



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118201771 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 14

(21) 申请号 202280073800.9

(22) 申请日 2022.11.09

(30) 优先权数据

63/278749 2021.11.12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/079549 2022.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/086825 EN 2023.05.19

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 J·王

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

B32B 7/10 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/16 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

高刚度双轴定向聚乙烯膜

(57) 摘要

一种具有至少一个层的膜,并且该层包含多峰高密度聚乙烯,该多峰高密度聚乙烯具有:为0.8g/10min至5.0g/10min的熔体指数(I_2);为0.950g/cc至0.965g/cc的密度;为10至20的多分散度(M_w/M_n);以及为500,000g/mol至1,000,000g/mol的分子量(M_z)。该膜是双轴定向聚乙烯膜。

1. 一种包括至少一个层的膜,所述至少一个层包含:
多峰高密度聚乙烯,所述多峰高密度聚乙烯包含:
为0.8g/10min至5.0g/10min的熔体指数 (I_2);
为0.950g/cc至0.965g/cc的密度;
为10至20的多分散度 (M_w/M_n);以及
为500,000g/mol至1,000,000g/mol的分子量 (M_z),
其中所述膜是双轴定向聚乙烯膜。
2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述多峰高密度聚乙烯包含为1.0g/10min至3.0g/10min的熔体指数 (I_2)。
3. 根据权利要求1或2中任一项所述的膜,其中所述多峰高密度聚乙烯包含为0.955g/cc至0.960g/cc的密度。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的膜,其中所述多峰高密度聚乙烯包含为10至15的多分散度 (M_w/M_n)。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的膜,其中所述多峰高密度聚乙烯包含为550,000g/mol至900,000g/mol的分子量 M_z 。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的膜,其中所述多峰高密度聚乙烯包含为5.0至15.0的熔体指数比 (I_{10}/I_2)。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的膜,其中所述多峰高密度聚乙烯包含为110,000g/mol至135,000g/mol的分子量 M_w 。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的膜,其中所述多峰高密度聚乙烯包含为9,000g/mol至10,000g/mol的分子量 M_n 。
9. 一种双轴定向多层膜,包括:
包含多峰高密度聚乙烯的芯层,所述多峰高密度聚乙烯包含:
为0.8g/10min至5.0g/10min的熔体指数 (I_2);
为0.950g/cc至0.965g/cc的密度;
为10至20的多分散度 (M_w/M_n);以及
为500,000g/mol至1,000,000g/mol的分子量 (M_z);
位于所述芯层的第一侧上的第一层;以及
位于所述芯层的第二侧上的第二层。
10. 根据权利要求9所述的双轴定向多层膜,其中所述第一层和所述第二层中的至少一个包含多峰高密度聚乙烯,所述多峰高密度聚乙烯包含:
为0.8g/10min至5.0g/10min的熔体指数 (I_2);
为0.950g/cc至0.965g/cc的密度;
为10至20的多分散度 (M_w/M_n);以及
为500,000g/mol至1,000,000g/mol的分子量 (M_z)。
11. 根据权利要求9或10中任一项所述的双轴定向多层膜,其中所述第一层和所述第二层是由相同的材料制成的。
12. 根据权利要求9至11中任一项所述的双轴定向多层膜,其中
所述第一层的第一侧位于所述芯层的所述第一侧上,并且所述第二层的第一侧位于所

述芯层的所述第二侧上,

第三层位于所述第一层的第二侧上,并且

第四层位于所述第二层的第二侧上。

13.根据权利要求9至12中任一项所述的双轴定向多层膜,其中所述多层膜包含2%至70%的雾度。

14.根据权利要求9至13中任一项所述的双轴定向多层膜,其中所述多层膜在MD(纵向方向)上包含为500MPa至2500MPa的1%割线模量。

15.一种制品,其包括根据权利要求1至8中任一项所述的膜或根据权利要求9至14中任一项所述的多层膜。

高刚度双轴定向聚乙烯膜

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年11月12日提交并且名称为“高刚度双轴定向聚乙烯膜 (HIGH STIFFNESS BIAXIALLY ORIENTED POLYETHYLENE FILMS)”的美国申请序列号63/278,749的权益和优先权,该美国申请的全部内容以引用方式并入本公开。

技术领域

[0003] 本公开的实施方案一般涉及双轴定向聚乙烯 (BOPE) 膜,并且更具体地涉及具有高刚度的BOPE膜。

背景技术

[0004] 市场上希望在层压柔性食品包装中使用BOPE膜以有利于包装的回收。尽管一些可商购获得的BOPE膜提供了优异的光学特性以及韧性,但是它们对刚度和耐热性的缺乏将此类BOPE膜的使用局限于相对窄的应用范围内。增加层压BOPE柔性包装刚度的挑战是可以掺入到膜结构中以允许总体膜密度/刚度,同时仍然维持稳健的加工窗口的高密度聚乙烯 (HDPE) 的水平。

[0005] 因此,仍然需要可回收的、具有合适的刚度和良好的可加工性的BOPE多层膜。

发明内容

[0006] 掺入本文所述的HDPE的BOPE膜的实施方案通过提供具有改善的刚度和可加工性窗口的BOPE膜满足了这些需要。

[0007] 在第一方面,本发明涉及一种包括至少一个层的膜,至少一个层包含:多峰高密度聚乙烯,该多峰高密度聚乙烯包含:为0.8g/10min至5.0g/10min的熔体指数 (I_2);为0.950g/cc至0.965g/cc的密度;为10至20的多分散度 (M_w/M_n);以及为500,000g/mol至1,000,000g/mol的分子量 (M_z),其中膜为双轴定向聚乙烯膜。

[0008] 在第二方面,本发明涉及如第一方面所述的膜,其中多峰高密度聚乙烯包含为1.0g/10min至3.0g/10min的熔体指数 (I_2)。

[0009] 第三方面包括如第一或第二方面中任一项所述的膜,其中多峰高密度聚乙烯包含为0.955g/cc至0.960g/cc的密度。

[0010] 第四方面包括如第一至第三方面中任一项所述的膜,其中多峰高密度聚乙烯包含为10至15的多分散度 (M_w/M_n)。

[0011] 第五方面包括如第一至第四方面中任一项所述的膜,其中多峰高密度聚乙烯包含为550,000g/mol至900,000g/mol的分子量 M_z 。

[0012] 第六方面包括如第一至第五方面中任一项所述的膜,其中多峰高密度聚乙烯包含为5.0至15.0的熔体指数比 (I_{10}/I_2)。

[0013] 第七方面包括如第一至第六方面中任一项所述的膜,其中多峰高密度聚乙烯包含为110,000g/mol至135,000g/mol的分子量 M_w 。

[0014] 第八方面包括如第一至第七方面中任一项所述的膜,其中多峰高密度聚乙烯包含为9,000g/mol至10,000g/mol的分子量 M_n 。

[0015] 第九方面包括一种多层膜,该多层膜包括:包含多峰高密度聚乙烯的芯层,该多峰高密度聚乙烯包含:为0.8g/10min至5.0g/10min的熔体指数(I_2);为0.950g/cc至0.965g/cc的密度;为10至20的多分散度(M_w/M_n);以及为500,000g/mol至1,000,000g/mol的分子量(M_z);位于芯层的第一侧上的第一层;以及位于芯层的第二侧上的第二层。

[0016] 第十方面包括如第九方面所述的多层膜,其中第一层和第二层中的至少一个包含多峰高密度聚乙烯,该多峰高密度聚乙烯包含:为0.8g/10min至5.0g/10min的熔体指数(I_2);为0.950g/cc至0.965g/cc的密度;为10至20的多分散度(M_w/M_n);以及为500,000g/mol至1,000,000g/mol的分子量(M_z)。

[0017] 第十一方面包括如第九或第十方面中任一项所述的多层膜,其中第一层和第二层是由相同的材料制成的。

[0018] 第十二方面包括如第九至第十一方面中任一项所述的多层膜,其中第一层的第一侧位于芯层的第一侧上并且第二层的第一侧位于芯层的第二侧上,第三层位于第一层的第二侧上,并且第四层位于第二层的第二侧上。

