



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103168072 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201180039227. 1

(22) 申请日 2011. 03. 10

(30) 优先权数据

12/814, 902 2010. 06. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/027912 2011. 03. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/159376 EN 2011. 12. 22

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 T. 卡加拉 丛蓉娟 C. 泰斯

S. 海恩 M. 德米洛斯 L. 卡多斯

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

*C08L 23/08*(2006. 01)

*B32B 27/32*(2006. 01)

*C08J 5/18*(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101484475 A, 2009. 07. 15,

CN 103038281 A, 2013. 04. 10,

US 20090156764 A1, 2009. 06. 18,

US 20090192270 A1, 2009. 07. 30,

审查员 祝鹏

权利要求书2页 说明书47页 附图16页

(54) 发明名称

用作收缩膜应用中共混物组分的基于乙烯的  
聚合物组合物

(57) 摘要

已经公开了基于乙烯的聚合物组合物, 其特征  
在于共聚单体分布常数大于约 45。新型基于  
乙烯的聚合物组合物及其与一种或多种聚合物如  
LDPE 的共混物用于制备很多制品, 特别包括膜。

1. 基于乙烯的聚合物组合物,其特征在于共聚单体分布常数大于 45 并且高至 400,其中所述组合物具有小于 120 个总不饱和单元 /1,000,000C,其中所述组合物的特征进一步在于对于通过 TREF 获得的包含大于 1.0wt% 的各级分,在各温度的 MW 比率小于或等于 1.00,其表示该级分的面积除以全部级分的总面积,以及其中所述组合物的特征进一步在于熔体指数小于或等于 0.90g/10min,以及特征在于其  $M_w/M_n$  小于 4。

2. 权利要求 1 的组合物,其特征进一步在于密度小于 0.945g/cc 且大于 0.92g/cc。

3. 权利要求 1 的组合物,其特征进一步在于密度大于 0.92g/cc 且小于 0.94g/cc。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述 MW 比率随各级分的温度增加而增加。

5. 权利要求 1 的组合物,其中对于等于或低于 50°C 的各温度,所述 MW 比率小于 0.10。

6. 权利要求 1 的组合物,其中对于温度为至多 50°C 的级分,累积重量分数小于 0.10。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所述对于温度为至多 85°C 的级分,累积重量分数不小于 0.03。

8. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物的特征进一步在于包含:

(d) 一种组分 A,占组合物的 20 - 65wt%,其 MI 小于 0.3g/10min,并且密度高于组分 B 的密度,其中组分 B 和 A 的密度差大于 0.005g/cc,

(e) 组分 B,其 MI 大于组分 A 的 MI,

(f) 其中全部聚合物的 MI 小于或等于 0.9g/10min,且密度小于 0.945g/cc 且大于 0.92g/cc。

9. 权利要求 1 的聚合物组合物,其中所述组合物包含至多 3 个长链分支 /1000 个碳。

10. 权利要求 1 的聚合物组合物,其 ZSVR 为至少 2.5。

11. 权利要求 1 的聚合物组合物,其 ZSVR 为至少 4。

12. 权利要求 1 的聚合物组合物,其特征进一步在于包含小于 20 个乙烯叉不饱和单元 /1,000,000C。

13. 权利要求 1 的聚合物组合物,其特征进一步在于包含小于 20 个三取代的不饱和单元 /1,000,000C。

14. 权利要求 1 的聚合物组合物,其中所述组合物具有双峰分子量分布。

15. 权利要求 1 的聚合物组合物,还包括单一 DSC 熔融峰。

16. 包括权利要求 1 的组合物制造制品。

17. 热塑性制剂,包括权利要求 1 的组合物和至少一种天然或合成聚合物。

18. 权利要求 17 的制剂,其中所述合成聚合物是 LDPE,并且所述 % LDPE 大于 30 重量%,其中包含所述制剂的吹制膜的 MD 收缩张力大于 15cN,刺穿大于 60ft-lb/in<sup>3</sup>,和雾度小于 20%。

19. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物的共聚单体分布曲线包括 35°C 至 120°C 的单峰或双峰分布,其中不包括净化峰。

20. 权利要求 1 的聚合物组合物,其  $M_w$  为 80,000 至 200,000g/mol。

21. 权利要求 16 的制造制品,其形式为至少一个膜层。

22. 权利要求 1 的聚合物组合物,其特征在于在 190°C 在 0.1rad/s 的粘度与在 190°C 在 100rad/s 的粘度之比大于 8.5,通过动态力学光谱法确定。

23. 权利要求 1 的聚合物组合物,其特征在于在 10,000Pa 的复数模量具有的相角为小

于 65 度且大于 0 度,通过动态力学光谱法在 190℃确定。

## 用作收缩膜应用中共混物组分的基于乙烯的聚合物组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2010 年 6 月 14 日提交的美国非临时专利申请 12/814,902 的优先权,其公开内容针对美国实践的目的通过参考并入本申请。

### 背景技术

[0003] 近些年存在多种聚合的聚乙烯聚合物,包括使用高压自由基化学制备的那些(LDPE),通常使用 Ziegler-Natta 催化剂或茂金属或几何限定催化剂制备的更传统的线性低密度聚乙烯(LLDPE)。一些线性聚乙烯,以及一些基本上线性的聚乙烯,包含微小量的长链支化。尽管这些聚合物具有各种优点和缺点 - 根据应用或最终用途 - 但是仍需要对聚合物结构的较大控制。

[0004] 申请人现在发现,后茂金属催化剂(post-metallocene catalysts)可以有效地使乙烯聚合成为聚合物和聚合物组合物,该聚合物和聚合物组合物具有受控的共聚单体分布曲线,同时也控制聚合物中的不饱和水平。

### 发明内容

[0005] 本发明提供基于乙烯的聚合物组合物,和制备该组合物的方法,以及由该组合物制得的膜。在一种实施方式中,本发明是基于乙烯的聚合物组合物,其特征在于共聚单体分布常数(Comonomer Distribution Constant)(CDC)大于约 45,更优选为大于 50,最优选为大于 95,并且高至 400,例如,高至 350,或在可替换的实施方式中,高至 300,或在可替换的实施方式中,高至 250,或在可替换的实施方式中,高至 200,其中组合物具有小于 120 个总不饱和单元 /1,000,000C,例如,小于 110 个总不饱和单元 /1,000,000,或在可替换的实施方式中,小于 100 个总不饱和单元 /1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于 80 个总不饱和单元 /1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于 70 个总不饱和单元 /1,000,000C。优选地,组合物具有小于 15 个三取代的不饱和单元 /1,000,000C,例如,小于 12 个三取代的不饱和单元 /1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于 10 个三取代的不饱和单元 /1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于 8 个三取代的不饱和单元 /1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于 5 个三取代的不饱和单元 /1,000,000C。优选地,基于乙烯的聚合物组合物包含至多约 3 个长链分支 /1000 个碳,更优选为约 0.01 至约 3 个长链分支 /1000 个碳。基于乙烯的聚合物组合物的零剪切粘度比率(ZSVR)可以为至少 2 和 / 或小于 50。本发明基于乙烯的聚合物组合物的 ZSVR 为至少 2,例如为至少 2.5,或在可替换的实施方式中为至少 4,和 / 或小于 50,例如小于 30。

[0006] 基于乙烯的聚合物组合物的特征可以进一步在于包含小于 20 个乙烯叉(vinylidene)不饱和单元 /1,000,000C,例如,小于 18 个乙烯叉不饱和单元 /1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于 15 个乙烯叉不饱和单元 /1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于 12 个乙烯叉不饱和单元 /1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于 10 个乙烯叉不饱和单元 /1,000,000C。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以具有双峰分子量

分布 (MWD) 或多峰 MWD。本发明基于乙烯的聚合物组合物也可以具有单峰 MWD。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以具有共聚单体分布曲线, 该分布曲线包括 35° C 至 120° C 的单峰或双峰分布, 其中不包括净化峰 (purge)。共聚单体分布曲线通过结晶淋洗分级 (crystallization elution fractionation) (CEF) 获得。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以包括单一 DSC 熔融峰。本发明基于乙烯的聚合物组合物也可以包括双峰、或多峰的熔融峰。基于乙烯的聚合物组合物的重均分子量 ( $M_w$ ) 可以为 17,000 至 220,000g/mol, 例如, 为 60,000 至 220,000g/mol, 为 70,000 至 140,000g/mol。组合物也可以具有双峰分子量分布。

[0007] 优选地, 本发明基于乙烯的聚合物组合物进一步包括: 小于或等于 0.90g/10min 的熔体指数和 / 或小于 0.945g/cc 和 / 或大于 0.92g/cc、优选为大于 0.92g/cc 和 / 或小于 0.94g/cc 的密度。

[0008] 对于温度为至多 50° C 的级分, 累积重量分数可以小于 0.10, 优选地, 对于温度为至多 85° C 的级分, 累积重量分数不小于 0.03。

[0009] 本发明基于乙烯的聚合物组合物的特征可以进一步在于包含:

[0010] (a) 一种组分 A, 占组合物的 20 - 65wt%, 其 MI 小于 0.3, 并且密度高于组分 B 的密度, 其中组分 B 和 A 的密度差大于 0.005g/cc,

[0011] (b) 组分 B, 其 MI 大于组分 A 的 MI,

[0012] (c) 其中全部聚合物的 MI 小于或等于 0.9, 且密度小于 0.945g/cc 且大于 0.92g/cc。

[0013] 本发明基于乙烯的聚合物组合物的特征可以进一步在于包含小于 20 个乙烯叉不饱和单元 /1,000,000C 和 / 或在于包含小于 20 个三取代的不饱和单元 /1,000,000C。

[0014] 本发明还提供包含上述本发明基于乙烯的聚合物组合物和任选的一种或多种聚合物的热塑性组合物。

[0015] 本发明还提供膜, 包括 (1) 至少一个包括热塑性组合物的层, 所述热塑性组合物包含 (a) 本发明基于乙烯的聚合物组合物和 (b) 任选的一种或多种聚合物; 和 (2) 任选的一个或多个层。

[0016] 本发明还提供包括膜的多层结构体, 该膜包括 (1) 至少一个包括热塑性组合物的层, 所述热塑性组合物包含 (a) 本发明基于乙烯的聚合物组合物和 (b) 任选的一种或多种聚合物; 和 (2) 任选的一个或多个层。

[0017] 本发明还提供包括膜的储存装置, 例如收缩膜, 该膜包括 (1) 至少一个包括热塑性组合物的层, 所述热塑性组合物包含 (a) 本发明基于乙烯的聚合物组合物和 (b) 任选的一种或多种聚合物; 和 (2) 任选的一个或多个层。

[0018] 也可预期包括新型聚合物组合物的制造制品, 特别是形式为至少一个膜层的制造制品。其它实施方式包括热塑性制剂, 其包含新型本发明基于乙烯的聚合物组合物和至少一种天然或合成聚合物。

[0019] 也可预期包括本发明基于乙烯的聚合物组合物的制造制品, 特别是至少一个膜层, 正如包含组合物和至少一种天然或合成聚合物的热塑性制剂, 特别是其中合成聚合物是 LDPE, %LDPE 大于 30%, 其中包含制剂的吹制膜的 MD 收缩张力大于 15cN, 刺穿大于 60ft-lb/in<sup>3</sup>, 和 / 或雾度小于 20%。

[0020] 本发明基于乙烯的聚合物组合物可以是至少部分交联的（至少 5wt% 凝胶）。

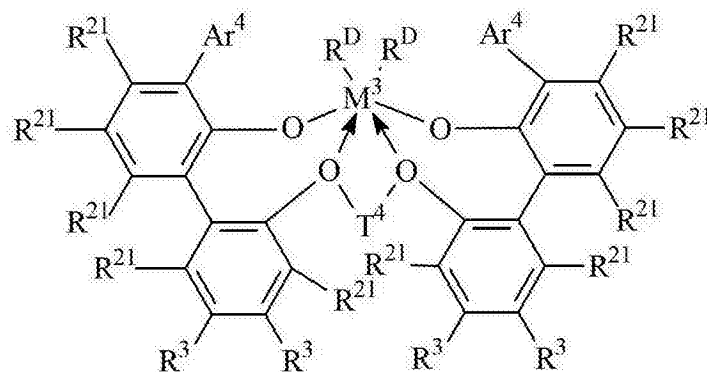
[0021] 本发明基于乙烯的聚合物组合物的特征可以在于在 190° C 在 0.1rad/s 的粘度与在 190° C 在 100rad/s 的粘度之比大于 8.5, 通过动态力学光谱法确定和 / 或特征可以在于在 10,000Pa 的复数模量具有的相角为小于 65 度且大于 0 度, 通过动态力学光谱法在 190° C 确定。本发明基于乙烯的聚合物组合物的特征也可以在于其  $M_w/M_n$  小于 10, 优选为小于 4, 但是大于 2。

[0022] 在另一种实施方式中, 本发明是包括以下步骤的方法:

[0023] (A) 使乙烯和任选的一种或多种  $\alpha$ - 烯烃在第一催化剂的存在下聚合以在第一反应器中或多部分反应器的第一部分中形成半结晶基于乙烯的聚合物; 和

[0024] (B) 使新鲜提供的乙烯和任选的一种或多种  $\alpha$ - 烯烃在包含金属有机催化剂的第二催化剂存在下反应, 从而在至少一个其它反应器中或在多部分反应器的后一部分中形成基于乙烯的聚合物组合物, 其中 (A) 和 (B) 的催化剂可以相同或不同, 并且各自是对应于下式的多价芳氧基醚的金属络合物:

[0025]



[0026] 其中  $M^3$  是 Ti、Hf 或 Zr, 优选为 Zr;

[0027]  $Ar^4$  每次出现时独立地为取代的  $C_{9-20}$  芳基, 其中取代基每次出现时独立地选自烷基; 环烷基; 和芳基; 及其卤代-、三烷基甲硅烷基-、和卤代烃基- 取代的衍生物, 条件是至少一个取代基与同它连接的芳基没有共面;

[0028]  $T^4$  每次出现时独立地为  $C_{2-20}$  亚烷基, 环亚烷基或环亚烯基, 或其惰性取代的衍生物;

[0029]  $R^{21}$  每次出现时独立地为氢, 卤素, 不计算氢在内包含至多 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或二(烃基)氨基;

[0030]  $R^3$  每次出现时独立地为氢, 卤素, 不计算氢在内包含至多 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或氨基, 或者在相同亚芳基环上的两个  $R^3$  基团共同或在相同或不同亚芳基环上的  $R^3$  和  $R^{21}$  基团共同形成在两个位置连接于所述亚芳基或将两个不同的亚芳基环连在一起的二价配体基团; 和

[0031]  $R^0$  每次出现时独立地为卤素或不计算氢在内包含至多 20 个原子的烃基或三烷基甲硅烷基, 或者 2 个  $R^0$  基团共同为亚烃基、烃二基、二烯、或多(烃基)甲硅烷亚基, 特别是步骤 (B) 的反应通过接枝聚合进行时。

[0032] 再在另一种实施方式中, 本发明是表征基于乙烯的聚合物的共聚单体组成分布 (CDC) 的方法, 其中 CDC 通过 CEF 由共聚单体分布曲线计算, 并且 CDC 定义为共聚单体分布

指数除以共聚单体分布形状因数乘以 100, 如图 1 的方程 1 所示, 并且其中共聚单体分布指数表示其中从 35.0 至 119.0° C 的共聚单体含量为 0.5 的中值共聚单体含量 ( $C_{\text{中值}}$ ) 至 1.5 的  $C_{\text{中值}}$  的聚合物链的总重量分数, 并且其中共聚单体分布形状因数定义为共聚单体分布曲线的半宽度除以来自峰值温度 ( $T_p$ ) 的共聚单体分布曲线的标准偏差的比率, 并且其中该方法包括以下步骤

[0033] 再在另一种实施方式中, 本发明是表征基于乙烯的聚合物的共聚单体组成分布 (CDC) 的方法, 其中 CDC 通过 CEF 由共聚单体分布曲线计算, 并且 CDC 定义为共聚单体分布指数除以共聚单体分布形状因数乘以 100, 如图 1 的方程 1 所示, 并且其中共聚单体分布指数表示其中从 35.0 至 119.0° C 的共聚单体含量为 0.5 的中值共聚单体含量 ( $C_{\text{中值}}$ ) 至 1.5 的  $C_{\text{中值}}$  的聚合物链的总重量分数, 并且其中共聚单体分布形状因数定义为共聚单体分布曲线的半宽度除以来自峰值温度 ( $T_p$ ) 的共聚单体分布曲线的标准偏差的比率, 并且其中该方法包括以下步骤:

[0034] (A) 从 CEF 根据如图 2 所示的方程 2 在从 35.0° C 至 119.0° C 且温度递增量 0.200° C 的各温度 ( $T$ ) ( $w_T(T)$ ) 获得重量分数;

[0035] (B) 根据如图 3 所示的方程 3 在 0.500 的累积重量分数计算中值温度 ( $T_{\text{中值}}$ );

[0036] (C) 根据如图 4 所示的方程 4 通过使用共聚单体含量校正曲线在中值温度 ( $T_{\text{中值}}$ ) 计算以摩尔 % 计的相应中值共聚单体含量 ( $C_{\text{中值}}$ );

[0037] (D) 通过使用一系列参照材料构建共聚单体含量校正曲线, 该参照材料具有已知量的共聚单体含量, 即, 具有窄共聚单体分布 (从 35.0 至 119.0° C 在 CEF 中的单峰共聚单体分布) 其中重均  $M_w$  为 35,000 至 115,000 (经常规 GPC 测得) 在共聚单体含量为 0.0 摩尔 % 至 7.0 摩尔 % 的十一个参照材料使用 CEF 在与 CEF 实验部分中指定的相同实验条件下分析;

[0038] (E) 通过使用各参照材料的峰值温度 ( $T_p$ ) 及其共聚单体含量计算共聚单体含量校正; 校正如图 4 的公式 4 中所示由各参照材料计算, 其中  $R^2$  是相关常数;

[0039] (F) 从共聚单体含量为  $0.5 \cdot C_{\text{中值}}$  至  $1.5 \cdot C_{\text{中值}}$  的总重量分数计算共聚单体分布指数, 如果  $T_{\text{中值}}$  高于 98.0° C, 共聚单体分布指数定义为 0.95;

[0040] (G) 通过研究 35.0° C 至 119.0° C 的最高峰的各数据点 (如果两个峰相等, 那么选择较低的温度峰) 从 CEF 共聚单体分布曲线获得最大峰值高度; 半宽度定义为在最大峰值高度的一半处前面温度和后面温度之间的温度差, 在最大峰值一半处的前面温度从 35.0° C 向前研究, 而在最大峰值一半处的后面温度从 119.0° C 向后研究, 在轮廓清晰的双峰分布的情况下, 其中峰值温度之差等于或大于各峰半宽度的总和的 1.1 倍, 本发明基于乙烯的聚合物组合物的半宽度计算为各峰半宽度的算术平均值;

[0041] (H) 根据如图 5 所示的方程 5 计算温度的标准偏差 (Stdev)。

[0042] 在可替换的实施方式中, 本发明提供根据前述实施方式任一项的基于乙烯的聚合物组合物, 制备该组合物的方法, 由该方法制得的制品 / 膜 / 多层结构体 / 储存装置, 以及它们的制备方法, 所不同的是基于乙烯的聚合物组合物的密度为 0.900 至 0.965g/cm<sup>3</sup>; 例如, 0.905 至 0.940g/cm<sup>3</sup>。

[0043] 在可替换的实施方式中, 本发明提供根据前述实施方式任一项的基于乙烯的聚合物组合物, 制备该组合物的方法, 由该方法制得的制品 / 膜 / 多层结构体 / 存储装置, 以及

它们的制备方法,所不同的是基于乙烯的聚合物组合物的熔体指数 ( $I_2$ ) 为 0.1 至 1000g/10 分钟;例如,0.1 至 5。

[0044] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式任一项的基于乙烯的聚合物组合物,制备该组合物的方法,由该方法制得的制品/膜/多层结构体/存储装置,以及它们的制备方法,所不同的是基于乙烯的聚合物组合物的  $I_{10}/I_2$  小于 20,例如,为 6-20。

[0045] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式任一项的由该方法制得的制品/膜/多层结构体/存储装置,以及它们的制备方法,所不同的是膜的厚度为 0.5 至 10 密耳。

[0046] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式任一项的由该方法制得的制品/膜/多层结构体/存储装置,以及它们的制备方法,所不同的是膜的 MD 收缩张力大于 15cN,刺穿强度大于 75ft-lb/in<sup>3</sup>,和/或雾度小于 20%。

### 附图说明

[0047] 针对说明本发明的目的,显示了示例性的附图;但是应该理解,本发明不限于所示的精确布置和说明。

[0048] 图 1-8 分别说明方程 1-8;和

[0049] 图 9 是本发明实施例的不饱和度的积分界限的说明图,虚线表示位置根据样品/催化剂可以稍有不同;和

[0050] 图 10 说明使用 Bruker AVANCE400MHz 波谱仪对不饱和度的改良脉冲序列;和

[0051] 图 11 说明不饱和度的化学结构说明;和

[0052] 图 12-15 分别说明方程 12-15;和

[0053] 图 16 是实施例 1 的共聚单体分布曲线的说明图;和

[0054] 图 17 是说明实施例和对比例的动态力学光谱复数粘度数据与频率的关系图;和

[0055] 图 18 是说明实施例和对比例的动态力学光谱  $\tan \delta$  数据与频率的关系图;和

[0056] 图 19 是实施例和对比例的相角与复数模量的关系的动态力学光谱数据图 (Van-Gurp Palmen 图) 的说明图;和

[0057] 图 20 是 0.5MI 类型样品在 190° C 的熔体强度数据的说明图;实施例 1、2、3 和 7 以及对比例 2;和

[0058] 图 21 是 0.85MI 类型样品在 190° C 的熔体强度数据的说明图;实施例 4、5、6 和 8 以及对比例 1;和

[0059] 图 22 是实施例 1-5 的常规 GPC 图的说明图;和

[0060] 图 23 是实施例 6-8 和对比例 1-2 的常规 GPC 图的说明图;和

[0061] 图 24 说明实施例 1-4 和对比例 1 的 CEF 图;和

[0062] 图 25 说明实施例 5-8 和对比例 2 的 CEF 图。

[0063] 图 26 说明实施例 1-4 和对比例 1-2 的 MW 比率图;和

[0064] 图 27 说明实施例 5-8 和对比例 1-2 的 MW 比率图。

### 具体实施方式

[0065] 本发明提供基于乙烯的聚合物组合物,以及制备该组合物的方法,以及由该组合



物制备的膜。在一种实施方式中,本发明是基于乙烯的聚合物组合物,其特征在于共聚单体分布常数(CDC)大于约45,更优选为大于50,最优选为大于95,并且高至400,例如,高至350,或在可替换的实施方式中,高至300,或在可替换的实施方式中,高至250,或在可替换的实施方式中,高至200,其中组合物具有小于120个总不饱和单元/1,000,000C,例如,小于110个总不饱和单元/1,000,000,或在可替换的实施方式中,小于100个总不饱和单元/1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于80个总不饱和单元/1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于70个总不饱和单元/1,000,000C。优选地,组合物具有小于15个三取代的不饱和单元/1,000,000C,例如,小于12个三取代的不饱和单元/1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于10个三取代的不饱和单元/1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于8个三取代的不饱和单元/1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于5个三取代的不饱和单元/1,000,000C。优选地,基于乙烯的聚合物组合物包含至多约3个长链分支/1000个碳,更优选为约0.01至约3个长链分支/1000个碳。基于乙烯的聚合物组合物的零剪切粘度比率(ZSVR)可以为至少2和/或小于50。本发明基于乙烯的聚合物组合物的ZSVR为至少2,例如,为至少2.5,或在可替换的实施方式中,例如,为至少4,和/或小于50,例如小于30。

