

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B32B 27/32 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680037346.2

[43] 公开日 2008 年 10 月 8 日

[11] 公开号 CN 101282838A

[22] 申请日 2006.10.6

[21] 申请号 200680037346.2

[30] 优先权

[32] 2005.10.7 [33] US [31] 60/725,080

[86] 国际申请 PCT/US2006/039197 2006.10.6

[87] 国际公布 WO2007/044544 英 2007.4.19

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.7

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 S·帕金森 M·M·伊尔
J·加尼特

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 戈 泊

权利要求书 6 页 说明书 29 页 附图 3 页

[54] 发明名称

多层弹性薄膜结构

[57] 摘要

公开了多层弹性空气骤冷吹塑薄膜结构，其包括：包含丙烯基共聚物和任选线型低密度聚乙烯和低密度聚乙烯的第一层；和至少一个包含线型低密度聚乙烯共聚物和任选丙烯基共聚物和/或低密度聚乙烯的第二层。或者，该薄膜结构的第二层可以含有基本线型聚乙烯(或均匀支化线型聚乙烯)与线型低密度聚乙烯的反应器内掺合物。该薄膜结构表现出落镖冲击、埃尔曼多夫撕裂(在纵向和横向)、弹性保持力和弹性回复的优异平衡。

1、多层弹性空气骤冷吹塑薄膜结构，该薄膜包含：

A. 构成薄膜结构的 40 至 80 重量%的第一层，该第一层包含：

(1) 50 至 85 重量%的具有基本全同立构丙烯链段的丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物包含 84 至 91 重量%丙烯衍生单元和大约 9 至大约 16 重量%乙烯衍生单元，该丙烯基共聚物具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体流速(MFR)、2 至 50 焦耳/克的熔化热、小于 4 的分子量分布(M_w/M_n) 和 0.855 至 0.876 克/毫升的密度；和

(2) 50 至 15 重量%的具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体指数(MI) 和 0.900 至 0.923 克/毫升的密度的线型低密度聚乙烯共聚物；和

B. 构成薄膜结构的 10 至 30 重量%的第二层，该第二层包含：

(1) 55 至 85 重量%的具有 0.918 至 0.928 克/毫升的密度并具有 0.1 至 9 的熔体指数(MI) 的低密度聚乙烯；和

(2) 15 至 45 重量%的具有 0.900 至 0.923 克/毫升的密度和 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体指数(MI) 的线型低密度聚乙烯共聚物；和

(3) 任选地，1000 至 20,000 ppm 防粘连添加剂，

该薄膜结构表现出：(a) 根据 ISO 7765-1 至少 220 克/密耳的落镖冲击值，(b) 根据 ASTM D-1922 在纵向上至少 115 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，(c) 根据 ASTM D-1922 在横向上至少 270 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，和 (d) 在伸长至其原始长度的 200%应变后在横向上至少 78%的弹性回复；和 (e) 在拉伸套罩试验中至少 700 lbft/inch² (在高拉伸(200%-175%)试验后) 的最终保持力。

2、根据权利要求 1 所述的薄膜结构，该薄膜结构具有由第一层 A 构成的芯层和两个外层，其中至少一个外层由第二层 B 构成。

3、根据权利要求 2 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构具有由第一层 A 构成的芯层，其夹在两个第二层 B 之间。

4、根据权利要求 1 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构在拉伸套罩试验

中表现出在高拉伸(200%-175%)试验后至少730 lbft/inch²的最终保持力。

5、根据权利要求1所述的薄膜结构，其中该薄膜结构在拉伸套罩试验中表现出在正常拉伸(160%-140%)试验后至少363 lbft/inch²的最终保持力。

6、根据权利要求1-5任一项所述的薄膜结构，其中丙烯基共聚物具有小于3.5的分子量分布。

7、根据权利要求1-5任一项所述的薄膜结构，其中丙烯基共聚物具有小于3.0的分子量分布。

8、多层弹性空气骤冷吹塑薄膜结构，该薄膜包含：

A. 构成薄膜结构的40至80重量%的第一层，该第一层包含：

(1) 50至100重量%的具有基本全同立构丙烯链段的丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物包含84至91重量%丙烯衍生单元和大约9至大约16重量%乙烯衍生单元，该丙烯基共聚物具有0.1至10克/10分钟的熔体流速(MFR)、2至50焦耳/克的熔化热、小于4的分子量分布(Mw/Mn)和0.855至0.876克/毫升的密度；和

