



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114031838 B

(45) 授权公告日 2023.10.24

(21) 申请号 202110902408.8

(22) 申请日 2018.05.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114031838 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(30) 优先权数据
62/512860 2017.05.31 US

(62) 分案原申请数据
201880033015.4 2018.05.29

(73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司
地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 S·B·钱达克 N·博尔泽

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2016091679 A1, 2016.06.16

CN 101437889 A, 2009.05.20

CN 106574156 A, 2017.04.19

审查员 芦谅

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

线性低密度聚乙烯的共混物

(57) 摘要

一种聚乙烯共混物,其包括成分(A)和(B)的均匀分散体:(A)齐格勒-纳塔催化剂制备的线性低密度聚乙烯和(B)茂金属催化剂制备的线性低密度聚乙烯,一种包括所述聚乙烯共混物和至少一种添加剂的组合物,制备和使用所述聚乙烯共混物和所述组合物的方法,以及包括所述聚乙烯共混物和所述组合物或由所述聚乙烯共混物和所述组合物制成的制品和膜。

1. 一种聚乙烯共混物,其包括成分(A)和(B)的均匀分散体:(A)齐格勒-纳塔催化剂制备的线性低密度聚乙烯(ZN-LLDPE)和(B)茂金属催化剂制备的线性低密度聚乙烯(MCN-LLDPE);其中所述(A)ZN-LLDPE为(A)和(B)的总重量的24到76重量%(wt%),并且所述(B)MCN-LLDPE为(A)和(B)的总重量的76到24wt%;其中(A)本身的特征独立地在于性质(i)到(iii):(i)根据ASTM D1238-04在190°C,2.16kg测得的熔体指数 I_2 为0.5到2.5克每10分钟(g/10min);(ii)根据ASTM D792-13测得的密度为0.905到0.930克每立方厘米(g/cm³);以及(iii)根据LCB测试方法测得的每1,000个碳原子的长链支化的量不可检测;并且其中(B)本身的特征独立地在于性质(i)到(iii):(i)根据ASTM D1238-04在190°C,2.16kg测得的熔体指数 I_2 为0.5到2.5g/10min;(ii)根据ASTM D792-13测得的密度为0.905到0.930g/cm³;以及(iii)根据LCB测试方法测得的每1,000个碳原子的长链支化的量不可检测;并且前提条件是成分(B)的密度处于成分(A)的密度的 $\pm 0.003\text{g/cm}^3$ 内;其中所述(A)ZN-LLDPE通过在齐格勒-纳塔催化剂存在下使乙烯和1-丁烯共聚来制备,并且所述(B)MCN-LLDPE通过在茂金属催化剂存在下使乙烯和1-己烯共聚来制备。

2. 根据权利要求1所述的聚乙烯共混物,其特征进一步在于限制(i)到(vii)中的一个:(i)ZN-LLDPE和MCN-LLDPE中的每一个的特征独立地在于在190°C,2.16kg测得的熔体指数 I_2 为0.5到1.99g/10min;(ii)成分(B)的所述熔体指数处于成分(A)的所述熔体指数的 $\pm 0.4\text{g/10min}$ 内;(iii)(i)和(ii)两者;(iv)所述ZN-LLDPE和MCN-LLDPE中的每一个的特征独立地在于密度为 $0.918\pm 0.003\text{g/cm}^3$;(v)成分(B)的密度处于成分(A)的密度的 $\pm 0.001\text{g/cm}^3$ 内;(vi)(iv)和(v)两者;或(vii)(iii)和(vi)两者。

3. 根据权利要求1或2所述的聚乙烯共混物,当所述聚乙烯共混物被形成为厚度为0.0127毫米(0.500密耳)的膜时,其特征进一步在于限制(i)到(vii)中的任何一个:(i)当根据光学透明度-Zebedee测试方法进行测试时,相对于仅(A)或仅(B)的膜的光学透明度,光学透明度增加3%到35%;(ii)当根据光学光泽度测试方法进行测试时,光泽度增加15%到65%;(iii)当根据光学雾度测试方法进行测试时,雾度降低15%到65%;或(iv)(i)和(ii)两者;(v)(i)和(iii)两者;(vi)(ii)和(iii)两者;或(vii)(i)到(iii)中的每一个。

4. 一种制备根据权利要求1到3中任一项所述的聚乙烯共混物的方法,所述方法包括:(a)使成分(A)的离散固体颗粒和/或离散熔体与成分(B)的离散固体颗粒和/或离散熔体接触,以得到(A)和(B)的初始混合物;(b)将所述初始混合物中的(A)的任何固体颗粒和(B)的任何固体颗粒加热到高于其熔化温度,以得到成分(A)和(B)的完全熔体;(c)将所述完全熔体共混到均匀程度,以得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的均匀熔体共混物形式的所述聚乙烯共混物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其进一步包括(d)将所述均匀熔体共混物冷却到低于其固化温度的温度,从而得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的固体形式的所述聚乙烯共混物。

6. 一种聚烯烃组合物,其包括根据权利要求1到3中任一项所述的聚乙烯共混物或通过根据权利要求4或5所述的方法制备的所述聚乙烯共混物和至少一种添加剂成分(C)到(M):(C)润滑剂;(D)聚合物加工助剂;(E)抗氧化剂;(F)金属钝化剂;(G)紫外线促进降解抑制剂;(H)增滑剂;(I)受阻胺稳定剂;(J)防结块剂;(K)着色剂;(L)防雾剂;以及(M)抗静电剂;前提条件是所述至少一种添加剂的总量为所述聚烯烃组合物的 >0 到5wt%,并且所述聚乙

烯共混物为所述聚烯烃组合物的<100到80wt%。

7. 一种制备根据权利要求6所述的聚烯烃组合物的方法,所述方法包括使所述聚乙烯共混物与所述至少一种添加剂(C)到(M)接触,以得到所述聚烯烃组合物。

8. 一种制品,其包括根据权利要求1到3中任一项所述的聚乙烯共混物、通过根据权利要求4或5所述的方法制备的所述聚乙烯共混物、或根据权利要求6所述的聚烯烃组合物的成型形式。

9. 一种根据权利要求1到3中任一项所述的聚乙烯共混物或通过根据权利要求4或5所述的方法制备的所述聚乙烯共混物的聚乙烯膜。

10. 一种制备聚乙烯膜的方法,所述方法包括将根据权利要求1到3中任一项所述的聚乙烯共混物、或通过根据权利要求4或5所述的方法制备的所述聚乙烯共混物、或根据权利要求6所述的聚烯烃组合物的熔体进行吹制,从而得到所述聚乙烯膜。

线性低密度聚乙烯的共混物

[0001] 本发明申请是基于申请日为2018年5月29日,申请号为201880033015.4,发明名称为“线性低密度聚乙烯的共混物”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本领域包含线性低密度聚乙烯共混物和含有其的组合物,制备和使用其的方法以及制品和膜。

背景技术

[0003] 线性低密度聚乙烯(“LLDPE”)是由乙烯单体单元和 α -烯烃共聚单体单元构成的基本上线性的大分子。商业上使用的典型共聚单体单元衍生自1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。LLDPE可以通过许多方式与常规的低密度聚乙烯(“LDPE”)区别。它们各自的制造过程是不同的。LLDPE每1,000个碳原子基本上没有可检测到的长链支化,而常规LDPE含有长链支化。相对于LDPE的分子量分布(MWD),LLDPE的MWD较窄。LLDPE具有不同的相应光学性质,如透明度(Zebedee)、光泽度和雾度。

[0004] P.Lam等人的US 2014/0179873 A1 (LAM)涉及包括第一聚乙烯共聚物和第二聚乙烯共聚物的聚合物共混物。可以将共混物制成膜。

[0005] KR 2016062727A和KR2014002351A涉及聚乙烯和膜。

发明内容

[0006] 我们认识到损害现有LLDPE膜的制造和性能的问题。所述膜的膜光学性质,如透明度、光泽度或雾度可能有所欠缺。

[0007] 此问题的技术解决方案并不明显。过去许多改进(增加)聚乙烯膜的光学性质的尝试均未成功。那么要解决的问题是发现具有改进的膜光学性质的LLDPE膜。

[0008] 我们针对此问题的技术解决方案包含一种聚乙烯共混物(本发明共混物),所述聚乙烯共混物包括成分(A)和(B)的均匀分散体:(A)齐格勒-纳塔催化剂制备的线性低密度聚乙烯(ZN-LLDPE)和(B)茂金属催化剂制备的线性低密度聚乙烯(MCN-LLDPE)。我们发现,当ZN-LLDPE具有第一性质组合且MCN-LLDPE具有第二性质组合,并且ZN-LLDPE和MCN-LLDPE以一定的相对量均匀混合在一起时,结果是共混物具有至少一种增强的光学性质,如增强的(增加的)透明度、增强的(增加的)光泽度和/或增强的(降低的)雾度,所有这些均相对于基于仅由ZN-LLDPE或仅由MCN-LLDPE构成的膜预计所述共混物具有的相应光学性质。本发明还是一种包括本发明共混物和至少一种不是(A)或(B)的添加剂的聚乙烯组合物(本发明组合物)、一种制备共混物的方法、一种将共混物成型为物品的方法以及一种由共混物或组合物构成或由其制成的制品。