[0066] 基于乙烯的聚合物组合物的特征可以进一步在于包含小于20个乙烯叉不饱和单元/1,000,000C,例如,小于18个乙烯叉不饱和单元/1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于15个乙烯叉不饱和单元/1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于12个乙烯叉不饱和单元/1,000,000C,或在可替换的实施方式中,小于10个乙烯叉不饱和单元/1,000,000C。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以具有双峰分子量分布(MWD)或多峰MWD。本发明基于乙烯的聚合物组合物也可以具有单峰MWD。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以具有共聚单体分布曲线,该分布曲线包括温度为35°C至120°C的单峰或双峰分布,其中不包括净化峰。共聚单体分布曲线通过结晶淋洗分级(CEF)获得。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以包括单一DSC熔融峰。本发明基于乙烯的聚合物组合物也可以包括双峰、或多峰的熔融峰。基于乙烯的聚合物组合物的重均分子量( $M_w$ )可以为17,000至220,000g/mol,例如,为60,000至220,000g/mol,为70,000至140,000g/mol。组合物也可以具有双峰分子量分布。

[0067] 优选地,本发明基于乙烯的聚合物组合物进一步包括:小于或等于0.90g/10min的熔体指数和/或小于0.945g/cc和/或大于0.92g/cc、优选为大于0.92g/cc和/或小于0.94g/cc的密度。

[0068] 对于温度为至多50°C的级分,累积重量分数可以小于0.10,优选地,对于温度为至多85°C的级分,累积重量分数不小于0.03。

[0069] 本发明基于乙烯的聚合物组合物的特征可以进一步在于包含:

[0070] (a) 一种组分A,占组合物的20-65wt%,其MI小于0.3,并且密度高于组分B的密度,其中组分B和A的密度差大于0.005g/cc,

[0071] (b) 组分B,其MI大于组分A的MI,

[0072] (c) 其中全部聚合物的MI小于或等于0.9,且密度小于0.945g/cc且大于0.92g/cc。

[0073] 本发明基于乙烯的聚合物组合物的特征可以进一步在于包含小于20个乙烯叉不

饱和单元 /1,000,000C 和 / 或在于包含小于 20 个三取代的不饱和单元 /1,000,000C。

[0074] 本发明还提供包含上述本发明基于乙烯的聚合物组合物和任选的一种或多种聚合物的热塑性组合物。

[0075] 本发明还提供膜,包括 (1) 至少一个包括热塑性组合物的层,所述热塑性组合物包含 (a) 本发明基于乙烯的聚合物组合物和 (b) 任选的一种或多种聚合物;和 (2) 任选的一个或多个层。

[0076] 本发明还提供包括膜的多层结构体,该膜包括 (1) 至少一个包括热塑性组合物的层,所述热塑性组合物包含 (a) 本发明基于乙烯的聚合物组合物和 (b) 任选的一种或多种聚合物;和 (2) 任选的一个或多个层。

[0077] 本发明还提供包括膜的储存装置,例如收缩膜,该膜包括 (1) 至少一个包括热塑性组合物的层,所述热塑性组合物包含 (a) 本发明基于乙烯的聚合物组合物和 (b) 任选的一种或多种聚合物;和 (2) 任选的一个或多个层。

[0078] 也可预期包括新型聚合物组合物的制造制品,特别是形式为至少一个膜层的制造制品。其它实施方式包括热塑性制剂,其包含新型本发明聚合物组合物和至少一种天然或合成聚合物。

[0079] 也可预期包括本发明基于乙烯的聚合物组合物的制造制品,特别是至少一个膜层,正如包含组合物和至少一种天然或合成聚合物的热塑性制剂,特别是其中合成聚合物是 LDPE, %LDPE 大于 30%,其中包含制剂的吹制膜的 MD 收缩张力大于 15cN, 刺穿大于 60ft-lb/in<sup>3</sup>, 和 / 或雾度小于 20%。

[0080] 本发明基于乙烯的聚合物组合物可以是至少部分交联的 (至少 5wt% 凝胶)。

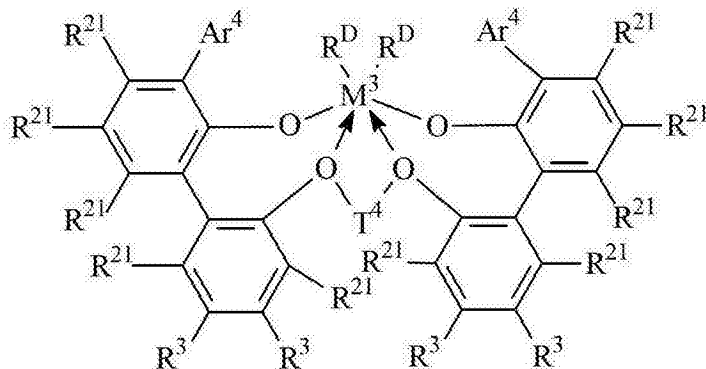
[0081] 本发明基于乙烯的聚合物组合物的特征可以在于在 190° C 在 0.1rad/s 的粘度与在 190° C 在 100rad/s 的粘度之比大于 8.5, 通过动态力学光谱法确定和 / 或特征可以在于在 10,000Pa 的复数模量具有的相角为小于 65 度且大于 0 度, 通过动态力学光谱法在 190° C 确定。本发明基于乙烯的聚合物组合物的特征也可以在于其  $M_w/M_n$  小于 10, 优选为小于 4, 但是大于 2。

[0082] 在另一种实施方式中,本发明是包括以下步骤的方法:

[0083] (A) 使乙烯和任选的一种或多种  $\alpha$ -烯烃在第一催化剂的存在下聚合以在第一反应器中或多部分反应器的第一部分中形成半结晶基于乙烯的聚合物;和

[0084] (B) 使新鲜提供的乙烯和任选的一种或多种  $\alpha$ -烯烃在包含金属有机催化剂的第二催化剂存在下反应,从而在至少一个其它反应器中或在多部分反应器的后一部分中形成基于乙烯的聚合物组合物,其中 (A) 和 (B) 的催化剂可以相同或不同,并且各自是对应于下式的多价芳氧基醚的金属络合物:

[0085]



[0086] 其中  $M^3$  是 Ti、Hf 或 Zr，优选为 Zr；

[0087]  $Ar^4$  每次出现时独立地为取代的  $C_{9-20}$  芳基，其中取代基每次出现时独立地选自烷基；环烷基；和芳基；及其卤代-、三烷基甲硅烷基-、和卤代烃基-取代的衍生物，条件是至少一个取代基与同它连接的芳基没有共面；

[0088]  $T^4$  每次出现时独立地为  $C_{2-20}$  亚烷基，环亚烷基或环亚烯基，或其惰性取代的衍生物；

[0089]  $R^{21}$  每次出现时独立地为氢，卤素，不计算氢在内包含至多 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或二（烃基）氨基；

[0090]  $R^3$  每次出现时独立地为氢，卤素，不计算氢在内包含至多 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或氨基，或者在相同亚芳基环上的两个  $R^3$  基团共同或在相同或不同亚芳基环上的  $R^3$  和  $R^{21}$  基团共同形成在两个位置连接于所述亚芳基或将两个不同的亚芳基环连在一起的二价配体基团；和

[0091]  $R^D$  每次出现时独立地为卤素或不计算氢在内包含至多 20 个原子的烃基或三烷基甲硅烷基，或者 2 个  $R^D$  基团共同为亚烃基、烃二基、二烯、或多（烃基）甲硅烷基，特别是步骤 (B) 的反应通过接枝聚合进行时。

[0092] 再在另一种实施方式中，本发明是表征基于乙烯的聚合物的共聚单体组成分布 (CDC) 的方法，其中 CDC 通过 CEF 由共聚单体分布曲线计算，并且 CDC 定义为共聚单体分布指数除以共聚单体分布形状因数乘以 100，如图 1 的方程 1 所示，并且其中共聚单体分布指数表示其中从  $35.0$  至  $119.0^\circ C$  的共聚单体含量为 0.5 的中值共聚单体含量 ( $C_{中值}$ ) 至 1.5 的  $C_{中值}$  的聚合物链的总重量分数，并且其中共聚单体分布形状因数定义为共聚单体分布曲线的半宽度除以来自峰值温度 ( $T_p$ ) 的共聚单体分布曲线的标准偏差的比率，并且其中该方法包括以下步骤：

[0093] (A) 从 CEF 根据如图 2 所示的方程 2 在从  $35.0^\circ C$  至  $119.0^\circ C$  且温度递增量为  $0.200^\circ C$  的各温度 ( $T$ ) ( $w_T(T)$ ) 获得重量分数；

[0094] (B) 根据如图 3 所示的方程 3 在 0.500 的累积重量分数计算中值温度 ( $T_{中值}$ )；

[0095] (C) 根据如图 4 所示的方程 4 通过使用共聚单体含量校正曲线在中值温度 ( $T_{中值}$ ) 计算以摩尔 % 计的相应中值共聚单体含量 ( $C_{中值}$ )；

[0096] (D) 通过使用一系列参照材料构建共聚单体含量校正曲线，该参照材料具有已知量的共聚单体含量，即，具有窄共聚单体分布（从  $35.0$  至  $119.0^\circ C$  在 CEF 中的单峰共聚单体分布）其中重均  $M_w$  为 35,000 至 115,000（经常规 GPC 测得）在共聚单体含量为 0.0 摩尔 % 至 7.0 摩尔 % 的十一个参照材料使用 CEF 在与 CEF 实验部分中指定的相同实验条件下

分析；

[0097] (E) 通过使用各参照材料的峰值温度 ( $T_p$ ) 及其共聚单体含量计算共聚单体含量校正；校正如图 4 的公式 4 中所示由各参照材料计算，其中： $R^2$  是相关常数；

[0098] (F) 从共聚单体含量为  $0.5 \times C_{\text{中值}}$  至  $1.5 \times C_{\text{中值}}$  的总重量分数计算共聚单体分布指数，如果  $T_{\text{中值}}$  高于  $98.0^\circ\text{C}$ ，共聚单体分布指数定义为 0.95；

[0099] (G) 通过研究  $35.0^\circ\text{C}$  至  $119.0^\circ\text{C}$  的最高峰的各数据点（如果两个峰相等，那么选择较低的温度峰）从 CEF 共聚单体分布曲线获得最大峰值高度；半宽度定义为在最大峰值高度的一半处前面温度和后面温度之间的温度差，在最大峰值一半处的前面温度从  $35.0^\circ\text{C}$  向前研究，而在最大峰值一半处的后面温度从  $119.0^\circ\text{C}$  向后研究，在轮廓清晰的双峰分布的情况下，其中峰值温度之差等于或大于各峰半宽度的总和的 1.1 倍，本发明基于乙烯的聚合物组合物的半宽度计算为各峰半宽度的算术平均值；

[0100] (H) 根据如图 5 所示的方程 5 计算温度的标准偏差 (Stdev)。

[0101] 在可替换的实施方式中，本发明提供根据前述实施方式任一项的基于乙烯的聚合物组合物，制备该组合物的方法，由该方法制得的制品 / 膜 / 多层结构体 / 储存装置，以及它们的制备方法，所不同的是基于乙烯的聚合物组合物的密度为  $0.900$  至  $0.965\text{g}/\text{cm}^3$ ；例如， $0.905$  至  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0102] 在可替换的实施方式中，本发明提供根据前述实施方式任一项的基于乙烯的聚合物组合物，制备该组合物的方法，由该方法制得的制品 / 膜 / 多层结构体 / 存储装置，以及它们的制备方法，所不同的是基于乙烯的聚合物组合物的熔体指数 ( $I_2$ ) 为  $0.1$  至  $1000\text{g}/10$  分钟；例如， $0.1$  至  $5$ 。

[0103] 在可替换的实施方式中，本发明提供根据前述实施方式任一项的基于乙烯的聚合物组合物，制备该组合物的方法，由该方法制得的制品 / 膜 / 多层结构体 / 存储装置，以及它们的制备方法，所不同的是基于乙烯的聚合物组合物的  $I_{10}/I_2$  小于 20，例如，为 6-20。

[0104] 在可替换的实施方式中，本发明提供根据前述实施方式任一项的由该方法制得的制品 / 膜 / 多层结构体 / 存储装置，以及它们的制备方法，所不同的是膜的厚度为  $0.5$  至  $5$  密耳。

[0105] 在一些方法中，加工助剂，例如增塑剂，也可以包含在本发明基于乙烯的聚合物产物中。这些助剂包括但不限于：邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异丁酯，天然油例如羊毛脂，和石蜡，得自石油精炼的脂环烃油和芳族油，和得自松香或石油原料的液体树脂。用作加工助剂的示例性类型的油包括白矿物油例如 KAYDOL 油 (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) 和 SHELLFLEX371 脂环烃油 (Shell Lubricants; Houston, Tex.)。另一种适宜的油是 TUFFLO 油 (Lyondell Lubricants; Houston, Tex.)。

[0106] 在一些方法中，本发明基于乙烯的聚合物组合物用一种或多种稳定剂处理，例如，抗氧化剂，例如 IRGANOX1010 和 IRGAFOS168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Switzerland)。通常，聚合物在挤出或其它熔融加工之前以一种或多种稳定剂处理。在其它实施方式方法中，其它聚合物添加剂包括但不限于，紫外光吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填料、增滑剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、消烟剂、粘度控制剂和抗粘连剂。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以，例如，包含小于 10 重量 % 的一种或多种添加剂的组合，基于本发明基于乙烯的聚合物组合物的重量。要求保护的聚合物的特别的益

处是不存在不同于水的催化剂杀灭剂 (catalyst kill agents), 因此消除了对硬脂酸钙的需要。

[0107] 制备的本发明基于乙烯的聚合物组合物可以进一步混配。在一些实施方式中, 一种或多种抗氧化剂可以进一步混配进本发明基于乙烯的聚合物组合物并将混配的聚合物造粒。混配的本发明基于乙烯的聚合物组合物可以包含任何量的一种或多种抗氧化剂。例如, 混配的本发明基于乙烯的聚合物组合物可以包含约 200 至约 600 份一种或多种酚类抗氧化剂每一百万份本发明基于乙烯的聚合物组合物。而且, 混配的基于乙烯的聚合物组合物可以包含约 800 至约 1200 份基于亚磷酸酯的抗氧化剂每一百万份本发明基于乙烯的聚合物组合物。混配的本发明基于乙烯的聚合物组合物可以进一步包含约 300 至约 1250 份硬脂酸钙每一百万份本发明基于乙烯的聚合物组合物。

#### [0108] 用途

[0109] 本发明基于乙烯的聚合物组合物可以用于多种常规热塑性制造法从而制备有用的制品, 包括包含至少一个膜层的物体, 例如单层膜, 或通过流延、吹制、压延、或挤出涂布法制备的多层膜中的至少一层; 模塑制品, 例如吹塑、注塑、或滚塑的制品; 挤出物; 纤维; 以及机织或非机织织物。包含本发明基于乙烯的聚合物组合物的热塑性组合物包括与其它天然或合成物质, 聚合物, 添加剂, 增强剂, 阻燃添加剂, 抗氧化剂, 稳定剂, 着色剂, 增量剂, 交联剂, 发泡剂, 和增塑剂的共混物。

[0110] 本发明基于乙烯的聚合物组合物可以用于生产其它应用的纤维。可以由本发明基于乙烯的聚合物组合物或其共混物制备的纤维包括短纤维, 丝束, 多组分纤维, 皮/芯纤维, 捻丝, 和单丝。适宜的纤维形成法包括纺粘技术和熔喷技术, 如公开于美国专利 4, 340, 563 (Appel 等人), 4, 663, 220 (Wisneski 等人), 4, 668, 566 (Nohr 等人), 和 4, 322, 027 (Reba), 公开于美国专利 4, 413, 110 (Kavesh 等人) 的凝胶纺纤维, 公开于美国专利 3, 485, 706 (May) 的机织或非机织织物, 或由包括与其它纤维的共混物的这样的纤维制备的结构, 所述其它纤维例如聚酯, 尼龙或棉, 热成型制品, 挤出形状, 包括型面挤出和共挤出物, 压延制品, 以及拉伸、加捻、或卷曲纱线或纤维。

[0111] 添加剂和辅料可以在成型后添加到本发明基于乙烯的聚合物组合物。适宜的添加剂包括填料, 例如有机或无机颗粒, 包括粘土、滑石、二氧化钛、沸石、粉末金属、有机或无机纤维 (包括碳纤维, 氮化硅纤维, 钢丝或网, 和尼龙或聚酯软线 (cording))、纳米级颗粒、粘土等; 增粘剂, 增量油, 包括石蜡油或脂环烃油; 和其它天然和合成聚合物, 包括是根据或可以根据实施方式方法制备的其它聚合物。

[0112] 可以制备本发明基于乙烯的聚合物组合物与其它聚烯烃的共混物和混合物。适宜与本发明基于乙烯的聚合物组合物共混的聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物, 包括天然和合成聚合物。用于共混的示例性聚合物包括聚丙烯 (抗冲改性聚丙烯, 全同立构聚丙烯, 无规立构聚丙烯, 和无规乙烯/丙烯共聚物); 各种类型的聚乙烯, 包括高压自由基低密度聚乙烯 (LDPE), Ziegler-Natta 线性低密度聚乙烯 (LLDPE), 茂金属 PE, 包括多反应器 PE (Ziegler-Natta PE 和茂金属 PE 的“反应器内”共混物, 例如公开于美国专利 6, 545, 088 (Kolthammer 等人); 6, 538, 070 (Cardwell 等人); 6, 566, 446 (Parikh 等人); 5, 844, 045 (Kolthammer 等人); 5, 869, 575 (Kolthammer 等人); 和 6, 448, 341 (Kolthammer 等人)) 的产物, 乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物 (EVA), 乙烯/乙烯基醇共聚物, 聚苯乙烯, 抗

冲改性聚苯乙烯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS), 苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物和它们的氢化衍生物 (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (SBS) 和苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (SEBS)), 和热塑性聚氨酯。均匀聚合物例如烯烴塑性体和弹性体, 基于乙烯和丙烯的共聚物 (例如, 以商业名称 VERSIFY™ Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company)、以 SURPASS™ (Nova Chemicals) 和以 VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.) 商购的聚合物) 也可以用作包含本发明基于乙烯的聚合物的共混物中的组分。

[0113] 本发明基于乙烯的聚合物组合物可以用作密封剂树脂。出乎意料地, 通过共聚单体分布常数 (CDC) 所示的某些短链支化分布 (SCBD) 与某些分子量分布 (MWD) 和某些长链支化 (LCB) 水平的组合已经表现出改善了热粘性和热密封性能, 包括提高的热粘性 & 热密封强度, 较低的热密封和热粘性引发温度, 和热粘性窗口的加宽。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以用作管子和管道树脂, 这是通过优化 SCBD 和 MWD, 并针对改善的 ESCR (耐环境应力开裂性) 和较高的 PENT (Pennsylvania 边缘缺口拉伸测试) 具有低不饱和度水平。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以用于应用, 其中期望紫外线 (UV) 稳定性、耐候性, 这是通过优化 SCBD 和 MWD, 与低不饱和度水平、和低水平的低分子量、高共聚单体结合的低聚物组合达到的。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以用于应用, 其中低水平的淀积、起霜、模头堵塞、烟雾形成、可萃取物、味道、和气味是期望的, 这是通过优化 SCBD 和 MWD 以及低水平的低分子量、高共聚单体结合的低聚物组合达到的。本发明基于乙烯的聚合物组合物可以用于拉伸膜应用。出乎意料地, 某些 SCBD 与某些 MWD、和某些水平的长链支化 (LCB) 的组合显示出改善的可拉伸性和显著的耐穿刺性。

[0114] 定义

[0115] 使用的术语“组合物”包括构成组合物的物质的混合物、以及由组合物的各物质形成的反应产物和分解产物。

[0116] 使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”是指两种或更多种聚合物的均质物理混合物 (即, 未发生反应)。共混物可以是或可以不是溶混的 (在分子水平没有相分离)。共混物可以是或可以不是相分离的。共混物可以包含或不包含一种或多种微区构造, 如由透射电子波谱法、光散射、x-射线散射、以及本领域已知的其它方法所确定的。共混物可以通过在宏观水平上 (例如, 熔融共混树脂或混配) 或微观水平上 (例如, 在相同反应器内同时形成) 物理混合两种或更多种聚合物而形成。

[0117] 术语“线性”是指下述聚合物, 其中该聚合物的聚合物主链缺少可测量的或明显的长链分支, 例如, 聚合物每 1000 个碳原子平均取代有小于 0.01 个长分支。

[0118] 本申请使用的术语“聚合物”是指通过使单体 (不管是相同类型或不同类型) 聚合制备的高分子化合物。一般性术语聚合物因此包括通常用于表示仅由一种类型单体制备的聚合物的术语“均聚物”, 和所限定的术语“互聚物”。术语“乙烯/ $\alpha$ -烯烴聚合物”可表示所描述的互聚物。

[0119] 本申请使用的术语“互聚物”是指由至少两种不同类型的单体制备的聚合物。一般性术语互聚物包括通常用于表示由两种不同单体制备的聚合物的共聚物, 以及由多于两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0120] 术语“基于乙烯的聚合物”是指包含多于 50 摩尔 % 聚合的乙烯单体 (基于可聚合单体的总量)、和任选地可以包含至少一种共聚单体的聚合物。

[0121] 术语“乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物”是指包含多于 50 摩尔% 聚合的乙烯单体（基于可聚合单体的总量）和至少一种  $\alpha$ -烯烃的互聚物。

[0122] 树脂生产

[0123] 所有的原料（乙烯, 1-辛烯）和工艺溶剂（以商业名称 Isopar E 可商购自 Exxon Mobil Corporation 的窄沸点范围的高纯度异链烷烃溶剂）用分子筛纯化, 然后引入到反应环境中。氢气在加压的柱筒中作为高纯度等级提供并且无需进一步纯化。反应器单体进料（乙烯）流经机械压缩机加压到高于反应压力, 为约 700 至 750psig。溶剂和共聚单体（1-辛烯）进料经机械定容泵加压到高于反应压力, 为约 700 至 750psig。用纯化溶剂（Isopar E）将单独的催化剂组分手动按批次稀释至指定的组分浓度并加压至高于反应压力的压力, 为约 700 至 750psig。所有的反应进料流用质量流量计测量并用计算机自动化的阀控制系统独立控制。

[0124] 根据本发明的连续溶液聚合反应器系统由以串联结构操作的两个充满液体、非绝热、等温、循环、和独立控制的环路组成。各反应器对所有的新鲜溶剂、单体、共聚单体、氢、和催化剂组分进料具有独立控制。进入各反应器的合并的溶剂、单体、共聚单体和氢气无论在何处都是温度独立受控的, 通过使进料流传过一系列热交换器控制在 5° C 至 50° C, 并且通常控制在 15-40° C。进入聚合反应器的新鲜共聚单体进料可以手动排列以添加共聚单体到三个选择之一: 第一反应器, 第二反应器, 或者共用溶剂然后在与溶剂进料分流成比例的两个反应器之间分流。进入各聚合反应器的全部新鲜进料对于每个反应器在两个位置注射到反应器中, 在各注射位置之间大致具有相等的反应器体积。新鲜进料通常受控, 其中各注射器接受全部新鲜进料质量流的一半。催化剂组分通过特别设计的注射器针注射到聚合反应器中, 并且各自单独地注射到反应器中的相同相对位置, 在进入反应器之前没有接触时间。主催化剂组分进料是计算机控制的以保持反应器单体浓度在指定目标。两种助催化剂组分基于与主催化剂组分的计算的特定摩尔比进料。在各新鲜注射位置（进料或催化剂）之后, 立即用 Kenics 静态混合元件将进料流与循环聚合反应器内容物混合。各反应器的内容物通过负责移除反应大部分热量的热交换器和负责保持反应环境的冷冻剂侧温度恒定在指定温度而连续循环。在各反应器环路周围的循环通过螺杆泵提供。来自第一聚合反应器的流出物（包含溶剂, 单体, 共聚单体, 氢气, 催化剂组分, 和熔融的聚合物）离开第一反应器环路并穿过控制阀（负责保持第一反应器的压力在指定目标）并注入到类似设计的第二反应器中。当物流离开反应器时, 其与水接触以终止反应。而且, 各种添加剂例如抗氧化剂可以在该点添加。物流然后穿过另一组 Kenics 静态混合元件以均匀地分散催化剂杀灭剂和添加剂。

