |
| 110 | 5.2 | 12.7 | 7.2 | 15.0 | 6.9 |
| 115 | 6.9 | 4.7 | 3.7 | 11.5 | 2.5 |
| 120 | 7.5 | 2.3 | 2.6 | 6.8 | 2.6 |
| 125 | 8.1 | 2.6 | 2.5 | 5.7 | 2.9 |
| 130 | 8.8 | 3.0 | 2.6 | 4.6 | 4.0 |
| 135 | 6.9 | 4.5 | 3.9 | 4.3 | 5.1 |
| 140 | 10.1 | 4.9 | 4.9 | 3.8 | 4.8 |
| 145 | 11.9 | 6.7 | 7.4 | 5.4 | 6.5 |
| 150 | 14.2 | 8.6 | 8.4 | 7.7 | |

表 8 (续1)

热封面积的撕裂长度(毫米)

| 热封温度 (°C) | 例9 | 例10 | 例11 | 例12 | 对比例5 |
|--------------|------|------|------|------|------|
| 80 | | | | | 13.9 |
| 85 | | | | | 10.2 |
| 90 | | | | | 7.1 |
| 95 | 20< | | | | 9.1 |
| 100 | 18.6 | 20< | 20< | 20< | 8.2 |
| 105 | 6.0 | 15.5 | 16.5 | 16.1 | 9.9 |
| 110 | 1.4 | 11.5 | 11.4 | 7.0 | 10.9 |
| 115 | 1.5 | 10.5 | 8.8 | 3.1 | 12.3 |
| 120 | 1.5 | 5.4 | 4.7 | 2.3 | 14.4 |
| 125 | 3.9 | 6.1 | 3.7 | 2.1 | 12.7 |
| 130 | 4.3 | 3.6 | 2.3 | 2.5 | 14.6 |
| 135 | 4.1 | 4.1 | 3.7 | 2.2 | 16.7 |
| 140 | 4.7 | 5.8 | 4.8 | 3.3 | 14.8 |
| 145 | 5.5 | 9.9 | 5.4 | 5.0 | 9.9 |
| 150 | 10.3 | 13.3 | 7.9 | 8.4 | 10.3 |

表 8(续2)

热封面积的撕裂长度(毫米)

热封温度

| (°C) | 对比例6 | 对比例7 | 例13 | 对比例8 | 对比例9 |
|------|------|------|------|------|------|
| 80 | | | | | |
| 85 | | | | | |
| 90 | | | | | |
| 95 | | | 20 < | 20 < | |
| 100 | | 20 < | 13.0 | 13.8 | |
| 105 | | 15.4 | 10.0 | 10.2 | 20 < |
| 110 | 20 < | 5.1 | 4.0 | 6.8 | 14.8 |
| 115 | 13.5 | 2.9 | 5.2 | 4.5 | 11.0 |
| 120 | 8.2 | 2.1 | 1.2 | 1.5 | 6.0 |
| 125 | 4.3 | 2.9 | 0.5 | 0.8 | 2.5 |
| 130 | 2.2 | 3.0 | 0.5 | 2.0 | 1.5 |
| 135 | 2.7 | 5.2 | 0.5 | 1.5 | 0.5 |
| 140 | 3.8 | 7.1 | 1.3 | 3.0 | 0.5 |
| 145 | 5.8 | 11.0 | 1.8 | 4.0 | 1.0 |
| 150 | 8.0 | 15.5 | 2.7 | 6.0 | 2.0 |

表 9

吸热峰值温度 (°C)

降温速度

| <u>例 号</u> | <u>1 °C / min</u> | | <u>10 °C / min</u> | | |
|------------|-------------------|-------|--------------------|---------|----------|
| 例 1 | 92.8 | 124.3 | 93.6 | (121.0) | 124.8 |
| 例 2 | 92.8 | 125.7 | 92.3 | 123.6 | (126.5)* |
| 例 3 | 92.8 | 123.6 | 91.9 | 126.1 | |
| 对比例 4 | 102.3 | 119.3 | 102.6 | 116.0 | (119.8)* |