(2) 任选地，50至15重量%的具有0.1至10克/10分钟的熔体指数(MI)和0.900至0.923克/毫升的密度的线型低密度聚乙烯共聚物；和

B. 构成薄膜结构的10至30重量%的第二层，该第二层包含：

(1) 70至100%基本线型聚乙烯(或均匀文化线型聚乙烯)与具有0.900至0.925克/毫升的密度和0.5至1.5克/10分钟的熔体指数(MI)的线型低密度聚乙烯的反应器内掺合物；和

(2) 0至30%的具有0.918至0.928克/毫升的密度并具有0.25至1克/10分钟的熔体指数(MI)的低密度聚乙烯；和

(3) 任选地，1000至20,000ppm防粘连添加剂，

该薄膜结构表现出：(a)根据ISO 7765-1至少220克/密耳的落镖

冲击值，(b)根据 ASTM D-1922 在纵向上至少 250 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，(c)根据 ASTM D-1922 在横向至少 300 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，和 (d) 在伸长至其原始长度的 200%应变后在横向至少 78%的弹性回复；和 (e) 在拉伸套罩试验中至少 363 lbft/inch² (在正常拉伸 (160%-140%) 试验后) 的最终保持力。

9、根据权利要求 8 所述的薄膜结构，该薄膜结构具有由第一层 A 构成的芯层和两个外层，其中至少一个外层由第二层 B 构成。

10、根据权利要求 9 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构具有由第一层 A 构成的芯层，其夹在两个第二层 B 之间。

11、根据权利要求 8 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构在拉伸套罩试验中表现出在高拉伸 (200%-175%) 试验后至少 700 lbft/inch² 的最终保持力。

12、根据权利要求 8 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构在拉伸套罩试验中表现出在高拉伸 (160%-140%) 试验后至少 730 lbft/inch² 的最终保持力。

13、根据权利要求 8-12 任一项所述的薄膜结构，其中丙烯基共聚物具有小于 3.5 的分子量分布。

14、根据权利要求 8-12 任一项所述的薄膜结构，其中丙烯基共聚物具有小于 3.0 的分子量分布。

15、根据权利要求 8-12 任一项所述的薄膜结构，第一层 A 进一步包含如 B(1)中所述的反应器内掺合物。

16、根据权利要求 15 所述的薄膜结构，其中反应器内掺合物构成第一层 A 的 15 至 50 重量%。

17、多层弹性空气骤冷吹塑薄膜结构，该结构包含：

A. 构成薄膜结构的 40 至 80 重量%的第一层，该第一层包含：

(1) 40 至 85 重量%的具有基本全同立构丙烯链段的丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物包含 84 至 91 重量%丙烯衍生单元和大约 9 至大约 16 重量%乙烯衍生单元，该丙烯基共聚物具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体流速(MFR)、2 至 50 焦耳/克的熔化热、小于 4 的分子量分布(Mw/Mn) 和 0.855 至 0.876 克/毫升的密度；和

(2) 60 至 15 重量%的具有 0.1 至 5 克/10 分钟的熔体指数(MI) 和 0.918 至 0.928 克/毫升的密度的低密度聚乙烯共聚物；和

B. 构成薄膜结构的 10 至 30 重量%的第二层，该第二层包含：

(1) 40 至 100 重量%的具有 0.900 至 0.923 克/毫升的密度并具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体指数(MI) 的线型低密度聚乙烯共聚物；