[0125] 在加入添加剂之后, 流出物（包含溶剂, 单体, 共聚单体, 氢气, 催化剂组分, 和熔融的聚合物）穿过热交换器以升高物流温度准备用于将聚合物与其它较低沸点反应组分分离。物流然后进入两阶段分离和脱挥发分系统, 其中聚合物从溶剂、氢气、和未反应的单体和共聚单体中移除。回收的物流在再次进入反应器之前纯化。将分离和脱挥发分的聚合物熔体泵送通过针对水下造粒特别设计的模头, 切割成均匀的固体粒料, 干燥, 并转移至料斗。然后确认聚合物性质。

[0126] 在脱挥发分步骤中移除的非聚合物部分穿过设备的各种部件, 该设备分离大多数乙烯, 其中乙烯从系统移除进入排气破坏装置 (vent destruction unit) (但是, 其在制造

装置中回收)。大多数溶剂在穿过纯化床之后回收回反应器中。该溶剂在其中仍可以含有未反应的共聚单体,这在重新进入反应器之前用新鲜的共聚单体加强。共聚单体的该加强是产物密度控制方法的本质部分。该回收溶剂仍可以含有一些氢气,然后其用新鲜氢气加强以达到聚合物分子量目标。极少量的溶剂作为副产物离开系统,由于催化剂流中的溶剂载体和少量作为工业级共聚单体的一部分的溶剂。

[0127] 表 1-3 总结了本发明实施例的聚合条件。

[0128] 制备对比例 2

[0129] 所有的原料(乙烯,1-辛烯)和工艺溶剂(以商业名称 Isopar E 可商购自 Exxon Mobil Corporation 的窄沸点范围的高纯度异链烷烃溶剂)用分子筛纯化,然后引入到反应环境中。高纯度氢气由共享的管道提供;在运送到反应器之前,其经机械压缩机加压到高于反应压力,为 500psig;并且该氢气在除移除任何潜在的剩余湿气之外的位置无需进一步纯化。反应器单体进料(乙烯)流经机械压缩机加压到高于反应压力,为 500psig。溶剂进料经机械压缩机加压到高于反应压力,为 500psig。共聚单体(1-辛烯)进料也经机械压缩机加压到高于反应压力,为 500psig,并且将其直接注射到第一反应器的进料流。将三种催化剂组分注射到第一反应器(CAT-B, RIBS-2, 和 MMAO-3A)。RIBS-2 催化剂组分在供应处稀释至预定浓度。在注射到反应器之前,用纯化的溶剂(Isopar E)将 CAT-B 和 MMAO-3A 催化剂组分就地进一步按批次稀释至所需的工厂浓度。将两种催化剂组分注射到第二反应器(Ziegler-Natta 预混合料,和三乙基铝(TEA))。将所有的催化剂组分独立地经机械压缩机加压到高于反应压力,为 500psig。所有的反应器催化剂进料流用质量流量计测量并用机械定容泵独立控制。

[0130] 连续溶液聚合反应器系统由以串联结构操作的两个充满液体、非绝热、等温、循环、和独立控制的环路组成。各反应器对所有的新鲜溶剂、单体、共聚单体、氢、和催化剂组分进料具有独立控制。进入各反应器的合并的溶剂、单体、共聚单体和氢气无论在何处都是温度独立受控的,通过使进料流传过一系列热交换器控制在 10° C 至 50° C,并且通常控制在 15° C。进入聚合反应器的新鲜共聚单体进料可以排列以添加共聚单体到三个选择之一:第一反应器,第二反应器,或者共用溶剂然后在与共用溶剂进料分流成比例的两个反应器之间分流。在该实施例中,共聚单体进料到第一反应器。进入各聚合反应器的全部新鲜进料对于每个反应器在两个位置注射到反应器中,在各注射位置之间大致具有相等的反应器体积。进入第一反应器的新鲜进料通常受控,其中各注射器接受全部新鲜进料质量流的一半。进入串联的第二反应器的新鲜进料通常受控以保持总乙烯质量流的一半接近各注射器,并且因为来自第一反应器的未反应的乙烯进入邻近新鲜进料的第二反应器,该注射器通常具有小于一半的总新鲜进料质量流进入第二反应器。第一反应器的催化剂组分通过特别设计的注射器针注射到聚合反应器中,并且各自单独地注射到第一反应器中的相同相对位置,在进入反应器之前没有接触时间。第二反应器的催化剂组分(Ziegler-Natta 和 TEA)通过特别设计的注射器针注射到第二聚合反应器,并且各自单独地注射到第二反应器中的相同相对位置。

[0131] 各反应器的主催化剂组分进料(第一反应器为 CAT-B, 第二反应器为 Ziegler-Natta 预混合料)是计算机控制的以保持各反应器单体浓度在指定目标。助催化剂组分(第一反应器为 RIBS-2 和 MMAO-3A, 第二反应器为 TEA)基于与主催化剂组分的计算



的特定摩尔比进料。在各新鲜注射位置（进料或催化剂）之后，立即用 Kenics 静态混合元件将进料流与循环聚合反应器内容物混合。各反应器的内容物通过负责移除反应大部分反应热量的热交换器和负责保持反应环境的冷冻剂侧温度恒定在指定反应器温度而连续循环。在各反应器环路周围的循环通过螺杆泵提供。来自第一聚合反应器的流出物（包含溶剂，单体，共聚单体，氢气，催化剂组分，和熔融的聚合物）离开第一反应器环路并穿过控制阀（负责控制第一反应器的压力在指定目标）并注入到类似设计的第二聚合反应器中。在物流离开第二反应器之后，其与水（该水作为硬脂酸钙包含的水合水释放）接触以终止反应。而且，各种添加剂例如抗氧化剂（通常为 Irganox1010）也在该点添加。物流然后穿过另一组 Kenics 静态混合元件以均匀地分散任何催化剂杀灭剂和水添加剂。

[0132] 在加入添加剂之后，流出物（包含溶剂，单体，共聚单体，氢气，催化剂组分，和熔融的聚合物）穿过热交换器以升高物流温度准备用于将聚合物与其它较低沸点反应组分分离。物流然后进入两阶段分离和脱挥发分系统，其中聚合物从溶剂、氢气、和未反应的单体和共聚单体中移除。回收的物流在再次进入反应器之前纯化。然后将分离和脱挥发分的聚合物熔体与通过单个螺杆挤出机注射到工艺的聚合物熔体内包含的另外添加剂的少量侧流合并。这些添加剂（通常为 Irganox1076 和 Irgafos168）通过另一系列 Kenics 静态混合元件与主要的工艺聚合物熔体混合。充分装载添加剂的聚合物物流然后进入针对水下制粒特别设计的模头，切割成均匀的固体粒料，干燥，并转移至料斗。在转移至料斗的过程中，将含氟弹性体加工助剂的干燥共混物添加到聚合物粒料流。

[0133] 在脱挥发分步骤中移除的非聚合物部分穿过设备的各种部件，该设备分离大多数单体，其中单体从系统移除，冷却，机械压缩，并经回到轻质烃加工厂的管道送入以重新使用。大多数溶剂和共聚单体在穿过纯化床之后回收回反应器中。该溶剂在其中仍可以含有未反应的共聚单体，这在重新进入反应器之前用新鲜的共聚单体加强，如之前讨论。共聚单体的该加强是产物密度控制方法的本质部分。该回收溶剂可以含有一些溶解氢气，然后其用新鲜氢气加强以达到聚合物分子量目标。极少量的溶剂作为副产物暂时离开系统，其中从系统纯化并重新使用或净化溶剂。

[0134] 表 5-7 总结了本发明对比例 2 的聚合条件。

[0135] 本发明基于乙烯的聚合物组合物（本发明实施例 1-8）：

[0136] 本发明基于乙烯的聚合物组合物，即本发明实施例 1-8，根据以上过程制备。本发明实施例的一般  $I_2$  熔体指数范围为 0.3-0.9，密度范围为 0.918 至 0.936g/cm<sup>3</sup>。工艺条件报告于表 1-3。本发明实施例 1-8 根据以下描述的测试方法针对各种性质测试，这些性质报告于表 8-20。

[0137] 对比基于乙烯的组合物（对比例 1-2）：

[0138] 对比例 1 是通过 Ziegler-Natta 催化剂制备的乙烯 /1-辛烯聚乙烯，其  $I_2$  为约 0.5g/10 分钟，和密度为 0.9275g/cm<sup>3</sup>。

[0139] 对比例 2 是通过 Ziegler-Natta 催化剂制备的乙烯 /1-辛烯聚乙烯，其  $I_2$  为约 0.8g/10 分钟，和密度为 0.9248g/cm<sup>3</sup>。对比例 2 根据以上针对制备对比例 2 的描述的过程在报告于表 5-7 的条件下制备。

[0140] 本发明实施例 1-8 以及对比例 1 和 2 的表征性质报告于表 8-20。

[0141] DSC 数据报告于表 9。对比例的熔点、百分比结晶度、和冷却温度在本发明实施例

所示的这些性质的范围内。

[0142] DMS 粘度、 $\tan \delta$ 、和复数模量相对于相角的关系分别在表 10-13 中给出,并且分别在图 17-19 中绘制成图。表 10 和图 17 的粘度数据以及表 10 中在 0.1rad/s 的粘度与在 100rad/s 的粘度之比表明,与对比例相比,很多本发明实施例显示随频率增加迅速降低的粘度的高剪切变稀性质。从表 11 和图 18 可以看出,与对比例相比,很多本发明实施例具有低  $\tan \delta$  值或高弹性。表 13 和图 19 显示 DMS 数据的形式, DMS 数据不受总熔体指数 (MI 或  $I_2$ ) 或分子量的极大影响。较弹性的材料在该图上较低 (即,对于给定复数模量的较低相角);与对比例相比,本发明实施例通常在该图上较低或较弹性。

[0143] 熔体强度数据显示于表 15 并在图 20-21 中绘制成图。熔体强度受熔体指数影响,其中对于较低熔体指数材料,熔体指数通常较高。与对比例相比,本发明实施例 1 和 2 分别具有高熔体强度值。

[0144] 本发明实施例和对比例的 GPC 数据显示于表 15 和图 22-23。通常,本发明实施例具有窄  $M_w/M_n$ , 为小于 3.7, 不包括本发明实施例 8, 其具有宽的  $M_w/M_n$ , 为 8.9。

[0145] 本发明实施例和对比例的零剪切粘度 (ZSV) 数据显示于表 16。通常,与对比例相比,本发明实施例具有高 ZSV 比率。

[0146] 本发明实施例和对比例的不饱和度数据显示于表 17。与对比例相比,本发明实施例具有极低的总不饱和度值。与对比例相比,本发明实施例的所有其它不饱和度值 (乙烯撑, 三取代的, 乙烯基, 和乙烯叉) 也较低。

[0147] 本发明实施例和对比例的 MW 比率通过交叉分级 (cross fractionation) (TREF 然后 GPC) 测量。MW 比率显示于表 19 和 20 和图 26-27。本发明实施例的 MW 比率值随温度从低值 (接近 0.10) 增加, 并且在最高温度达到 1.00 的最大值, 其中这些值单调增加。对于一些温度, 对比例的 MW 比率值大于 1.00, 在较高温度的一些 MW 比率低于在较低温度的 MW 比率。而且, 对于  $\leq 50^\circ \text{C}$  的温度, 本发明实施例的 MW 比率小于 0.10, 而对于  $\leq 50^\circ \text{C}$  的温度, 对比例的 MW 比率大于 0.10。对于至多  $50^\circ \text{C}$  的温度级分, 本发明实施例的累积重量分数小于 0.10。

[0148] 短链支化分布数据显示于表 18 和图 24-25。与对比例相比, 本发明实施例具有较高的 CDC 和共聚单体分布指数。本发明实施例具有单峰或双峰分布, 不包括在  $\sim 30^\circ \text{C}$  的温度的可溶性级分。

[0149] 本发明膜 1-8

[0150] 在单层吹制膜生产线上将本发明基于乙烯的聚合物组合物, 本发明实施例 1-8 吹制成本发明单层膜 1-8。本发明膜 1-8 以 2 密耳厚度制得。吹制膜生产线包括单个 2.5 英寸 Davis Standard 障碍物 II 螺杆 DSBI。螺杆的长度 / 直径 (L/D) 比为 30:1。吹制膜生产线具有 6 英寸模头直径, 该模头具有双唇气圈冷却系统和为 20:40:60:80:20 目的网组构造。

[0151] 膜制造条件报告于表 21。

[0152] 本发明膜 1-8 根据以下描述的测试方法针对它们的各种性质测试, 这些性质报告于表 28。

[0153] 对比膜 1 和 2

[0154] 在单层吹制膜生产线上将对比例基于乙烯的聚合物组合物, 对比例 1 和 2 吹制成对

比膜 1 和 2。对比膜 1 和 2 以 2 密耳厚度制得。吹制膜生产线包括单个 2.5 英寸 Davis Standard 障碍物 II 螺杆 DSBII。螺杆的长度 / 直径 (L/D) 比为 30:1。吹制膜生产线具有 6 英寸模头直径,该模头具有双唇气圈冷却系统和为 20:40:60:80:20 目的网组构造。

[0155] 膜制造条件报告于表 21。本发明膜 1-8 根据以下描述的测试方法针对它们的各种性质测试,这些性质报告于表 28。

[0156] 本发明共混物 1-8 和对比共混物 1-2

[0157] 本发明共混物 3-8 是 65wt% 本发明实施例 3-8 分别与 35wt% 高压低密度聚乙烯 (Dow LDPE132I, 具有 0.2 的熔体指数、0.919g/cc 的密度的 LDPE) 的共混物并且在如表 21 所示的制造条件组 1 下进行试验。

[0158] 本发明共混物 1-2 是 65wt% 本发明实施例 1-2 分别与 35wt% 高压低密度聚乙烯 (Dow LDPE132I, 具有 0.2 的熔体指数、0.919g/cc 的密度的 LDPE) 的共混物并且在如表 21 所示的制造条件组 2 下进行试验。

[0159] 对比共混物 1 和 2 是 65wt% 对比比例 1 和 2 分别与 35wt%Dow LDPE132I 树脂的共混物并且在如表 21 所示的制造条件组 1 下进行试验。

[0160] 对比共混物 3 和 4 是 65wt% 对比比例 1 和 2 分别与 35wt% 的 Dow LDPE132I 树脂的共混物并且在如表 21 所示的制造条件组 2 下进行试验。

[0161] 本发明共混物 3-8 以及对比共混物 1 和 2 根据以下描述的测试方法针对它们的各种性质测试,这些性质报告于表 22-23。

[0162] 本发明膜 1-2 以及对比共混物 3 和 4 根据以下描述的测试方法针对它们的各种性质测试,这些性质报告于表 24-25。

[0163] 本发明共混物 3-8 显示良好的 MD 和 CD 收缩张力以及自由收缩性 (free shrink), 这对于用于收缩膜是有利的,良好的光学性质 (雾度, 光泽度, 透明度), 和通常良好的膜性质 (穿刺, 落镖, 和撕裂), 与对比共混物 1 和 2 相比。

[0164] 本发明共混物 1-2 显示良好的 MD 和 CD 收缩张力以及自由收缩性, 这对于用于收缩膜是有利的,良好的光学性质 (雾度, 光泽度, 透明度), 和通常良好的膜性质 (穿刺, 落镖, 和撕裂), 与对比共混物 3 和 4 相比。

[0165] 本发明共混物 9-16 和对比共混物 5-6

[0166] 本发明共混物 9-16 是 20wt% 本发明实施例 1-8 分别与 80wt% 高压低密度聚乙烯 (Dow LDPE132I, 具有 0.2 的熔体指数、0.919g/cc 的密度的 LDPE) 的共混物。对比共混物 5-6 是 20wt% 对比比例 1-2 分别与 80wt% 高压低密度聚乙烯 Dow LDPE132I 的共混物。

[0167] 本发明共混物 9-16 以及对比共混物 5 和 6 在如表 21 所示的条件组 3 下进行试验。

[0168] 本发明共混物 9-16 以及对比共混物 5 和 6 的膜性质显示于表 27 - 28。

[0169] 本发明共混物 9-16 显示良好的 MD 和 CD 收缩张力以及自由收缩性, 这对于用于收缩膜是有利的,良好的光学性质 (雾度, 光泽度, 透明度), 和通常良好的膜性质 (穿刺, 落镖, 和撕裂)。与对比共混物 5-6 相比, 本发明共混物 9-16 显示较高的收缩张力与较高穿刺以及显示良好的雾度, 同时保持高割线模量。

[0170] 表 1 :用于制备实施例的工艺反应器进料。

[0171]

1. 反应器进料	IE. 1	IE. 2	IE. 3	IE. 4	IE. 5	IE. 6	IE. 7	IE. 8
主反应器进料温度(°C)	40.0	40.0	40.0	20.0	20.0	20.0	40.0	40.0
主反应器总溶剂流速(lb/hr)	788	710	924	1007	1058	997	869	924
主反应器新鲜乙烯流速(lb/hr)	151	117	133	165	184	183	125	161
主反应器总乙烯流速(lb/hr)	158	123	143	174	193	192	134	169
共聚单体类型	1- 辛 烯	1- 辛 烯	1- 辛 烯	1- 辛 烯	1- 辛 烯	1- 辛 烯	1- 辛 烯	1- 辛 烯
主反应器新鲜共聚单体流速(lb/hr)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0.0
主反应器总共聚单体流速(lb/hr)	14.6	11.9	8.6	32.9	26.1	25.0	7.0	20.7
主反应器进料溶剂/乙烯比率	5.22	6.07	6.94	6.10	5.74	5.45	6.95	5.73
主反应器新鲜氢流速(sccm)	4474	2740	2175	5024	7265	7438	1736	187
主反应器氢气摩尔%	0.43	0.34	0.23	0.47	0.60	0.63	0.20	0.02
二级反应器进料温度(°C)	40.2	39.8	40.0	20.3	20.3	19.2	40.2	39.7
二级反应器总溶剂流速(lb/hr)	439.6	340.8	327.8	361.8	389.9	418.6	280.7	339.2
二级反应器新鲜乙烯流速(lb/hr)	142.0	127.9	118.1	136.1	147.1	157.0	101.1	123.0
二级反应器总乙烯流速(lb/hr)	145.8	131.0	121.4	139.0	150.3	160.6	103.9	125.6
二级反应器新鲜共聚单体流速 (lb/hr)	14.3	11.6	6.2	30.8	27.1	20.5	0.0	26.5
二级反应器总共聚单体流速(lb/hr)	22.2	17.1	9.2	41.6	36.0	30.3	1.2	33.5
二级反应器进料溶剂/乙烯比率	3.10	2.66	2.78	2.66	2.65	2.67	2.78	2.76
二级反应器新鲜氢流速(sccm)	2223	2799	4836	593	1223	1008	4136	12466
二级反应器氢气摩尔%	0.234	0.327	0.609	0.067	0.128	0.099	0.610	1.497
新鲜共聚单体注射位置	二 级 反 应 器	二 级 反 应 器	二 级 反 应 器	二 级 反 应 器	二 级 反 应 器	二 级 反 应 器	主 反 应 器	二 级 反 应 器
乙烯分流(wt%)	52.0	48.5	54.0	55.6	56.3	54.4	56.3	57.3

[0172] IE= 本发明实施例

[0173] 表 2 :用于制备实施例的工艺反应条件。

[0174]

2. 反应	IE. 1	IE. 2	IE. 3	IE. 4	IE. 5	IE. 6	IE. 7	IE. 8
主反应器控制温度(°C)	160	160	180	165	140	155	180	155
主反应器压力(Psig)	725	725	725	725	725	725	725	725
主反应器乙烯转化率(wt%)	74.8	79.4	70.5	72.8	71.3	70.7	90.2	70.0
主反应器 FTnIR 出口[C2] (g/L)	25.1	18.3	23.3	24.0	27.1	28.4	8.0	28.2
主反应器 10log 粘度(log(cP))	3.21	3.33	2.65	2.76	3.32	2.99	2.67	3.23
主反应器聚合物浓度(wt%)	12.8	12.2	9.6	11.3	11.5	11.8	12.4	11.2
主反应器交换器的传热系数 (BTU/(hr ft <sup>2</sup> °F))	9.0	9.7	10.3	9.2	7.6	8.5	9.5	7.5
主反应器聚合物停留时间(hr)	0.35	0.40	0.31	0.28	0.27	0.28	0.34	0.31
二级反应器控制温度(°C)	190	190	190	190	190	190	190	190
二级反应器压力(Psig)	738	741	728	729	731	730	729	729
二级反应器乙烯转化率(wt%)	89.7	89.6	88.1	90.2	91.1	88.3	85.2	91.3
二级反应器 FTnIR 出口[C2] (g/L)	7.6	7.7	7.7	6.7	6.3	8.8	7.6	6.1
二级反应器 10log 粘度(log(cP))	2.99	3.10	2.55	2.75	2.89	2.85	2.40	2.60
二级反应器聚合物浓度(wt%)	21.1	20.6	17.4	21.0	21.3	21.3	16.6	21.1
二级反应器交换器的传热系数 (BTU/(hr ft <sup>2</sup> °F))	41.1	39.1	40.2	35.9	35.5	34.3	44.1	38.0
二级反应器聚合物停留时间(hr)	0.13	0.15	0.13	0.12	0.11	0.11	0.14	0.13
通过出口的总乙烯转化率(wt%)	93.7	93.6	92.7	94.2	94.6	92.8	92.7	94.8

[0175] IE= 本发明实施例

[0176] 表 3 :用于制备实施例的催化剂条件。

[0177]

3. 催化剂	IE. 1	IE. 2	IE. 3	IE. 4	IE. 5	IE. 6	IE. 7	IE. 8
主反应器:								
催化剂类型	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-B
催化剂流速(lb/hr)	1.90	1.32	0.74	1.11	0.66	0.81	1.60	1.04
催化剂浓度(ppm)	17	17	35	18	18	18	35	50
催化剂效率(Mlbs 聚合物/lb Zr)	3.8	4.5	3.9	6.8	12.4	9.8	2.2	2.4

[0178]