[0009] 本发明包括:

[0010] 1.一种聚乙烯共混物,其包括成分(A)和(B)的均匀分散体:(A)齐格勒-纳塔催化剂制备的线性低密度聚乙烯(ZN-LLDPE)和(B)茂金属催化剂制备的线性低密度聚乙烯

(MCN-LLDPE);其中所述(A) ZN-LLDPE为(A)和(B)的总重量的11到79重量%(wt%),并且所述(B)MCN-LLDPE为(A)和(B)的总重量的89到21wt%;其中(A)本身的特征独立地在于性质(i)到(iii):(i)根据ASTM D1238-04测得的熔体指数("I₂",190°C,2.16kg)为0.5到2.5克每10分钟(g/10min);(ii)根据ASTM D792-13测得的密度为0.905到0.930克每立方厘米(g/cm³);以及(iii)根据LCB测试方法(之后描述)测得的每1,000个碳原子的长链支化的量("LCB指数")不可检测;并且其中(B)本身的特征独立地在于性质(i)到(iii):(i)根据ASTM D1238-04测得的熔体指数("I₂",190°C,2.16kg)为0.5到2.5g/10min;(ii)根据ASTM D792-13测得的密度为0.905到0.930g/cm³;以及(iii)根据LCB测试方法(之后描述)测得的每1,000个碳原子的长链支化的量("LCB指数")不可检测;并且前提条件是成分(B)的密度处于成分(A)的密度的±0.003g/cm³内。

[0011] 2.根据项1所述的聚烯烃共混物,其特征进一步在于限制(i)到(vii)中的一个:(i)ZN-LLDPE和MCN-LLDPE中的每一个的特征独立地在于熔体指数("I₂",190°C,2.16kg)为0.5到1.99g/10min;(ii)成分(B)的所述熔体指数处于成分(A)的所述熔体指数的±0.4g/10min内;(iii)(i)和(ii)两者;(iv)所述ZN-LLDPE和MCN-LLDPE中的每一个的特征独立地在于密度为0.918±0.003g/cm³;(v)成分(B)的密度处于成分(A)的密度的±0.001g/cm³内;(vi)(iv)和(v)两者;或(vii)(iii)和(vi)两者。

[0012] 3.根据项1或2所述的聚烯烃共混物,当所述聚烯烃共混物被形成为厚度为0.0127毫米(0.500密耳)的膜时,其特征进一步在于限制(i)到(vii)中的任何一个:(i)当根据光学透明度-Zebedee测试方法进行测试时,相对于仅(A)或仅(B)的膜的光学透明度(Zebedee),光学透明度(Zebedee)改进(增加)3%到35%;(ii)当根据光学光泽度测试方法进行测试时,光泽度改进(增加)15%到65%;(iii)当根据光学雾度测试方法进行测试时,雾度改进(降低)15%到65%;或(iv)(i)和(ii)两者;(v)(i)和(iii)两者;(vi)(ii)和(iii)两者;或(vii)(i)到(iii)中的每一个。

[0013] 4.一种制备根据项1到3中任一项所述的聚烯烃共混物的方法,所述方法包括:(a)使成分(A)的离散固体颗粒和/或离散熔体与成分(B)的离散固体颗粒和/或离散熔体接触,以得到(A)和(B)的初始混合物;(b)将所述初始混合物中的(A)的任何固体颗粒和(B)的任何固体颗粒加热到高于其熔化温度,以得到成分(A)和(B)的完全熔体;(c)将所述完全熔体共混到均匀程度,以得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的均匀熔体共混物形式的所述聚烯烃共混物。

[0014] 5.根据项4所述的方法,其进一步包括(d)将所述均匀熔体共混物冷却到低于其固化温度的温度,从而得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的固体形式的所述聚烯烃共混物。

[0015] 6.一种聚烯烃组合物,其包括根据项1到3中任一项所述的聚烯烃共混物或通过根据项4或5所述的方法制备的所述聚烯烃共混物和至少一种添加剂(成分)(C)到(M):(C)润滑剂;(D)聚合物加工助剂;(E)抗氧化剂;(F)金属钝化剂;(G)紫外线促进降解抑制剂("UV稳定剂");(H)增滑剂;(I)受阻胺稳定剂;(J)防结块剂;(K)着色剂;(L)防雾剂;以及(M)抗静电剂;前提条件是所述至少一种添加剂的总量为所述聚烯烃组合物的>0到5wt%,并且所述聚烯烃共混物为所述聚烯烃组合物的<100到80wt%。

[0016] 7.一种制备根据项6所述的聚烯烃组合物的方法,所述方法包括使所述聚烯烃共

混合物与所述至少一种添加剂(C)到(M)接触,以得到所述聚烯烃组合物。

[0017] 8.一种制品,其包括根据项1到3中任一项所述的聚烯烃共混物、通过根据项4或5所述的方法制备的所述聚烯烃共混物、或根据项6所述的聚烯烃组合物的成型形式。

[0018] 9.一种根据项1到3中任一项所述的聚烯烃共混物或通过根据项4或5所述的方法制备的所述聚烯烃共混物的聚乙烯膜。

[0019] 10.一种制备聚乙烯膜的方法,所述方法包括将根据项1到3中任一项所述的聚乙烯共混物、或通过根据项4或5所述的方法制备的所述聚乙烯共混物、或根据项6所述的聚烯烃组合物限制在一维中,从而得到所述聚乙烯膜。

具体实施方式

[0020] 发明内容和摘要通过引用在此并入。

[0021] 本发明共混物的“增强的光学性质”是相对于仅由(A) ZN-LLDPE构成的第一对比膜(100wt% ZN-LLDPE/0wt% MCN-LLDPE膜)的光学性质和仅由(B) MCN-LLDPE构成的第二对比膜(0wt% ZN-LLDPE/100wt% MCN-LLDPE膜)的光学性质来描述的。测量对比膜和本发明膜的光学性质:根据ASTM D1746-15测量透明度(Zebedee),根据ASTM D2457-13测量光泽度(镜面)并且根据ASTM D1003-13测量雾度。将透明度(Zebedee)的光学性质值表示为在光路中具有试样的光强度与光路中不具有试样的光强度的比率(以透射率百分比计),透明度是从入射光的轴线散射小于1度(°)的光的度量。镜面光泽度主要用作膜和表面在特定角度(例如,45°)下的光泽外观的度量。雾度以在穿过膜时与入射光束偏离前向散射的光透射的百分比表示。为了进行比较,请使用厚度为0.0127毫米(mm,0.500密耳)的厚膜的膜。可替代地,可以比较其它厚度的膜,如0.0254mm(1.00密耳)、0.0381mm(1.50密耳)、0.0508mm(2.00密耳)或0.0635mm(2.50密耳)。在y轴上标绘第一对比膜和第二对比膜的光学性质值,并且在x轴上标绘其相应的重量分数浓度。绘制从第一对比膜(100wt% ZN-LLDPE/0wt% MCN-LLDPE)的光学性质值到第二对比膜(0wt% ZN-LLDPE/100wt% MCN-LLDPE)的光学性质值的对比趋势线(直线)。然后标绘(A) ZN-LLDPE和(B) MCN-LLDPE的共混物中的每种共混物的光学性质值。在没有任何增强的情况下,预计共混物(例如,75wt% ZN-LLDPE/25wt% MCN-LLDPE、50wt% ZN-LLDPE/50wt% MCN-LLDPE和25wt% ZN-LLDPE/75wt% MCN-LLDPE)的光学性质值将落在对比趋势线上。

[0022] 然而,本发明共混物的光学性质值不可预见地高于对比趋势线。因此,本发明共混物具有至少一种增强的光学性质。由对比趋势线上方的距离指示的增强程度可以表示为绝对光学性质值,可替代地通过对比趋势线上方的百分比增加来表示。如果聚乙烯共混物的任何特定实施例的光学强度值位于其对比趋势线上或下方,则所述特定实施例不包含在本文中。

[0023] 在一些方面,本发明共混物实施例落入重量分数浓度范围内,其中(A) ZN-LLDPE为(A)和(B)的总重量的15到75重量%(wt%),并且(B) MCN-LLDPE为(A)和(B)的总重量的85到25wt%。然而,本发明共混物的实施例不限于那些重量分数浓度范围,条件是其特征在于高于其相应的对比趋势线的光学性质值。