注：*：括号表示由于峰值高度变化小于最大峰值高度的 1 / 10，

因此这个峰值看起来象峰值。

图 1

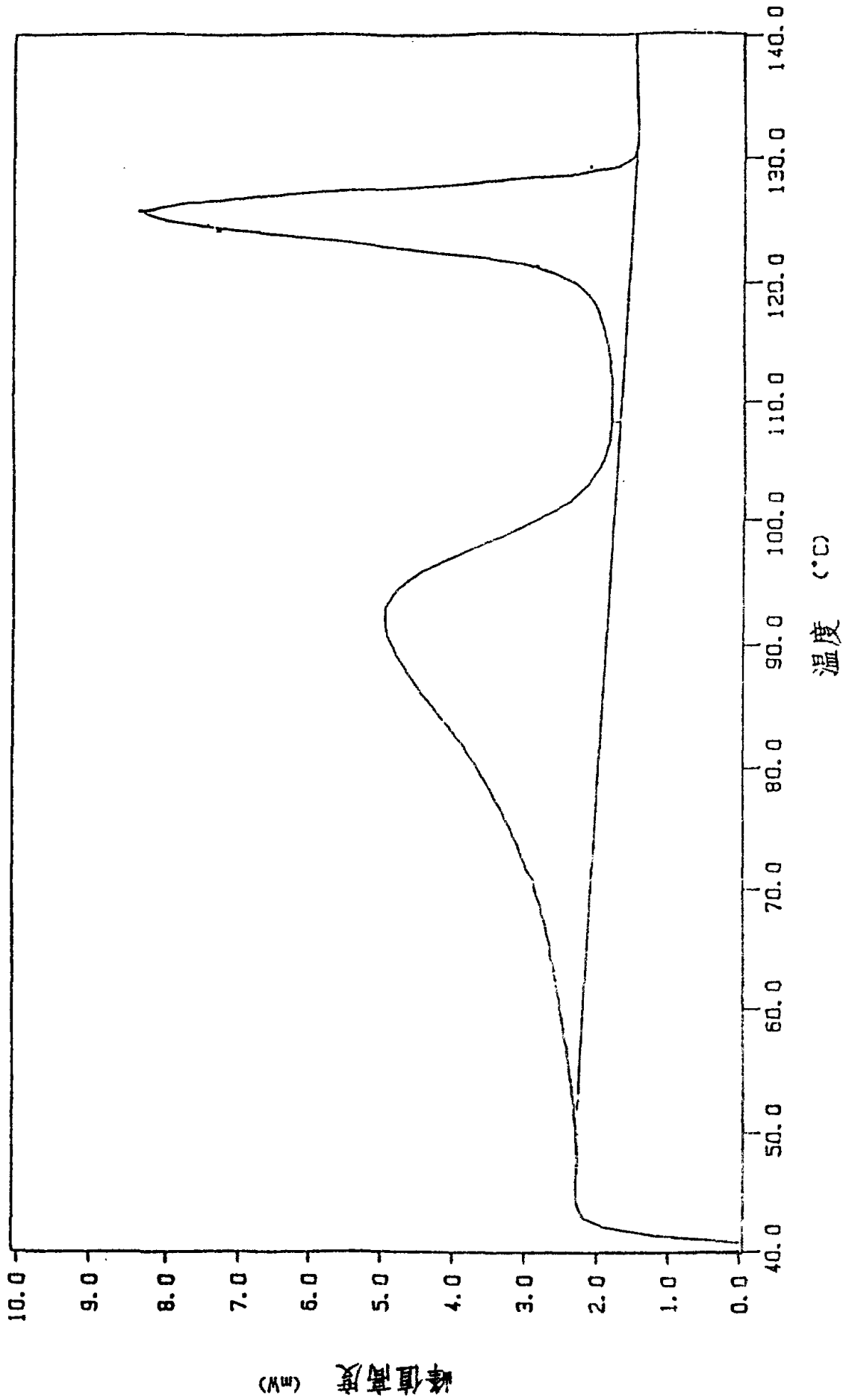


图 2