催化剂金属分子量(g/mol)	90.86	90.86	90.86	90.86	90.86	90.86	90.86	47.38
助催化剂-1 摩尔比	1.9	1.6	1.4	1.9	2.1	1.7	1.5	1.2
助催化剂-1 类型	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
助催化剂-1 流速(lb/hr)	0.70	0.45	1.10	0.80	0.43	0.43	1.04	0.46
助催化剂-1 浓度(ppm)	1153	1153	498	596	596	596	1094	3478
助催化剂-2 摩尔比	8.9	9.0	7.0	6.8	6.7	6.9	6.9	5.0
助催化剂-2 类型	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A
助催化剂-2 流速(lb/hr)	0.51	0.36	0.54	0.40	0.24	0.29	0.58	0.99
助催化剂-2 浓度(ppm)	166	166	100	100	100	100	199	148
二级反应器:								
催化剂类型	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A
催化剂流速(lb/hr)	1.5	1.5	1.6	2.1	2.6	1.9	1.3	2.7
催化剂浓度(ppm)	74	74	72	60	60	60	76	74
催化剂效率(Mlbs 聚合物/lb Zr)	1.8	1.5	1.3	1.7	1.5	2.1	1.0	1.0
助催化剂-1 摩尔比	1.5	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2
助催化剂-1 类型	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
助催化剂-1 流速(lb/hr)	2.0	1.9	4.0	1.4	1.7	1.3	1.5	0.9
助催化剂-1 浓度(ppm)	1153	1153	498	1799	1799	1799	1094	3478
助催化剂-2 摩尔比	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	6.9	7.0
助催化剂-2 类型	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A	MMA O-3A
助催化剂-2 流速(lb/hr)	1.4	1.4	2.5	2.6	3.2	2.4	1.1	2.8
助催化剂-2 浓度(ppm)	166	166	100	100	100	100	199	148

[0179] 表 4 :催化剂和催化剂组分的详细命名。

[0180]

描述	CAS 名称
CAT-A	[2,2"-[1,3-丙烷二基二(氧-κO)]二[3",5,5"-三(1,1-二甲基乙基)-5'-甲基[1,1',3',1"-三联苯]-2'-氧负离子(olato)-κO]]二甲基-, (OC-6-33)-锆
CAT-B	[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-对称-引达省

[0181]

	(s-indacen)-1-基]硅烷胺化物(silanaminato)(2-)-κN[(1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯]-
RIBS-2	二(氯化牛油烷基)甲基四(五氟苯基)硼酸盐(1-)胺
MMAO-3A	铝氧烷(Aluminoxanes), 异丁基甲基, 支化的、环状的和直链的; 改性的甲基铝氧烷

[0182] 表 5 :用于制备对比例 2 的工艺反应器进料。

[0183]

1. 反应器进料	
主反应器进料温度 (° C)	11.9
主反应器总溶剂流速 (k lb/hr)	105.4
主反应器新鲜乙烯流速 (k lb/hr)	18.0
主反应器总乙烯流速 (k lb/hr)	18.9
共聚单体类型	1- 辛烯
主反应器新鲜共聚单体流速 (k lb/hr)	3.1
主反应器总共聚单体流速 (k lb/hr)	6.3
主反应器进料溶剂 / 乙烯比率	5.7
主反应器新鲜氢流速 (lb/hr)	0.68
主反应器氢气摩尔 %	0.05
二级反应器进料温度 (° C)	11.6
二级反应器总溶剂流速 (k lb/hr)	54.9
二级反应器新鲜乙烯流速 (k lb/hr)	21.5
二级反应器总乙烯流速 (k lb/hr)	22.0
二级反应器新鲜共聚单体流速 (k lb/hr)	0.0
二级反应器总共聚单体流速 (k lb/hr)	1.7
二级反应器进料溶剂 / 乙烯比率	2.6
二级反应器新鲜氢流速 (lb/hr)	4.3
二级反应器氢气摩尔 %	0.28

新鲜共聚单体注射位置	主反应器
乙烯分流 (wt%)	46.2

[0184] 表 6 :用于制备对比例 2 的工艺反应器条件。

[0185]

2. 反应	
主反应器控制温度(°C)	135
主反应器压力(Psig)	500
主反应器乙烯转化率(wt%)	78.0
主反应器 FTnIR 出口[C2] (g/L)	20.3
主反应器 10log 粘度(log(cP))	3.08
主反应器聚合物浓度(wt%)	13.6
主反应器交换器的传热系数(BTU/(hr ft <sup>2</sup> °F))	42.6
主反应器聚合物停留时间(min)	14.8
二级反应器控制温度(°C)	195
二级反应器压力(Psig)	500
二级反应器乙烯转化率(wt%)	88.7
二级反应器 FTnIR 出口[C2] (g/L)	8.5
二级反应器 10log 粘度(log(cP))	2.95
二级反应器聚合物浓度(wt%)	20.0
二级反应器交换器的传热系数(BTU/(hr ft <sup>2</sup> °F))	20.4
二级反应器聚合物停留时间(min)	9.0
通过出口的总乙烯转化率(wt%)	92.8
总生产速率(k lb/hr)	41.0

[0186]

[0187] 表 7 :用于制备对比例 2 的催化剂条件。



	3. 催化剂	
	主反应器催化剂类型	CAT-B
	主反应器催化剂流速(lb/hr)	19.0
	主反应器催化剂浓度(wt%)	0.30
[0188]	主反应器催化剂效率(Mlbs 聚合物/lb Zr)	2.6
	主反应器催化剂金属分子量(g/mol)	47.9
	主反应器助催化剂-1 摩尔比	1.2
	主反应器助催化剂-1 类型	RIBS-2
	主反应器助催化剂-1 流速(lb/hr)	11.0
	主反应器助催化剂-1 浓度(wt%)	1.80
	主反应器助催化剂-2 摩尔比	1.0
	主反应器助催化剂-2 类型	MMAO-3A
	主反应器助催化剂-2 流速(lb/hr)	3.70
	主反应器助催化剂-2 浓度(wt% Al)	0.10
	二级反应器催化剂类型	Ziegler-Natta
[0189]	二级反应器催化剂流速(lb/hr)	69.8
	二级反应器催化剂浓度(ppm Ti)	800
	二级反应器催化剂效率(Mlbs 聚合物/lb Zr)	0.42
	二级反应器助催化剂-1 摩尔比	5.0
	二级反应器助催化剂-1 类型	TEA
	二级反应器助催化剂-1 流速(lb/hr)	6.6
	二级反应器助催化剂-1 浓度(wt% Al)	2.37

[0190] 表 8

[0191]

样品	在 190 °C 的熔 体指数 I <sub>2</sub> (g/10 min)	在 190 °C 的熔体 指数 I <sub>10</sub> (g/10 min)	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	密度(g/cm <sup>3</sup> )
IE. 1	0.49	4.6	9.4	0.9276
IE. 2	0.32	3.4	10.8	0.9279
IE. 3	0.54	6.0	11.0	0.9341
IE. 4	0.75	6.4	8.4	0.9180
IE. 5	0.89	7.5	8.4	0.9247
IE. 6	0.91	7.1	7.8	0.9248
IE. 7	0.52	6.2	11.9	0.9357
IE. 8	0.87	12.4	14.3	0.9262
CE. 1	0.52	3.8	7.4	0.9275
CE. 2	0.80	6.6	8.3	0.9248

[0192] IE= 本发明实施例

[0193] CE= 对比例

[0194] 表 9

[0195]

样品	T <sub>m</sub> (° C)	熔化热 (J/g)	%Cryst.	T <sub>c</sub> (° C)
IE. 1	121. 2	159. 8	54. 7	109. 2
IE. 2	120. 7	161. 4	55. 3	109. 2
IE. 3	124. 7	180. 5	61. 8	112. 4
IE. 4	116. 5	143. 9	49. 3	103. 8
IE. 5	119. 8	157. 1	53. 8	106. 4
IE. 6	120. 2	152. 0	52. 1	106. 2
IE. 7	125. 6	178. 9	61. 3	113. 1
IE. 8	117. 4	163. 5	56. 0	105. 4
CE. 1	121. 8	156. 0	53. 4	109. 5
CE. 2	123. 3	169. 2	57. 9	109. 3

[0196] 表 10 : 实施例和对比例的 DMS 粘度数据

[0197]

频 率 (rad/s)	粘度, 以 Pa·s 计									
	IE. 1	IE. 2	IE. 3	IE. 4	IE. 5	IE. 6	IE. 7	IE. 8	CE. 1	CE. 2
0.10	21,683	32,760	21,386	12,784	10,115	10,031	25,175	15,698	15,230	13,218
0.16	19,417	28,361	18,839	11,896	9,527	9,477	22,071	13,738	14,688	12,176
0.25	17,238	24,423	16,438	10,934	8,913	8,858	19,079	11,899	14,058	11,146
0.40	15,195	21,002	14,216	9,937	8,274	8,196	16,285	10,236	13,318	10,127
0.63	13,354	17,977	12,224	8,957	7,645	7,532	13,780	8,764	12,502	9,167
1.00	11,663	15,364	10,491	8,026	7,024	6,877	11,558	7,485	11,603	8,279
1.58	10,153	13,083	8,983	7,157	6,412	6,246	9,648	6,371	10,642	7,439
2.51	8,783	11,126	7,677	6,343	5,794	5,633	8,013	5,399	9,628	6,678
3.98	7,571	9,466	6,537	5,617	5,193	5,063	6,670	4,551	8,573	5,927
6.31	6,523	7,951	5,542	4,919	4,570	4,491	5,585	3,804	7,505	5,219
10.00	5,537	6,573	4,660	4,275	3,958	3,943	4,650	3,146	6,458	4,538
15.85	4,620	5,423	3,882	3,672	3,361	3,414	3,866	2,568	5,462	3,890
25.12	3,843	4,412	3,194	3,090	2,780	2,891	3,180	2,066	4,522	3,258

[0198]

39.81	3,147	3,544	2,597	2,581	2,270	2,426	2,622	1,635	3,670	2,702
63.10	2,543	2,805	2,086	2,117	1,817	1,998	2,139	1,273	2,919	2,197
100.00	2,019	2,195	1,654	1,708	1,424	1,611	1,719	976	2,278	1,755

粘 度										
0.1/100	10.7	14.9	12.9	7.5	7.1	6.2	14.6	16.1	6.7	7.5

[0199] 表 11 : 实施例和对比例的 DMS  $\tan \delta$  数据。

[0200]

频率	Tan δ									
	IE. 1	IE. 2	IE. 3	IE. 4	IE. 5	IE. 6	IE. 7	IE. 8	CE. 1	CE. 2
0.10	2.76	2.02	2.35	4.27	5.14	5.38	2.27	2.17	7.44	3.94
0.16	2.50	1.90	2.15	3.67	4.52	4.58	2.01	2.01	6.13	3.50
0.25	2.32	1.81	1.99	3.23	4.05	3.99	1.83	1.88	5.31	3.20
0.40	2.18	1.75	1.88	2.91	3.67	3.57	1.68	1.78	4.53	2.96
0.63	2.07	1.70	1.80	2.68	3.35	3.24	1.58	1.71	3.88	2.79
1.00	1.98	1.65	1.74	2.49	3.05	2.98	1.50	1.64	3.34	2.63
1.58	1.89	1.60	1.68	2.34	2.75	2.74	1.45	1.57	2.87	2.47
2.51	1.81	1.54	1.63	2.20	2.46	2.53	1.42	1.50	2.47	2.30
3.98	1.71	1.47	1.56	2.05	2.18	2.31	1.39	1.42	2.15	2.12
6.31	1.60	1.39	1.48	1.91	1.92	2.10	1.37	1.32	1.86	1.93
10.00	1.50	1.30	1.40	1.76	1.69	1.90	1.35	1.22	1.63	1.75
15.85	1.39	1.21	1.30	1.61	1.48	1.71	1.31	1.12	1.42	1.57
25.12	1.28	1.12	1.21	1.46	1.31	1.53	1.26	1.02	1.24	1.41
39.81	1.17	1.04	1.12	1.32	1.16	1.37	1.20	0.93	1.09	1.25
63.10	1.08	0.96	1.03	1.18	1.04	1.22	1.13	0.84	0.96	1.12
100.00	0.98	0.88	0.94	1.06	0.93	1.09	1.05	0.76	0.85	1.00

[0201] 表 12 : 实施例 1-5 的复数模量和相角数据。

[0202]

	IE. 1		IE. 2		IE. 3		IE. 4		IE. 5
G* (Pa)	相角	G* (Pa)	相角	G* (Pa)	相角	G* (Pa)	相角	G* (Pa)	相角

[0203]

2.17E+03	70.10	3.28E+03	63.61	2.14E+03	66.95	1.28E+03	76.82	1.01E+03	78.99
3.08E+03	68.23	4.49E+03	62.20	2.99E+03	65.01	1.89E+03	74.75	1.51E+03	77.52
4.33E+03	66.70	6.13E+03	61.12	4.13E+03	63.34	2.75E+03	72.82	2.24E+03	76.12
6.05E+03	65.36	8.36E+03	60.26	5.66E+03	62.01	3.96E+03	71.04	3.29E+03	74.76
8.43E+03	64.26	1.13E+04	59.58	7.71E+03	60.98	5.65E+03	69.53	4.82E+03	73.37
1.17E+04	63.21	1.54E+04	58.84	1.05E+04	60.10	8.03E+03	68.16	7.02E+03	71.82
1.61E+04	62.17	2.07E+04	58.05	1.42E+04	59.30	1.13E+04	66.85	1.02E+04	69.99
2.21E+04	61.02	2.79E+04	57.05	1.93E+04	58.42	1.59E+04	65.52	1.46E+04	67.85
3.01E+04	59.67	3.77E+04	55.76	2.60E+04	57.34	2.24E+04	64.04	2.07E+04	65.32
4.12E+04	58.07	5.02E+04	54.21	3.50E+04	56.01	3.10E+04	62.34	2.88E+04	62.47
5.54E+04	56.24	6.57E+04	52.41	4.66E+04	54.38	4.28E+04	60.36	3.96E+04	59.34
7.32E+04	54.18	8.60E+04	50.41	6.15E+04	52.50	5.82E+04	58.09	5.33E+04	56.02
9.65E+04	51.95	1.11E+05	48.28	8.02E+04	50.39	7.76E+04	55.54	6.98E+04	52.64
1.25E+05	49.59	1.41E+05	46.08	1.03E+05	48.12	1.03E+05	52.75	9.04E+04	49.29
1.60E+05	47.12	1.77E+05	43.82	1.32E+05	45.75	1.34E+05	49.76	1.15E+05	46.07
2.02E+05	44.52	2.20E+05	41.47	1.65E+05	43.32	1.71E+05	46.58	1.42E+05	43.00

[0204] 表 13 : 实施例 6-8 和对比例 1-2 的复数模量和相角数据。

[0205]

	IE. 6		IE. 7		IE. 8		CE. 1		CE. 2	
G* (Pa)	相角	G* (Pa)	相角	G* (Pa)	相角	G* (Pa)	相角	G* (Pa)	相角	
1.00E+03	79.47	2.52E+03	66.21	1.57E+03	65.31	1.52E+03	82.35	1.32E+03	75.78	
1.50E+03	77.68	3.50E+03	63.58	2.18E+03	63.52	2.33E+03	80.74	1.93E+03	74.07	
2.22E+03	75.94	4.79E+03	61.28	2.99E+03	61.99	3.53E+03	79.33	2.80E+03	72.64	
3.26E+03	74.33	6.48E+03	59.25	4.07E+03	60.73	5.30E+03	77.57	4.03E+03	71.36	
4.75E+03	72.87	8.69E+03	57.61	5.53E+03	59.63	7.89E+03	75.54	5.78E+03	70.27	
6.88E+03	71.44	1.16E+04	56.33	7.49E+03	58.65	1.16E+04	73.31	8.28E+03	69.16	
9.90E+03	69.97	1.53E+04	55.42	1.01E+04	57.57	1.69E+04	70.80	1.18E+04	67.93	
1.41E+04	68.40	2.01E+04	54.80	1.36E+04	56.30	2.42E+04	67.99	1.68E+04	66.49	
2.02E+04	66.62	2.66E+04	54.34	1.81E+04	54.76	3.41E+04	65.02	2.36E+04	64.73	
2.83E+04	64.56	3.52E+04	53.92	2.40E+04	52.91	4.74E+04	61.79	3.29E+04	62.64	

[0206]

3.94E+04	62.23	4.65E+04	53.39	3.15E+04	50.73	6.46E+04	58.40	4.54E+04	60.23
5.41E+04	59.64	6.13E+04	52.63	4.07E+04	48.27	8.66E+04	54.85	6.17E+04	57.52
7.26E+04	56.82	7.99E+04	51.58	5.19E+04	45.60	1.14E+05	51.20	8.18E+04	54.56
9.66E+04	53.83	1.04E+05	50.21	6.51E+04	42.82	1.46E+05	47.54	1.08E+05	51.45
1.26E+05	50.71	1.35E+05	48.51	8.03E+04	40.01	1.84E+05	43.89	1.39E+05	48.22
1.61E+05	47.48	1.72E+05	46.46	9.76E+04	37.25	2.28E+05	40.31	1.75E+05	44.92

[0207] 表 14 :熔体强度数据

[0208]

样品	在 190° C 的熔体强度 (cN)
IE. 1	5.8
IE. 2	6.9
IE. 3	5.2
IE. 4	4.5
IE. 5	4.0
IE. 6	3.7
IE. 7	4.3
IE. 8	3.4
CE. 1	5.6
CE. 2	5.1

[0209] 表 15 :通过 GPC 测得的 GPC 数据

样品	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$M_z$ (g/mol)
IE. 1	109,076	36,814	2.96	243,016
IE. 2	118,832	41,510	2.86	269,937
IE. 3	102,200	29,770	3.43	232,600
[0210] IE. 4	100,600	39,880	2.52	201,100
IE. 5	103,700	28,430	3.65	254,400
IE. 6	102,500	36,170	2.83	210,800
IE. 7	96,910	34,420	2.82	193,400
IE. 8	95,730	10,760	8.90	317,000
[0211] CE. 1	137,648	35,674	3.86	245,322
CE. 2	111,668	29,795	3.75	333,492

[0212] 表 16 : 得自常规 GPC 的重均分子量  $M_w$ , 零剪切粘度 ZSV, 和 ZSV 比率。

[0213]

样品	$M_w$ (g/mol)	ZSV (Pa-s)	Log ( $M_w$ , 以 g/mol 计)	Log (ZSV, 以 Pa-s 计)	ZSV 比 率
IE. 1	109,076	35,900	5.038	4.555	6.42
IE. 2	118,832	77,730	5.075	4.891	10.17
IE. 3	102,200	41,806	5.002	4.621	10.08
IE. 4	100,600	18,484	5.003	4.267	4.44
IE. 5	103,700	13,889	5.016	4.143	2.99
IE. 6	102,500	13,228	5.011	4.121	2.97
IE. 7	96,910	46,871	4.986	4.671	12.91
IE. 8	95,730	34,584	4.981	4.539	9.96
CE. 1	137,648	17,762	5.139	4.249	1.36
CE. 2	111,668	18,399	5.048	4.265	3.02

[0214] 表 17 : 实施例和对比例的不饱和度数据。

[0215]

不饱和单元/1,000,000 C					
样品	乙烯撑	三取代的	乙烯基	乙烯叉	总不饱和度/1,000,000 C
IE. 1	9	6	51	6	72
IE. 2	5	1	54	5	66
IE. 3	10	0	68	4	82
IE. 4	8	3	56	12	79
IE. 5	8	2	48	9	67
IE. 6	11	3	62	8	84
IE. 7	5	1	59	6	70
IE. 8	26	18	45	14	103

[0216]

CE. 1	35	46	179	20	280
CE. 2	39	47	179	20	285

[0217] 表 18 : 实施例和对比例的 CEF 数据概要。

[0218]

样品	共聚单体分布 指数	Stdev (°C)	半宽度(°C)	半宽度/Stdev	CDC(共聚单体分布 常数)
IE. 1	0.5617	8.191	3.057	0.373	150.5
IE. 2	0.6329	7.228	2.913	0.403	157.0
IE. 3	0.6490	5.957	3.261	0.547	118.6
IE. 4	0.5482	15.052	6.197	0.412	133.2
IE. 5	0.3380	15.327	6.420	0.419	80.7
IE. 6	0.5698	10.725	3.211	0.299	190.3
IE. 7	0.8517	2.592	2.761	1.065	80.0
IE. 8	0.5712	16.598	8.305	0.500	114.2
CE. 1	0.1989	18.289	4.902	0.268	74.2
CE. 2	0.1960	18.039	4.887	0.271	72.4



[0219]

表 19: 实施例 1-5 的 MW 比率。

级分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
温度(°C)	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
IE.1 Wt%(温度)	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.5%	0.8%	2.0%	4.3%	10.5%	17.6%	14.1%	48.2%	2.1%	0.0%
累积重量分数	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.08	0.18	0.36	0.50	0.98	1.00	1.00
MW 比率									0.07	0.08	0.14	0.21	0.34	0.56	1.00	
IE.2 Wt%(温度)	0.0%	0.1%	0.0%	0.1%	0.1%	0.1%	0.2%	0.4%	0.9%	2.3%	6.9%	15.8%	16.3%	48.4%	8.4%	0.0%
累积重量分数	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04	0.11	0.27	0.43	0.92	1.00	1.00
MW 比率										0.06	0.12	0.20	0.32	0.59	1.00	
IE.3 Wt%(温度)	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.3%	0.4%	0.5%	1.1%	2.6%	6.4%	9.2%	73.7%	5.4%	
累积重量分数	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.05	0.11	0.20	0.94	1.00	
MW 比率										0.04	0.06	0.09	0.19	0.60	1.00	
IE.4 Wt%(温度)	0.3%	0.1%	0.3%	0.5%	1.0%	1.9%	3.5%	6.4%	11.0%	17.0%	9.3%	3.4%	42.6%	2.6%	0.0%	
累积重量分数	0.00	0.00	0.007	0.013	0.02	0.04	0.08	0.14	0.25	0.42	0.51	0.55	0.97	1.00	1.00	
MW 比率						0.10	0.14	0.19	0.25	0.28	0.35	0.43	0.69	1.00		
IE.5 Wt%(温度)	0.2%	0.2%	0.3%	0.4%	0.8%	1.4%	2.4%	4.1%	7.1%	12.3%	15.8%	6.5%	8.5%	34.1%	6.0%	0.0%
累积重量分数	0.00	0.00	0.01	0.0120	0.02	0.03	0.06	0.10	0.17	0.29	0.45	0.51	0.60	0.94	1.00	1.00
MW 比率						0.04	0.05	0.07	0.10	0.13	0.17	0.20	0.59	0.65	1.00	

[0220]

表 20: 实施例 6-8 和对比例 1-2 的 MW 比率。

级分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
温度(°C)	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
Wt%(温度)	0.1%	0.0%	0.1%	0.1%	0.2%	0.3%	0.5%	1.2%	2.7%	6.6%	15.7%	17.6%	11.7%	41.2%	2.0%	0.0%
累积重量分																
数	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.05	0.12	0.27	0.45	0.57	0.98	1.00	1.00
MW 比率									0.08	0.12	0.20	0.25	0.54	0.64	1.00	
Wt%(温度)	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.1%	0.0%	0.1%	0.2%	0.3%	0.5%	1.2%	3.8%	78.4%	15.2%	0.2%
累积重量分																
数	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.06	0.85	1.00	1.00
MW 比率												0.08	0.21	0.72	1.00	
Wt%(温度)	2.7%	0.5%	0.8%	1.1%	1.7%	2.5%	3.9%	6.2%	9.7%	13.8%	9.7%	4.8%	40.2%	2.3%	0.1%	0.0%
累积重量分																
数	0.03	0.03	0.04	0.05	0.07	0.09	0.13	0.19	0.29	0.43	0.53	0.57	0.98	1.00	1.00	1.00
MW 比率	0.01			0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.09	0.13	0.28	0.69	1.00		
Wt%(温度)	6.7%	0.9%	1.3%	2.2%	3.5%	4.5%	6.2%	7.8%	10.2%	11.8%	12.3%	9.6%	5.3%	10.3%	7.2%	0.3%
累积重量分																
数	0.07	0.08	0.09	0.11	0.15	0.19	0.25	0.33	0.43	0.55	0.67	0.77	0.82	0.92	1.00	1.00
MW 比率	0.23		0.13	0.20	0.25	0.31	0.37	0.41	0.46	0.53	0.50	0.65	0.62	0.72	1.00	

[0221] 表 21 :用于制备所有膜的吹制膜工艺参数。

[0222]