[0024] 下文将某些发明实施例描述为用于容易交叉引用的编号方面。本文中描述了附加实施例。

[0025] 方面1.一种聚乙烯共混物,其包括成分(A)和(B)的均匀分散体:(A)齐格勒-纳塔催化剂制备的线性低密度聚乙烯(ZN-LLDPE)和(B)茂金属催化剂制备的线性低密度聚乙烯(MCN-LLDPE);其中所述(A)ZN-LLDPE为(A)和(B)的总重量的11到79重量%(wt%),并且所述(B)MCN-LLDPE为(A)和(B)的总重量的89到21wt%;其中(A)本身的特征独立地在于性质(i)到(iii):(i)根据ASTM D1238-04测得的熔体指数("I₂",190°C,2.16kg)为0.5到2.5克每10分钟(g/10min);(ii)根据ASTM D792-13测得的密度为0.905到0.930克每立方厘米(g/cm³);以及(iii)根据LCB测试方法(之后描述)测得的每1,000个碳原子的长链支化的量("LCB指数")不可检测;并且其中(B)本身的特征独立地在于性质(i)到(iii):(i)根据ASTM D1238-04测得的熔体指数("I₂",190°C,2.16kg)为0.5到2.5g/10min;(ii)根据ASTM D792-13测得的密度为0.905到0.930g/cm³;以及(iii)根据LCB测试方法(之后描述)测得的每1,000个碳原子的长链支化的量("LCB指数")不可检测;并且前提条件是成分(B)的密度处于成分(A)的密度的±0.003g/cm³内,可替代地±0.002g/cm³内,可替代地±0.001g/cm³内。

[0026] 方面2.根据方面1所述的聚烯烃共混物,其特征进一步在于限制(i)到(vii)中的一个:(i)ZN-LLDPE和MCN-LLDPE中的每一个的特征独立地在于熔体指数("I₂",190°C,2.16kg)为0.5到1.99g/10min;(ii)成分(B)的所述熔体指数处于成分(A)的所述熔体指数的±0.4g/10min内;(iii)(i)和(ii)两者;(iv)所述ZN-LLDPE和MCN-LLDPE中的每一个的特征独立地在于密度为0.918±0.003g/cm³;(v)成分(B)的密度处于成分(A)的密度的±0.001g/cm³内;(vi)(iv)和(v)两者;或(vii)(iii)和(vi)两者。

[0027] 方面3.根据方面1或2所述的聚烯烃共混物,当所述聚烯烃共混物被形成为厚度为0.0127毫米(0.500密耳)的膜时,其特征进一步在于限制(i)到(vii)中的任何一个:(i)当全部均根据稍后描述的光学透明度-Zebedee测试方法进行测试时,相对于仅(A)或仅(B)的膜的光学透明度(Zebedee),光学透明度(Zebedee)改进(增加)3%到35%,可替代地6%到23%,可替代地3%到31%,可替代地18%到20%,;(ii)当全部均根据稍后描述的光学光泽度测试方法进行测试时,光泽度改进(增加)15%到65%,可替代地49%到57%,可替代地33%到59%,可替代地27%到64%;(iii)当全部均根据稍后描述的光学雾度测试方法进行测试时,雾度改进(降低)15%到65%,可替代地39%到61%,可替代地29%到61%,可替代地19%到47%;或(iv)(i)和(ii)两者;(v)(i)和(iii)两者;(vi)(ii)和(iii)两者;或(vii)(i)到(iii)中的每一个。改进的光学性质可以是增强的(增加的)透明度、增强的(增加的)光泽度和/或增强的(降低的)雾度。

[0028] 方面4.一种制备根据方面1到3中任一项所述的聚烯烃共混物的方法,所述方法包括:(a)使成分(A)的离散固体颗粒和/或离散熔体与成分(B)的离散固体颗粒和/或离散熔体接触,以得到(A)和(B)的初始混合物;(b)将所述初始混合物中的(A)的任何固体颗粒和(B)的任何固体颗粒加热到高于其熔化温度,以得到成分(A)和(B)的完全熔体;(c)将所述完全熔体共混到均匀程度,以得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的均匀熔体共混物形式的所述聚烯烃共混物。如果初始混合物不含有(A)和/或(B)的任何固体颗粒,则步骤(b)是不必要的,并且如果需要可以省略。表述“离散固体颗粒和/或离散熔体”是指离散固体颗粒、离散熔体或其组合。例如,参见稍后的共混物和膜制备方法1。

[0029] 方面5.根据方面4所述的方法,其进一步包括(d)将所述均匀熔体共混物冷却到低于其固化温度的温度,从而得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的固体形式的所述聚烯

烃共混物。

[0030] 方面6.一种聚烯烃组合物,其包括根据方面1到3中任一项所述的聚烯烃共混物或通过根据方面4或5所述的方法制备的所述聚烯烃共混物和至少一种添加剂(成分)(C)到(M): (C) 润滑剂; (D) 聚合物加工助剂; (E) 抗氧化剂; (F) 金属钝化剂; (G) 紫外线促进降解抑制剂(“UV稳定剂”); (H) 增滑剂; (I) 受阻胺稳定剂; (J) 防结块剂; (K) 着色剂; (L) 防雾剂; 以及 (M) 抗静电剂; 前提条件是所述至少一种添加剂的总量为所述聚烯烃组合物的>0到5wt%, 并且所述聚烯烃共混物为所述聚烯烃组合物的<100到80wt%。

[0031] 方面7.一种制备根据方面6所述的聚烯烃组合物的方法,所述方法包括使所述聚烯烃共混物与所述至少一种添加剂(C)到(M)接触,以得到所述聚烯烃组合物。

[0032] 方面8.一种制品,其包括根据方面1到3中任一项所述的聚烯烃共混物、通过根据方面4或5所述的方法制备的所述聚烯烃共混物、或根据方面6所述的聚烯烃组合物的成型形式。

[0033] 方面9.一种根据方面1到3中任一项所述的聚烯烃共混物或通过根据方面4或5所述的方法制备的所述聚烯烃共混物的聚乙烯膜。

[0034] 方面10.一种制备聚乙烯膜的方法,所述方法包括将根据方面1到3中任一项所述的聚乙烯共混物、或通过根据方面4或5所述的方法制备的所述聚乙烯共混物、或根据方面6所述的聚烯烃组合物限制在一维中,从而得到所述聚乙烯膜。例如,参见稍后的共混物和膜制备方法1。

[0035] 除非另有明确说明,否则本文所描述的所有性质均根据后面所描述的其相应的标准测试方法测量。根据ASTM D792-13测量密度。根据ASTM D1238-04(190°C, 2.16kg)测量熔体指数(I₂)。

[0036] 聚烯烃共混物。聚烯烃共混物包括成分(A)和(B)的均匀分散体。术语“均匀分散体”是指将成分(A)和(B)混合或共混在一起,达到均匀程度,使得所得材料整体全部具有恒定(A)和(B)组成。(A)和(B)的均匀分散体可以是液体(熔体)或固体。均匀分散体可以进一步含有一些(A)与一些(B)反应的产物,从而形成产物(A)-(B)。

[0037] 在聚烯烃共混物中,(A)的相对量可以处于16到79wt%的范围内,并且(B)的相对量处于84到21wt%的范围内,可替代地(A)可以处于24到76wt%的范围内,并且(B)处于76到24wt%的范围内,可替代地(A)可以处于24到55wt%的范围内,并且(B)处于76到45wt%的范围内;全部基于(A)和(B)的总重量。

[0038] 在聚烯烃共混物中,(A)和(B)的均匀分散体的特征在于其自身的性质,所述性质不同于仅(A)或(B)、或(A)的离散颗粒和(B)的离散颗粒的混合物的性质,如(A)的小球和(B)的小球的混合物。相对于仅(A)或仅(B)的共混物,本发明共混物可以包含至少一种增强的性质,所述至少一种增强的性质包含至少一种增强的光学性质。任选的额外增强可以包含增强的(增加的)耐穿刺性。任选的额外增强可以包含撕裂强度和/或拉伸屈服强度。任选地,增强的至少一种性质进一步可以包含落镖冲击和/或模量。

[0039] 在一些方面,聚烯烃共混物独立地进一步由限制(iv)到(vi)中的一个来表征:(iv)根据凝胶渗透色谱法(GPC)测试方法(之后描述)测得的正常共聚单体分布。

[0040] 作为前述性质的替代性方案或补充,聚烯烃共混物可以通过其化学组成、化学组成分布(CCD)、密度、熔体粘度(η)、熔体指数(I₂, 190°C, 2.16kg)、一个或多个熔体转变温

度、分子量分布 ($MWD=M_w/M_n$)、数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 或其任何两种或更多种的组合来表征。

[0041] 聚烯烃共混物可以具有基本上由、可替代地由C、H和齐格勒-纳塔和茂金属催化剂的剩余物组成的原子化学组合物。齐格勒-纳塔催化剂剩余物的原子化学组合物可以基本上由、可替代地由Ti、Mg和Cl组成。茂金属催化剂剩余物的原子化学组合物可以基本上由、可替代地由第4族金属(例如,Ti、Zr或Hf)、C、H和任选地Cl、O和/或N组成。