[0019] 第十三方面包括如第九至第十二方面中任一项所述的多层膜,其中多层膜包含2%至70%的雾度。

[0020] 第十四方面包括如第九至第十三方面中任一项所述的多层膜,其中多层膜在MD(纵向方向)上包含为500MPa至2500MPa的1%割线模量。

[0021] 第十五方面包括一种柔性包装、袋、小袋或直立小袋,其包含如第一至第八方面中任一项所述的膜或如第九至第十四方面中任一项所述的多层膜。

[0022] 这些和其它实施方案更详细地描述于以下具体实施方式和附图中。

具体实施方式

[0023] 现在将描述本申请的具体实施方案。然而,本公开可以以不同形式实施并且不应被解释为限于本公开中所阐述的实施方案。相反地,提供这些实施方案以使得本公开将透彻且完整,且将向本领域的技术人员充分传达主题的范围。

[0024] 定义

[0025] 术语“聚合物”是指通过使单体(无论是相同类型还是不同类型)聚合来制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖通常用于指代仅由一种类型的单体制备的聚合物的术语“均聚物”以及指代由两种或更多种不同单体制备的聚合物的“共聚物”。如本文所用的术语“互聚物”是指通过至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。因此,通用术语互聚物包括共聚物,和由超过两种不同类型的单体制备的聚合物,如三元共聚物。

[0026] “聚乙烯”或“基于乙烯的聚合物”应指包含大于50摩尔%的衍生自乙烯单体的单元的聚合物。这包括聚乙烯均聚物或共聚物(意指衍生自两种或更多种共聚单体的单元)。本领域中已知的聚乙烯的常见形式包含低密度聚乙烯(LDPE);线性低密度聚乙烯(LLDPE);超低密度聚乙烯(ULDPE);极低密度聚乙烯(VLDPE);中等密度聚乙烯(MDPE);和高密度聚乙烯(HDPE)。

[0027] 术语“LDPE”也可称为“高压乙烯聚合物”或“高度分支聚乙烯”且定义为意指聚合

物在高压釜或管状反应器中在高于14,500psi (100MPa)的压力下通过使用自由基引发剂(如过氧化物)部分或完全均聚或共聚合(参见例如US 4,599,392,其以引用的方式并入本文中)。LDPE树脂通常具有在0.916g/cm至0.935g/cm范围内的密度。

[0028] 术语“LLDPE”包括使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂体系制备的树脂,以及使用单位点催化剂,包括但不限于双茂金属催化剂(有时被称为“m-LLDPE”)和限制几何构型催化剂制备的树脂;以及使用后茂金属和分子催化剂制备的树脂。LLDPE包括线性、基本上线性或非均相聚乙烯类共聚物或均聚物。与LDPE相比,LLDPE包括较少的长链支化并且包含基本上线性的乙烯聚合物,其在美国专利5,272,236、美国专利5,278,272、美国专利5,582,923和美国专利5,733,155中进一步定义;均质支化的线性乙烯聚合物组合物,如美国专利第3,645,992号中的那些;多相支化的乙烯聚合物,如根据美国专利第4,076,698号中公开的工艺制备的那些;和/或其共混物(如US 3,914,342或US 5,854,045中公开的那些)。可以使用本领域已知的任何类型的反应器或反应器配置经由气相、溶液相或浆料聚合或它们的任何组合来制备LLDPE树脂。

[0029] 术语“MDPE”是指密度为0.926至0.945g/cc的聚乙烯。“MDPE”通常使用铬或齐格勒-纳塔催化剂或使用单位点催化剂(包括但不限于双茂金属催化剂和限定几何构型的催化剂)制备。

[0030] 术语“HDPE”是指密度大于约0.945g/cc且至多约0.980g/cc的聚乙烯,其一般用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂、铬催化剂或单位点催化剂(包括但不限于双茂金属催化剂和限制几何构型的催化剂)制备。

[0031] 术语“ULDPE”是指密度为0.880g/cc至0.909g/cc的聚乙烯,其通常用齐格勒-纳塔催化剂、单位点催化剂(包括但不限于双茂金属催化剂和限制几何构型的催化剂)以及后茂金属、分子催化剂制备。如本文所用,术语“基于丙烯的聚合物”是指包含聚合形式的聚合物,所述聚合物是指包含大于50重量%的衍生自丙烯单体的单元的聚合物。这包括丙烯均聚物、无规共聚聚丙烯、抗冲共聚聚丙烯、丙烯/ α -烯烃互聚物和丙烯/ α -烯烃共聚物。这些聚丙烯材料在本领域中是公知的。

[0032] “多层膜”意指具有多于一层的任何结构。例如,多层结构可具有两个、三个、四个、五个或更多个层。多层膜可以被描述为具有用字母表示的层。举例来说,具有芯层B和两个外部层A和C的三层结构可指定为A/B/C。同样,具有两个芯层B和C以及两个外部层A和D的结构将表示为A/B/C/D。此外,技术人员将知道E、F、G等其它层也可并入该结构中。

[0033] 如本文所用,“多峰”意指可通过具有至少两种(2)具有变化的密度和重均分子量的聚合物子组分来表征的组合物,并且任选地还可以具有不同的熔体指数值。在一种实施方案中,可通过在示出分子量分布的凝胶渗透色谱法(GPC)色谱图中具有至少两个不同的峰来定义多峰。在另一个实施方案中,可以通过在示出短链支化分布的结晶洗脱分馏(CEF)色谱图中具有至少两个不同的峰来定义多峰。多峰包括具有两个峰的树脂以及具有多于两个峰(例如三个峰或四个峰)的树脂。

[0034] 现在将详细参考本公开的BOPE膜实施方案,其中BOPE膜包含如本文所公开和描述的多峰HDPE。一些实施方案包括具有至少一个包含如本文所公开和描述的多峰HDPE的层的多层膜。

[0035] 本文所公开和描述的BOPE膜具有至少一个包含多峰HDPE的层,该多峰HDPE具有为

0.5g/10min至10.0g/10min的熔体指数 (I_2)、为0.940g/cc至0.965g/cc的密度、为10至20的多分散度 (M_w/M_n) 以及为500,000g/mol至1,000,000g/mol的分子量 (M_z)。

[0036] 高密度聚乙烯

[0037] 在实施方案中,多峰HDPE的熔体指数 (I_2) 为0.8g/10min至5.0g/10min,诸如1.0g/10min至5.0g/10min、1.5g/10min至5.0g/10min、2.0g/10min至5.0g/10min、2.5g/10min至5.0g/10min、3.0g/10min至5.0g/10min、3.5g/10min至5.0g/10min、4.0g/10min至5.0g/10min、4.5g/10min至5.0g/10min、0.8g/10min至4.5g/10min、1.0g/10min至4.5g/10min、1.5g/10min至4.5g/10min、2.0g/10min至4.5g/10min、2.5g/10min至4.5g/10min、3.0g/10min至4.5g/10min、3.5g/10min至4.5g/10min、4.0g/10min至4.5g/10min、0.8g/10min至4.0g/10min、1.0g/10min至4.0g/10min、1.5g/10min至4.0g/10min、2.0g/10min至4.0g/10min、2.5g/10min至4.0g/10min、3.0g/10min至4.0g/10min、3.5g/10min至4.0g/10min、0.8g/10min至3.5g/10min、1.0g/10min至3.5g/10min、1.5g/10min至3.5g/10min、2.0g/10min至3.5g/10min、2.5g/10min至3.5g/10min、3.0g/10min至3.5g/10min、0.8g/10min至3.0g/10min、1.0g/10min至3.0g/10min、1.5g/10min至3.0g/10min、2.0g/10min至3.0g/10min、2.5g/10min至3.0g/10min、0.8g/10min至2.5g/10min、1.0g/10min至2.5g/10min、1.5g/10min至2.5g/10min、2.0g/10min至2.5g/10min、0.8g/10min至2.0g/10min、1.0g/10min至2.0g/10min、1.5g/10min至2.0g/10min、0.8g/10min至1.5g/10min、1.0g/10min至1.5g/10min、或0.8g/10min至1.0g/10min。