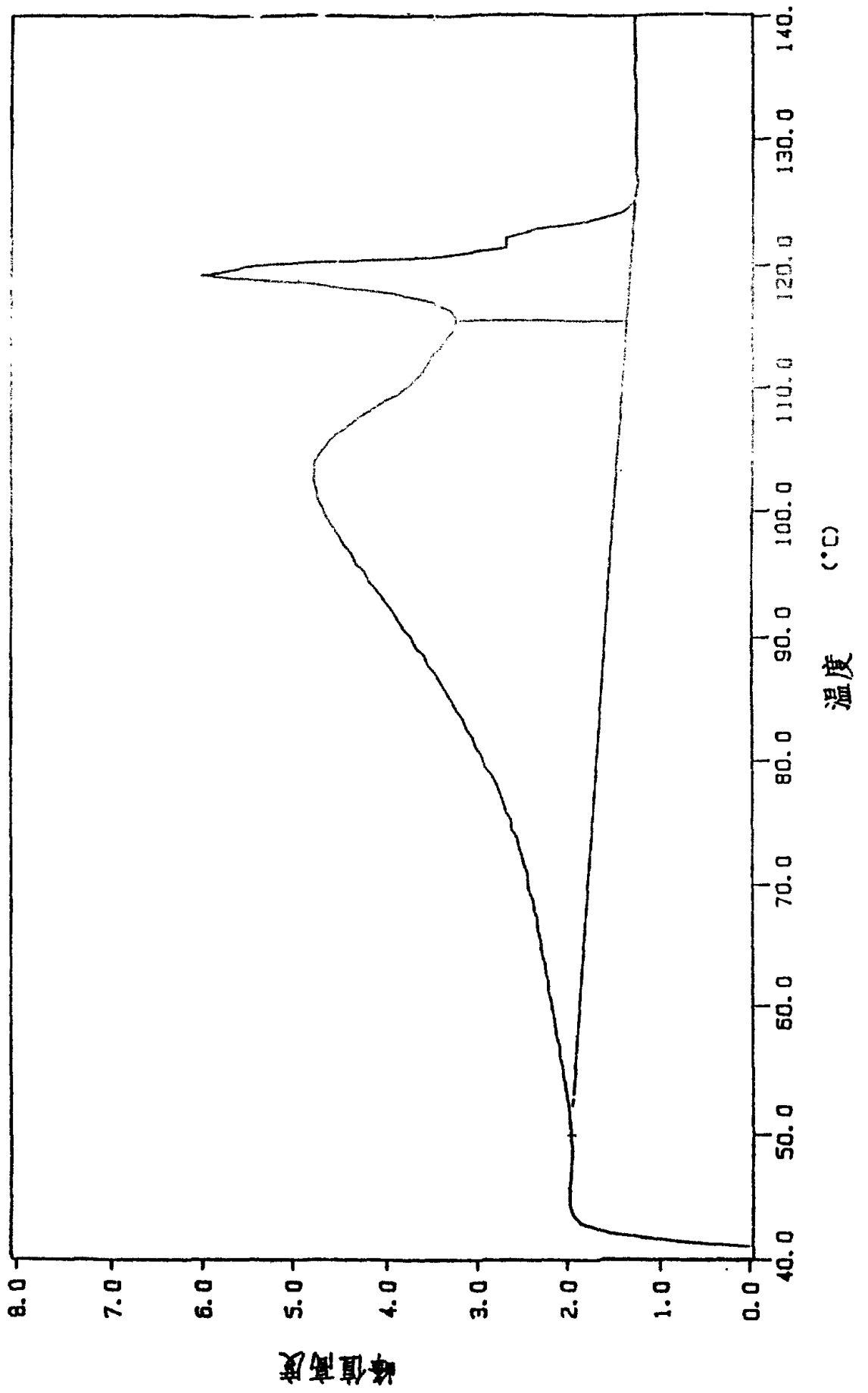


图 3

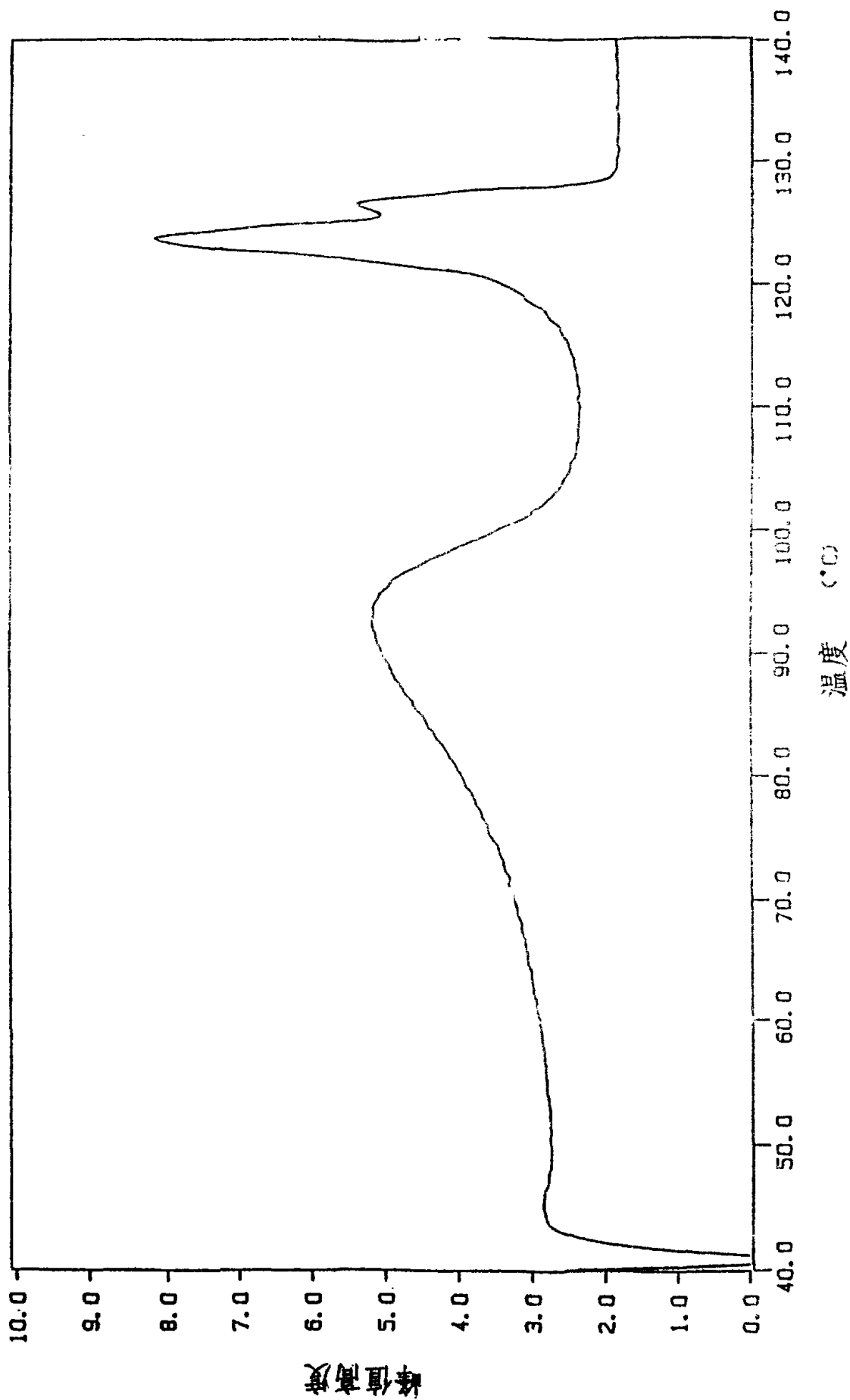