[0042] 聚烯烃共混物的密度可以为0.915到0.926g/cm³、可替代地0.920到0.926g/cm³、可替代地0.918±0.003g/cm³、可替代地0.918±0.002g/cm³、可替代地0.918±0.001g/cm³、可替代地0.918g/cm³,所有均根据ASTM D792-13测量。

[0043] 聚烯烃共混物的熔体指数 I_2 可以为0.5到2.04g/10min、可替代地0.5到1.99g/10min、可替代地0.6到1.4g/10min、可替代地0.9到1.1g/10min,所有均根据ASTM D1238-04测量。成分(B)的熔体指数可以处于成分(A)的熔体指数的±0.3g/10min内,可替代地±0.2g/10min内,可替代地±0.1g/10min内。

[0044] 根据LCB测试方法(之后描述)测得的聚烯烃共混物每1,000个碳原子的长链支化的量(“LCB指数”)不可检测。聚烯烃共混物的特征可以在于稍后描述的至少一种光学性质。

[0045] 聚烯烃共混物的特征可以在于性质(ii)到(iii)中的至少一种:(ii)撕裂强度(MD或CD),其为10到1,000克每25微米(g/25μm)、可替代地20到900g/25μm、可替代地50到500g/25μm;和(iii)拉伸屈服强度(MD或CD),其为5到15兆帕(MPa)、可替代地6到14MPa、可替代地7到13MPa。性质还可以包含0到2,000克(g)、可替代地1到1,500g、可替代地5到1,000g的落镖冲击和/或100到400MPa的模量。

[0046] 可替代地或另外地,在共混之前,聚烯烃共混物的特征可以在于成分(A)、成分(B)或(A)和(B)两者的特征。在共混之前,(A)和(B)中的每一个的特征可以独立地在于其化学组成、CCD、密度、熔体粘度(η)、熔体指数($I_2, 190^\circ\text{C}, 2.16\text{kg}$)、熔体转变温度、MWD(M_w/M_n)、 M_n 、 M_w 或其任何两种或更多种的组合。聚烯烃共混物的成分(A)和(B)由大分子构成。(A)、(B)或(A)和(B)两者的大分子独立地可以由碳原子和氢原子组成。这样,大分子(A)和/或(B)可以独立地不含其它杂原子(例如卤素、N、O、S、Si和P)。在一些方面,(A)和(B)的特征独立地在于之后描述的其熔体指数($I_2, 190^\circ\text{C}, 2.16\text{kg}$)和密度。例如,在一些方面,(A)的熔体指数($I_2, 190^\circ\text{C}, 2.16\text{kg}$)为0.5到1.99g/10min,并且(B)的熔体指数($I_2, 190^\circ\text{C}, 2.16\text{kg}$)为0.5到2.04g/10min;可替代地,(B)的熔体指数($I_2, 190^\circ\text{C}, 2.16\text{kg}$)为0.5到1.99g/10min,并且(A)的熔体指数($I_2, 190^\circ\text{C}, 2.16\text{kg}$)为0.5到2.04g/10min;可替代地,(A)和(B)两者各自的熔体指数为($I_2, 190^\circ\text{C}, 2.16\text{kg}$)0.5到1.99g/10min。

[0047] 成分(A):齐格勒-纳塔催化剂制备的线性低密度聚乙烯(ZN-LLDPE)。ZN-LLDPE是通过在如安置在颗粒 MgCl_2 载体上的 TiCl_4 等齐格勒-纳塔催化剂的存在下,使乙烯与 α -烯烃共聚单体共聚而制造的。齐格勒-纳塔催化剂是众所周知的,并且包含第12列,第13到49行;第12列,第58行到第13列,第25行的齐格勒-纳塔催化剂组分和系统;以及Robert O.Hagerty等人的US 7,122,607B2的第13列,第31行到第14列,第28行的助催化剂。共聚方法是众所周知的,并且可以是浆态相、溶液相或气相方法。例如,合适的气相方法在US 7,122,607 B2的第25列,第59行到第26列,第21行以及第33列,第32行到第35列,第56行。

[0048] 用于制备(A)的 α -烯烃共聚单体可以是(C_3 - C_{20}) α -烯烃、可替代地(C_{11} - C_{20}) α -烯

烃、可替代地(C₃到C₁₀) α -烯烃、可替代地(C₄-C₈) α -烯烃、可替代地1-丁烯或1-己烯、可替代地1-丁烯、可替代地1-己烯、可替代地1-辛烯。(A)可以通过其单体含量(即,乙烯单体含量)和共聚单体含量(即, α -烯烃共聚单体含量)来表征。(A)的 α -烯烃共聚单体单元可以是1-丁烯共聚单体单元、可替代地1-己烯共聚单体单元、可替代地1-辛烯共聚单体单元。

[0049] (A)的密度可以为0.905到0.930g/cm³、可替代地0.915到0.926g/cm³、可替代地0.920到0.926g/cm³、可替代地0.918 \pm 0.003g/cm³、可替代地0.918 \pm 0.002g/cm³、可替代地0.918 \pm 0.001g/cm³、可替代地0.918g/cm³,所有均根据ASTM D792-13测量。(A)的熔体指数I₂可以为0.5到2.5g/10min、可替代地0.5到2.04g/10min、可替代地0.5到1.99g/10min、可替代地0.6到1.4g/10min、可替代地0.9到1.1g/10min,所有均根据ASTM D1238-04测量。(A)的M_w可以为1,000到1,000,000克每摩尔(g/mol)、可替代地10,000到500,000g/mol、可替代地20,000到200,000g/mol。(B)的MWD(M_w/M_n)可以为3.0到25、可替代地4到20、可替代地5到10。

[0050] (A)的实例是可商购的,并且包含DOW LLDPE DFDA 7047NT 7;中国台湾塑胶FORMOLENE L42022B;西湖化学公司(Westlake Chemical Corporation)的HIFOR LF1021和NOVAPOL TD-9022;以及雪佛龙菲利普斯公司(Chevron Phillips)的MARFLEX 7109聚乙烯。

[0051] 成分(B):茂金属催化剂制备的线性低密度聚乙烯(MCN-LLDPE)。MCN-LLDPE是通过在如锆茂等茂金属催化剂的存在下使乙烯和 α -烯烃共聚单体共聚而制造的。茂金属催化剂是众所周知的,并且包含第14列,第30行到第20列,第67行的茂金属催化剂组分和系统;以及US 7,122,607 B2的第21列,第1行到第25列,第57行的活化剂和活化剂方法。共聚方法通常是众所周知的,并且可以是浆态相、溶液相或气相方法。例如,合适的气相方法在US 7,122,607B2的第25列,第59行到第26列,第21行以及第33列,第32行到第35列,第56行。

[0052] 用于制备(B)的 α -烯烃共聚单体可以是(C₃-C₂₀) α -烯烃、可替代地(C₁₁-C₂₀) α -烯烃、可替代地(C₃到C₁₀) α -烯烃、可替代地(C₄-C₈) α -烯烃、可替代地1-丁烯或1-己烯、可替代地1-丁烯、可替代地1-己烯、可替代地1-辛烯。(B)可以通过其单体含量(即,乙烯单体含量)和共聚单体含量(即, α -烯烃共聚单体含量)来表征。(B)的 α -烯烃共聚单体单元可以是1-丁烯共聚单体单元、可替代地1-己烯共聚单体单元、可替代地1-辛烯共聚单体单元。用于制备(B)的 α -烯烃共聚单体可以与用于制备(A)的 α -烯烃相同,可替代地不同。

[0053] (B)可以通过用于制造它的分子催化剂来表征。分子催化剂可以是茂金属、可替代地锆茂、可替代地限制几何构型催化剂。

[0054] (B)的密度可以为0.905到0.930g/cm³、可替代地0.915到0.926g/cm³、可替代地0.920到0.926g/cm³、可替代地0.918 \pm 0.003g/cm³、可替代地0.918 \pm 0.002g/cm³、可替代地0.918 \pm 0.001g/cm³、可替代地0.918g/cm³,所有均根据ASTM D792-13测量。(B)的熔体指数I₂可以为0.5到2.5g/10min、可替代地0.5到2.04g/10min、可替代地0.5到1.99g/10min、可替代地0.6到1.4g/10min、可替代地0.9到1.1g/10min,所有均根据ASTM D1238-04测量。(B)的M_w可以为1,000到1,000,000g/mol、可替代地10,000到500,000g/mol、可替代地20,000到200,000g/mol。(B)的MWD(M_w/M_n)可以 $>$ 2.00到3.0、可替代地2.01到2.9、可替代地2.1到2.5。

[0055] (B)的实例是可商购的,并且包含埃克森美孚(ExxonMobil)EXCEED 1018HA、英力士(Ineos)ELTEX PF6012AA;雪佛龙菲利普斯的MARFLEX D170Dk聚乙烯;沙特基础工业公司(Sabir)的SUPEER 8118(L)mLLDPE;以及TOTAL的聚乙烯LUMICENE M 1810EP。