[0038] 在一个或多个实施方案中,多峰HDPE的密度为0.950g/cc至0.965g/cc,诸如0.952g/cc至0.965g/cc、0.955g/cc至0.965g/cc、0.958g/cc至0.965g/cc、0.960g/cc至0.965g/cc、0.962g/cc至0.965g/cc、0.950g/cc至0.962g/cc、0.952g/cc至0.962g/cc、0.955g/cc至0.962g/cc、0.958g/cc至0.962g/cc、0.960g/cc至0.962g/cc、0.950g/cc至0.960g/cc、0.952g/cc至0.960g/cc、0.955g/cc至0.960g/cc、0.958g/cc至0.960g/cc、0.950g/cc至0.958g/cc、0.952g/cc至0.958g/cc、0.955g/cc至0.958g/cc、0.950g/cc至0.955g/cc、0.952g/cc至0.955g/cc、0.950g/cc至0.952g/cc。

[0039] 在实施方案中,多峰HDPE的多分散度 (M_w/M_n) 为10至20,诸如11至20、12至20、13至20、14至20、15至20、16至20、17至20、18至20、19至20、10至19、11至19、12至19、13至19、14至19、15至19、16至19、17至19、18至19、10至18、11至18、12至18、13至18、14至18、15至18、16至18、17至18、10至17、11至17、12至17、13至17、14至17、15至17、16至17、10至16、11至16、12至16、13至16、14至16、15至16、10至15、11至15、12至15、13至15、14至15、10至14、11至14、12至14、13至14、10至13、11至13、12至13、10至12、11至12、或10至11。

[0040] 在实施方案中,多峰HDPE的熔体指数比 (I_{10}/I_2) 为5.0至15.0,诸如6.0至15.0、7.0至15.0、8.0至15.0、9.0至15.0、10.0至15.0、11.0至15.0、12.0至15.0、13.0至15.0、14.0至15.0、5.0至14.0、6.0至14.0、7.0至14.0、8.0至14.0、9.0至14.0、10.0至14.0、11.0至14.0、12.0至14.0、13.0至14.0、5.0至13.0、6.0至13.0、7.0至13.0、8.0至13.0、9.0至13.0、10.0至13.0、11.0至13.0、12.0至13.0、5.0至12.0、6.0至12.0、7.0至12.0、8.0至12.0、9.0至12.0、10.0至12.0、11.0至12.0、5.0至11.0、6.0至11.0、7.0至11.0、8.0至11.0、9.0至11.0、10.0至11.0、5.0至10.0、6.0至10.0、7.0至10.0、8.0至10.0、9.0至10.0、5.0至9.0、6.0至9.0、7.0至9.0、8.0至9.0、5.0至8.0、6.0至8.0、7.0至8.0、5.0至7.0、6.0至7.0、或5.0至

6.0。

[0041] 在一个或多个实施方案中,多峰HDPE的熔体指数比(I_{21}/I_2)为60至80,诸如62至80、65至80、68至80、70至80、72至80、75至80 78至80、60至78、62至78、65至78、68至78、70至78、72至78、75至78、60至75、62至75、65至75、68至75、70至75、72至75、60至72、62至72、65至72、68至72、70至72、60至70、62至70、65至70、68至70、60至68、62至68、65至68、60至65、62至65、或60至62。

[0042] 在实施方案中,多峰HDPE通过GPC测量的分子量(Mn)为9,000g/mol至10,000g/mol,诸如9,100g/mol至10,000g/mol、9,200g/mol至10,000g/mol、9,300g/mol至10,000g/mol、9,400g/mol至10,000g/mol、9,500g/mol至10,000g/mol、9,600g/mol至10,000g/mol、9,700g/mol至10,000g/mol、9,800g/mol至10,000g/mol、9,900g/mol至10,000g/mol、9,000g/mol至9,900g/mol、9,100g/mol至9,900g/mol、9,200g/mol至9,900g/mol、9,300g/mol至9,900g/mol、9,400g/mol至9,900g/mol、9,500g/mol至9,900g/mol、9,600g/mol至9,900g/mol、9,700g/mol至9,900g/mol、9,800g/mol至9,900g/mol、9,000g/mol至9,800g/mol、9,100g/mol至9,800g/mol、9,200g/mol至9,800g/mol、9,300g/mol至9,800g/mol、9,400g/mol至9,800g/mol、9,500g/mol至9,800g/mol、9,600g/mol至9,800g/mol、9,700g/mol至9,800g/mol、9,000g/mol至9,700g/mol、9,100g/mol至9,700g/mol、9,200g/mol至9,700g/mol、9,300g/mol至9,700g/mol、9,400g/mol至9,700g/mol、9,500g/mol至9,700g/mol、9,600g/mol至9,700g/mol、9,000g/mol至9,600g/mol、9,100g/mol至9,600g/mol、9,200g/mol至9,600g/mol、9,300g/mol至9,600g/mol、9,400g/mol至9,600g/mol、9,500g/mol至9,600g/mol、9,000g/mol至9,500g/mol、9,100g/mol至9,500g/mol、9,200g/mol至9,500g/mol、9,300g/mol至9,500g/mol、9,400g/mol至9,500g/mol、9,000g/mol至9,400g/mol、9,100g/mol至9,400g/mol、9,200g/mol至9,400g/mol、9,300g/mol至9,400g/mol、9,000g/mol至9,300g/mol、9,100g/mol至9,300g/mol、9,200g/mol至9,300g/mol、9,000g/mol至9,200g/mol、9,100g/mol至9,200g/mol、或9,000g/mol至9,100g/mol。

[0043] 在一个或多个实施方案中,多峰HDPE通过GPC测量的分子量(Mw)为110,000g/mol至135,000g/mol,诸如112,000g/mol至135,000g/mol、115,000g/mol至135,000g/mol、118,000g/mol至135,000g/mol、120,000g/mol至135,000g/mol、122,000g/mol至135,000g/mol、125,000g/mol至135,000g/mol、128,000g/mol至135,000g/mol、130,000g/mol至135,000g/mol、132,000g/mol至135,000g/mol、110,000g/mol至132,000g/mol、112,000g/mol至132,000g/mol、115,000g/mol至132,000g/mol、118,000g/mol至132,000g/mol、120,000g/mol至132,000g/mol、122,000g/mol至132,000g/mol、125,000g/mol至132,000g/mol、128,000g/mol至132,000g/mol、130,000g/mol至132,000g/mol、110,000g/mol至130,000g/mol、112,000g/mol至130,000g/mol、115,000g/mol至130,000g/mol、118,000g/mol至130,000g/mol、120,000g/mol至130,000g/mol、122,000g/mol至130,000g/mol、125,000g/mol至130,000g/mol、128,000g/mol至130,000g/mol、110,000g/mol至128,000g/mol、112,000g/mol至128,000g/mol、115,000g/mol至128,000g/mol、118,000g/mol至128,000g/mol、120,000g/mol至128,000g/mol、122,000g/mol至128,000g/mol、125,000g/mol至128,000g/mol、110,000g/mol至125,000g/mol、112,000g/mol至125,000g/mol、115,000g/mol至125,000g/mol、118,000g/mol至125,000g/mol、120,000g/mol至125,000g/mol、122,000g/mol至125,000g/mol、

110,000g/mol至122,000g/mol、112,000g/mol至122,000g/mol、115,000g/mol至122,000g/mol、118,000g/mol至122,000g/mol、120,000g/mol至122,000g/mol、110,000g/mol至120,000g/mol、112,000g/mol至120,000g/mol、115,000g/mol至120,000g/mol、118,000g/mol至120,000g/mol、110,000g/mol至118,000g/mol、112,000g/mol至118,000g/mol、115,000g/mol至118,000g/mol、110,000g/mol至115,000g/mol、112,000g/mol至115,000g/mol、或110,000g/mol至112,000g/mol。