参数	条件组 1	条件组 2	条件组 3	LLDPE0.5MI	LLDPE0.85MI
吹胀比 (BUR)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
产量 (lb/hr)	150	150	150	150	150
膜厚度 (密耳)	2	2	2	2	2
模头间隙 (密耳)	70	70	70	70	70
平折 (英寸)	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5
空气温度 (° F)	45	45	45	45	45
温度分布 (° F)					
机筒 1	375	375	375	375	375
机筒 2	425	425	425	425	420
机筒 3	420	350	420	410	370
机筒 4	420	350	420	400	340
机筒 5	420	350	420	400	310
筛	440	450	440	450	460
接头	440	450	440	450	460
转子	440	450	440	450	460
下模头	450	450	450	450	460
上模头	450	450	450	450	460

[0223]

表 22: 富含 LLDPE 的膜组 1(65% LLDPE/35% LDPE)的膜性质, 不包括拉伸性质。

样品	MD 收缩力(Psi)	MD 自由收缩性, 150°C	CD 收缩力(Psi)	CD 自由收缩性, 150°C	总雾度(%)	内部雾度(%)	光泽度45度(%)	透明度(%)	刺穿 (ft-lb/in <sup>3</sup> )	落镖 A (g)	MD 撕裂(g)	CD 撕裂(g)	I <sub>0</sub> I <sub>2</sub> (190 °C)	I <sub>2</sub> (190 °C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
本发明共混物3	18.9	78.3	1.3	17.3	14.5	3.9	56	94	87	112	76	749	12.7	0.34	0.9316
本发明共混物4	21.1	79.3	0.8	19.3	13.9	2.8	54	91	81	154	119	918	13.9	0.50	0.9244
本发明共混物5	21.7	79.3	0.7	12.4	10.9	2.3	64	93	124	346	113	1,001	10.7	0.50	0.9242
本发明共混物6	15.7	77.4	0.8	14.4	10.9	2.9	63	94	126	178	118	927	10.2	0.49	0.9251
本发明共混物7	15.1	76.4	1.0	21.3	15.6	5.4	56	95	76	112	131	726	13.4	0.35	0.9328
本发明共混物8	16.7	78.3	1.0	20.3	10.9	1.8	62	94	202	157	185	1,072	11.3	0.45	0.9202
对比共混物1	26.2	77.4	0.8	10.4	9.2	2.9	75	91	88	265	173	1,490	9.8	0.32	0.9265
对比共混物2	18.3	78.3	0.2	16.3	12.0	2.8	61	93	150	301	176	1,337	10.6	0.45	0.9243

[0224] 表 23 :富含 LLDPE 的膜组 1(65%LLDPE/35%LDPE) 的膜性质 :拉伸性质。

[0225]

样品	MD 2% 割线模 量(Psi)	CD 2% 割 线模量(Psi)	MD 断 裂应力 (Psi)	CD 断 裂应力 (Psi)	MD 断 裂 应变 (%)	CD 断裂 应变 (%)	MD 屈 服应变 (%)	CD 屈 服 应 变 (%)	MD 屈服 应力(Psi)	CD 屈服应 力(Psi)
本发明共 混物 3	51,731	63,048	5,385	5,022	592	849	103	11	3,227	2,595
本发明共混 物 4	30,507	36,500	4,282	4,587	416	763	25	14	2,253	2,211
本发明共混 物 5	32,111	36,964	4,721	3,486	531	661	90	11	3,044	1,947
本发明共混 物 6	33,844	39,572	4,036	2,335	429	503	37	58	2,099	1,714
本发明共混 物 7	52,074	63,114	4,985	4,901	571	822	125	12	3,012	2,633
本发明共混 物 8	25,857	28,979	4,800	4,062	484	618	99	13	2,759	1,665
对比共混物 1	40,344	47,793	5,002	4,585	496	666	86	14	3,048	1,908
对比共混物 2	36,319	43,677	4,480	3,834	501	612	120	21	2,642	1,825

[0226]

表 24: 富含 LLDPE 的膜组 2(65% LLDPE/35% LDPE)的膜性质, 不包括拉伸性质。

样品	MD 收缩 张力(Psi)	CD 收缩 张力(Psi)	MD 自 由收缩 性, 150 °C	CD 自 由收缩 性, 150 °C	总雾度 (%)	内部雾度 (%)	光泽度 45度(%)	透明度 (%)	刺穿 (l-lb/in <sup>3</sup> )	落镖 A(g)	MD 撕 裂(g)	CD 撕 裂(g)	I <sub>2</sub> (190 °C)	I <sub>0.2</sub> (190 °C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
本发明共混物 1	22.8	0.9	80.3	20.3	12.5	3.1	50	94	128	145	94	989	0.33	11.6	0.9263
本发明共混物 2	24.7	1.3	81.3	21.3	13.0	2.4	47	77	128	169	89	976	0.23	12.6	0.9263
对比共混物 3	29.5	0.6	80.3	8.5	9.9	2.5	60	89	83	310	163	1,462	0.33	9.6	0.9256
对比共混物 4	14.2	0.7	78.3	18.3	11.4	3.1	57	94	155	310	218	1,329	0.55	10.4	0.9249

[0227] 表 25 :富含 LLDPE 的膜组 2(65%LLDPE/35%LDPE) 的膜性质 :拉伸性质。

[0228]

样品	MD 2%割 线模量 (Psi)	CD 2%割 线模量 (Psi)	MD 断裂 应力(Psi)	CD 断裂 应力(Psi)	MD 断裂 应变(%)	CD 断裂 应变(%)	MD 屈服 应变(%)	CD 屈服 应变(%)	MD 屈服 应力(Psi)	CD 屈服 应力 (Psi)
本发明共 混物 1	35,963	42,716	5,908	5,292	593	837	14	13	2,181	2,148
本发明共 混物 2	35,921	42,147	6,150	4,806	541	762	15	30	2,219	2,137
对比共 混物 3	34,146	40,191	5,163	4,197	474	754	16	13	2,070	1,574
对比共 混物 4	34,232	42,470	5,046	5,105	515	731	13	11	1,860	1,940

[0229]

表 26: 富含 LDPE 的膜 (80% LDPE/20% LLDPE) 的膜性质, 不包括拉伸性质。

实例	MD 收缩 张力(Psi)	CD 收缩 张力(Psi)	MD% 自 由收缩 性 (150 °C)	CD% 自 由收缩性 (150 °C)	总雾 度(%)	内部 雾度 (%)	光泽度45 度(%)	透明度 度(%)	刺穿 (ft-lb/in <sup>2</sup> )	落锤 A(g)	MD 撕裂 (g)	CD 撕 裂 (g)	I <sub>2</sub> (190 °C)	I <sub>10I<sub>2</sub></sub> (190 °C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
本发明共混物 9	32.1	0.8	83.3	23.2	12.4	1.8	47.6	86.5	71	172	212	339	0.23	16.4	0.9228
本发明共混物 10	34.4	0.7	83.3	23.2	12.6	1.9	46.6	86.9	80	169	206	387	0.22	16.0	0.9227
本发明共混物 11	31.9	0.8	80.3	25.2	10.9	2.2	64.0	91.8	65	130	246	310	0.18	18.5	0.9251
本发明共混物 12	33.4	1.4	80.3	26.2	10.6	1.4	63.4	91.0	94	238	153	394	0.24	16.8	0.9215
本发明共混物 13	30.7	1.0	80.3	26.2	11.0	1.5	63.4	89.5	86	157	193	311	0.26	16.5	0.9225
本发明共混物 14	32.1	0.8	82.3	25.2	10.6	1.7	65.0	91.4	86	190	174	331	0.26	16.8	0.9232
本发明共混物 15	25.6	0.9	78.3	29.1	12.1	2.4	60.4	91.3	70	124	251	327	0.22	17.7	0.9248
本发明共混物 16	28.5	1.2	81.3	26.2	11.0	1.5	62.8	90.6	80	148	179	314	0.30	17.3	0.9226
对比共混物 5	37.0	0.7	82.3	23.2	12.4	1.2	45.9	83.3	52	250	142	360	0.22	14.6	0.9230
对比共混物 6	27.8	0.4	81.3	24.2	10.6	1.6	52.3	90.0	92	160	197	439	0.29	16.8	0.9234

[0230]

表 27 :富含 LDPE 的膜 (80%LDPE/20%LLDPE) 的膜性质 :拉伸性质。

[0231]



实施例	MD 2% 割线模 量(Psi)	CD 2% 割线模 量(Psi)	MD 断裂 应 力 (Psi)	CD 断裂 应 力 (Psi)	MD 断裂 应变(%)	CD 断裂 应变(%)	MD 屈服 应变(%)	CD 屈服 应变(%)	MD 屈服 应 力 (Psi)	CD 屈服 应 力 (Psi)
本发明共混物 9	29,900	35,489	4,354	4,214	321	711	14	13	1,743	1,874
本发明共混物 10	26,016	34,923	4,222	3,991	294	720	13	13	1,742	1,782
本发明共混物 11	37,253	42,344	4,251	3,480	289	653	93	26	3,519	1,852
本发明共混物 12	32,372	36,897	4,665	3,852	387	639	113	12	3,347	1,591
本发明共混物 13	34,594	38,215	4,380	3,532	318	625	57	19	2,949	1,694
本发明共混物 14	35,086	39,124	4,025	3,620	299	637	57	15	2,802	1,710
本发明共混物 15	37,170	43,450	4,086	3,698	335	643	103	14	3,186	1,892
本发明共混物 16	33,656	37,261	3,626	3,427	243	634	75	13	2,803	1,666
对比共混物 5	28,502	35,793	4,136	3,277	242	631	13	28	1,705	1,692
对比共混物 6	28,037	34,739	2,419	4,483	276	706	22	14	1,069	2,002

[0232]

表 28: 100% LLDPE 膜的膜性质, 不包括拉伸性质。

	MD 收缩 张力(Psi)	CD 收缩 张力(Psi)	MD 自由 收缩性, 150 C	CD 自由 收缩性, 150 C	总雾度 (%)	内部雾度 (%)	光泽度 45度(%)	透明度 (%)	刺穿 (ft-lb/in <sup>2</sup> )	穿孔 A(g)	MD 撕裂 裂(g)	CD 撕裂 (g)	I <sub>2</sub> (190 °C)	I <sub>0</sub> (190 °C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
本发明膜 1	4.4	0.8	66.5	18.3	11.5	4.4	59	99	168	190	424	995	0.47	9.5	0.9283
本发明膜 2	6.1	1.1	73.4	19.3	13.8	4.3	49	99	182	280	388	1,128	0.33	10.4	0.9275
本发明膜 3	5.6	0.7	70.5	3.5	16.2	6.8	59	99	101	130	71	802	0.53	10.8	0.9355
本发明膜 4	5.4	0.4	69.5	-3.3	9.3	4.3	78	99	304	496	631	1,188	0.76	8.4	0.9190
本发明膜 5	5.4	0.2	67.5	-3.3	19.2	7.7	53	97	149	127	427	1,248	0.89	8.4	0.9256
本发明膜 6	5.2	0.4	67.5	-8.3	22.1	7.5	50	96	170	226	415	1,045	0.90	8.0	0.9264
本发明膜 7	5.7	0.9	74.4	11.4	16.8	7.5	63	99	99	139	64	609	0.59	11.3	0.9372
本发明膜 8	6.3	0.5	76.4	6.5	13.2	5.2	65	98	124	112	227	1,525	1.00	13.4	0.9266
对比膜 1	3.7	0.3	55.7	1.6	9.5	4.5	74	90	99	379	614	1,053	0.52	7.4	0.9278
对比膜 2	3.9	0.5	73.4	0.6	14.8	6.7	56	99	207	598	541	1,050	0.94	7.9	0.9256

[0233] 表 29 :100%LLDPE 膜的膜性质 :拉伸性质。

[0234]

	MD 2%割 线模量 (Psi)	CD 2% 割线模 量(Psi)	MD 断裂 应力(Psi)	CD断裂 应力 (Psi)	MD 断 裂应变 (%)	CD断裂 应变(%)	MD 屈 服应变 (%)	CD 屈服应 变(%)	MD屈服应 力(Psi)	CD 屈服应 力(Psi)
本发明膜 1	42,202	40,752	18,889	3,174	734	696	31	50	7,058	1,578
本发明膜 2	38,209	39,996	4,236	17,797	708	744	22	19	1,308	6,571
本发明膜 3	59,224	67,810	6,900	2,543	747	909	15	13	2,543	2,699
本发明膜 4	23,684	25,874	6,965	1,695	653	773	93	20	1,695	1,456
本发明膜 5	33,843	36,243	5,150	1,848	664	860	63	18	1,848	1,826
本发明膜 6	35,951	40,700	5,883	1,953	658	720	32	45	1,953	1,898
本发明膜 7	60,601	67,561	3,527	3,445	215	718	90	39	3,445	2,432
本发明膜 8	34,344	37,956	4,254	1,849	637	792	19	14	1,849	2,024
对比膜 1	37,210	44,259	2,438	4,528	604	649	30	37	905	2,399
对比膜 2	33,493	39,329	6,544	6,246	656	726	23	15	1,894	2,133

[0235] 测试方法

[0236] 密度

[0237] 测量密度的样品根据 ASTM D1928 制备。测量使用 ASTM D792, 方法 B 在进行样品压制的 1 小时内进行。

[0238] 熔体指数

[0239] 根据 ASTM D1238, 条件 190° C/2.16 千克测量熔体指数 MI 或 I<sub>2</sub>, 并且以每 10 分钟洗脱的克数报告。根据 ASTM D1238, 条件 190° C/10 千克测量 I<sub>10</sub>, 并且以每 10 分钟洗脱的克数报告。

[0240] DSC 结晶度

[0241] 差式扫描量热法 (DSC) 可以用于测量聚合物在宽范围的温度下的熔融和结晶性质。例如, 装备有 RCS (冷冻冷却系统) 和自动进样器的 TA Instruments Q1000DSC 用于进行该分析。在试验过程中, 使用 50 毫升 / 分钟的氮吹扫气体流。将各样品于约 175° C 熔融压成薄膜; 然后将熔融的样品空气冷却至室温 (~ 25° C)。然后, 从冷却的聚合物取出 3-10 毫克的 6mm 直径的样本, 称重, 置于轻铝锅内 (约 50 毫克), 然后, 压接关闭 (crimped shut)。然后进行分析从而确定其热性质。

[0242] 通过使样品温度快速上升和下降从而产生热流量相对于温度的曲线来确定样品的热行为。首先, 将样品快速加热至 180° C 并恒温保持 3 分钟以除去其热历史。接着, 以 10° C/min 的冷却速率将样品冷却至 -40° C 并在 -40° C 恒温保持 3 分钟。其后以 10° C/min 的加热速率将样品加热至 150° C (这是“第二加热”上升)。记录冷却和第二加热曲线。通过从结晶起点至 -20° C 设定基线端点分析冷却曲线。通过从 -20° C 至熔融的结束设定基线端点分析热曲线。确定的值为峰值熔融温度 (T<sub>m</sub>), 峰值结晶温度 (T<sub>c</sub>), 熔化热 (H<sub>f</sub>) (以焦耳每克计), 并使用图 6 所示的方程 6 计算聚乙烯样品的 % 结晶度。

- [0243] 熔化热 ( $H_f$ ) 和峰值熔融温度从第二热曲线报告。峰值结晶温度从冷却曲线确定。
- [0244] 动态力学光谱 (DMS) 频率扫描
- [0245] 熔体流变学、恒温频率扫描使用装备有 25mm 平行板的 TA Instruments“高级流变性放大系统 (Advanced Rheometric Expansion System) (ARES)”在氮气吹扫下进行。在间隙为 2.0mm 和恒定应变为 10%, 对于所有样品, 在 190° C 进行频率扫描。频率间隔为 0.1 至 100 弧度 / 秒。应力响应根据振幅和相分析, 从应力响应可计算出储能模量 ( $G'$ )、耗损模量 ( $G''$ )、和动态熔体粘度 ( $\eta^*$ )。
- [0246] CEF 方法
- [0247] 共聚单体分布分析使用结晶洗脱分级 (CEF) (西班牙的 PolymerChar) (B. Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)) 进行。含有 600ppm 抗氧化剂丁基化的羟基甲苯 (BHT) 的邻二氯苯 (ODCB) 用作溶剂。样品制备使用自动进样器在震荡下以 4mg/ml (除非另有指出) 在 160° C 进行 2 小时。注射体积为 300  $\mu$ l。CEF 的温度分布为: 以 3° C/min 从 110° C 至 30° C 结晶, 在 30° C 热平衡 5 分钟, 以 3° C/min 从 30° C 至 140° C 洗脱。在结晶期间的流速为 0.052ml/min。在洗脱期间的流速为 0.50ml/min。数据以一个数据点 / 秒收集。
- [0248] CEF 柱由 Dow Chemical Company 以玻璃珠以 125 $\mu$ m $\pm$ 6% (MO-SCI Specialty Products) 填充, 具有使用 1/8 英寸不锈钢管材。玻璃珠由符合 Dow Chemical Company 要求的 MO-SCI Specialty 酸洗。柱体积为 2.06ml。柱温度校正通过使用 NIST 标准参照材料线性聚乙烯 1475a (1.0mg/ml) 和二十烷 (2mg/ml) 在 ODCB 中的混合物进行。温度通过以下校正: 调节洗脱加热速率, 由此 NIST 线性聚乙烯 1475a 的峰值温度在 101.0° C, 二十烷的峰值温度在 30.0° C。CEF 柱分辨率使用 NIST 线性聚乙烯 1475a (1.0mg/ml) 和六十烷 (Fluka, purum,  $\geq$  97.0%, 1mg/ml) 的混合物计算。完成六十烷和 NIST 聚乙烯 1475a 的基线分离。六十烷的面积 (从 35.0 至 67.0° C) 比 NIST1475a 的面积 (从 67.0 至 110.0° C) 为 50:50, 低于 35.0° C 的可溶级分的量为 <1.8wt%。CEF 柱分辨率在图 7 中所示的方程 7 中定义, 其中柱分辨率为 6.0。
- [0249] CDC 方法
- [0250] 共聚单体分布常数 (CDC) 由共聚单体分布曲线通过 CEF 计算。CDC 定义为共聚单体分布指数除以共聚单体分布形状因数乘以 100, 如图 1 的方程 1 所示。
- [0251] 共聚单体分布指数表示其中从 35.0 至 119.0° C 的共聚单体含量为 0.5 的中值共聚单体含量 ( $C_{中值}$ ) 至 1.5 的  $C_{中值}$  的聚合物链的总重量分数。共聚单体分布形状因数定义为共聚单体分布曲线的半宽度除以来自峰值温度 ( $T_p$ ) 的共聚单体分布曲线的标准偏差的比率。
- [0252] CDC 通过 CEF 由共聚单体分布曲线计算, CDC 定义为共聚单体分布指数除以共聚单体分布形状因数乘以 100, 如图 1 的方程 1 所示, 并且其中共聚单体分布指数表示其中从 35.0 至 119.0° C 的共聚单体含量为 0.5 的中值共聚单体含量 ( $C_{中值}$ ) 至 1.5 的  $C_{中值}$  的聚合物链的总重量分数, 并且其中共聚单体分布形状因数定义为共聚单体分布曲线的半宽度除以来自峰值温度 ( $T_p$ ) 的共聚单体分布曲线的标准偏差的比率。
- [0253] CDC 根据以下步骤计算:
- [0254] (A) 从 CEF 根据方程 2 在从 35.0° C 至 119.0° C 且温度递增值为 0.200° C 的

各温度 (T) ( $w_T(T)$ ) 获得重量分数, 如图 2 所示;

[0255] (B) 根据方程 3 在 0.500 的累积重量分数计算中值温度 ( $T_{\text{中值}}$ ), 如图 3 所示;

[0256] (C) 根据方程 4 通过使用共聚单体含量校正曲线在中值温度 ( $T_{\text{中值}}$ ) 计算以摩尔 % 计的相应中值共聚单体含量 ( $C_{\text{中值}}$ ), 如图 4 所示;

[0257] (D) 通过使用一系列参照材料构建共聚单体含量校正曲线, 该参照材料具有已知量的共聚单体含量, 即, 具有窄共聚单体分布 (从 35.0 至 119.0° C 在 CEF 中的单峰共聚单体分布) 其中重均  $M_w$  为 35,000 至 115,000 (经常规 GPC 测得) 在共聚单体含量为 0.0 摩尔 % 至 7.0 摩尔 % 的十一个参照材料使用 CEF 在与 CEF 实验部分中指定的相同实验条件下分析;

[0258] (E) 通过使用各参照材料的峰值温度 ( $T_p$ ) 及其共聚单体含量计算共聚单体含量校正; 校正如图 4 的公式 4 中所示由各参照材料计算, 其中:  $R^2$  是相关常数;

[0259] (F) 从共聚单体含量为  $0.5 * C_{\text{中值}}$  至  $1.5 * C_{\text{中值}}$  的总重量分数计算共聚单体分布指数, 如果  $T_{\text{中值}}$  高于 98.0° C, 共聚单体分布指数定义为 0.95;

[0260] (G) 通过研究 35.0° C 至 119.0° C 的最高峰的各数据点 (如果两个峰相等, 那么选择较低的温度峰) 从 CEF 共聚单体分布曲线获得最大峰值高度; 半宽度定义为在最大峰值高度的一半处前面温度和后面温度之间的温度差, 在最大峰值一半处的前面温度从 35.0° C 向前研究, 而在最大峰值一半处的后面温度从 119.0° C 向后研究, 在轮廓清晰的双峰分布的情况下, 其中峰值温度之差等于或大于各峰半宽度的总和的 1.1 倍, 本发明基于乙烯的聚合物组合物的半宽度计算为各峰半宽度的算术平均值;

[0261] (H) 根据方程 5 计算温度的标准偏差 (Stdev), 如图 5 所示。

[0262] 常规 GPC  $M_{w, \text{GPC}}$  确定

[0263] 为获得  $M_w\text{-GPC}$  值, 色谱系统由装备有折射率 (RI) 浓度检测器的 Polymer Laboratories 型号 PL-210 或 Polymer Laboratories 型号 PL-220 组成。柱和样品传送带隔室在 140° C 运行。使用三个 Polymer Laboratories 10- $\mu\text{m}$  混合 -B 柱, 其中溶剂是 1, 2, 4-三氯苯。将样品以 0.1 克聚合物在 50 毫升溶剂中的浓度制备。用于制备样品的溶剂包含 200ppm 的抗氧化剂丁基化羟基甲苯 (BHT)。通过在 160° C 轻微搅拌 4 小时制备样品。使用的注入体积为 100 微升, 流速为 1.0 mL/min。用购自 Polymer Laboratories 的 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行 GPC 柱组件的校正。将聚苯乙烯标准物峰值分子量转化为聚乙烯分子量, 如图 12 的方程 12 所示, 其中 M 是分子量, A 的值为 0.4316, B 等于 1.0。

[0264] 确定三级多项式以建立作为洗脱体积的函数的对数分子量校正值。通过以上的常规校正得到的重均分子量定义为  $M_{w, \text{CC}}$ , 如图 13 的方程 13 所示。其中, 将整个 GPC 洗脱曲线求和, 其中 RI 和  $M_{\text{CC}}$  表示 RI 检测器信号和在各 GPC 洗脱层的常规校正分子量。聚乙烯等价分子量计算使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 进行。重均分子量  $\Delta M_w$  的精确度在 <2.6% 是极好的。

[0265] 蠕变零剪切粘度测量方法:

[0266] 零剪切粘度经蠕变测试获得, 该蠕变测试在 AR-G2 应力控制流变仪 (TA Instruments; New Castle, Del) 上使用 25-mm-直径平行板在 190° C 进行。在将固定设备归零之前, 流变仪烘箱设定在测试温度达至少 30 分钟。在测试温度, 将压塑样品圆盘插在两个板之间, 并使其达平衡 5 分钟。然后使上面的板向下降低至高于所需测试间隙

(1.5mm) 50  $\mu\text{m}$ 。抹去任何多余的物质,将上面的板降低至所需间隙。测量在流速为 5L/min 的氮气吹洗下进行。默认蠕变时间设定为 2 小时。

[0267] 将 20Pa 的恒定低剪切应力施用于所有样品以确定稳态剪切速率足够低,以便于位于牛顿区域中。在该研究中对于样品,所得稳态剪切速率为  $10^3$  至  $10^4 \text{s}^{-1}$ 。稳态通过对于  $\log(J(t))$  相对于  $\log(t)$  的关系图的最后 10% 时间窗口中所有数据采取线性回归确定,其中  $J(t)$  是蠕变柔量,  $t$  是蠕变时间。如果线性回归的斜率大于 0.97,则认为达到稳态,那么停止蠕变测试。在该研究的所有情况下,斜率满足 2 小时内的标准。稳态剪切速率从  $\epsilon$  相对于  $t$  的关系图的最后 10% 时间窗口中所有数据点的线性回归斜率确定,其中  $\epsilon$  是应变。零剪切粘度从施加的应力与稳态剪切速率的比率确定。

[0268] 为确定样品在蠕变测试过程中是否降解,在相同样品上从 0.1 至 100rad/s 进行的蠕变测试之前和之后,进行小振幅振荡剪切测试。比较两次测试的复数粘度值。如果在 0.1rad/s 的粘度值之差大于 5%,那么认为样品在蠕变测试过程中降解,并舍弃该结果。

[0269] 零剪切粘度比率 (ZSVR) 定义为支化聚乙烯物质的零剪切粘度 (ZSV) 与在相等重均分子量 ( $M_w\text{-gpc}$ ) 的线性聚乙烯物质的 ZSV 的比率,如图 8 的方程 8 所示。

[0270] ZSV 值从在  $190^\circ\text{C}$  经上述方法的蠕变测试获得。 $M_w\text{-gpc}$  值通过如上所述的常规 GPC 方法确定。线性聚乙烯的 ZSV 和其  $M_w\text{-gpc}$  之间的相互关系基于一系列线性聚乙烯参照材料建立。关于 ZSV- $M_w$  关系的描述可以在 ANTEC 会议中找到: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W.L.; Reich, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891。

[0271] 熔体强度

[0272] 熔体强度在  $190^\circ\text{C}$  使用 **Goettfert Rheotens 71.97** (**Goettfert Inc.**; Rock Hill, SC) 测量,用装备有平坦入射角 ( $180^\circ$ ) 的长度为 30mm 和直径为 2mm 的 **Goettfert Rheotester 2000** 毛细管流变仪熔融进料。将粒料进料到机筒 ( $L=300\text{mm}$ , 直径  $=12\text{mm}$ ), 压缩并使其熔融 10 分钟,然后以  $0.265\text{mm/s}$  的恒定的活塞速度挤出,这对应于在给定模头直径为  $38.2\text{s}^{-1}$  的壁剪切速率。使挤出物穿过位于模头出口下方 100mm 处的 Rheotens 的轮并通过向下加速度为  $2.4\text{mm/s}^2$  的轮牵引。施加在轮上的力 (以 cN 计) 记录为轮的速度 (以 mm/s 计) 的函数。熔体强度报告为线料断裂之前的稳态力 (cN)。

[0273]  $^1\text{H}$  NMR 方法

[0274] 将 3.26g 原料溶液添加到 10mm NMR 管中的 0.133g 聚烯烃样品。原料溶液是具有  $0.001\text{M Cr}^{3+}$  的四氯化碳- $d_2$  (TCE) 和全氯乙烯的混合物 (50:50, w:w)。在管中的溶液用  $\text{N}_2$  吹洗 5 分钟以降低氧的含量。将盖盖子的样品管在室温放置过夜以使聚合物样品溶胀。在  $110^\circ\text{C}$  在振荡下溶解样品。样品不含可能会影响不饱和度的添加剂,所述添加剂如增滑剂例如芥酸酰胺。

[0275]  $^1\text{H}$  NMR 使用 10mm 冷冻探针在  $120^\circ\text{C}$  在 Bruker AVANCE400MHz 波谱仪上进行。

[0276] 运行两个实验以得到不饱和度:控制实验和双预饱和实验 (double presaturation experiment)。

[0277] 对于控制实验,数据使用指数窗口函数处理,其中  $\text{LB}=1\text{Hz}$ ,基线从 7 修正至  $-2\text{ppm}$ 。

来自 TCE 的剩余  $^1\text{H}$  的信号设定在 100, 从  $-0.5$  至  $3\text{ppm}$  的积分  $I_{\text{总}}$  用作控制实验中来自整体聚合物的信号。如下计算聚合物中  $\text{CH}_2$  基团、 $\text{NCH}_2$  的数目：

$$[0278] \quad \text{NCH}_2 = I_{\text{总}} / 2$$

[0279] 对于双预饱和实验, 数据使用指数窗口函数处理, 其中  $\text{LB}=1\text{Hz}$ , 基线从  $6.6$  修正至  $4.5\text{ppm}$ 。来自 TCE 的剩余  $^1\text{H}$  的信号设定在 100, 对于不饱和度的相应积分 ( $I_{\text{乙烯撑}}$ ,  $I_{\text{三取代的}}$ ,  $I_{\text{乙烯基}}$  和  $I_{\text{乙烯叉}}$ ) 基于图 9 中所示的区域积分。计算乙烯撑、三取代的、乙烯基和乙烯叉的不饱和单元数：

$$[0280] \quad \text{N}_{\text{乙烯撑}} = I_{\text{乙烯撑}} / 2$$

$$[0281] \quad \text{N}_{\text{三取代的}} = I_{\text{三取代的}}$$

$$[0282] \quad \text{N}_{\text{乙烯基}} = I_{\text{乙烯基}} / 2$$

$$[0283] \quad \text{N}_{\text{乙烯叉}} = I_{\text{乙烯叉}} / 2$$

[0284] 不饱和单元 /  $1,000,000$  个碳如下计算：

$$[0285] \quad \text{N}_{\text{乙烯撑}} / 1,000,000\text{C} = (\text{N}_{\text{乙烯撑}} / \text{NCH}_2) * 1,000,000$$

$$[0286] \quad \text{N}_{\text{三取代的}} / 1,000,000\text{C} = (\text{N}_{\text{三取代的}} / \text{NCH}_2) * 1,000,000$$

$$[0287] \quad \text{N}_{\text{乙烯基}} / 1,000,000\text{C} = (\text{N}_{\text{乙烯基}} / \text{NCH}_2) * 1,000,000$$

$$[0288] \quad \text{N}_{\text{乙烯叉}} / 1,000,000\text{C} = (\text{N}_{\text{乙烯叉}} / \text{NCH}_2) * 1,000,000$$

[0289] NMR 分析的不饱和度的要求包括：定量的水平为  $0.47 \pm 0.02 / 1,000,000$  个碳, 对于 Vd2 使用 200 次扫描 (小于 1 小时数据获取, 包括运行控制实验的时间) 使用  $3.9\text{wt}\%$  的样品 (对于 Vd2 结构, 参见 *Macromolecules*, vol. 38, 6988, 2005),  $10\text{mm}$  高温冷冻探针。定量的水平定义为信噪比为 10。

[0290] 对于来自 TCT-d2 的剩余质子的  $^1\text{H}$  信号, 化学位移参照设定在  $6.0\text{ppm}$ 。控制使用 ZG 脉冲进行, 即 TD32768, NS4, DS12, SWH10,  $000\text{Hz}$ , AQ1.64s, D114s。双预饱和实验使用修正的脉冲顺序运行, 即 O1P1.354ppm, O2P0.960ppm, PL957db, PL2170db, TD32768, NS200, DS4, SWH10,  $000\text{Hz}$ , AQ1.64s, D11s, D1313s。使用 Bruker AVANCE400MHz 波谱仪的对不饱和度的修正脉冲顺序如图 10 所示。

[0291] TREF 柱

[0292] TREF 柱由丙酮 - 清洗的  $1/8$  英寸  $\times 0.085$  英寸 316 不锈钢管材构成。将管材切割成 42 英寸的长度并填装有具有  $0.028$  英寸直径 (Pellet Inc., North Tonawanda, NY) 的抚平的 316 不锈钢切割金属丝和 30-40 目球形技术等级玻璃珠的干燥混合物 (体积: 体积为 60:40)。柱长度和填装材料的该组合得到约  $1.75\text{mL}$  的空隙体积。TREF 柱末端用装备有  $10\ \mu\text{m}$  不锈钢筛的 Valco microbore HPLC 柱末端装置盖住。这些柱末端使 TREF 柱直接连接于 TREF 烘箱内的交叉分馏仪器的铅管品。将 TREF 柱盘卷, 安装有电阻温度检测器 (RTD) 温度传感器, 并在安装之前包装有玻璃绝缘带。在安装期间, 额外照顾具有烘箱的 TREF 柱的水平布置, 以确保在柱内适当的热均匀。以  $40\text{L}/\text{min}$  的速率将冷空气经冷却器提供至 TREF 烘箱, 所述冷却器的浴温度为  $2^\circ\text{C}$ 。

[0293] TREF 柱温度校正

[0294] 从 TREF 柱报告的洗脱温度以用于  $110^\circ\text{C}$  至  $30^\circ\text{C}$  的温度范围的加热速率调节, 使得观察到的组合物相对于洗脱温度的关系符合之前报告的那些 (L. Wild, R. T. Ryle et al., *J. Polymer Science Polymer Physics Edition* 20, 441-455 (1982))。

[0295] 样品制备

[0296] 样品溶液作为在包含 180ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的 1, 2, 4- 三氯苯 (TCB) 中的 4mg/mL 溶液制备, 溶剂用氮气喷射。少量癸烷作为流速标记添加到样品溶液, 用于 GPC 洗脱确认。样品的溶解通过在 145° C 温度搅拌 4 小时完成。

[0297] 样品装载

[0298] 样品经通向固定的环路注射器 (500  $\mu$  L 的注射环路) 的加热传递线路直接注射到 145° C 的 TREF 柱上。

[0299] TREF 柱的温度分布

[0300] 在样品已经注射到 TREF 柱上之后, 将柱取下“离线”并使其冷却。TREF 柱的温度分布如下: 以 2.19° C/min 从 145° C 冷却至 110° C, 以 0.110° C/min 以 110° C 冷却至 30° C, 在 30° C 热平衡 16 分钟。在洗脱期间, 将柱填装回“在线”至流动路径, 其中泵洗脱速率为 0.9ml/min, 进行 1.0 分钟。洗脱的加热速率为 0.119° C/min, 从 30° C 至 110° C。

[0301] 从 TREF 柱洗脱

[0302] 16 个级分以每个级分 5° C 的增量从 30° C 至 110° C 收集。各级分针对 GPC 分析注射。16 个级分的每一个从 TREF 柱历时 1.0 分钟的时期直接注射到 GPC 柱组件上。洗脱液在与 TREF 柱相同的温度在洗脱期间通过使用温度预平衡的线圈 (Gillespie and Li Pi Shan et al., Apparatus for Method for Polymer Characterization, W02006081116) 平衡。TREF 的洗脱通过以 0.9ml/min 冲洗 TREF 柱 1.0min 进行。第一级分, 即级分 (30° C), 表示在 TCB 中在 30° C 保持可溶的物质的量。级分 (35° C), 级分 (40° C), 级分 (45° C), 级分 (50° C), 级分 (55° C), 级分 (60° C), 级分 (65° C), 级分 (70° C), 级分 (75° C), 级分 (80° C), 级分 (85° C), 级分 (90° C), 级分 (95° C), 级分 (100° C), 和级分 (105° C) 分别表示使用以下温度范围从 TREF 柱洗脱的物质的量: 30.01 至 35° C, 35.01 至 40° C, 40.01 至 45° C, 45.01 至 50° C, 50.01 至 55° C, 55.01 至 60° C, 60.01 至 65° C, 65.01 至 70° C, 70.01 至 75° C, 75.01 至 80° C, 80.01 至 85° C, 85.01 至 90° C, 90.01 至 95° C, 95.01 至 100° C, 和 100.01 至 105° C。

[0303] GPC 参数

[0304] 交叉分级仪器装备有一个 20  $\mu$  m 防护柱和四个混合的 A-LS20  $\mu$  m 柱 (Varian Inc., 之前为 PolymerLabs), 得自 PolymerChar (西班牙) 的 IR-4 检测器是浓度检测器。GPC 柱组件通过运行 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物校正。标准物的分子量 (MW) 为 580 至 8,400,000g/mol, 该标准物包含在 6 种“鸡尾酒”混合物中。各标准物混合物 (“鸡尾酒”) 在单独分子量之间间隔为至少 10 倍 (decade)。标准物购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000 克每摩尔以在 20 毫升溶剂中 0.005 克制备聚苯乙烯标准物, 对于分子量小于 1,000,000 克每摩尔以在 20 毫升溶剂中 0.001 克制备聚苯乙烯标准物。在 145° C 温和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物, 并按最高分子量组分递减的顺序, 以使降解最小化。对数分子量校正使用作为洗脱体积的函数的四级多项式拟合产生。聚苯乙烯标准物峰值分子量使用图 12 中所示的方程 12 按照 Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) 中所描述的转化为聚乙烯分子量:

[0305] 其中 M 是分子量, A 的值为 0.40, B 等于 1.0。



[0306] 四个混合的 A-LS20  $\mu\text{m}$  柱的塔板数需要为至少 19,000, 通过使用旁通 TREF 柱的二十烷在 1, 2, 4-三氯苯 (TCB) 的 0.4mg/ml 溶液的 200  $\mu\text{l}$  注射体积进行。塔板数由峰值保留体积 ( $RV_{pk\text{最大}}$ ) 和在 1/2 高度的保留体积 (RV) 宽度 (色谱峰的 50%) 计算, 以通过使用图 14 中所示的方程 14 获得柱中理论塔板数目的有效量度 (Striegel 和 Yau 等人, “Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography”, Wiley, 2009, Page86)。

[0307] 各级分的 MWD 分析

[0308] 各级分的分子量分布 (MWD) 由积分的 GPC 色谱图计算, 以获得各级分的重均分子量, 即 MW(温度)。

[0309] 积分上限 (高分子量端) 的确立基于从基线升起的峰之间的可见差。积分下限 (低分子量端) 的确立视为返回至基线或 3250 分子量的聚苯乙烯窄分子量标准物的洗脱体积的点 (较早的任何一个)。

[0310] IR-4 检测器的白噪音水平由 IR-4 检测器通过分析积分上限之前 (在聚合物洗脱之前) 的 GPC 色谱图计算。在归因于聚合物链的各获得时间的检测器响应首先针对基线校正进行校正以获得减去基线的信号 (IR(RV), RV 是 GPC 色谱图的洗脱体积)。基线校正的 IR-4 响应针对白噪音进一步校正: 仅当 IR(RV) 大于白噪音值时, IR(RV) 用于 GPC 校正。在该项工作中, IR 的典型白噪音确定为 0.35mV, 而对于聚烯烃聚合物 (高密度聚乙烯, 多分散性  $M_w/M_n$  为约 2.6), 以 mV 计的整个聚合物 (旁通 TREF 柱的 GPC 柱上直接 GPC-注射 0.50mg) 峰值高度通常为约 240。应该保持小心, 从而对于聚烯烃聚合物 (高密度聚乙烯, 多分散性  $M_w/M_n$  为约 2.6) 在 1.0mg/ml 在 500  $\mu\text{L}$  的注射体积提供至少 500 的信噪比 (注射进白噪音的整个聚合物的峰值高度)。

[0311] 每个单独的 GPC 色谱图的面积对应于从 TREF 级分洗脱的聚烯烃类物质的量。TREF 级分在级分的指定温度范围的重量百分比, 即 Wt%(温度), 计算为单独的 GPC 色谱图的面积除以 16 个单独的 GPC 色谱图的面积总和。仅仅当 TREF 级分的重量百分比大于 1.0wt% 时, GPC 分子量分布计算 ( $M_n$ 、 $M_w$ 、和  $M_z$ ) 在各色谱图上进行并报告。GPC 重均分子量, 即  $M_w$ , 报告为各色谱图的 MW(温度)。

[0312] Wt%(30° C) 表示在 30° C 在 TREF 洗脱工艺期间从 TREF 柱洗脱的物质的量。Wt%(35° C), Wt%(40° C), Wt%(45° C), Wt%(50° C), Wt%(55° C), Wt%(60° C), Wt%(65° C), Wt%(70° C), Wt%(75° C), Wt%(80° C), Wt%(85° C), Wt%(90° C), Wt%(95° C), Wt%(100° C), 和 Wt%(105° C) 分别表示使用以下温度范围从 TREF 柱洗脱的物质的量: 30.01° C 至 35° C, 35.01° C 至 40° C, 40.01 至 45° C, 45.01° C 至 50° C, 50.01° C 至 55° C, 55.01° C 至 60° C, 60.01° C 至 65° C, 65.01° C 至 70° C, 70.01° C 至 75° C, 75.01° C 至 80° C, 80.01° C 至 85° C, 85.01° C 至 90° C, 90.01° C 至 95° C, 95.01° C 至 100° C, 和 100.01° C 至 105° C。累积重量分数定义为至多到指定温度的级分的 Wt% 的总和。针对整个温度范围, 累积重量分数为 1.00。

[0313] 最高温度级分分子量, MW(最高温度级分), 定义为包含多于 1.0wt% 材料在最高温度计算的分子量。各温度的 MW 比率定义为 MW(温度) 除以 MW(最高温度级分)。

[0314] 凝胶含量

[0315] 凝胶含量根据 ASTM D2765-01 方法 A 在二甲苯中测定。样品使用剃刀刀片切割成所需尺寸。

[0316] 膜测试条件

[0317] 以下物理性质在制得的膜上测量：

[0318] • 总（全部）雾度,表面雾度和内部雾度 :将测量内部雾度和全部雾度的样品取样并跟进 ASTM D1003 制备。内部雾度经折射率匹配使用矿物油在膜的两侧获得。Hazeguard Plus (BYK-Gardner USA ;Columbia,MD) 用于试验。表面雾度作为全部雾度和内部雾度之差确定。

[0319] • 45° 光泽度 :ASTM D-2457。

[0320] • MD 和 CD 埃尔门多夫撕裂强度 :ASTM D-1922。

[0321] • MD 和 CD 拉伸强度 :ASTM D-882。

[0322] • 落镖冲击强度 :ASTM D-1709。

[0323] • 刺穿 :刺穿在 Instron Model4201 上使用 Sintech Testworks 软件版本 3.10 测量。样本尺寸为 6 英寸 x6 英寸,进行 4 次测量以确定平均刺穿值。在制备膜之后调节膜 40 小时,并在 ASTM 控制实验室中调节至少 24 小时。使用 1001b 测力器,具有圆形样本支持物。样本是 4 英寸圆形样本。刺穿探针是 1/2 英寸直径抛光的不锈钢球（在 0.25 英寸杆上）,具有 7.5 英寸的最大行进长度。没有量规长度 ;探针尽可能接近但不接触样本。使用的十字头速度为 10 英寸 / 分钟。厚度在样本的中间测量。膜的厚度、十字头行进的距离、和峰值载荷用于通过软件确定刺穿。在各样本之后刺穿探针使用“Kim-擦”清洁。

[0324] • 收缩张力根据描述于 Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, and D. Allen, “Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films”, SPE ANTEC Proceedings, p. 1264(2008) 的方法测量。

[0325] % 自由收缩性 :尺寸为 10.16cm×10.16cm 的单层方形膜通过冲床由沿纵向 (MD) 和横向 (CD) 的边缘的膜样品裁剪出。然后将膜放在膜架上,并将膜架在 150° C 的热油中浸没 30 秒。然后将架子从油浴中取出。在将油排出之后,在各方向的多个位置测量膜的长度,将平均值取为最终长度。% 自由收缩性由图 15 中所示的方程 15 确定。

$$CDC = \frac{\text{共聚单体分布指数}}{\text{共聚单体分布形状因数}} = \frac{\text{共聚单体分布指数}}{\text{半宽度 / Stdev}} * 100$$

方程 1

图 1

$$\int_{35}^{119.0} w_T(T) dT = 1$$

方程 2

图 2

$$\int_{35}^{T_{median}} w_T(T) dT = 0.5$$

方程 3

图 3

$$\ln(1 - \text{共聚单体含量}) = \frac{207.26}{273.12 + T} + 0.5533$$

$$R^2 = 0.997$$

方程 4

图 4

$$Stdev = \sqrt{\sum_{35.0}^{119.0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

方程 5

图 5

$$\% \text{结晶度} = ((H_c)/(292 \text{ J/g})) * 100$$

方程 6

图 6

$$\text{分辨率} = \frac{\text{NIST 1475a 的峰值温度} - \text{六十烷的峰值温度}}{\text{NIST 1475a 的半高度宽度} + \text{六十烷的半高度宽度}}$$

方程 7

图 7

$$ZSVR = \frac{\eta_{OB}}{\eta_{OL}} = \frac{\eta_{OB}}{2.29 \times 10^{-15} M_w^{3.65} \text{ gpc}}$$

方程 8

图 8

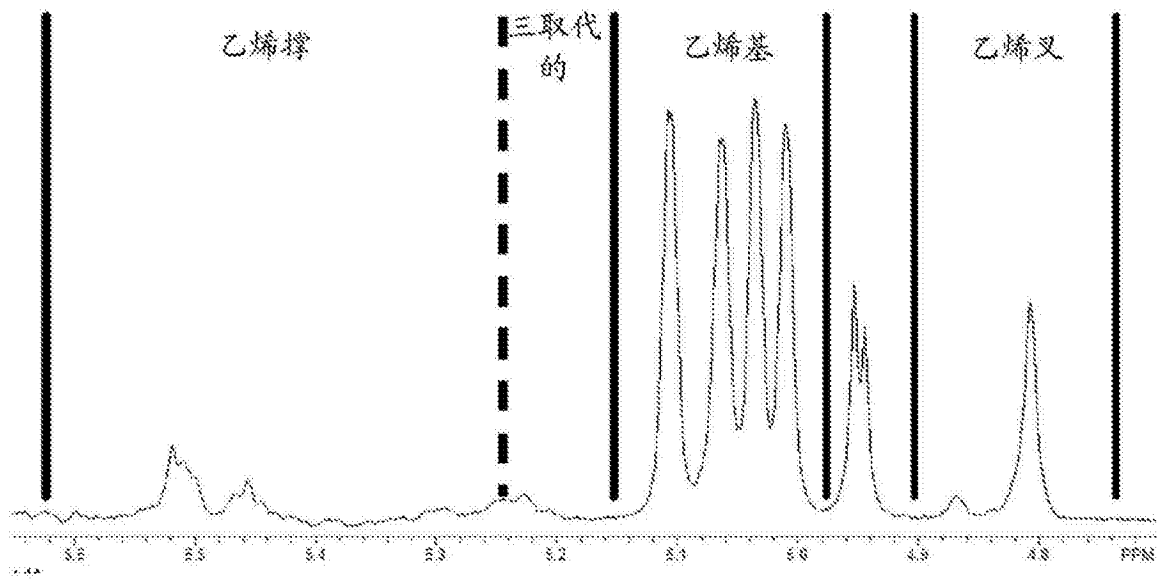


图 9

```

;lc1prf2_xz
prosol relations=<lcnmr>
#include <Arunce.incl>

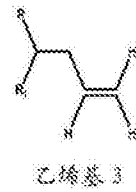
"d12=20u"
"d11=4u"

1 ze
d12 pl21:f2
2 30m
d13
d12 pl9:f1
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do:f1 do:f2
d12 pl1:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
    
```