[0056] 聚烯烃组合物。聚烯烃组合物包括聚烯烃共混物和至少一种添加剂,如较早描述的添加剂(C)到(M)。本发明组合物独立地可以、可替代地可以不整体全部具有本发明共混物和/或至少一种添加剂的恒定组成。在一些方面,聚烯烃组合物包括(C)润滑剂中的至少一种。合适的润滑剂是聚乙二醇和金属硬脂酸盐、(D)聚合物加工助剂(例如Dunamar FX)、(E)抗氧化剂,如主要抗氧化剂或主要和辅助抗氧化剂的组合、(F)金属钝化剂、(G)UV稳定剂(例如二氧化硅或炭黑)和(H)增滑剂、(I)受阻胺稳定剂、(J)防粘剂、(K)着色剂、(L)防雾剂和(M)抗静电剂。添加剂中的每一种的合适的量可以为>0到5重量%(wt%)、可替代地0.5到5wt%、可替代地1到2wt%。在聚烯烃组合物中包含添加剂的所有成分的总重量为100.00wt%。

[0057] 聚烯烃共混物和聚烯烃组合物可以基本上不含、可替代地可以不含有除成分(A)和(B)之外的聚烯烃。例如,可以基本上不含或可替代地不含有常规低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚(α -烯烃)、乙烯/不饱和羧酸酯共聚物、聚有机硅氧烷、聚(亚烷基二醇)或聚苯乙烯。

[0058] 聚烯烃组合物可以通过任何合适的方法制备,条件是将(A)和(B)共混在一起,以得到聚烯烃共混物。(A)和(B)可以在与任何添加剂接触之前如本文所述共混在一起。即,可以制备含有(A)和(B)的均匀混合物的聚烯烃共混物,并且然后可以使均匀混合物与任何任选的添加剂(C)到(L)或成分接触。可替代地,可以如本文所述在一种或多种任选的添加剂(C)到(L),如果有的话,的存在下将(A)和(B)共混在一起,以得到进一步含有所述一种或多种添加剂的聚烯烃共混物的实施例。通常对于(C),制备聚烯烃共混物,并且然后将(C)有机过氧化物添加到聚烯烃共混物中,以得到聚烯烃组合物。

[0059] 为了促进成分(A)和(B)的预成型的聚烯烃共混物与一种或多种添加剂的混合,可以以添加剂母料的形式提供一种或多种添加剂,即,载剂树脂中一种或多种添加剂的分散体。在制备预成型的聚烯烃共混物之前,可以将(A)或(B)中的一些或之后将(A)和(B)的预成型的聚烯烃共混物中的一些留出用作载剂树脂。

[0060] 制备聚乙烯共混物的方法。“离散固体颗粒和/或离散熔体”是指离散固体颗粒、离散熔体或其组合。在一些方面,步骤(a)包括将基本上由、可替代地由(A)组成的离散固体颗粒与基本上由、可替代地由(B)组成的离散固体颗粒干混,以得到基本上由、可替代地由(A)的固体颗粒和(B)的固体颗粒组成的初始混合物的一个方面。如上文所用,“基本上由……组成”是指可以存在一种或多种添加剂(C)到(L),但是不存在其它聚烯烃。在一些方面,步骤(a)包括将基本上由、可替代地由(A)组成的熔体与基本上由、可替代地由(B)组成的熔体熔融共混,以得到基本上由、可替代地由(A)的熔体和(B)的熔体组成的初始混合物的一个方面。在一些方面,步骤(a)是前述两个方面的组合。可以测量和选择方法中使用的(A)的量和(B)的量,以得到聚乙烯共混物的一个方面,基于(A)和(B)的总重量,或各自在其前述的替代性范围中的任何一个,(A)的具体wt%处于15到75wt%的范围内,并且(B)的具体wt%处于85到25wt%的范围内。

[0061] 在制备聚乙烯共混物的方法中,在一些方面,步骤(b)包括加热步骤(a)的初始混合物的一个方面,所述混合物含有具有第一熔融温度的(A)的固体颗粒,和/或加热具有高于第一熔融温度和第二熔融温度中的最高者的第二熔融温度的(B)的固体颗粒,以得到(A)和(B)的完全熔体。初始混合物的方面还可以含有、可替代地可以不含有(A)的部分熔体和/

或(B)的部分熔体。在一些方面,步骤(b)加热在挤出机中进行,如配置有加热装置的单螺杆或双螺杆挤出机。

[0062] 在一些方面,如果步骤(a)包括将基本上由、可替代地由(A)组成的熔体与基本上由、可替代地由(B)组成的熔体熔融共混,以得到基本上由、可替代地由(A)的熔体和(B)的熔体组成的初始混合物的一个方面,则不需要制备聚乙烯共混物的方法的步骤(b)。在后述方面,步骤(a)的初始混合物不含(A)和(B)的固体颗粒。

[0063] 在制备聚乙烯共混物的方法中,在一些方面,步骤(c)包括使用挤出机(例如,单螺杆或双螺杆挤出机)将步骤(b)的完全熔体共混到均匀程度,以得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的均匀熔体共混物形式的聚烯烃共混物。

[0064] 在制备聚乙烯共混物的方法中,在一些方面,步骤(d)包括将均匀熔体共混物被动冷却(不使用能量的自然冷却),可替代地主动冷却(使用能量去除热量)到低于其固化温度的温度,由此得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的固体均匀分散体形式的聚烯烃共混物。冷却可以在聚乙烯共混物或其成分(A)和(B)固化的温度范围期间以受控的速率进行,从而控制固化的聚乙烯共混物的形态。

[0065] 聚乙烯膜。在一些方面,聚乙烯膜的厚度为0.0102到0.254mm(0.400密耳到10密耳)、可替代地0.01143mm到0.254mm(0.450密耳到10密耳)、可替代地0.01143mm到0.127mm(0.450密耳到5.00密耳)、可替代地0.01143mm到0.0762mm(0.450密耳到3.00密耳)、可替代地0.0127mm到0.0635mm(0.500密耳到2.50密耳)。在一些方面,制备聚乙烯膜作为制备聚乙烯共混物或组合物的方法的一方面。在此类方面中,聚乙烯膜可以在步骤(c)共混之后并且在步骤(d)冷却之前制备,两者都是制备聚乙烯共混物或组合物的方法。在一些此类方面,聚乙烯膜通过包括以下的方法制备:(a)将基本上由(A)组成、可替代地由(A)组成的离散固体颗粒与基本上由(B)组成、可替代地由(B)组成的离散固体颗粒干混,以得到基本上由(A)的固体颗粒和(B)的固体颗粒组成、可替代地由(A)的固体颗粒和(B)的固体颗粒组成的初始混合物的一个方面;(b)加热初始混合物,以得到成分(A)和(B)的完全熔体;(c)将所述完全熔体共混到均匀程度,以得到呈整体全部具有恒定(A)和(B)组成的均匀熔体共混物形式的所述聚烯烃共混物;(d)吹制均匀熔体共混物,以形成膜并使其冷却,以得到作为制品的聚乙烯膜方面的聚烯烃共混物。

[0066] 可以使用配置用于制备聚乙烯膜的任何吹膜生产线机器来制备聚乙烯膜。机器可以配置有与挤出机流体连通的进料斗,所述挤出机与能够将挤出机中的聚乙烯加热到高达500°C(例如,430°C)的温度的加热装置加热连通,并且其中挤出机与模具流体连通,所述模具的内径为20.3厘米(8英寸),并且模具间隙固定(例如,1.778毫米间隙(70密耳)),吹胀比为2.5:1,并且距模具的冰霜线高度(FLH)为76±10厘米(30±4英寸)。步骤(a)可以在进料斗中完成。步骤(b)和(c)可以在挤出机中并且在400°C到450°C(例如,430°C)的温度下完成。步骤(d)可以在模具中以及在离开模具之后完成。机器的容量可以为(A)和(B)的进料速率,并且膜的生产速率为50到200千克(kg)每小时,例如,在430°C下每小时91kg(201磅)。

[0067] 聚乙烯膜可用于制备具有至少一种增强的光学性质的容器和包装纸。此类容器的实例是袋子,如冰袋和购物袋。此类包装纸的实例是拉伸膜、肉包装纸和食物包装纸。本发明共混物和组合物还可用于多种非膜相关的应用中,包含在车辆零件中。