[0044] 在一个或多个实施方案中,多峰HDPE通过GPC测量的分子量(Mz)为600,000g/mol至1,300,000g/mol,诸如650,000g/mol至1,300,000g/mol、700,000g/mol至1,300,000g/mol、750,000g/mol至1,300,000g/mol、800,000g/mol至1,300,000g/mol、850,000g/mol至1,300,000g/mol、900,000g/mol至1,300,000g/mol、950,000g/mol至1,300,000g/mol、1,000,000g/mol至1,300,000g/mol、1,050,000g/mol至1,300,000g/mol、1,100,000g/mol至1,300,000g/mol、1,150,000g/mol至1,300,000g/mol、1,200,000g/mol至1,300,000g/mol、1,250,000g/mol至1,300,000g/mol、600,000g/mol至1,250,000g/mol、650,000g/mol至1,250,000g/mol、700,000g/mol至1,250,000g/mol、750,000g/mol至1,250,000g/mol、800,000g/mol至1,250,000g/mol、850,000g/mol至1,250,000g/mol、900,000g/mol至1,250,000g/mol、950,000g/mol至1,250,000g/mol、1,000,000g/mol至1,250,000g/mol、1,050,000g/mol至1,250,000g/mol、1,100,000g/mol至1,250,000g/mol、1,150,000g/mol至1,250,000g/mol、1,200,000g/mol至1,250,000g/mol、600,000g/mol至1,200,000g/mol、650,000g/mol至1,200,000g/mol、700,000g/mol至1,200,000g/mol、750,000g/mol至1,200,000g/mol、800,000g/mol至1,200,000g/mol、850,000g/mol至1,200,000g/mol、900,000g/mol至1,200,000g/mol、950,000g/mol至1,200,000g/mol、1,000,000g/mol至1,200,000g/mol、1,050,000g/mol至1,200,000g/mol、1,100,000g/mol至1,200,000g/mol、1,150,000g/mol至1,200,000g/mol、600,000g/mol至1,100,000g/mol、650,000g/mol至1,100,000g/mol、700,000g/mol至1,100,000g/mol、750,000g/mol至1,100,000g/mol、800,000g/mol至1,100,000g/mol、850,000g/mol至1,100,000g/mol、900,000g/mol至1,100,000g/mol、950,000g/mol至1,100,000g/mol、1,000,000g/mol至1,100,000g/mol、1,050,000g/mol至1,100,000g/mol、600,000g/mol至1,050,000g/mol、650,000g/mol至1,050,000g/mol、700,000g/mol至1,050,000g/mol、750,000g/mol至1,050,000g/mol、800,000g/mol至1,050,000g/mol、850,000g/mol至1,050,000g/mol、900,000g/mol至1,050,000g/mol、950,000g/mol至1,050,000g/mol、1,000,000g/mol至1,050,000g/mol、600,000g/mol至1,000,000g/mol、650,000g/mol至1,000,000g/mol、700,000g/mol至1,000,000g/mol、750,000g/mol至1,000,000g/mol、800,000g/mol至1,000,000g/mol、850,000g/mol至1,000,000g/mol、900,000g/mol至1,000,000g/mol、950,000g/mol至1,000,000g/mol、600,000g/mol至950,000g/mol、650,000g/mol至950,000g/mol、700,000g/mol至950,000g/mol、750,000g/mol至950,000g/mol、800,000g/mol至950,000g/mol、850,000g/mol至950,000g/mol、900,000g/mol至950,000g/mol、600,000g/mol至900,000g/mol、650,000g/mol至900,000g/mol、700,000g/mol至900,000g/mol、750,000g/mol至900,000g/mol、800,000g/mol至900,000g/mol、850,000g/mol至900,000g/mol、600,000g/mol至850,000g/mol、650,000g/mol至850,000g/mol、700,000g/mol至850,000g/mol、750,000g/mol至850,000g/mol、800,000g/mol至850,000g/mol、

mol、600,000g/mol至800,000g/mol、650,000g/mol至800,000g/mol、700,000g/mol至800,000g/mol、750,000g/mol至800,000g/mol、600,000g/mol至750,000g/mol、650,000g/mol至750,000g/mol、700,000g/mol至750,000g/mol、600,000g/mol至700,000g/mol、650,000g/mol至700,000g/mol、或600,000g/mol至650,000g/mol。

[0045] 在一个或多个实施方案中,多峰HDPE通过GPC测量的分子量比 (M_z/M_w) 为5.0至10.0,诸如5.5至10.0、6.0至10.0、6.5至10.0、7.0至10.0、7.5至10.0、8.0至10.0、8.5至10.0、9.0至10.0、9.5至10.0、5.0至9.5、5.5至9.5、6.0至9.5、6.5至9.5、7.0至9.5、7.5至9.5、8.0至9.5、8.5至9.5、9.0至9.5、5.0至9.0、5.5至9.0、6.0至9.0、6.5至9.0、7.0至9.0、7.5至9.0、8.0至9.0、8.5至9.0、5.0至8.5、5.5至8.5、6.0至8.5、6.5至8.5、7.0至8.5、7.5至8.5、8.0至8.5、5.0至8.0、5.5至8.0、6.0至8.0、6.5至8.0、7.0至8.0、7.5至8.0、5.0至7.5、5.5至7.5、6.0至7.5、6.5至7.5、7.0至7.5、5.0至7.0、5.5至7.0、6.0至7.0、6.5至7.0、5.0至6.5、5.5至6.5、6.0至6.5、5.0至6.0、5.5至6.0、或5.0至5.5。

[0046] 在实施方案中,本文所公开和描述的多峰HDPE可通过任何合适的方法制备。在一个或多个实施方案中,本文所公开和描述的多峰HDPE可通过气相聚合、淤浆聚合或气相聚合和淤浆聚合的组合来制备。在实施方案中,本文所公开和描述的多峰HDPE可通过气相聚合制备。例如,本文所公开和描述的多峰HDPE可通过美国专利号8,455,594中公开的方法制备,该专利以引用方式整体并入本文。

[0047] 在一个或多个实施方案中,本文所公开或描述的HDPE可以使用双顺序聚合系统 (dual-sequential polymerization system) (例如,串联操作的第一气相反应器和第二气相反应器) 制备。可以将乙烯、一种或多种 α -烯烃共聚单体、氢、在矿物油中浆化的催化剂例如齐格勒-纳塔催化剂、 N_2 和异戊烷连续进料到第一反应器中。随后,可以将助催化剂例如三乙基铝 (TEAL) 进料到第一反应器中以激活催化剂。然后在第一反应器中在下表1中所示的条件下进行乙烯在1-己烯存在下的第一聚合反应,由此产生第一组分-催化剂复合物。将第一组分-催化剂复合物转移到第二反应器中。可以将另外的乙烯、氢、助催化剂例如TEAL、 N_2 和异戊烷进料到第二反应器中。在实施方案中,不向第二反应器中添加另外的催化剂。可以在第二反应器中在下表1中所示的条件下进行乙烯的第二聚合反应,由此产生第一组分-催化剂-第二组分复合物。可以将第一组分-催化剂-第二组分复合物从第二反应器分批移出到产物室中,在其中可以对其进行吹扫以除去残余的烃,然后将其转移到转鼓中。可以用潮湿的氮气吹扫转鼓。

[0048] 表1

[0049]

共聚单体类型	1-己烷
催化剂	齐格勒-纳塔
助催化剂	2.5% TEAL
第一反应器类型	气相
第二反应器类型	气相
第一反应温度 (°C)	85
第二反应温度 (°C)	110
第一反应压力 (psi)	348
第二反应压力 (psi)	394

第一反应器C ₂ 分压 (psi)	26.1
第二反应器C ₂ 分压 (psi)	81.1
第一反应器H ₂ /C ₂ 摩尔比	0.115
第二反应器H ₂ /C ₂ 摩尔比	1.799
第一反应器C ₆ /C ₂ 摩尔比	0.0463
第二反应器C ₆ /C ₂ 摩尔比	0.0029
催化剂进料速率 (cc/hr) (仅第一反应器)	6
第一反应器异戊烷 (摩尔%)	8.8
第二反应器异戊烷 (摩尔%)	3.4