图 10

基团	结构	符号
乙烯撑		乙烯撑 1
		乙烯撑 2
		乙烯撑 3
三取代的 不饱和度		三取代的
乙烯基		乙烯基 1
		乙烯基 2
		乙烯基 3
乙烯叉		乙烯叉 1
		乙烯叉 2
		乙烯叉 3



$$M \text{ 聚乙烯} = A(M \text{ 基乙烯})^n$$

方程 12

图 12

图 11

$$M_w(cc) = \frac{\sum_i RI_i * M_{cc,i}}{\sum_i RI_i}$$

方程 13

图 13

$$\text{塔板数} = 5.54 * [RV_{pk \text{ 最大}} / (RV_{\text{后面 } 50\% \text{ pk hi}} - RV_{\text{前面 } 50\% \text{ pk hi}})]^2$$

方程 14

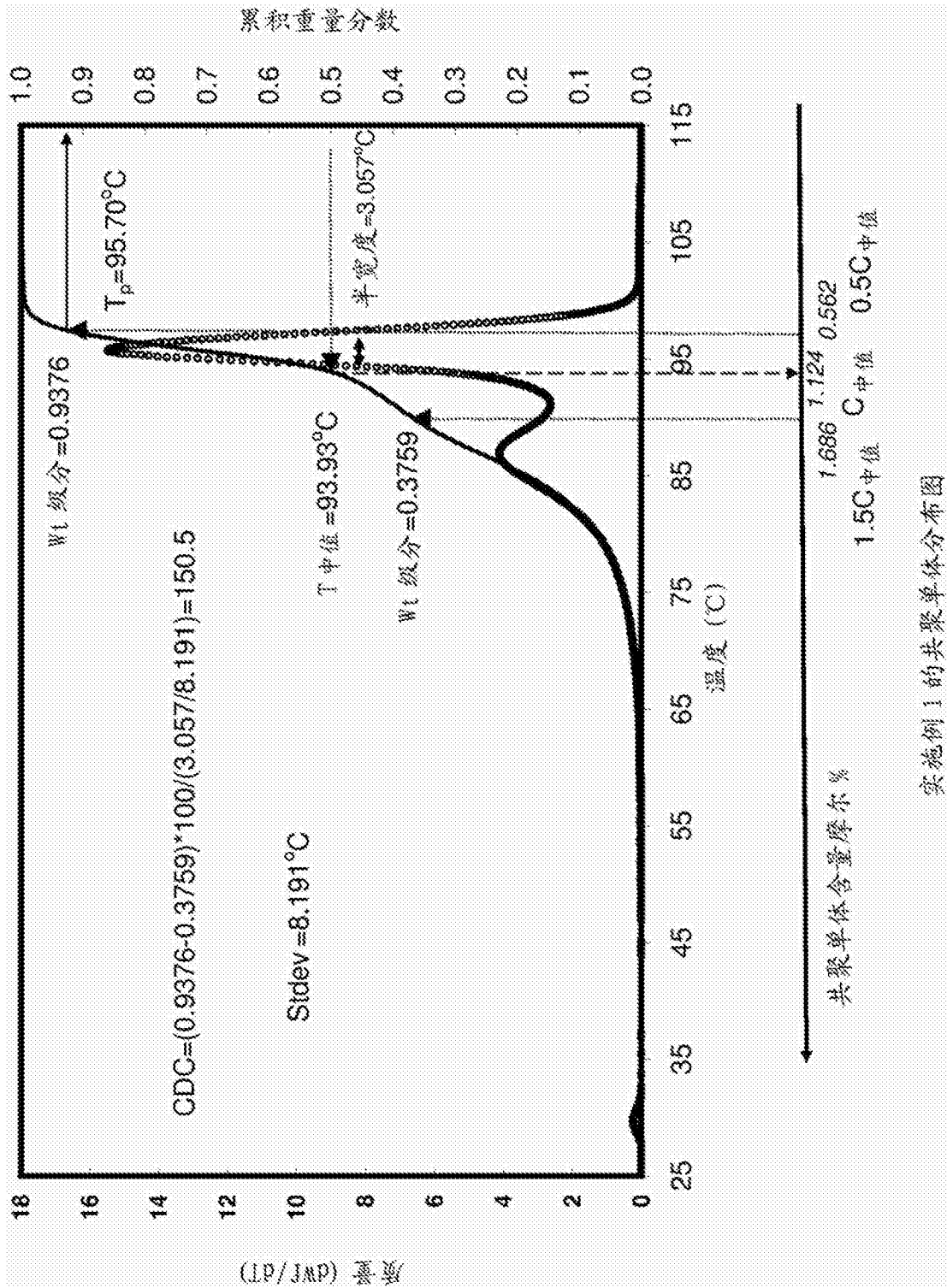
图 14

$$\frac{(\text{初始长度}) - (\text{最终长度})}{\text{初始长度}} * 100$$

初始长度

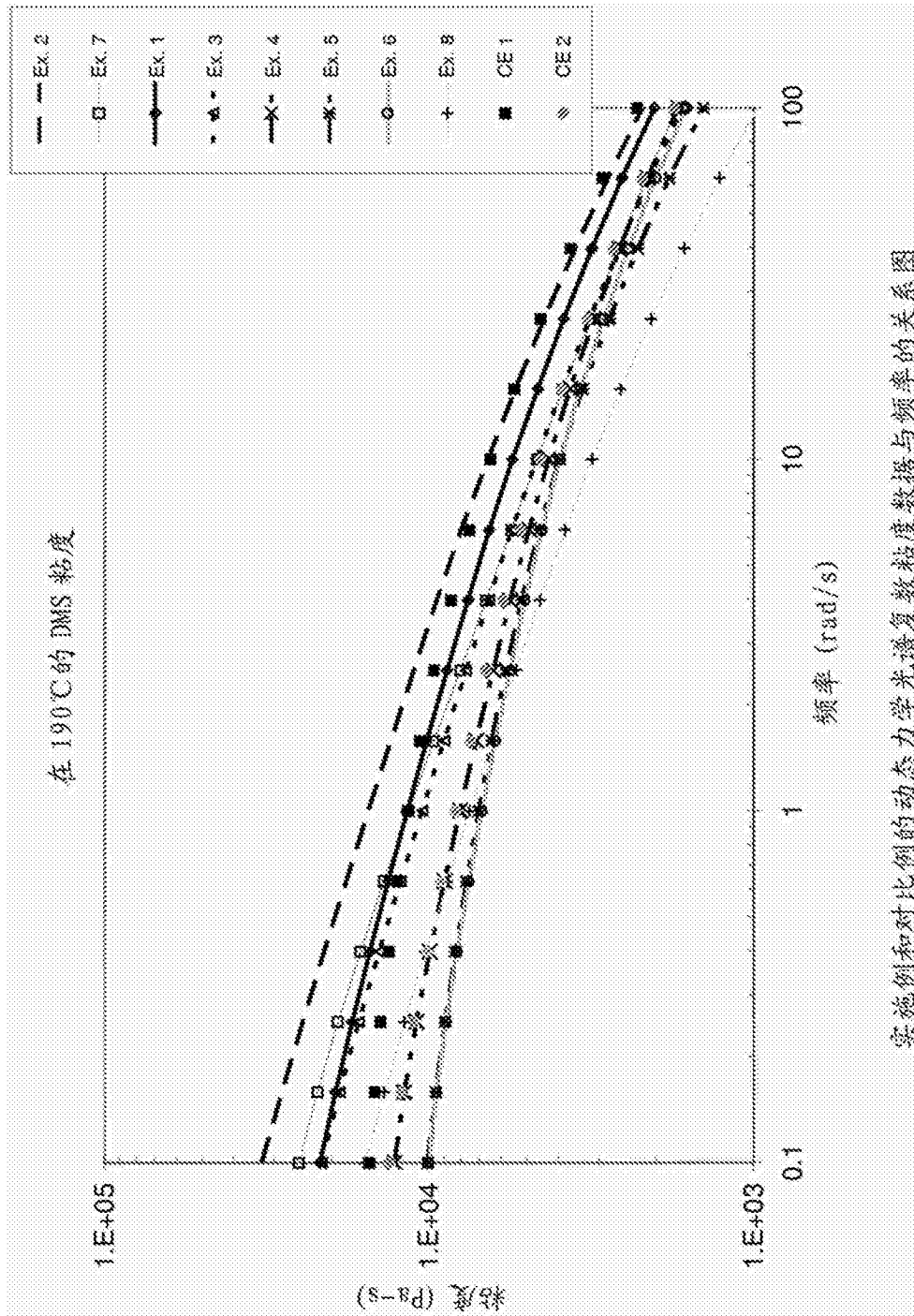
方程 15

图 15



实施例 1 的共聚单体分布图

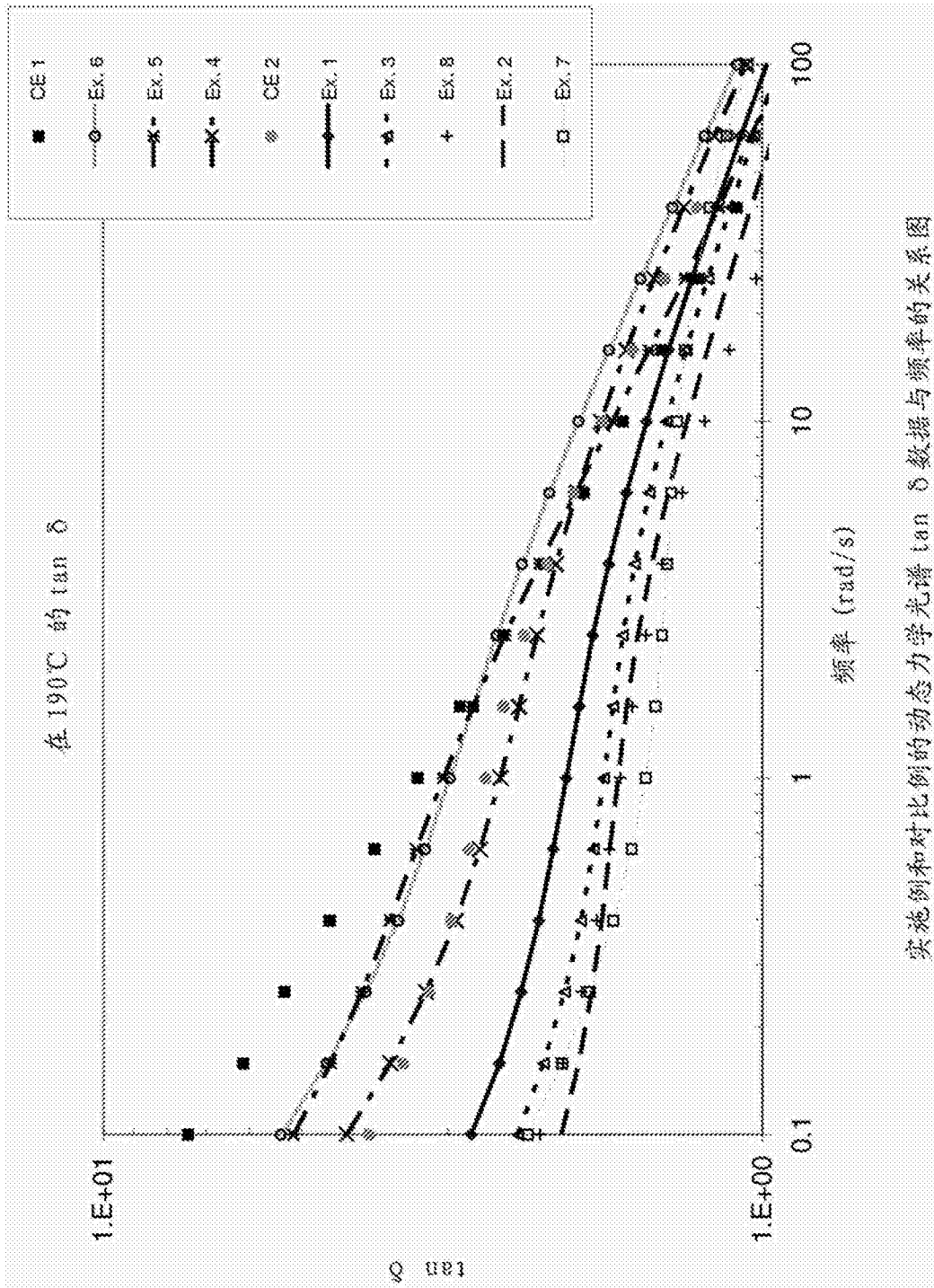
图 16



实施例和对比例的动态力学光谱复数粘度数据与频率的关系图

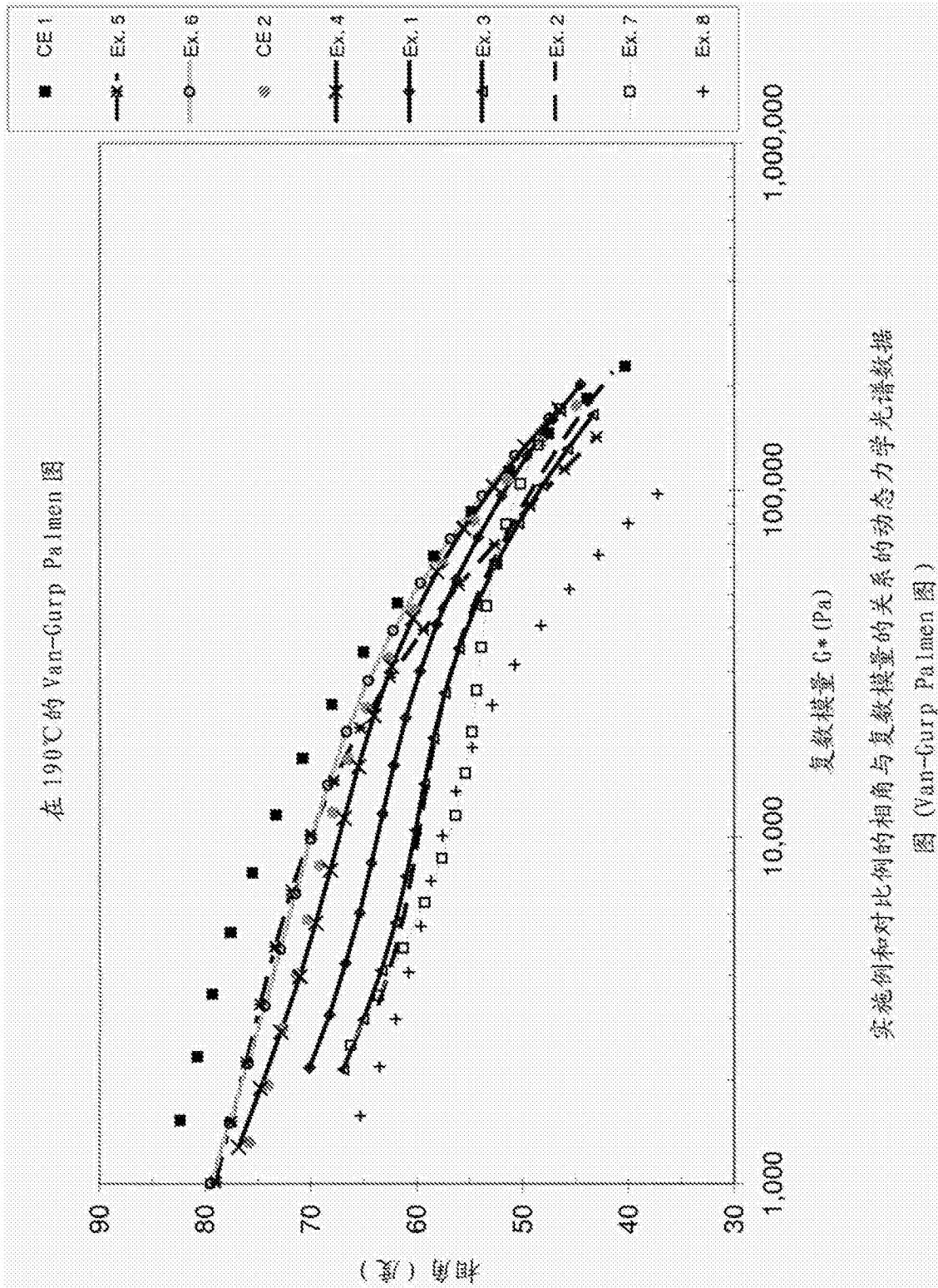
图 17





实施例和对比例的动态力学光谱  $\tan \delta$  数据与频率的关系图

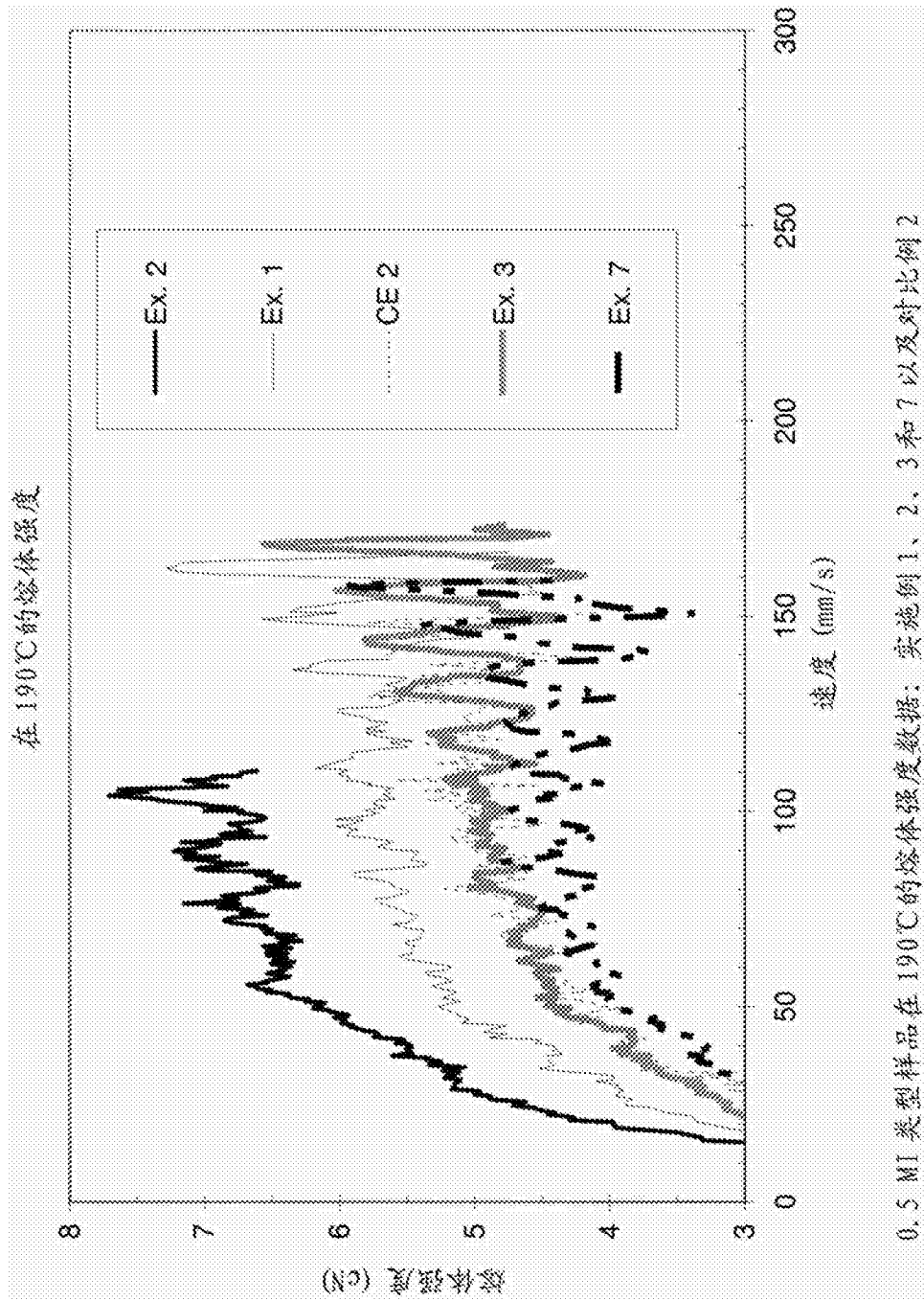
图 18



实施例和对比例的相角与复数模量的关系的动态力学光谱数据

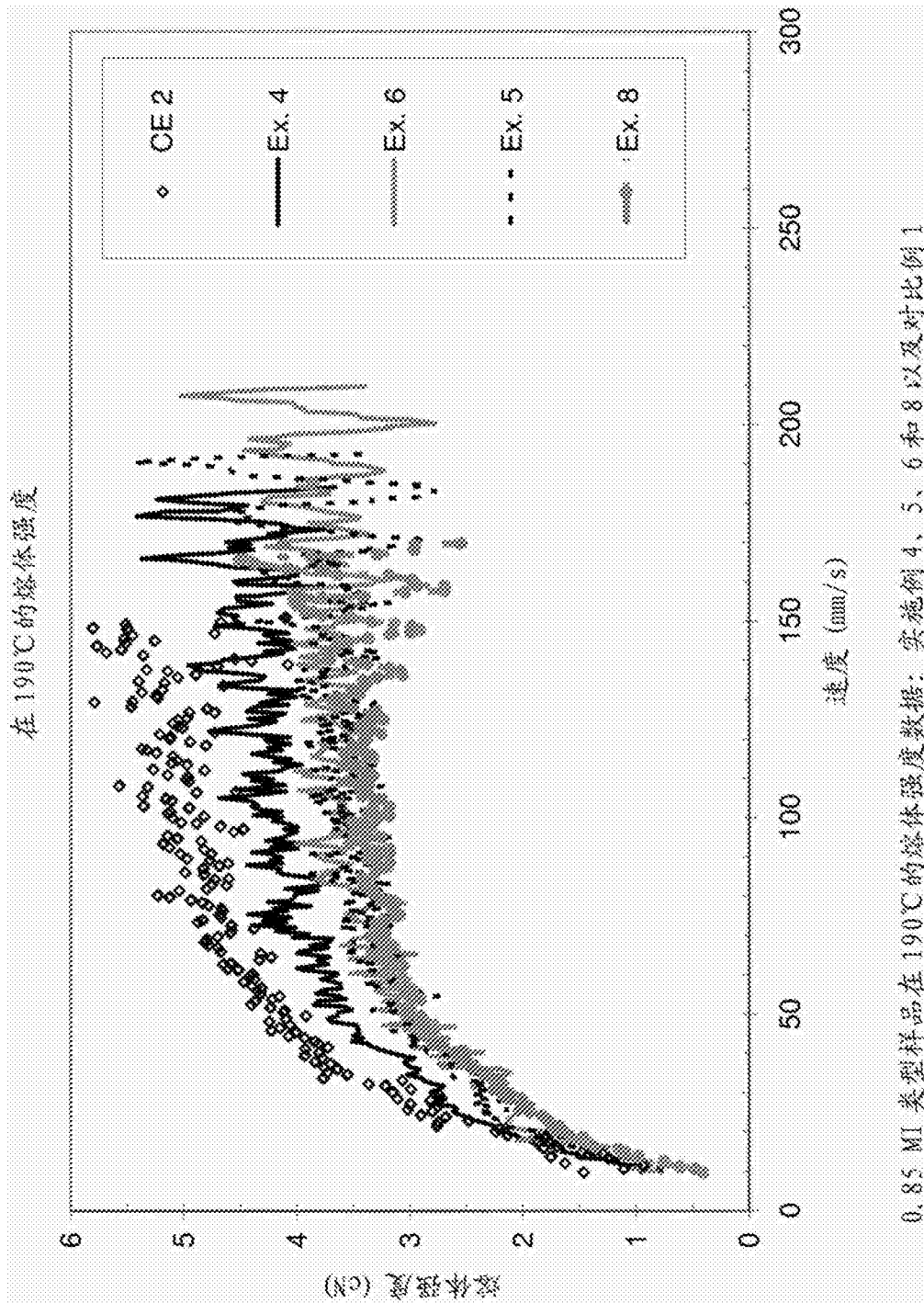
图 (Van-Gurp Palmen 图)