[0068] 有利地,我们发现,相对于仅成分(A)和仅成分(B)的光学性质,聚烯烃共混物和聚

烯烃组合物改进了(i)至少一种光学性质。在一些方面,使用厚度为0.0127毫米(0.500密耳)的膜根据本文描述的ASTM方法测量的所述至少一种光学性质为透明度(Zebedee)、光泽度(镜面)或雾度。在一些方面,当全部均根据ASTM D1746-15进行测试时,相对于在相同重量分数浓度下由100% ZN-LLDPE和100wt%MCN-LLDPE的实际对比透明度(Zebedee)值的对比趋势线得到的预计透明度(Zebedee),透明度(Zebedee)的增强为3%到35%,可替代地3%到33%,可替代地10%到32%。在一些方面,当全部均根据ASTM D2457-13进行测试时,相对于在相同重量分数浓度下由100%ZN-LLDPE和100wt%MCN-LLDPE的实际对比光泽度(镜面)值的对比趋势线得到的预计光泽度(镜面),使用厚度为0.0127毫米(0.500密耳)的膜实现的光泽度(镜面)的增强为20%到70%,可替代地25%到65%,可替代地30%到65%。在一些方面,当全部均根据ASTM D1003-13进行测试时,相对于在相同重量分数浓度下由100% ZN-LLDPE和100wt%MCN-LLDPE的实际对比雾度值的对比趋势线得到的预计雾度,使用厚度为0.0127毫米(0.500密耳)的膜实现的雾度的增强为10%到70%,可替代地15%到65%,可替代地20%到60%。在一些方面,聚烯烃共混物的特征在于以下成分(A)和(B),并且使用以下成分(A)和(B)获得至少一种光学性质的更大增强,其中成分(B)的熔体指数("I₂",190°C,2.16kg)处于成分(A)的熔体指数("I₂",190°C,2.16kg)的±0.4g/10min,可替代地±0.2g/10min,可替代地±0.1g/10min内。

[0069] 在一些方面,聚烯烃共混物的膜的特征在于组合物、性质和特性的组合,所述组合可以提供光学透明度-Zebedee、光泽度和/或雾度的额外增强。在一些此类方面,共混物由具有1-丁烯共聚单体单元和熔体指数值为 $1.0 \pm 0.1\text{g}/10\text{min}$ 的(A)和熔体指数值为 $1.0 \pm 0.1\text{g}/10\text{min}$ 的(B)构成。熔体指数值是("I₂",190°C,2.16kg)是根据ASTM D1238-04测量的。在其它此类方面,膜的厚度可以为0.0127mm(0.5密耳);并且(A)和(B)的重量分数处于75wt%(A)/25wt%(B)到25wt%(A)/75wt%(B)的范围内。在其它此类方面,膜的厚度可以为0.0381mm(1.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以为25wt%(A)/75wt%(B)。在一些此类实施例中,膜的厚度可以为0.0635mm(2.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以为25wt%(A)/75wt%(B)或75wt%(A)/25wt%(B)。在一些此类实施例中,膜的厚度可以为0.0127到0.635mm(0.5密耳到2.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以为75wt%(A)/25wt%(B)到25wt%(A)/75wt%(B)。

[0070] 在一些此类方面,共混物是由具有1-丁烯共聚单体单元和熔体指数值为 $2.0 \pm 0.1\text{g}/10\text{min}$ 的(A)和熔体指数值为 $1.0 \pm 0.1\text{g}/10\text{min}$ 的(B)构成。熔体指数值("I₂",190°C,2.16kg)是根据ASTM D1238-04测量的。在一些此类实施例中,膜的厚度可以为0.0127到0.0381mm(0.5到1.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以处于75wt%(A)/25wt%(B)到25wt%(A)/75wt%(B)的范围内。在其它此类方面,膜的厚度可以为0.0381到0.0635mm(1.5到2.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以为25wt%(A)/75wt%(B)。

[0071] 在一些此类方面,共混物是由具有1-己烯共聚单体单元和熔体指数值为 $1.0 \pm 0.1\text{g}/10\text{min}$ 的(A)和熔体指数值为 $1.0 \pm 0.1\text{g}/10\text{min}$ 的(B)构成。熔体指数值("I₂",190°C,2.16kg)是根据ASTM D1238-04测量的。在一些此类实施例中,膜的厚度可以为0.0127到0.0635mm(0.5密耳到2.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以处于75wt%(A)/25wt%(B)到25wt%(A)/75wt%(B)的范围内。在一些此类实施例中,膜的厚度可以为0.0127到0.0381mm(0.5到1.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以处于50wt%(A)/50wt%(B)到25wt%(A)/

75wt% (B) 的范围内。在一些此类实施例中,膜的厚度可以为0.0127mm(0.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以为25wt% (A) /75wt% (B)。在一些此类实施例中,膜的厚度可以为0.038mm(1.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以处于75wt% (A) /25wt% (B) 到25wt% (A) /75wt% (B) 的范围内。在一些此类实施例中,膜的厚度可以为0.0635mm(2.5密耳)并且(A)和(B)的重量分数可以处于50wt% (A) /50wt% (B) 到25wt% (A) /75wt% (B) 的范围内。

[0072] 烯炔聚合催化剂包含齐格勒-纳塔催化剂、铬催化剂和分子催化剂。如 $TiCl_4/MgCl_2$ 等齐格勒-纳塔(Z-N)和如氧化铬/硅胶等铬催化剂是多相的,因为它们的催化位点并非衍生自单个分子种类。多相催化剂产生具有宽分子量分布(MWD)和宽化学组成分布(CCD)的聚烯炔。分子催化剂是均质的,因为理论上它具有单一的催化位点,所述位点衍生自具有有限的配体和结构的配体-金属络合物分子。结果,分子催化剂产生具有窄CCD和窄MWD的聚烯炔,接近但实际上未达到 $M_w/M_n=2$ 的理论极限。茂金属是含有未取代的环戊二烯基配体(Cp)的分子催化剂。后茂金属是茂金属的衍生物,所述衍生物含有一个或多个取代的CP配体,如限制几何构型催化剂、或是非夹心络合物。后茂金属催化剂的实例是双-苯氧基催化剂、限制几何构型催化剂、亚氨基-酰胺基型催化剂、吡啶基酰胺催化剂、亚氨基-烯类催化剂、氮原氨酰亚胺催化剂、胺基喹啉催化剂、双(苯氧基-亚胺)催化剂和膦酰亚胺催化剂。

[0073] 化合物包含其所有同位素和天然丰度以及同位素富集形式。富集形式可以具有医疗或防伪用途。

[0074] 在一些方面,本文中的任何化合物、组合物、调配物、混合物或反应产物可以不含选自以下组成的组的化学元素中的任何一种:H、Li、Be、B、C、N、O、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、I、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、镧系元素和锕系元素;前提条件是化合物、组合物、调配物、混合物或反应产物所需的化学元素(例如,聚烯炔所需的C和H或醇所需的C、H和O)不排除在外。

[0075] 除非另有指示,否则下列各项均适用。可替代地,在不同的实施例之前。AEIC意指美国阿拉巴马州伯明翰市爱迪生照明公司协会(Association of Edison Illuminating Companies, Birmingham, Alabama, USA)。ASTM意指标准组织,美国宾夕法尼亚州西康舍霍肯市ASTM国际(ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA)。IEC意指标准组织,瑞士日内瓦国际电工委员会(International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland)。ISO意指标准组织,瑞士日内瓦国际标准化组织(International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland)。任何对比实例仅用于说明目的,而不应是现有技术。没有或缺少意味着完全不存在;可替代地不可检测。IUPAC是国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry)(IUPAC秘书处,美国北卡罗来纳州三角研究园)。可以赋予了选择权,而非必要性。操作性意指在功能上有能力或有效。任选的(地)意指不存在(或排除),可替代地存在(或包含)。PPM为基于重量的。使用标准测试方法和测量条件(例如粘度:23°C和101.3kPa)测量性质。范围包含端点、子范围和其中包含的整个和/或分数值,除了整数范围不包含分数值。室温:23°C±1°C。基本上不含特定材料是指材料的0到1wt%、可替代地0到<0.1wt%、可替代地0wt%。当提及化合物时,取代意指使一个或多个取代基代替氢,直到并且包含每个取代。

[0076] 除非本文另有指出,否则使用以下制剂进行表征。

[0077] 共混和膜制备方法1。配置用于制备聚乙烯膜、具有进料斗的吹膜生产线机器与挤出机流体连通,所述挤出机与加热到温度为430℃的加热装置加热连通。挤出机与模具流体连通,所述模具的固定模具间隙为1.778毫米(70密耳),吹胀比为2.5:1。距模具的冰霜线高度(FLH)为76±10厘米(30±4英寸)。机器使用(A)和(B)的进料速率,并且膜的生产速率为430℃下每小时91kg(201磅)。

[0078] 密度测试方法:根据ASTM D792-13,通过位移进行的塑料的密度和比重(相对密度)的标准测试方法(Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement)方法B(用于测试除水之外的液体中的固体塑料,例如在液体2-丙醇中)测量。报告结果以克每立方厘米(g/cm^3)为单位。