[0050] 膜和多层膜

[0051] 根据一些实施方案,具有上述特性的组合的多峰HDPE在膜中表现出优异的可加工性和可调性能。上述多峰HDPE的拉伸性能比典型的其它常规HDPE更稳定并且比其它树脂略好。在一些实施方案中,上述多峰HDPE可以50%至100%在芯层中运行而没有任何问题。在一些实施方案中,上述多峰HDPE还需要比其它常规HDPE树脂更低的扭矩以便以相同的rpm/输出进行挤出。这是非常重要的特征,因为许多现有的双轴定向聚丙烯(BOPP)定向生产线(orientation line)被设计用于挤出聚丙烯,其使用比大多数聚乙烯可以处理的扭矩更低的扭矩。因此,当使用聚乙烯运行BOPP定向生产线时,该生产线的输出通常显著降低,有时降低60%至70%。此外,升级挤出机系统以适应聚乙烯可能非常昂贵。因此,可100%运行而不损失生产速率的HDPE可提供明显更具吸引力且可回收的聚丙烯替代物。

[0052] 虽然已经评价了可商购获得的HDPE并且它们中的一些具有足够的拉伸性能,但是它们中的大部分是在0.4g/10min至0.9g/10min I₂范围内的分数熔体指数(MI) HDPE。本发明的一些实施方案中使用的HDPE具有1.5g/10min的较高MI (I₂) 和高M_z。不希望受任何特定理论的束缚,据信增加的MI (I₂) 和高M_z的组合提供了在本文所公开和描述的用于本发明的一些实施方案中的HDPE中观察到的稳健拉伸性能。相对较低的密度也被认为是降低结晶速率的重要因素,因此使得幅材在MDO和TDO阶段中更稳定且更易拉伸。

[0053] 在实施方案中,双轴定向聚乙烯膜是包含上述HDPE作为唯一层的单层膜。

[0054] 当膜是单层膜时,该层可以含有一种或多种通常已知的添加剂。此类添加剂包括抗氧化剂诸如IRGANOX 1010和IRGAFOS168(可从BASF商购获得)、紫外线吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填充剂、增滑剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、抑烟剂、粘度控制剂、表面改性剂和抗粘连剂。在一些实施方案中,基于层的重量,该层组合物可以例如包含小于组合重量的10%的一种或多种添加剂,并且在其它实施方案中小于5重量%。在实施方案中,多层膜中的层可以是本文所述的HDPE以及LLDPE、LDPE、乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯塑性体等中的一种或多种的共混物。

[0055] 在膜为包含本文所公开的HDPE的单层膜的实施方案中,根据实施方案,膜层包含至少40重量%的本文所公开的HDPE,如至少45重量%的本文所公开的HDPE、至少50重量%的本文所公开的HDPE、至少55重量%的本文所公开的HDPE、至少60重量%的本文所公开的HDPE、至少65重量%的本文所公开的HDPE、至少70重量%的本文所公开的HDPE、至少75重量%的本文所公开的HDPE、至少80重量%的本文所公开的HDPE、至少90重量%的本文所公开的HDPE、或至少95重量%的本文所公开的HDPE。在膜为包含本文所公开的HDPE的单层膜

的实施方案中,膜层在实施方案中由本文所公开的HDPE组成或基本上由本文所公开的HDPE组成。

[0056] 在一些实施方案中,双轴定向聚乙烯膜为多层膜,其中至少一个层包含本文所公开的HDPE。例如,多层膜可包括包含本文所公开的HDPE的层,并且取决于应用还包括通常包括在多层膜中的其它层,包括例如密封层、阻隔层、接合层、其它聚乙烯层、聚丙烯层等。在膜为多层膜的实施方案中,包含本文所公开和描述的HDPE的层为多层膜的芯层。

[0057] 作为一个示例,在一些实施方案中,多层膜可包括先前所讨论的包含本文所公开的HDPE的层(层B)和另一个层(层A)。层A具有顶部正面表面和底部正面表面,其中层A的顶部正面表面与层B的底部正面表面粘附接触。

[0058] 在一些此类实施方案中,层A可以是由一种或多种本领域技术人员已知适用于密封层的基于乙烯的聚合物形成的密封层。

[0059] 然而,如上所述,层A可包含任何数量的其它聚合物或聚合物共混物。例如,如果多层膜包括阻隔层,则层A可以是在外层与阻隔层之间粘附接触的接合层,并且另一个接合层可以处于阻隔层与密封层之间。还应当理解的是,实施方案的多层膜可包括两个层A;一个在层B的每个主表面上,其中主表面描述具有大表面积的表面,并且膜具有彼此相背对且平行的两个主表面。因此,在一些实施方案中,多层膜是可以描述为A/B/A膜的3层BOPE膜。应当理解,在实施方案中,每个层A可以具有相同的组成,并且在其它实施方案中,两个层A可以具有不同的组成。

[0060] 在实施方案中,多层膜可以是具有由本文所公开和描述的HDPE制成的层B(诸如芯层)的五层BOPE膜。存在于层B的主表面上的是第一接合层(层D)和在层B的第二主表面上的第二接合层(也是层D)。第一接合层在与层B相背对的主表面上具有表皮层(层A),并且第二接合层在与层B相背对的主表面上具有表皮层(层C)。5层膜可以描述为A/D/B/D/C膜。

[0061] 在一个或多个实施方案中,接合层(层D)是相同材料。在一些实施方案中,接合层(层D)是由与层B相同的材料制成的。因此,在一个或多个实施方案中,层B和接合层(层D)均由本文所公开和描述的多峰HDPE制成或包含本文所公开和描述的多峰HDPE。然而,在其它实施方案中,接合层(层D)不是由与层B相同的材料制成的。在实施方案中,层D包含LLDPE和HDPE的共混物(本文所公开和描述的HDPE或另一种HDPE)或层D可以是粘合树脂(例如,乙烯-丙烯共聚物或马来酸酐改性的聚合物)。

[0062] 在实施方案中,表皮层(层A和层C)可以由相同材料制成。在其它实施方案中,表皮层(层A和层C)可以由不同材料制成。在一个实施方案中,表皮层(层A和层C)均由BOPE制成,诸如陶氏化学公司(Dow Chemical Company)制造的INNATE。在实施方案中,层A和层C包含LLDPE、LLDPE和HDPE的共混物(本文所公开和描述的HDPE或另一种HDPE)、HDPE(本文所公开和描述的HDPE或另一种HDPE)、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物或聚酰亚胺中的一种或多种。

[0063] 应当理解,前述层中的任何前述层可以进一步包括本领域的技术人员已知的一种或多种添加剂,例如抗氧化剂、紫外线稳定剂、热稳定剂、增滑剂、抗粘连剂、颜料或着色剂、加工助剂、交联催化剂、阻燃剂、填充剂和发泡剂。

[0064] 在膜为多层膜的实施方案中,多层膜的至少一个层包含本文所公开的HDPE。根据实施方案,包含本文所公开的HDPE的至少一个层包含至少40重量%的本文所公开的HDPE,如至少45重量%的本文所公开的HDPE、至少50重量%的本文所公开的HDPE、至少55重量%

的本文所公开的HDPE、至少60重量%的本文所公开的HDPE、至少65重量%的本文所公开的HDPE、至少70重量%的本文所公开的HDPE、至少75重量%的本文所公开的HDPE、至少80重量%的本文所公开的HDPE、至少90重量%的本文所公开的HDPE、或至少95重量%的本文所公开的HDPE。在实施方案中,包含本文所公开的HDPE的至少一个膜层由本文所公开的HDPE组成或基本上由本文所公开的HDPE组成。

[0065] 多层膜可以通过任何合适的工艺形成和定向(例如,双轴定向)。关于这些工艺的信息可以在参考文本中找到,例如《柯克奥斯莫百科全书》、《现代塑料百科全书》或威立国际科学(Wiley-Interscience)出版的A.L.Brody和K.S.Marsh编的《包装技术威立百科全书(Wiley Encyclopedia of Packaging Technology)》第2版(霍博肯(Hoboken),1997)。例如,多层膜可以通过片材浇铸或任何其它合适的浇铸工序形成。合适的定向方法包括拉幅机技术。当膜是多层膜时,各种膜层可以通过任何合适的方式共挤出。

[0066] 此类聚乙烯膜(无论是单层还是多层)在双轴定向之前可以具有各种厚度,这取决于例如层数、膜的预期用途和其它因素。在一些实施方案中,此类聚乙烯膜在双轴定向之前的厚度为0.8mm至1.0mm。