图 19



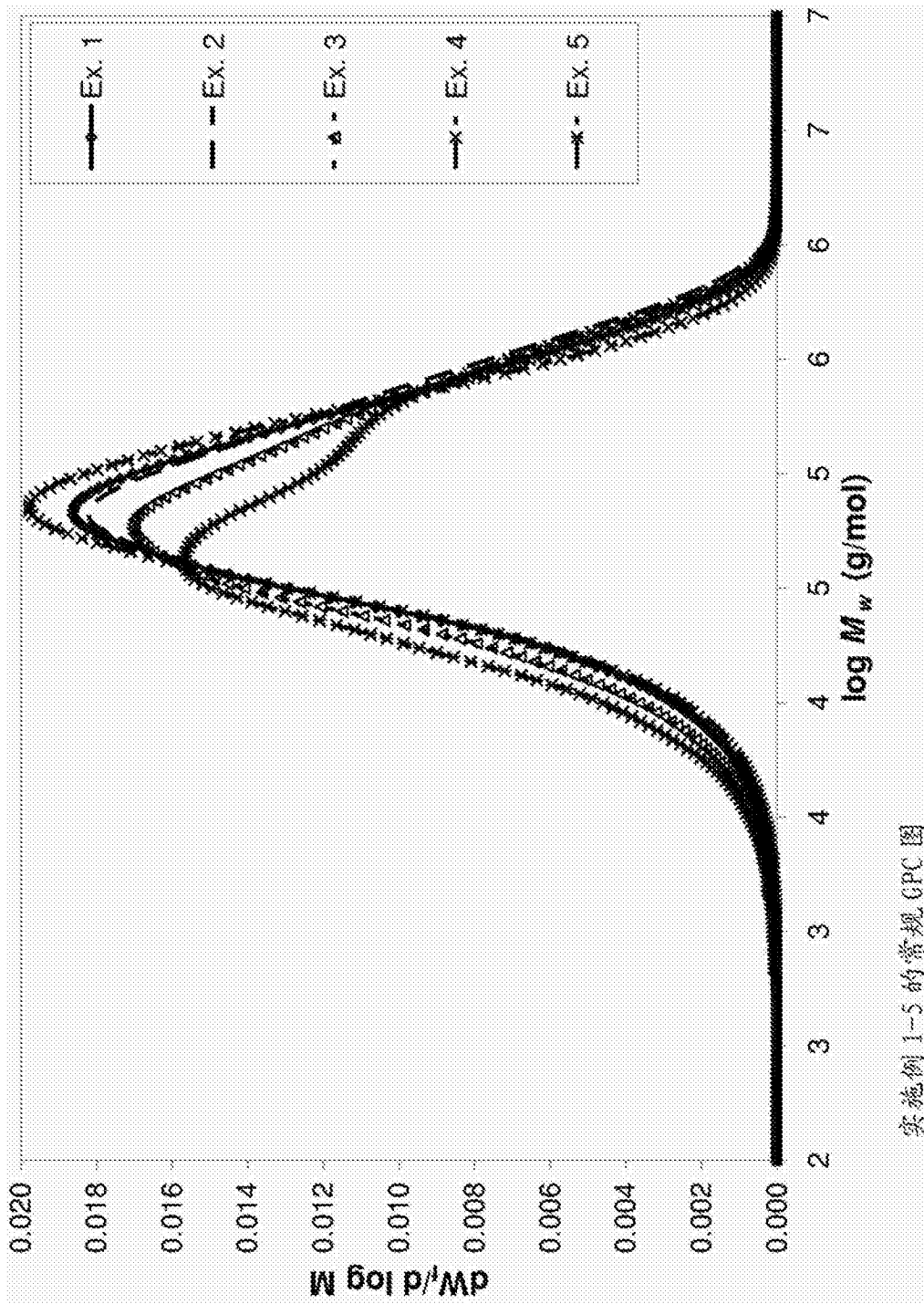
0.5 MI 类型样品在 190°C 的熔体强度数据: 实施例 1、2、3 和 7 以及对比例 2

图 20



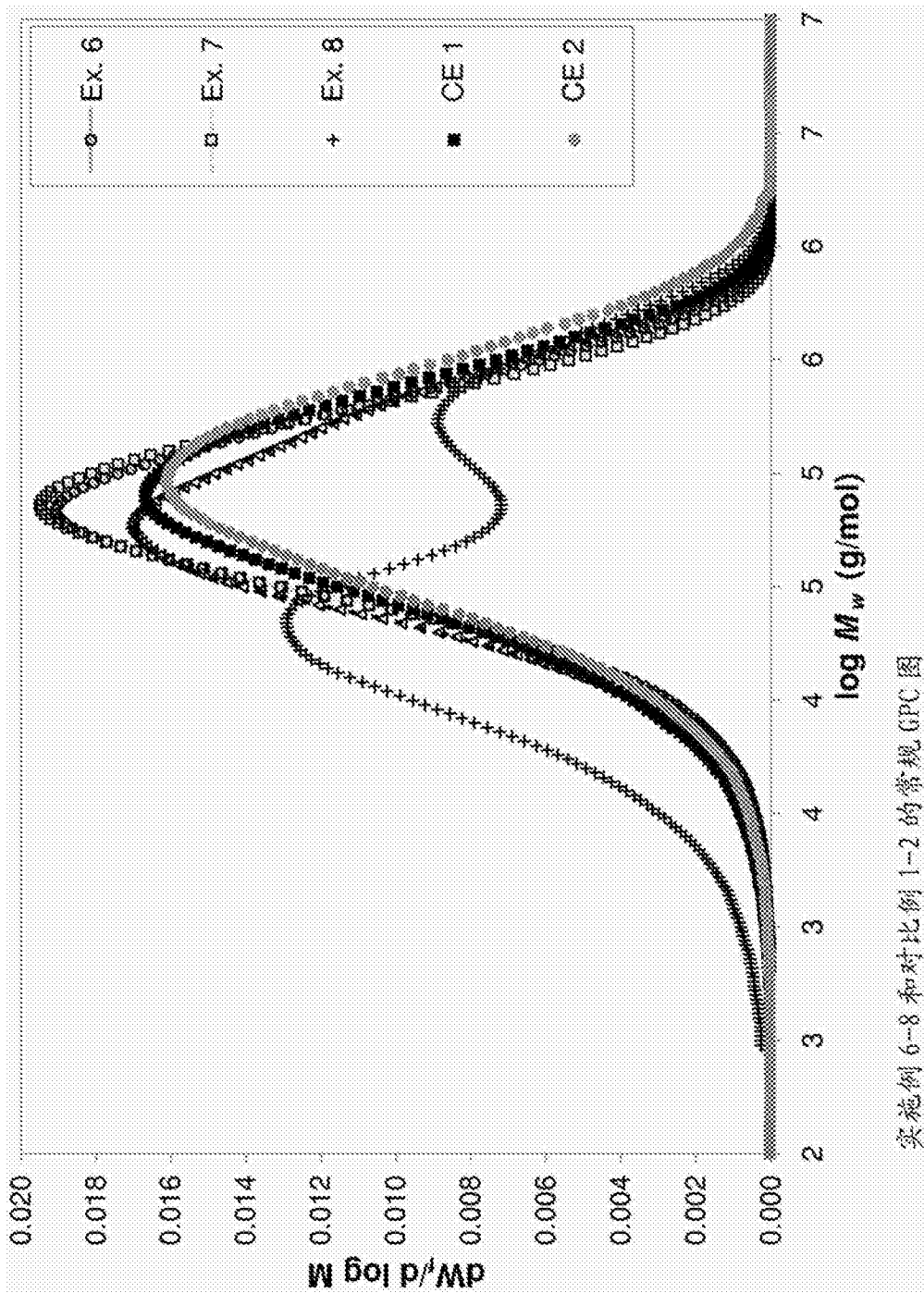
0.85 MI 类型样品在 190°C 的熔体强度数据: 实施例 4、5、6 和 8 以及对比例 1

图 21



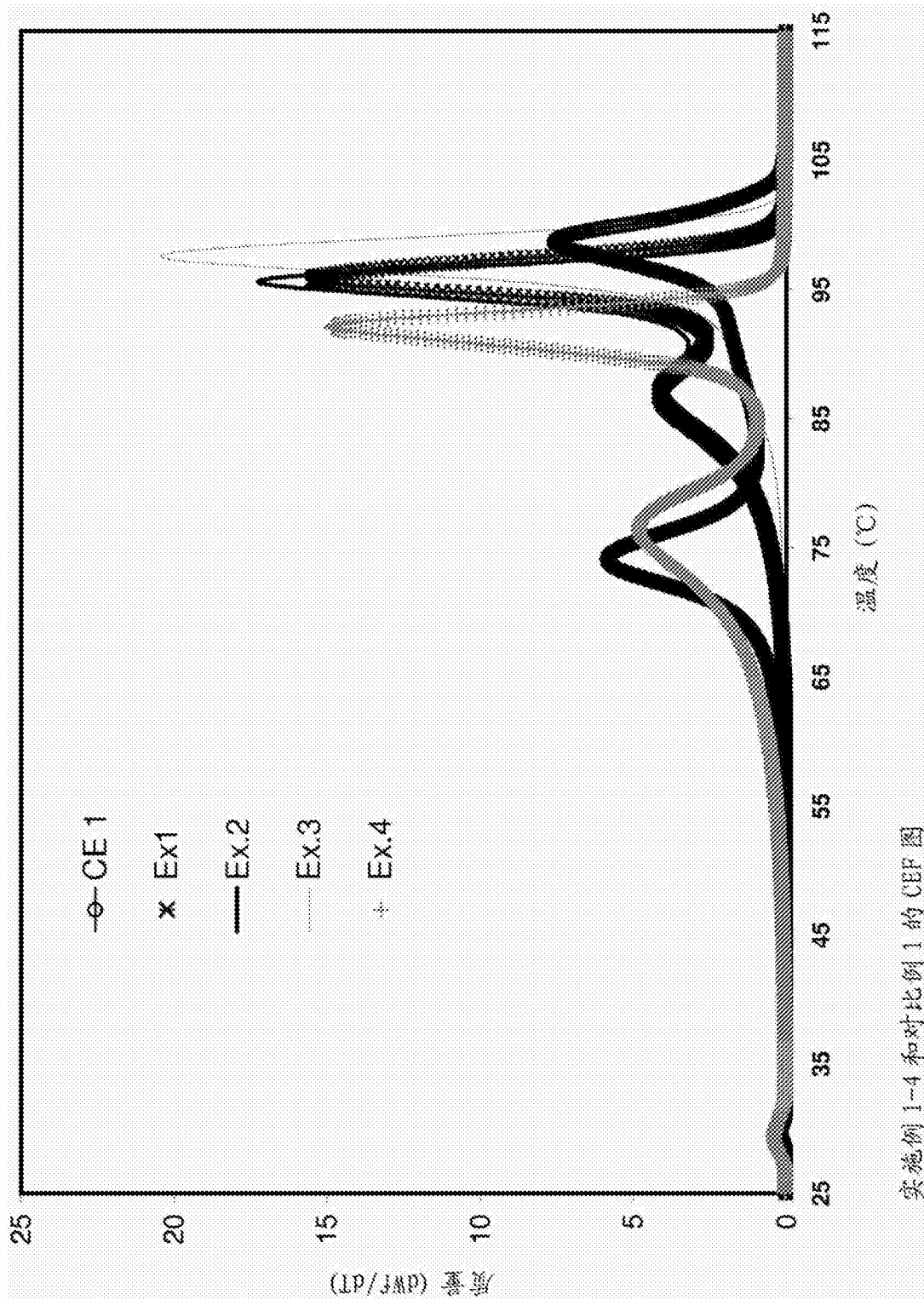
实施例 1-5 的常规 GPC 图

图 22



实施例 6-8 和对比例 1-2 的常规 GPC 图

图 23



实施例 1-4 和对比例 1 的 CEF 图

图 24

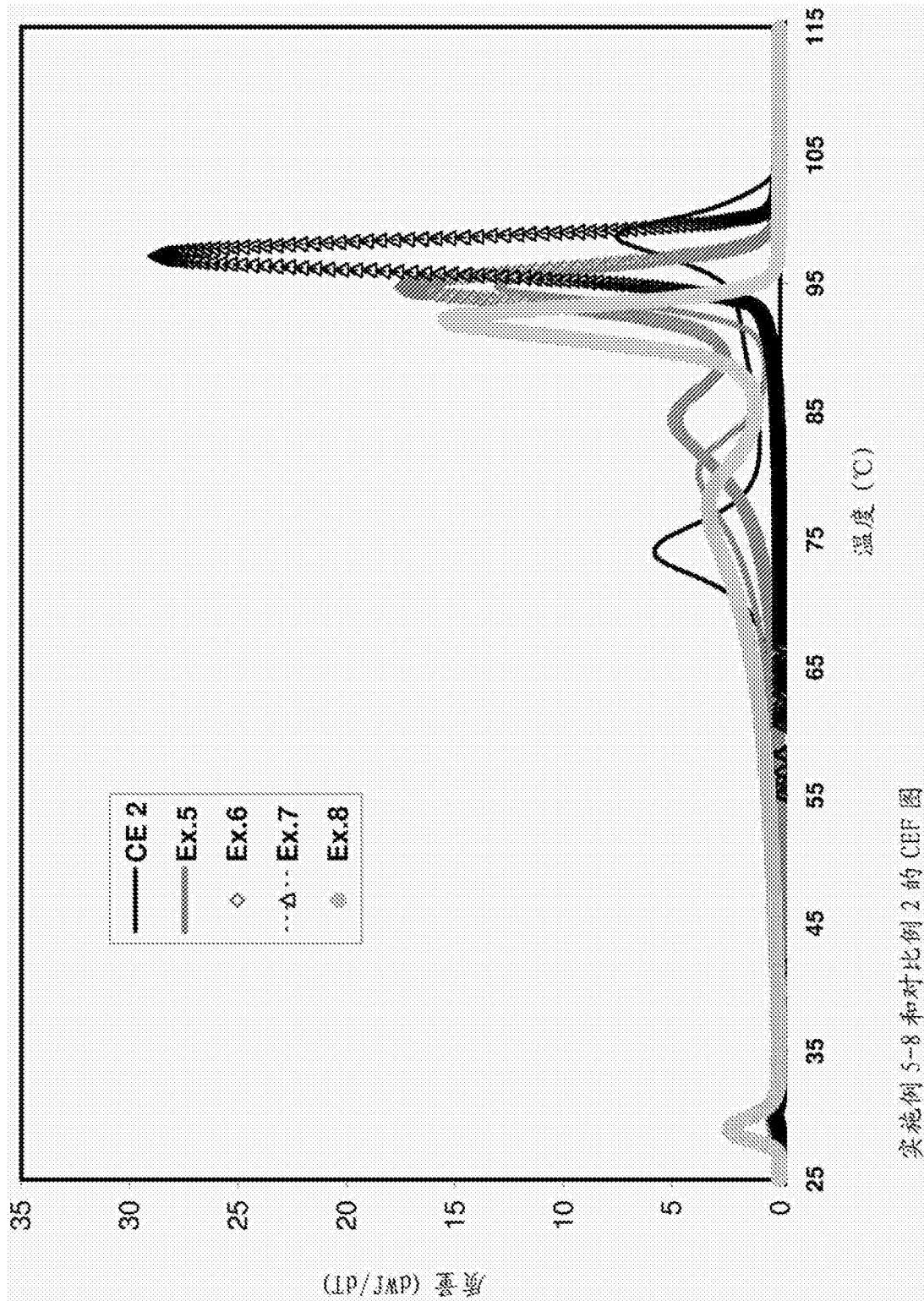
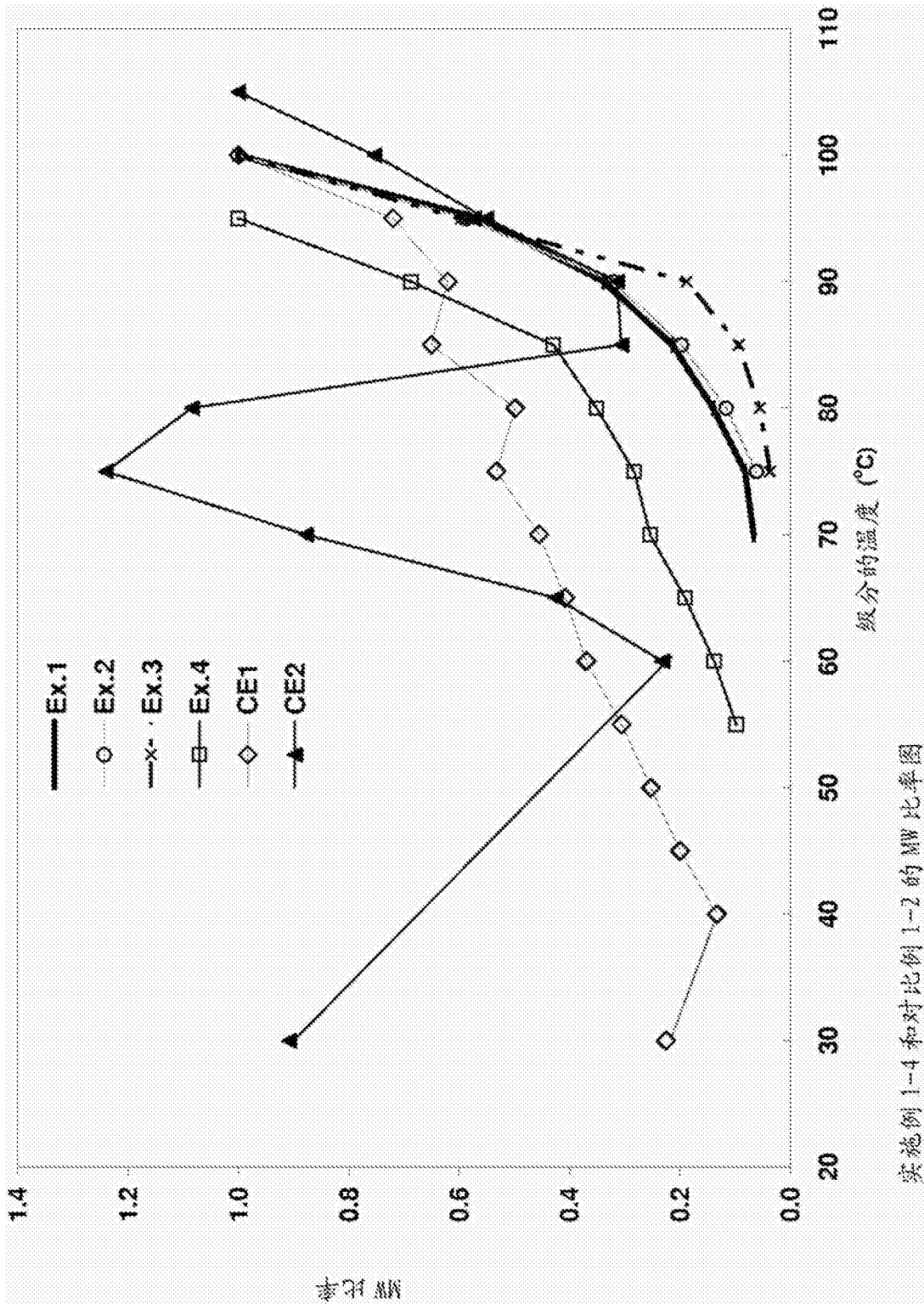


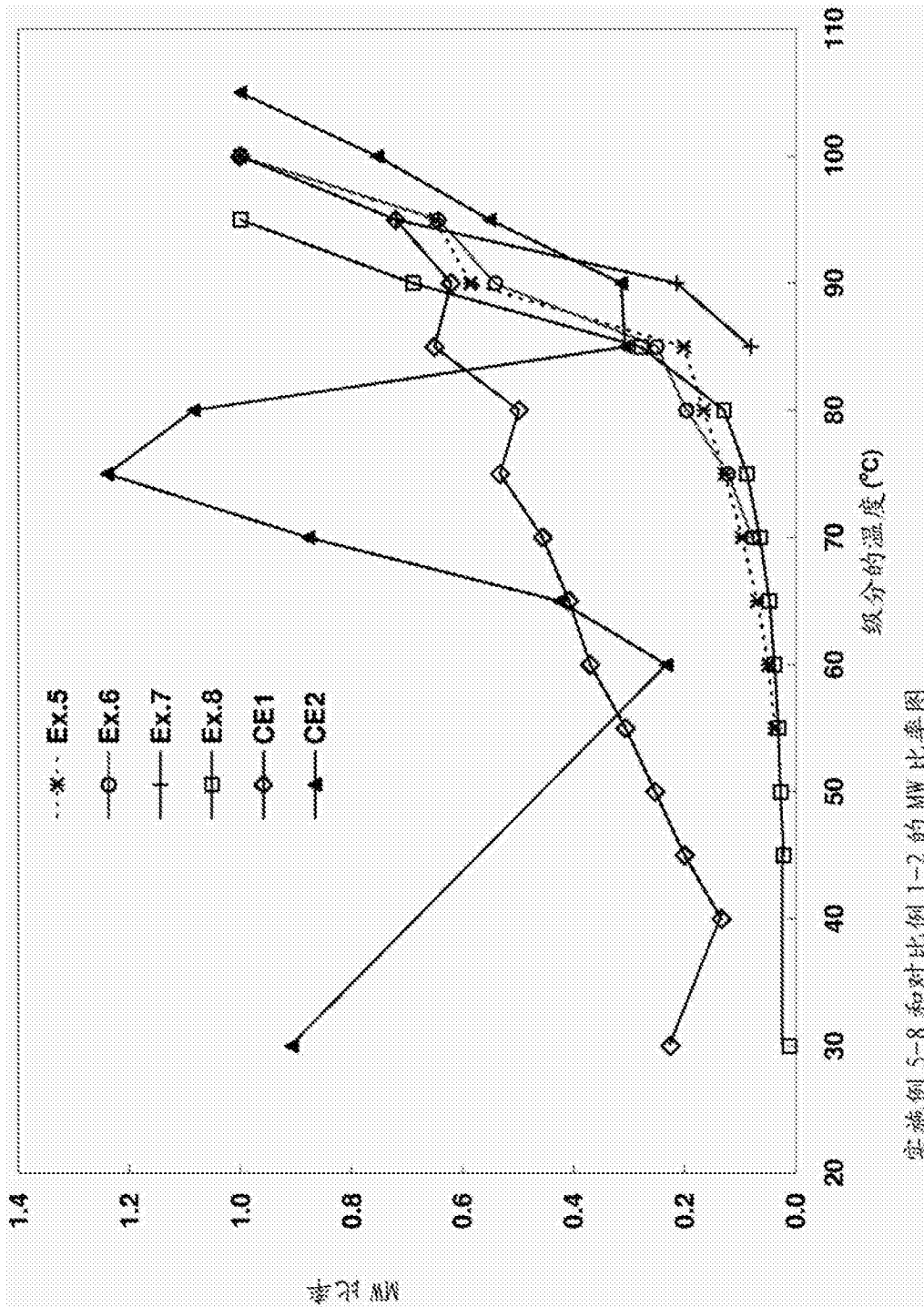
图 25





实施例 1-4 和对比例 1-2 的 Mn 比率图

图 26



实施例 5-8 和对比例 1-2 的 MW 比率图

图 27