(2) 0 至 60 重量%的具有 0.918 至 0.928 克/毫升的密度和 0.1 至 9 g/10min 的熔体指数(MI) 的低密度聚乙烯；和

(3) 0 至 20 重量%的具有基本全同立构丙烯链段的丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物包含 84 至 91 重量%丙烯衍生单元和大约 9 至大约 16 重量%乙烯衍生单元，该丙烯基共聚物具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体流速(MFR)、2 至 50 焦耳/克的熔化热、小于 4 的分子量分布(Mw/Mn) 和 0.855 至 0.876 克/毫升的密度；和

(4) 任选地，1000 至 20,000 ppm 防粘连添加剂，和

(5) 任选地，200 至 1000 ppm 滑爽添加剂，

该薄膜结构表现出：(a) 根据 ASTM D-1720 (类型 B) 至少 160 克/密耳的落镖冲击值，(b) 根据 ASTM D-1922 在纵向上至少 250 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，(c) 根据 ASTM D-1922 在横向上至少 370 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，和 (d) 在交替拉伸套罩试验中至少 350 lbft/inch² (在高拉伸 (200%-175%) 试验后) 的最终保持力。

18、根据权利要求 17 所述的薄膜结构，该薄膜结构具有由第一层 A 构成的芯层和两个外层，其中至少一个外层由第二层 B 构成。

19、根据权利要求 18 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构具有由第一层

A 构成的芯层，其夹在两个第二层 B 之间。

20、根据权利要求 17-19 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构在交替拉伸套罩试验中表现出在高拉伸（200%-175%）试验后至少 375 lbft/inch² 的最终保持力。

21、根据权利要求 17-19 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构在交替拉伸套罩试验中表现出在正常拉伸（160%-140%）试验后至少 450 lbft/inch² 的最终保持力。

22、根据权利要求 17-21 任一项所述的薄膜结构，其中丙烯基共聚物具有小于 3.5 的分子量分布。

23. 根据权利要求 17-21 任一项所述的薄膜结构，其中丙烯基共聚物具有小于 3.0 的分子量分布。

24、根据权利要求 17-21 任一项所述的薄膜结构，其中该薄膜结构在伸长至其原始长度的 200%应变后在横向表现出至少 75%的弹性回复。

25、根据权利要求 17-21 任一项所述的薄膜结构，其中该薄膜结构在伸长至其原始长度的 200%应变后在横向表现出至少 78%的弹性回复。

26、根据权利要求 24 所述的薄膜结构，其中丙烯基共聚物具有小于 3.5 的分子量分布。

27、根据权利要求 24 所述的薄膜结构，其中丙烯基共聚物具有小于 3.0 的分子量分布。

28、根据权利要求 17-25 任一项所述的薄膜结构，其中该薄膜结构根据 ASTM D-1720（类型 B）表现出至少 350 克/密耳的落镖冲击。

29、根据权利要求 28 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构根据 ASTM

D-1922 在纵向上表现出至少 450 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度。

30、根据权利要求 28 所述的薄膜结构，其中该薄膜结构根据 ASTM D-1922 在纵向上表现出至少 500 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度。

多层弹性薄膜结构

领域

本发明涉及弹性多层空气骤冷吹塑薄膜。

发明目的:

本发明的一个目的是提供表现出如埃尔曼多夫撕裂、落镖冲击和弹性的物理性能的优异平衡的多层空气骤冷吹塑薄膜。该薄膜包含至少一个含有丙烯基共聚物的层。

本发明的另一目的是提供产生一种和/或所有上述益处同时也能够在通常可得的空气骤冷吹塑薄膜设备上以商业可接受的速率转化成吹塑薄膜的空气骤冷吹塑薄膜。

本发明的再一目的是提供可用于物品/材料垫衬成组化应用的拉伸套罩（stretch hood）应用中的如上所述的薄膜。

背景

目前，吹塑薄膜主要由乙烯聚合物制成。有提到丙烯聚合物的吹塑薄膜，但在商业上都不成功。

Giacobbe 和 Pufka 在美国专利 5,641,848 中公开了由具有宽分子量分布（4-60 的 MWD）、0.5 至 50 dg/min 的熔体流速和大于或等于 94% 的二甲苯不溶物（在 25°C 下）的丙烯聚合物材料制造吹塑薄膜，所述丙烯聚合物材料选自宽分子量分布丙烯均聚物和乙丙橡胶抗冲改性的宽分子量均聚物。