[0067] 在一些实施方案中,使用拉幅机顺序双轴定向工艺使聚乙烯膜双轴定向。此类技术一般为本领域的技术人员已知。通常,使用拉幅机顺序双轴定向方法,将拉幅机作为多层共挤出生产线的一部分结合。在从平模挤出之后,将膜在冷却辊上冷却,并且浸入到填充有室温水的水浴中。然后将流延膜传送到一系列具有不同旋转速度的辊上,以实现在纵向方向上拉伸。在生产线的MD拉伸区段中有若干对辊,并且所述若干对辊都是油加热的。成对的辊顺序地用作预热辊、拉伸辊和用于松弛和退火的辊。单独控制各对辊的温度。在纵向方向上拉伸之后,将膜幅材传送到具有加热区的拉幅机热风烘箱中,以进行横向方向上的拉伸。前若干区用于预加热,后接的区用于拉伸,并且然后最终区用于退火。

[0068] 将单轴定向膜以每分钟大约20米至28米的线速度引入到拉幅架中,在约140°C与155°C之间初步加热,在约120°C至130°C下以约6至8倍于原始宽度的拉伸比沿横向方向拉伸,然后在约105°C至120°C下热定型或退火,以减少因定向而产生的内应力,以将最终膜的热收缩最小化,并提供相对热稳定的双轴定向膜。

[0069] 在实施方案中,膜可以4.5:1至6.5:1,如4.8:1至6.5:1、5.0:1至6.5:1、5.2:1至6.5:1、5.5:1至6.5:1、5.8:1至6.5:1、6.0:1至6.5:1、6.2:1至6.5:1、4.5:1至6.2:1、4.8:1至6.2:1、5.0:1至6.2:1、5.2:1至6.2:1、5.5:1至6.2:1、5.8:1至6.2:1、6.0:1至6.2:1、4.5:1至6.0:1、4.8:1至6.0:1、5.0:1至6.0:1、5.2:1至6.0:1、5.5:1至6.0:1、5.8:1至6.0:1、4.5:1至5.8:1、4.8:1至5.8:1、5.0:1至5.8:1、5.2:1至5.8:1、5.5:1至5.8:1、4.5:1至5.5:1、4.8:1至5.5:1、5.0:1至5.5:1、5.2:1至5.5:1、4.5:1至5.2:1、4.8:1至5.2:1、5.0:1至5.2:1、4.5:1至5.0:1、4.8:1至5.0:1、4.5:1至4.8:1的拉延比沿纵向方向拉延。

[0070] 在实施方案中,膜可以6.0:1至9.0:1,如6.2:1至9.0:1、6.5:1至9.0:1、6.8:1至9.0:1、7.0:1至9.0:1、7.2:1至9.0:1、7.5:1至9.0:1、7.8:1至9.0:1、8.0:1至9.0:1、8.2:1至9.0:1、8.5:1至9.0:1、8.8:1至9.0:1、6.0:1至8.8:1、6.2:1至8.8:1、6.5:1至8.8:1、6.8:1至8.8:1、7.0:1至8.8:1、7.2:1至8.8:1、7.5:1至8.8:1、7.8:1至8.8:1、8.0:1至8.8:1、8.2:1至8.8:1、8.5:1至8.8:1、6.0:1至8.5:1、6.2:1至8.5:1、6.5:1至8.5:1、6.8:1至8.5:1、7.0:1至8.5:1、7.2:1至8.5:1、7.5:1至8.5:1、7.8:1至8.5:1、8.0:1至8.5:1、8.2:1至

8.5:1、6.0:1至8.2:1、6.2:1至8.2:1、6.5:1至8.2:1、6.8:1至8.2:1、7.0:1至8.2:1、7.2:1至8.2:1、7.5:1至8.2:1、7.8:1至8.2:1、8.0:1至8.2:1、6.0:1至8.0:1、6.2:1至8.0:1、6.5:1至8.0:1、6.8:1至8.0:1、7.0:1至8.0:1、7.2:1至8.0:1、7.5:1至8.0:1、7.8:1至8.0:1、6.0:1至7.8:1、6.2:1至7.8:1、6.5:1至7.8:1、6.8:1至7.8:1、7.0:1至7.8:1、7.2:1至7.8:1、7.5:1至7.8:1、6.0:1至7.5:1、6.2:1至7.5:1、6.5:1至7.5:1、6.8:1至7.5:1、7.0:1至7.5:1、7.2:1至7.5:1、6.0:1至7.2:1、6.2:1至7.2:1、6.5:1至7.2:1、6.8:1至7.2:1、7.0:1至7.2:1、6.0:1至7.0:1、6.2:1至7.0:1、6.5:1至7.0:1、6.8:1至7.0:1、6.0:1至6.8:1、6.2:1至6.8:1、6.5:1至6.8:1、6.0:1至6.5:1、6.2:1至6.5:1、或6.0:1至6.2:1的拉延比沿横向方向拉延。

[0071] 在一些实施方案中,在定向之后,双轴定向膜的厚度为10微米至60微米。在一些实施方案中,双轴定向膜的厚度为10微米至30微米。

[0072] 在一些实施方案中,根据例如最终用途应用,可以使用本领域的技术人员已知的技术对双轴定向聚乙烯膜进行电晕处理、等离子处理或印刷。

[0073] 多层膜特性

[0074] 在实施方案中,至少在芯层中包括包含本文所公开和描述的多峰HDPE的层的多层膜的雾度为2%至70%,如5%至70%、10%至70%、15%至70%、20%至70%、25%至70%、30%至70%、35%至70%、40%至70%、45%至70%、50%至70%、55%至70%、60%至70%、65%至70%、2%至65%、5%至65%、10%至65%、15%至65%、20%至65%、25%至65%、30%至65%、35%至65%、40%至65%、45%至65%、50%至65%、55%至65%、60%至65%、2%至60%、5%至60%、10%至60%、15%至60%、20%至60%、25%至60%、30%至60%、35%至60%、40%至60%、45%至60%、50%至60%、55%至60%、2%至60%、5%至60%、10%至60%、15%至60%、20%至60%、25%至60%、30%至60%、35%至60%、40%至60%、45%至60%、50%至60%、55%至60%、2%至55%、5%至55%、10%至55%、15%至55%、20%至55%、25%至55%、30%至55%、35%至55%、40%至55%、45%至55%、50%至55%、2%至50%、5%至50%、10%至50%、15%至50%、20%至50%、25%至50%、30%至50%、35%至50%、40%至50%、45%至50%、2%至45%、5%至45%、10%至45%、15%至45%、20%至45%、25%至45%、30%至45%、35%至45%、40%至45%、2%至40%、5%至40%、10%至40%、15%至40%、20%至40%、25%至40%、30%至40%、35%至40%、2%至35%、5%至35%、10%至35%、15%至35%、20%至35%、25%至35%、30%至35%、2%至30%、5%至30%、10%至30%、15%至30%、20%至30%、25%至30%、2%至25%、5%至25%、10%至25%、15%至25%、20%至25%、2%至20%、5%至20%、10%至20%、15%至20%、2%至15%、5%至15%、10%至15%、2%至10%、5%至10%、或2%至5%。

[0075] 在一个或多个实施方案中,至少在芯层中包含本文所公开和描述的多峰HDPE的多层膜在纵向方向(MD)上的1%割线模量为500MPa至2500MPa,如750MPa至2500MPa、1000MPa至2500MPa、1250MPa至2500MPa、1500MPa至2500MPa、1750MPa至2500MPa、2000MPa至2500MPa、2250MPa至2500MPa、500MPa至2250MPa、750MPa至2250MPa、1000MPa至2250MPa、1250MPa至2250MPa、1500MPa至2250MPa、1750MPa至2250MPa、2000MPa至2250MPa、500MPa至2000MPa、750MPa至2000MPa、1000MPa至2000MPa、1250MPa至2000MPa、1500MPa至2000MPa、