[0079] 长链支化(LCB)测试方法:使用由Janzen和Colby(《分子结构期刊(J.Mol.Struct.)》,485/486,569-584(1999))开发的零剪切粘度、 η_0 与 M_w 之间的相关性,计算测试聚合物的每1,000个碳原子的长链支化(LCB)的数量。它们的相关性被绘制为y轴上的 η_0 和x轴上的 M_w 的参考图上的参考线。然后,测试聚合物的特征在于(a)和(b):(a)使用稍后描述的零剪切粘度测定方法,测量测试聚合物的小应变(10%)振荡剪切,并且使用三参数Carreau-Yasuda经验模型(“CY模型”)来确定其中的 η_0 值;以及(b)使用稍后描述的重均分子量测试方法(Weight-Average Molecular Weight Test Method),测量测试聚合物的 M_w 。在参考图上绘制测试聚合物的 η_0 和 M_w 的结果,并且将它们与参考线进行比较。每1,000个碳原子具有零(0)长链支化的测试聚合物的结果将绘制在Janzen和Colby参考线下方,而每1,000个碳原子具有>0长链支化的测试聚合物的结果将绘制在Janzen和Colby参考线上方。CY模型是因以下文献而众所周知的:R.B.Bird、R.C.Armstrong和O.Hasseger,《聚合物液体动力学(Dynamics of Polymeric Liquids)》,第1卷,流体力学,第2版,John Wiley&Sons,1987;C.A.Hieber和H.H.Chiang,《流变学学报(Rheol.Acta)》,1989,28:321;以及C.A.Hieber和H.H.Chiang,《聚合物工程与科学(Polym.Eng.Sci.)》,1992,32:931。

[0080] 熔体指数(190℃,2.16千克(kg),“ I_2 ”)测试方法:基于乙烯的(共)聚合物根据ASTM D1238-04,通过挤出平台计的热塑性塑料的熔体流动速率的标准测试方法(Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Platometer),使用190℃/2.16千克(kg)的条件测量,以前称为“条件E”,并且也称为 I_2 。报告结果以每10分钟洗脱的克数($\text{g}/10$ 分钟)为单位或相当于每1.0分钟的分辨率($\text{dg}/1$ 分钟)。10.0 $\text{dg}=1.00\text{g}$ 。尽管反比例性不是线性的,但是熔体指数与聚乙烯的重均分子量成反比。因此,分子量越高,熔体指数越低。

[0081] 光学透明度-Zebedee测试方法:ASTM D1746-15,《塑料薄板透明度标准测试方法(Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheetings)》。使用Zebedee CL-100仪测量透明度。将透明度表示为在光路中具有试样的光强度与光路中不具有试样的光强度的百分比比率。

[0082] 光学光泽度测试方法:ASTM D2457-13,《塑料膜和固体塑料镜面光泽度标准测试方法(Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics)》。使用光泽度仪在入射角20°、45°、60°或75°下测量镜面光泽度。镜面光泽度是无单位的。

[0083] 光学雾度测试方法:D1003-13,《透明塑料雾度和光透射率标准测试方法

(Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics)》。使用雾度计测量雾度。将雾度表示为在穿过膜时与入射光束偏离前向散射的光透射的百分比。

[0084] 重均分子量测试方法：使用在高温凝胶渗透色谱仪 (HTGPC, Polymer Laboratories) 上获得的色谱图测定 M_w 、数均分子量 (M_n) 和 M_w/M_n 。HTGPC 配备有传输线、差示折光率检测器 (DRI) 和三个 Polymer Laboratories PLgel10 μ m Mixed-B 柱, 所有柱都包含在保持在 160 $^{\circ}$ C 的烘箱中。方法使用由 BHT 处理的 TCB 构成的溶剂, 标称流动速率为 1.0 毫升每分钟 (mL/min), 并且标称进样体积为 300 微升 (μ L)。通过将 6 克丁基化羟基甲苯 (BHT, 抗氧化剂) 溶解在 4 升 (L) 试剂级 1, 2, 4-三氯苯 (TCB) 中, 并且通过 0.1 微米 (μ m) 特氟隆过滤器过滤所得溶液, 以得到溶剂来制备溶剂。在溶剂进入 HTGPC 仪器之前, 使用在线脱气机对溶剂进行脱气。使用一系列单分散聚苯乙烯 (PS) 标准校准色谱柱。单独地, 通过在 160 $^{\circ}$ C 下在已知体积的溶剂中加热其已知量的测试聚合物来制备溶解在溶剂中的已知浓度的测试聚合物, 连续摇动 2 小时以得到溶液。(通过重量分析测量所有数量。) 测试聚合物的目标溶液浓度 c 为 0.5 到 2.0 毫克聚合物每毫升溶液 (mg/mL), 较低浓度 c 用于较高分子量聚合物。在运行每个样品之前, 清除 DRI 检测器。然后将设备中的流动速率增加到 1.0 mL/min/, 并且在注入第一样品之前, 使 DRI 检测器稳定 8 小时。使用与柱校准的通用校准关系计算 M_w 和 M_n 。使用以下

等式计算每个洗脱体积的 MW: $\log M_X = \frac{\log(K_X/K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$, 其中下标 "X" 代表测试样品, 下标 "PS" 代表 PS 标准, $a_{PS} = 0.67$ 、 $K_{PS} = 0.000175$ 、和 a_X 和 K_X 是从已发表的文献中获得的。对于聚乙烯, $a_X/K_X = 0.695/0.000579$ 。对于聚丙烯, $a_X/K_X = 0.705/0.0002288$ 。

在所得色谱图中的每个点处, 使用以下等式从基线减去的 DRI 信号 I_{DRI} 计算浓度 c : $c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$, 其中 K_{DRI} 是通过校准 DRI 确定的常数, / 指示除法, 并且 dn/dc 是聚合物的折射率增量。对于聚乙烯, $dn/dc = 0.109$ 。从浓度色谱的色谱图的积分面积与洗脱体积的比率和注射质量计算聚合物的质量回收率, 所述注射质量等于预定浓度乘以注射回路体积。除非另有说明, 否则以克每摩尔 (g/mol) 报告所有分子量。关于确定 M_w 、 M_n 、MWD 的方法的进一步细节在 US 2006/0173123, 第 24 到 25 页, 第 [0334] 到 [0341] 段中描述。

[0085] 零剪切粘度测定方法: 使用来自 TA Instruments 的 ARES-G2 先进流变扩展系统, 在 190 $^{\circ}$ C 下在聚合物熔体上进行小应变 (10%) 振荡剪切测量, 用平行板几何来获得复数粘度 $|\eta^*|$ 与频率 (ω) 数据。确定三个参数的值 - 零剪切粘度、 η_0 、特性粘滞弛豫时间, τ_n 和宽度参数

a , - 通过使用以下 CY 模型对获得的数据进行曲线拟合: $|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_n \omega)^a]^{\frac{(1-n)}{a}}}$, 其

中 $|\eta^*(\omega)|$ 是复数粘度的大小, η_0 是零剪切粘度, τ_n 是粘性弛豫时间, a 是宽度参数, n 是幂律指数, 以及 ω 是振荡剪切角频率。

[0086] 实例

[0087] 成分 (A1): ZN-LLDPE, 其特征在于 1-丁烯共聚单体含量, 密度为 0.918 g/cm³, 并且熔体指数 I_2 为 1.0 g/10min。

[0088] 成分 (A2): ZN-LLDPE, 其特征在于 1-丁烯共聚单体含量, 密度为 0.918 g/cm³, 并且

熔体指数 I_2 为2.0g/10min。

[0089] 成分(A3):ZN-LLDPE,其特征在於1-己烯共聚单体含量,密度为0.918g/cm³,并且熔体指数 I_2 为1.0g/10min。

[0090] 成分(B1):MCN-LLDPE,其特征在於1-己烯共聚单体含量,密度为0.918g/cm³,并且熔体指数 I_2 为1.0g/10min。

[0091] 对比实例1a(CE1a):100wt%(A1)的0.0127mm厚的膜。

[0092] 对比实例1b(CE1b):100wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0093] 对比实例2a(CE2a):100wt%(A2)的0.0127mm厚的膜。

[0094] 对比实例2b(CE2b):100wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0095] 对比实例3a(CE3a):100wt%(A3)的0.0127mm厚的膜。

[0096] 对比实例3b(CE3b):100wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0097] 发明实例1a(IE1a):聚烯烃共混物和75wt%(A1)和25wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0098] 发明实例1b(IE1b):聚烯烃共混物和50wt%(A1)和50wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0099] 发明实例1c(IE1c):聚烯烃共混物和25wt%(A1)和75wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0100] 发明实例2a(IE2a):聚烯烃共混物和75wt%(A2)和25wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0101] 发明实例2b(IE2b):聚烯烃共混物和50wt%(A2)和50wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0102] 发明实例2c(IE2c):聚烯烃共混物和25wt%(A2)和75wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0103] 发明实例3a(IE3a):聚烯烃共混物和75wt%(A3)和25wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0104] 发明实例3b(IE3b):聚烯烃共混物和50wt%(A3)和50wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0105] 发明实例3c(IE3c):聚烯烃共混物和25wt%(A3)和75wt%(B1)的0.0127mm厚的膜。