在一些情况下，已经通过将聚丙烯与另一聚合物共挤来获得聚丙烯的吹塑薄膜。例如，Nicola 在 DE 19650673 中公开了在聚丙烯层之间使用橡胶改性的聚丙烯层。类似地，Landoni 在 EP 595252 中公开了在聚丙烯外层之间使用任选添加了氢化烃树脂或其它树脂或低分子量聚乙烯或聚丙烯蜡的线型低密度聚乙烯（LLDPE）或线型中密度聚乙烯。在 EP 474376 中，Schirmer 等人公开了与聚丙烯层和可密封层一起使用乙烯乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、具有宽分子量分布的极低密度聚

乙烯 (VLDPE) 或乙烯 α 烯烃共聚物。

概述

在第一实施方案中，本发明是多层弹性空气骤冷吹塑薄膜结构，该薄膜包含：

A. 构成薄膜结构的 40 至 80 重量%的第一层，该第一层包含：

(1) 50 至 85 重量%的具有基本全同立构丙烯链段的丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物包含 84 至 91 重量%丙烯衍生单元和大约 9 至大约 16 重量%乙烯衍生单元，该丙烯基共聚物具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体流速 (MFR)、2 至 50 焦耳/克的熔化热、小于 4，优选小于 3.5，更优选小于 3.0 的分子量分布(M_w/M_n)和 0.855 至 0.876 克/毫升的密度；和

(2) 50 至 15 重量%的具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体指数 (MI) 和 0.900 至 0.923 克/毫升的密度的线型低密度聚乙烯共聚物；和

B. 构成薄膜结构的 10 至 30 重量%的第二层，该第二层包含：

(1) 55 至 85 重量%的具有 0.918 至 0.928 克/毫升的密度并具有 0.1 至 9 的熔体指数 (MI) 的低密度聚乙烯 (优选均聚物)；和

(2) 15 至 45 重量%的具有 0.900 至 0.923 克/毫升的密度和 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体指数 (MI) 的线型低密度聚乙烯共聚物；和

(3) 任选地，1000 至 20,000 ppm 防粘连添加剂，

该薄膜结构表现出：(a) 根据 ISO 7765-1 至少 220 克/密耳的落镖冲击值，(b)根据 ASTM D-1922 在纵向上至少 115 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，(c)根据 ASTM D-1922 在横向上至少 270 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，和 (d) 在伸长至其原始长度的 200%应变后在横向上至少 78%的弹性回复；和在“拉伸套罩试验”(下述) 中至少 700 lbft/inch²，优选至少 730 lbft/inch² (在“高”拉伸 (200%-175%) 试验后) 和/或 363 lbft/inch² (在“正常”拉伸 (160%-140%) 试验后) 的最终保持力。

在本发明的第二实施方案中，该薄膜结构具有由上述第一层 A 构成的芯层，其夹在两个外层之间，其中至少一个外层由上述第二层 B 构成。优选地，第一层 A 夹在两个如上所述的第二层 B 之间。在该第

二实施方案中，薄膜表现出对于上述第一实施方案所列的性能的平衡。

在本发明的第三实施方案中，薄膜结构具有由上述第一层 A 的丙烯基共聚物构成的芯层。任选地，该芯层含有 LLDPE（或优选如下所述的反应器内掺合物）以提高第一与第二层的相容性。该芯层优选夹在两个外层之间，其中至少一个外层（和优选两者均）如下构成：

(1) 70 至 100% 基本线型聚乙烯（或均匀支化线型聚乙烯）与具有 0.900 至 0.925 克/毫升的密度和 0.5 至 1.5 克/10 分钟的熔体指数(MI) 的线型低密度聚乙烯的反应器内掺合物；和

(2) 0 至 30% 的具有 0.918 至 0.928 克/毫升的密度并具有 0.25 至 1 克/10 分钟的熔体指数 (MI) 的低密度聚乙烯（优选均聚物）；和