1750MPa至2000MPa、500MPa至1750MPa、750MPa至1750MPa、1000MPa至1750MPa、1250MPa至1750MPa、1500MPa至1750MPa、500MPa至1500MPa、750MPa至1500MPa、1000MPa至1500MPa、1250MPa至1500MPa、500MPa至1250MPa、750MPa至1250MPa、1000MPa至1250MPa、500MPa至1000MPa、750MPa至1000MPa、或500MPa至750MPa。

[0076] 制品

[0077] 在各种实施方案中,本文公开的多层膜可用于形成制品(如包装)。这类制品可由本文所述的多层膜中的任一个形成。可以由各种实施方案的多层膜形成的包装的示例可以包含柔性包装、小袋、直立小袋和预制包装或小袋。在一些实施方案中,本文所述的多层膜可用于食品包装,如肉类、奶酪、谷物、坚果、果汁、酱汁、薯条、小吃等的包装。基于本文的教导并且基于包装的特定用途(例如,食品的类型、食品的量等),可以使用本领域技术人员已知的技术来形成此类包装。

[0078] 测试方法

[0079] 测试方法包括以下:

[0080] 雾度

[0081] 根据ASTM D1003测量雾度。Hazeguard Plus (马里兰州哥伦比亚的BYK-Gardner USA公司 (BYK-Gardner USA;Columbia,MD)) 用于测试。总雾度报告为五次测量的平均值。

[0082] 密度

[0083] 根据ASTM D 4703制备用于密度测量的压塑样品。密度测量按照ASTM D792,方法B在模塑的2小时内进行。

[0084] 熔体指数

[0085] 熔体指数 (I_2) 根据ASTM D-1238在190°C和2.16kg负荷下测量。 I_2 值以dg/min报告。

[0086] 割线模量

[0087] 根据ASTM D882基于拉伸测试测量割线模量。在膜制备后,将膜根据ASTM标准,在23°C (+/-2°C) 和50% R.H (+/-10%) 下调理至少40小时。根据ASTM标准,标准测试条件为23°C (+/-2°C) 和50% R.H (+/-10%)。沿纵向和横向方向(MD和CD)从膜上切割拉伸测试条。条为1英寸宽,大约8英寸长。使用标距长度(线夹到线夹的距离)设置为2英寸的线夹爪(爪的一侧上为扁平橡胶并且另一侧上为线夹)将样品装载到拉伸测试框上。然后以20英寸/分钟的十字头速度使样品发生应变。从所得的应力-应变曲线计算在1%和2%应变下的弹性模量(来自应力-应变曲线的初始部分,通常称为杨氏模量)和割线模量。

[0088] 凝胶渗透色谱法(GPC)

[0089] 除非另外指明,使用GPC测量分子量(M_w 、 M_z 、 M_n 等)。

[0090] 色谱系统由配备有内部IR5红外检测器(IR5)的PolymerChar GPC-IR(西班牙,巴伦西亚)高温GPC色谱仪组成。自动取样器烘箱室设定为160摄氏度,并且柱室设定为150摄氏度。所使用的柱是4根安捷伦“Mixed A”30cm 20微米线性混合床柱。所用的色谱溶剂为1,2,4三氯苯并且含有200ppm的丁基羟基甲苯(BHT)。溶剂源是氮气喷射的。所使用的注射体积为200微升,并且流动速率为1.0毫升/分钟。

[0091] 用21种窄分子量分布的聚苯乙烯标准物进行GPC柱组的校准,所述聚苯乙烯标准物的分子量的范围为580到8,400,000,并且以6种“鸡尾酒式(cocktail)”混合物形式排列,其中单独的分子量之间间隔至少十倍。标准物购自安捷伦科技公司(Agilent

Technologies)。对于分子量等于或大于1,000,000,在50毫升溶剂中制备0.025克聚苯乙烯标准物,对于分子量小于1,000,000,在50毫升溶剂中制备0.05克聚苯乙烯标准物。将聚苯乙烯标准品在80摄氏度下溶解并轻轻搅拌30分钟。使用等式1将聚苯乙烯标准物峰值分子量转化为聚乙烯分子量(如Williams和Ward,《聚合物科学杂志·聚合物快报(J.Polym.Sci.,Polym.Let.)》,6,621(1968)中所述):

$$[0092] \quad M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B \quad (\text{等式1})$$

[0093] 其中M为分子量,A具有0.4315的值,并且B等于1.0。

[0094] 五阶多项式用于拟合相应聚乙烯当量的校准点。对A进行小的调整(大约0.375到0.445)以校正柱分辨率和带增宽效应,使得在120,000Mw下获得线性均聚物聚乙烯标准品。

[0095] 用癸烷(在50毫升TCB中制备为0.04g,并在缓慢搅拌下溶解20分钟)进行GPC柱组的板计数。根据以下等式,在200微升注射下测量板计数(等

[0096] 式2)和对称度(等式3):

$$[0097] \quad \text{板计数} = 5.54 * \left(\frac{(RV_{\text{峰值最大值}})}{\frac{1}{2} \text{高度处的峰宽}} \right)^2 \quad (\text{等式2})$$

[0098] 其中RV是以毫升为单位的保留体积,峰宽以毫升为单位,峰值最大值是峰值的最大高度,并且1/2高度是峰值最大值的1/2高度。

$$[0099] \quad \text{对称性} = \frac{(RV_{\text{后峰峰值最大值}} - \frac{1}{10} \text{高度} - RV_{\text{峰值最大值}})}{(RV_{\text{峰值最大值}} - RV_{\text{前峰峰值最大值}} - \frac{1}{10} \text{高度})} \quad (\text{等式3})$$

[0100] 其中RV是以毫升为单位的保留体积,并且峰宽以毫升为单位,峰值最大值是峰值的最大位置,十分之一高度是峰值最大值的1/10,并且其中后峰是指保留体积晚于峰值最大值的峰尾,并且其中前峰是指保留体积早于峰值最大值的峰前。色谱系统的板计数应大于18,000,并且对称度应介于0.98与1.22之间。

[0101] 利用PolymerChar“仪器控制(Instrument Control)”软件以半自动方式制备样品,其中将样品的目标重量定为2mg/ml,并且通过PolymerChar高温自动取样器将溶剂(含有200ppm BHT)添加到预先经氮气鼓泡的盖有隔膜的小瓶中。在“低速”摇晃下,使样品在160摄氏度下溶解2小时。

[0102] 基于GPC结果,使用PolymerChar GPC-IR色谱仪的内部IR5检测器(测量通道),根据等式4-6,使用PolymerChar GPCOne™软件、在各等距离的数据收集点(i)的基线扣除的IR色谱图和根据等式1的由点(i)的窄标准物校准曲线获得的聚乙烯当量分子量进行 $Mn_{(GPC)}$ 、 $Mw_{(GPC)}$ 和 $Mz_{(GPC)}$ 的计算。

$$[0103] \quad Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{聚乙烯}_i}} \right)} \quad (\text{等式4})$$

$$[0104] \quad M_{W(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{等式 } 5)$$

$$[0105] \quad M_{Z(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i})} \quad (\text{等式 } 6)$$

[0106] 为了监测随时间变化的偏差,经由用PolymerChar GPC-IR系统控制的微型泵将流动速率标记物(癸烷)引入到各样品中。此流动速率标记物(FM)用于通过将样品内的相应癸烷峰的RV(RV(FM样品))与窄标准品校准内的癸烷峰的RV(RV(经FM校准的))比对来线性校正每个样品的泵流动速率(流动速率(标称))。然后,假定癸烷标记物峰时间的任何变化都与整个运行过程中流动速率(流动速率(有效))的线性变化有关。为了促进流动标记物峰的RV测量的最高准确性,使用最小二乘拟合程序来将流动标记物浓度色谱图的峰值拟合成二次方程。然后,将二次方程的一阶导数用于求解真实的峰位置。在基于流动标记物峰校准系统之后,有效流动速率(相对于窄标准物校准)按等式7计算。通过PolymerChar GPCOne™软件完成流动标记物峰的处理。可接受的流动速率校正使得有效流动速率应在标称流动速率的+/-1%内。