图 4

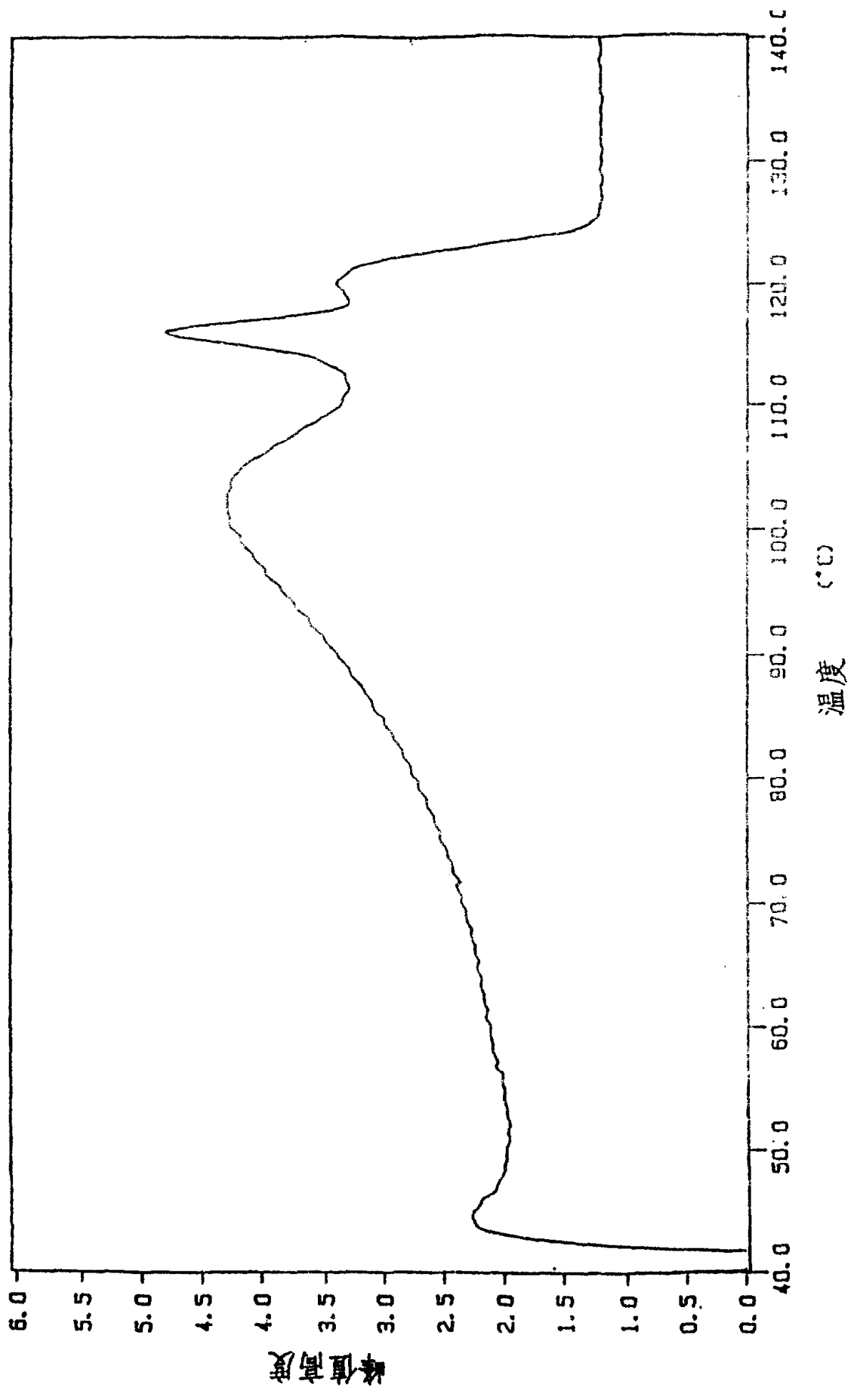