(3) 任选地，1000 至 20,000 ppm 防粘连添加剂，

该薄膜结构表现出：(a) 根据 ISO 7765-1 至少 220 克/密耳的落镖冲击值，(b)根据 ASTM D-1922 在纵向上至少 250 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，(c)根据 ASTM D-1922 在横向至少 300 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度，和 (d) 在伸长至其原始长度的 200% 应变后在横向至少 78% 的弹性回复；和在“拉伸套罩试验”(下述) 中至少 700 lbft/inch²，优选至少 730 lbft/inch² (在“高”拉伸 (200%-175%) 试验后) 和/或至少 363 lbft/inch² (在“正常”拉伸 (160%-140%) 试验后) 的最终保持力。

在第四实施方案中，该薄膜结构包含：

A. 构成薄膜结构的 40 至 80 重量% 的第一层，该第一层包含：

(1) 40 至 85 重量% 的具有基本全同立构丙烯链段的丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物包含 84 至 91 重量% 丙烯衍生单元和大约 9 至大约 16 重量% 乙烯衍生单元，该丙烯基共聚物具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体流速 (MFR)、2 至 50 焦耳/克的熔化热、小于 4，优选小于 3.5，更优选小于 3.0 的分子量分布 (Mw/Mn) 和 0.855 至 0.876 克/毫升的密度；和

(2) 60 至 15 重量% 的具有 0.1 至 5 克/10 分钟的熔体指数 (MI) 和 0.918 至 0.928 克/毫升的密度的低密度聚乙烯共聚物；和

B. 构成薄膜结构的 10 至 30 重量% 的第二层，该第二层包含：

(1) 0 至 60 重量% 的具有 0.918 至 0.928 克/毫升的密度并具有 0.1

至 9 的熔体指数 (MI) 的低密度聚乙烯 (优选均聚物); 和

(2) 40 至 100 重量%的具有 0.900 至 0.923 克/毫升的密度和 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体指数 (MI) 的线型低密度聚乙烯共聚物; 和

(3) 0 至 20 重量%的具有基本全同立构丙烯链段的丙烯基共聚物, 该丙烯基共聚物包含 84 至 91 重量%丙烯衍生单元和大约 9 至大约 16 重量%乙烯衍生单元, 该丙烯基共聚物具有 0.1 至 10 克/10 分钟的熔体流速 (MFR)、2 至 50 焦耳/克的熔化热、小于 4 的分子量分布 (M_w/M_n) 和 0.855 至 0.876 克/毫升的密度; 和

(4) 任选地, 1000 至 20,000 ppm 防粘连添加剂; 和

(5) 任选地, 200 至 1000 ppm 滑爽添加剂,

该薄膜结构表现出: (a) 根据 ASTM D-1720 (类型 B) 至少 350 克/密耳的落镖冲击值, (b) 根据 ASTM D-1922 在纵向上至少 450 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度, (c) 根据 ASTM D-1922 在横向至少 500 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度, 和在“交替拉伸套罩试验”(下述) 中至少 350 lbf/in², 优选至少 400 lbf/in² (在“高”拉伸 (200%-175%) 试验后) 和/或 400 lbf/in² (在“正常”拉伸 (160%-140%) 试验后) 的最终保持力。

在加工性能关键时, 低密度聚乙烯 (LDPE) 优选以第二层的至少 10 重量%的量存在。当弹性 (可拉伸性/保持力) 关键时, 丙烯基共聚物以第二层的至少 10 重量%的量存在。

在本发明的第五实施方案中, 薄膜结构具有由第四实施方案的第一层 A 构成的芯层, 其夹在两个外层之间, 其中至少一个外层由第四实施方案的第二层 B 构成。优选地, 第一层 A 夹在如第四实施方案中所述的两个第二层 B 之间。在该第五实施方案中, 薄膜表现出如对第四实施方案所述的性能平衡。