[0107] 流动速率(有效) = 流动速率(标称) * (RV(经FM校准的)/RV(FM样品)) (等式7)。

[0108] 实施例

[0109] 以下实施例示出本公开的特征,但并不意图限制本公开的范围。

[0110] 使用2.1米宽的中试拉幅机生产线产生五层双轴定向聚乙烯膜。使用具有大约3.1mm的模头间隙的5层(ADBDC)模头来产生膜,使用气刀钉将膜浇铸在冷却转鼓上。膜通过一系列经加热且不同速度的辊以5.5至6.0:1的拉延比沿纵向方向拉伸,然后以8:1的拉延比沿横向方向拉伸。下表2中示出了每个挤出机的配置。

[0111] 表2

[0112] 挤出机	类型	直径	L/D
A-表皮(冷却辊侧)	单个	1.25"	24:1
B-芯层	单个	2.5"	30:1
C-表皮	单个	1.25"	24:1
D-接合层	单个	1.5"	24:1

[0113] 在大约240°C至260°C的加工温度下通过5层模头共挤出宽度为280mm至290mm且厚度为0.8mm至1.0mm的多层膜,并将该膜浇铸到冷却转鼓上,该冷却转鼓的表面温度控制在40°C与90°C之间,以使未定向的膜以约每分钟4米至每分钟6米的浇铸速度固化。将未定向的膜在拉伸期间在约65°C至130°C下在纵向方向上预热,在约110°C至130°C下以5至6倍于原始长度的拉伸比沿纵向方向拉伸。将所得经拉伸的片材在约30°C至70°C下退火以减少热收缩并获得单轴定向膜。

[0114] 将单轴定向膜以大约每分钟20米至每分钟28米的线速度引入到拉幅架中,在约140°C与155°C之间初步加热,在约120°C至130°C的温度下以约6至8倍于原始宽度的拉伸比沿横向方向拉伸,然后在约105°C至120°C下热定型或退火,以减少因定向而产生的内应力,将最终膜的热收缩最小化,并提供相对热稳定的双轴定向膜。双轴定向后,共挤出膜的厚度总体标称为约20微米;外层(挤出机A和C)各自为约1微米,接合层(挤出机D分成两层)各自为约0.65微米至0.8微米,并且芯层(挤出机B)为约16微米至17微米厚。双轴定向多层膜可以卷成卷状。纵向方向定向松弛比可以在3%与5%之间,横向方向定向松弛比可以在3%与6%之间。

[0115] 在所有实验中,芯层(挤出机B)和接合层(挤出机D)使用相同的HDPE材料。表皮层(挤出机A和C)使用相同的LLDPE材料。最终膜宽度为约1.1m。

[0116] 表皮层中使用的LLDPE材料是来自陶氏化学公司的INNATE™TF80,其具有1.7g/10min的熔体指数和0.926g/cc的密度。接合层和芯层中使用的HDPE材料的特性列于下表3中。HDPE-1是根据美国专利号8,445,594实施例6中描述的方法通过双反应器方法产生的双峰HDPE,该专利以引用方式整体并入本文。

[0117] 表3

[0118]

	单位	HDPE-1	HDPE-A	HDPE-B	HDPE-C
密度	g/cc	0.955	0.955	0.958	0.967
I ₂	g/10min	1.47	0.87	0.44	1.16
I ₁₀ /I ₂		12.8	12.4	16.4	15.1
I ₂₁ /I ₂		68	56	85	113
Mn _(GPC)	g/mol	9,325	16,532	14,804	10,226
Mw _(GPC)	g/mol	122,201	101,087	136,630	109,074
Mz _(GPC)	g/mol	741,347	299,039	1,415,618	455,363
Mw/Mn _(GPC)		13.10	6.11	9.23	10.67
Mz/Mw _(GPC)		6.07	2.96	10.36	4.17

[0119] 具体地,使用包括串联操作的第一气相反应器和第二气相反应器的双顺序聚合系统制备HDPE-1。将乙烯、一种或多种 α -烯烃共聚单体、氢、在矿物油中浆化的齐格勒-纳塔催化剂、N₂和异戊烷连续进料到第一反应器中。随后,将三乙基铝(TEAL)助催化剂连续进料到第一反应器中以激活催化剂。然后在第一反应器中在下表4中所示的条件下进行乙烯在1-己烯存在下的第一聚合反应,由此产生第一组分-催化剂复合物。将第一组分-催化剂复合物连续转移到第二反应器中。将另外的乙烯、氢、TEAL助催化剂、N₂和异戊烷连续进料到第二反应器中。不向第二反应器中添加另外的催化剂。在第二反应器中在下表4中所示的条件下进行乙烯的第二聚合反应,由此产生第一组分-催化剂-第二组分复合物。将第一组分-催化剂-第二组分复合物从第二反应器分批移出到产物室中,在其中对其进行吹扫以除去残余烃,然后将其转移到转鼓中。用潮湿的氮气吹扫转鼓。

[0120] 表4

[0121]

共聚单体类型	1-己烷
催化剂	齐格勒-纳塔
助催化剂	2.5% TEAL

第一反应器类型	气相
第二反应器类型	气相
第一反应温度(°C)	85
第二反应温度(°C)	110
第一反应压力(psi)	348
第二反应压力(psi)	394
第一反应器C ₂ 分压(psi)	26.1
第二反应器C ₂ 分压(psi)	81.1
第一反应器H ₂ /C ₂ 摩尔比	0.115
第二反应器H ₂ /C ₂ 摩尔比	1.799
第一反应器C ₆ /C ₂ 摩尔比	0.0463
第二反应器C ₆ /C ₂ 摩尔比	0.0029
催化剂进料速率(cc/hr) (仅第一反应器)	6
第一反应器异戊烷(摩尔%)	8.8
第二反应器异戊烷(摩尔%)	3.4

[0122] 将聚合物在混合器/造粒机中进一步加工。将另外的添加剂如400ppm Irganox 1010和500ppm Irgafos 168添加到聚合物中。将聚合物在混合器中熔融,并使添加剂分散在其中。

[0123] HDPE-A是通过双溶液反应器方法产生的双峰HDPE。HDPE-B是通过铬型催化剂经由单反应器方法产生的单峰HDPE。HDPE-C是根据PCT申请号PCT/US2021/024140中描述的方法通过双溶液反应器方法产生的双峰HDPE,该申请以引用方式整体并入本文。

[0124] 根据本文所公开和描述的实施方案制备的实施例1、以及比较例A、比较例B和比较例C的调配物在表5中列出。表5还包括TDO时的拉伸性能、TDO后的幅材外观、主芯挤出机B处的扭矩要求以及每种膜的雾度和模量。如表5所示,在接合层和芯层中具有HDPE 1的样品在TDO时表现出最佳的拉伸稳定性,在TDO后表现出低的幅材松垂,同时表现出最均匀的幅材外观和低的规值变化。拉伸稳定性、幅材外观和低的规值变化是在大工业规模拉幅机生产线上生产高质量BOPE膜的最重要要求。使用HDPE 1的样品还需要主芯挤出机处的低扭矩,这对于在大工业规模拉幅机生产线上维持高输出也是重要的。

[0125] 表5

[0126]

挤出机	实施例1	比较例A	比较例B	比较例C
A-表皮（冷却辊侧）	TF80	TF80	TF80	TF80
D-接合层	HDPE 1	HDPE A	HDPE B	HDPE C
B-芯层	HDPE 1	HDPE A	HDPE B	HDPE C
D-接合层	HDPE 1	HDPE A	HDPE B	HDPE C
C-表皮	TF80	TF80	TF80	TF80
TDO时的拉伸稳定性的评级*	1	3	2	4
TDO后的幅材松垂	低	高	低	高
幅材外观	均匀	不均匀，有许多MD带	轻微不均匀	不均匀，有许多MD带
规值变化	低	高	低	高
挤出机B芯层处的电机扭矩（%）	53.6	58.7	60.8	47.5
雾度（%）	58	46	31	75
割线模量-1% MD（MPa）	1770	2119	2215	1996

[0127] *TDO时的拉伸稳定性的评级：1-最好，4-最差

[0128] 显而易见，在不脱离随附权利要求书中所定义的本公开案的范围的情况下的修改和变化为有可能的。更具体地，尽管本公开的一些方面在本文中被识别为优选的或特别有利的，但是经考虑本公开不必限于这些方面。