[0106] 根据光学透明度-Zebedee测试方法测试对比膜和本发明膜(0.0127mm厚,0.5密耳)的光学透明度。组合物和测试结果记录在下表1A到3A中。

[0107] 表1A:组合物(1.0MI 1-丁烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE)和透明度测试结果。“0”意指0.00)

成分(wt%)	CE1a	IE1a	IE1b	IE1c	CE1b
ZN-LLDPE(A1)	100	75	50	25	0
MCN-LLDPE(B1)	0	25	50	75	100
实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
实际透明度-Zebedee透射率(%)	63.0	76.5	72.8	65.2	60.5
对比趋势线透明度-Zebedee(%)	63.0	62.4	61.8	61.1	60.5

透明度增强(透射率%)	0	14.1	11.0	4.1	0
透明度增强(%)	0	22.6	17.8	6.7	0

[0109] 表2A:组合物(2.0MI 1-丁烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE)和透明度测试结果。
 (“0”意指0.00)

[0110]

成分(wt%)	CE2a	IE2a	IE2b	IE2c	CE2b
ZN-LLDPE (A2)	100	75	50	25	0
MCN-LLDPE (B1)	0	25	50	75	100
实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
实际透明度-Zebedee透射率(%)	55.0	63.6	75.6	61.1	60.5
对比趋势线透明度-Zebedee(%)	55.0	56.4	57.8	59.1	60.5
透明度增强(透射率%)	0	7.2	17.8	2.0	0
透明度增强(%)	0	12.8	30.8	3.4	0

[0111] 表3A:组合物(1.0MI 1-己烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE)和透明度测试结果。
 (“0”意指0.00)

[0112]

成分(wt%)	CE3a	IE3a	IE3b	IE3c	CE3b
ZN-LLDPE (A3)	100	75	50	25	0
MCN-LLDPE (B1)	0	25	50	75	100
实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
实际透明度-Zebedee透射率(%)	65.3	76.7	74.6	74.0	60.5
对比趋势线透明度-Zebedee(%)	65.3	64.1	62.9	61.7	60.5
透明度增强(透射率%)	0	12.6	11.7	12.3	0
透明度增强(%)	0	19.7	18.6	19.9	0

[0113] 透明度增强(透射率%) = 实际透明度-Zebedee透射率(%) - 根据对比趋势线预计的透射率%,以%表示,其中“-”表示减法。透明度增强(%) = 透明度增强(透射率%) / (根据对比趋势线预计的透射率%),表示为百分比,其中“/”表示除法。透明度-Zebedee透射率相对于对比趋势线透明度透射率的增加越大,透明度增强就越大。

[0114] 根据光学光泽度测试方法测试对比膜和本发明膜(0.0127mm厚,0.5密耳)的光学光泽度。组合物和测试结果记录在下表1B到3B中。

[0115] 表1B:组合物(1.0MI 1-丁烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE)和光泽度测试结果。
 (“0”意指0.00)

[0116]

成分(wt%)	CE1a	IE1a	IE1b	IE1c	CE1b
ZN-LLDPE (A1)	100	75	50	25	0
MCN-LLDPE (B1)	0	25	50	75	100
实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
实际光泽度,镜面(在45°下)	33.0	48.7	57.4	61.5	25.4
对比趋势线光泽度(在45°下)	33.0	31.1	29.2	27.3	25.4
光泽度(在45°下)增强	0	17.6	28.2	34.2	0
光泽度(在45°下)增强(%)	0	56.6	49.1	55.6	0

[0117] 表2B:组合物(2.0MI 1-丁烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE)和光泽度测试结果。

(“0”意指0.00)

[0118]	成分 (wt%)	CE2a	IE2a	IE2b	IE2c	CE2b
	ZN-LLDPE (A2)	100	75	50	25	0
	MCN-LLDPE (B1)	0	25	50	75	100
	实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	实际光泽度, 镜面 (在45°下)	19.3	31.4	36.0	57.5	25.4
	对比趋势线光泽度 (在45°下)	19.3	20.8	22.4	23.9	25.4
	光泽度 (在45°下) 增强	0	10.6	13.6	33.6	0
	光泽度 (在45°下) 增强 (%)	0	33.8	37.8	58.4	0

[0119] 表3B: 组合物 (1.0MI 1-己烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE) 和光泽度测试结果。

(“0”意指0.00)

[0120]	成分 (wt%)	CE3a	IE3a	IE3b	IE3c	CE3b
	ZN-LLDPE (A3)	100	75	50	25	0
	MCN-LLDPE (B1)	0	25	50	75	100
	实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	实际光泽度, 镜面 (在45°下)	40.6	36.0	42.2	47.8	25.4
	对比趋势线光泽度 (在45°下)	40.6	36.8	33.0	29.2	25.4
	光泽度 (在45°下) 增强	0	0.8	9.1	18.6	0
	光泽度 (在45°下) 增强 (%)	0	2.2	27.6	63.7	0

[0121] 光泽度增强 (反射率%) = 实际光泽度反射率 (%) - 根据对比趋势线预计的反射率%, 以%表示, 其中“-”表示减法。光泽度增强 (%) = 光泽度增强 (反射率%) / (根据对比趋势线预计的反射率%), 表示为百分比, 其中“/”表示除法。实际光泽度反射率相对于对比趋势线光泽度反射率的增加越大, 光泽度增强就越大。

[0122] 根据光学雾度测试方法测试对比膜和本发明膜 (0.0127mm厚, 0.5密耳) 的光学雾度。组合物和测试结果记录在下表1C到3C中。

[0123] 表1C: 组合物 (1.0MI 1-丁烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE) 和雾度测试结果。(“0”意指0.00)

[0124]	成分 (wt%)	CE1a	IE1a	IE1b	IE1c	CE1b
	ZN-LLDPE (A1)	100	75	50	25	0
	MCN-LLDPE (B1)	0	25	50	75	100
	实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	实际雾度 (%)	17.5	11.1	8.4	7.6	20.1
	对比趋势线雾度 (%)	17.5	18.3	18.8	19.4	20.1
	雾度增强 (偏移%)	0	7.2	10.4	11.8	0
	雾度增强 (%)	0	39.3	55.3	60.8	0

[0125] 表2C: 组合物 (2.0MI 1-丁烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE) 和雾度测试结果。(“0”意指0.00)

[0126]	成分 (wt%)	CE2a	IE2a	IE2b	IE2c	CE2b
--------	----------	------	------	------	------	------

ZN-LLDPE (A2)	100	75	50	25	0
MCN-LLDPE (B1)	0	25	50	75	100
实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
实际雾度(%)	26.6	17.6	13.8	8.8	20.1
对比趋势线雾度(%)	26.6	25.0	23.3	21.7	20.1
雾度增强(偏移%)	0	7.4	9.5	12.9	0
雾度增强(%)	0	30	41	59.4	0

[0127] 表3C:组合物(1.0MI 1-己烯ZN-LLDPE/1.0MI MCN-LLDPE)和雾度测试结果。“0”意指0.00)

成分(wt%)	CE3a	IE3a	IE3b	IE3c	CE3b
ZN-LLDPE (A3)	100	75	50	25	0
MCN-LLDPE (B1)	0	25	50	75	100
实例总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
实际雾度(%)	12.6	21.2	13.0	12.1	20.1
对比趋势线雾度(%)	12.6	14.4	16.3	18.2	20.1
雾度增强(偏移%)	0	6.8	3.3	6.1	0
雾度增强(%)	0	47	20	33	0

[0129] 雾度增强(偏移%) = 实际光偏移(%) - 根据对比趋势线预计的光偏移%,以%表示,其中“-”表示减法。雾度增强(%) = 雾度增强(偏移%) / (根据对比趋势线预计的光偏移%),表示为百分比,其中“/”表示除法。光与2.5°偏移的实际量相对于光与2.5°偏移的对比趋势线量降低越大,雾度增强就越大。

[0130] 如表1A到3A、1B到3B和1C到3C中的数据所示,本发明聚乙烯共混物和膜的重量分数浓度为75wt%ZN-LLDPE/25wt%MCN-LLDPE、50wt%ZN-LLDPE/50wt%MCN-LLDPE和25wt%ZN-LLDPE/75wt%MCN-LLDPE,并且相对于在相同重量分数浓度下由100%ZN-LLDPE和100wt%MCN-LLDPE的对比此类值的其相应对比趋势线得到的预计相应值实现了增强的(增加的)光学透明度、增强的(增加的)光反射率或光泽度以及增强的(降低的)光偏移(雾度)。

[0131] 光学透明度-Zebedee、光泽度和雾度测试结果还可用于与CE1a、CE1b、CE2a、CE2b、CE3a和CE3b相同的对比实例和与IE1a到IE1c、IE2a到IE2c和IE3a到IE3c相同的发明实例,除了其中膜厚度为0.0381mm(1.5密耳)或0.0635mm(2.5密耳)之外。

[0132] 除了分别用“方面(aspect)”或“方面(aspects)”代替“权利要求(claim)”和“权利要求(claims)”之外,在此通过引用下面的权利要求作为编号的方面。