在第四和第五实施方案中, 丙烯基共聚物优选构成整个薄膜结构的 70 重量%或更少。尽管没有对第四和第五实施方案列出弹性回复值, 既然薄膜结构表现出至少 350 lbf/in² 的最终保持力, 预计它们具有在横向至少 75%, 优选至少 78% 的弹性回复。

对于本发明的目的:

“基本线型聚乙烯”是指如美国专利 5,373,236 和 5,278,272 中所

述的聚乙烯；且

“均匀文化线型聚乙烯”是根据 WO 93/04486 使用如美国专利 5,008,204 中所述的设备和程序计算出的 CDBI 大于 50% 的聚乙烯，例如可以从 Exxon Chemical Company 以商品名 EXCEED 和 EXACT 获得的聚乙烯。

具体实施方案是包括用于垫衬稳定化和成组化应用的弹性拉伸套罩，弹性手套、弹性绷带、拉伸标签膜和本领域技术人员会认识到可得益于上述实施方案的薄膜结构的其它最终用途。

本发明的所有实施方案均提供表现出优异机械性能，如埃尔曼多夫撕裂、弹性回复和落镖冲击的薄膜。

附图

图 1 显示了丙烯-乙烯共聚物（用与催化剂 A 类似的活化的非金属茂、金属居中的杂芳基配体催化剂制造）的 ^{13}C NMR 谱，其类似于实施例中所述的丙烯基共聚物。

图 2 显示了与图 1 中相同的丙烯-乙烯共聚物的 ^{13}C NMR 谱。但是，该谱相对于图 1 以放大的 Y-轴比例显示，从而更清楚显示在大约 14.6 和 15.7 ppm 的区域误差峰。

图 3 显示了使用金属茂催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物的 ^{13}C NMR 谱。该图证实对于用金属茂催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物，在大约 15 ppm 的区域中不存在区域误差峰。

详述

薄膜结构用的聚乙烯：

线型低密度聚乙烯共聚物 (LLDPE):

在第一和第二实施方案中，LLDPE 通常构成总薄膜结构的 20 至 40 重量%。优选地，LLDPE 构成薄膜结构的 23 至 37 重量%，更优选 25 至 35 重量%，再更优选构成总薄膜结构的 27 至 33 重量%。

在第三实施方案中，基本线型聚乙烯（或均匀文化线型聚乙烯）和线型低密度聚乙烯共聚物的反应器内掺合物通常构成总薄膜结构的 40 至 70 重量%。优选地，该反应器内掺合物构成薄膜结构的 45 至 65

重量%，更优选 48 至 62 重量%，再更优选构成总薄膜结构的 52 至 58 重量%。

在第四和第五实施方案中，LLDPE 通常构成总薄膜结构的 30 至 50 重量%。优选地，LLDPE 构成薄膜结构的 33 至 47 重量%，更优选 35 至 45 重量%，再更优选构成总薄膜结构的 37 至 43 重量%。

反应器内掺合乙烯聚合物

在授予 Kolthammer 等人的美国专利 No. 5,844,045 和授予 Kolthammer 等人的美国专利 No. 5,869,575 中公开了基本线型聚乙烯和 LLDPE 的反应器内聚乙烯掺合物的实例。

优选地，反应器内聚乙烯掺合物的 LLDPE 分数为反应器内掺合物的至少 50 重量% (50wt%)，更优选至少 55 重量% (55wt%)，最优选至少 60 重量% (60wt%)。优选地，反应器内掺合物的 LLDPE 分数不超过反应器内掺合物的 85 重量% (85wt%)，更优选不超过 80 重量% (80wt%)，最优选不超过 75 重量% (75wt%)。

聚合物原料合适地具有任何分子量分布 (MWD)。MWD 作为比率 M_w/M_n 计算，其中 M_w 是重均分子量， M_n 是数均分子量。本领域技术人员会认识到，方便地使用金属茂或受限几何构型催化剂（尤其在乙烯聚合物的情况下）或使用给电子化合物以及齐格勒-纳塔催化剂制造 MWD 小于 3 的聚合物。在本发明的实践中，反应器内掺合物的 LLDPE 部分的 MWD 优选至少 2，优选最多 8，更优选最多 6，最优选最多 4。反应器内聚乙烯掺合物的基本线型聚乙烯或均匀支化线型聚乙烯部分的 MWD 优选至少 1，优选最多 6，更优选最多 4，最优选最多 3。