图 5

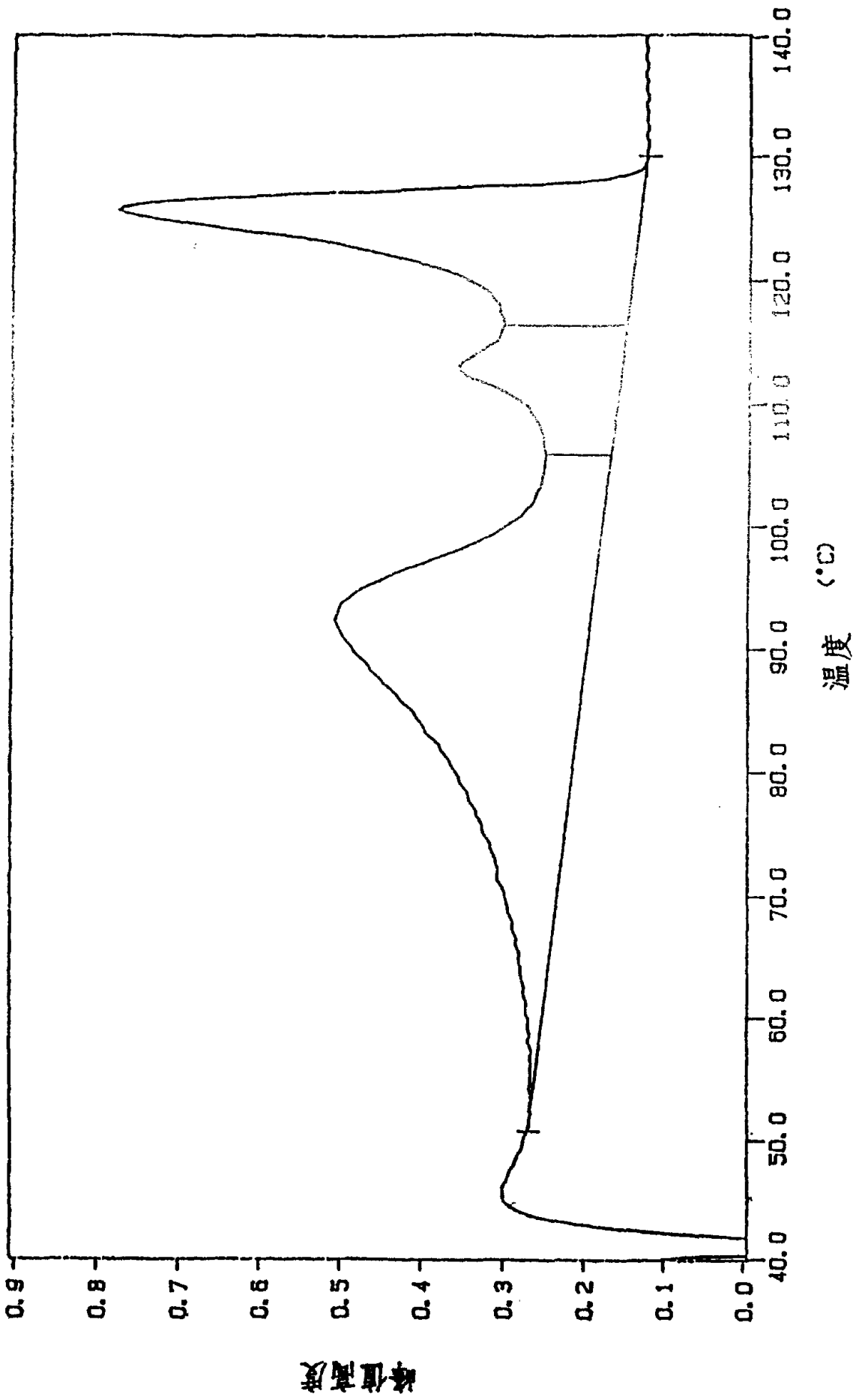


图 6