本发明的第三实施方案的反应器内聚乙烯掺合物优选具有通过 ASTM D-1238 条件 190°C/2.16 千克（以前称为条件 E）测得的至少 0.1 克/10 分钟，更优选至少 0.3 克/10 分钟，最优选至少 0.5 克/10 分钟，且在一些情况下至少 1.0 克/10 分钟的熔体指数 (MI)。反应器内掺合物的 MI 优选低于 15 克/10 分钟，更优选低于 10 克/10 分钟，再优选低于 6 克/10 分钟，最优选低于 4 克/10 分钟。该反应器内聚乙烯掺合物优选具有通过 ASTM D 792 测得的至少 0.865 克/立方厘米，更优选至少 0.87 克/立方厘米，再更优选至少 0.88 克/立方厘米，最优选至少 0.90

克/立方厘米的密度。密度优选低于 0.96 克/立方厘米，更优选最多 0.95 克/立方厘米，再优选最多 0.930 克/立方厘米，最优选最多 0.925 克/立方厘米的密度。

反应器内掺合物的基本线型聚乙烯或均匀支化线型聚乙烯部分具有 0.885 克/毫升至 0.915 克/毫升，更优选 0.890 克/毫升至 0.910 克/毫升，最优选 0.895 克/毫升至 0.905 克/毫升的密度。另外，基本线型聚乙烯或均匀支化线型聚乙烯部分优选具有如优选低于 0.8 克/10 分钟，更优选低于 0.5 克/10 分钟，再优选低于 0.3 克/10 分钟，最优选低于 0.2 克/10 分钟的熔体指数 (MI) 所示的相对较高分子量。高分子量基本线型聚乙烯或均匀支化线型聚乙烯部分被认为导致聚乙烯和丙烯均聚物链之间的缠结增加，这导致所得共挤薄膜中与仅含 LLDPE 的共挤薄膜相比改进的机械性能，包括改进的埃尔曼多夫撕裂、穿刺和落镖冲击。

本发明的反应器内聚乙烯掺合物的 LLDPE 部分的密度和熔体指数 (MI) 具有适当的值以便获得反应器内聚乙烯掺合物的所需 MI 和密度。优选地，LLDPE 部分的 MI 为 0.7 克/10 分钟至 10.0 克/10 分钟，更优选 0.8 克/10 分钟至 8.0 克/10 分钟，最优选 0.8 克/10 分钟至 4.0 克/10 分钟。

薄膜结构中所用的 LLDPE (和上述反应器内掺合物) 是由至少 60 重量% 乙烯衍生单元产生的单元与 α -烯烃共聚单体的共聚物。优选的 α -烯烃共聚单体是 C4 至 C10 α -烯烃，更优选 C4-C8 α -烯烃，再更优选 C4、C5、C6 和 C8 α -烯烃，最优选 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。由于它们优异的薄膜强度性质（例如抗撕裂性、落镖冲击强度和保持力，至少部分用齐格勒-纳塔催化剂体系制成的聚乙烯共聚物是优选的。在改进的加工性能（气泡稳定性、低挤出机压力）关键的某些方面中，基本线型聚乙烯（或均匀支化线型聚乙烯）与线型低密度聚乙烯共聚物的反应器内掺合物是优选的。反应器内掺合物优选为剪切敏感的，具有大于 7，优选大于 7.3 的 I10/I2 比率（190°C）。

该 LLDPE (和反应器内掺合物) 可以使用气相、溶液或淤浆聚合物制造法制造。由于它们优异的埃尔曼多夫撕裂强度、抗落镖冲击性和其它性能平衡，在溶液聚合法中制成的乙烯/1-辛烯和乙烯/1-己烯共聚物最优选。本发明中所用的 LLDPE 具有根据 ASTM D 792 测得的

0.900 至 0.923 克/立方厘米，优选 0.904 至 0.922 克/立方厘米，最优选 0.904 至 0.920 克/立方厘米的密度。

合适的 LLDPE 的实例是可以从陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 以商品名“DOWLEX”获得的乙烯/1-辛烯和乙烯/1-己烯线型共聚物、可以从陶氏化学公司以商品名“ATTANE”获得的乙烯/1-辛烯线型共聚物、可以从陶氏化学公司以商品名“ELITE”获得的乙烯/1-辛烯增强型聚乙烯、可以从 Polimeri Europa 以商品名“CLEARFLEX”和“FLEXIRENE”获得的乙烯基共聚物、可以从 ExxonMobil Chemical 以商品名“Exact”和“Exceed”获得的乙烯/ α -烯烃共聚物、可以从 Innovex 以商品名“INNOVEX”获得的乙烯/ α -烯烃共聚物、可以从 Basell 以商品名“LUFLEXEN”和“LUPOLEX”获得的乙烯/ α -烯烃共聚物、可以从 Dex Plastomers 以商品名“STAMYLEX”获得的乙烯/ α -烯烃共聚物、以及可以从 Sabic 以商品名“LADENE”获得的乙烯/ α -烯烃共聚物。

低密度聚乙烯 (LDPE):

在第一和第二实施方案中，LDPE 通常构成总薄膜结构的 10 至 30 重量%。优选地，LDPE 构成薄膜结构的 12 至 28 重量%，更优选 15 至 25 重量%，再更优选构成总薄膜结构的 17 至 23 重量%。

在第三实施方案中，LDPE 通常构成总薄膜结构的 0 至 18 重量%。优选地，LDPE 构成薄膜结构的 0 至 15 重量%，更优选 0 至 12 重量%，再更优选构成总薄膜结构的 0 至 9 重量%。

在第四和第五实施方案中，LDPE 通常构成总薄膜结构的 6 至 50 重量%。当薄膜的提高的加工性能重要时，LDPE 优选构成薄膜结构的 10 至 40 重量%，更优选构成总薄膜结构的 15 至 35 重量%。

本发明中可用的 LDPE 使用本领域普通技术人员已知的高压自由基制造法制造。LDPE 通常是均聚物，但可以含有少量共聚单体，(少于 1 重量%共聚单体衍生单元。LDPE 具有通过 ASTM D 792 测得的 0.918 至 0.928 克/立方厘米的密度，优选 0.918 至 0.926 克/立方厘米，更优选 0.918 至 0.924 克/立方厘米。LDPE 如本领域普通技术人员已知的那样变化，这导致在空气骤冷吹塑薄膜设备上的优异加工性能。

上述 LDPE 的熔体指数 (“MI”) 为 0.1 至 9 克/10 分钟，更优选 0.2 至 6 克/10 分钟，再更优选 0.2 至 4 克/10 分钟，最优选 0.2 至 2 克/10

分钟。聚乙烯的熔体指数 (MI) 测量根据 ASTM D-1238 进行，条件 190°C/2.16 千克 (kg) 重量，之前称为“条件 E”，也称为 I2。熔体指数与聚合物的分子量成反比。因此，分子量越高，熔体指数越低，尽管并非线性关系。

丙烯基共聚物：

丙烯基共聚物通常构成总薄膜结构的 30 至 70 重量%。优选地，丙烯基共聚物构成薄膜结构的 35 至 65 重量%，更优选 35 至 60 重量%，再更优选构成总薄膜结构的 35 至 55 重量%。在一些情况下，当弹性重要时，丙烯基共聚物优选构成总薄膜结构的 40 至 60 重量%，更优选 45 至 55 重量%。

本发明的丙烯基共聚物的特征在于具有基本全同立构的丙烯链段。“基本全同立构的丙烯链段”及类似术语是指链段具有由 ^{13}C NMR 测得的大于大约 0.85，优选大于大约 0.90，更优选大于大约 0.92 及最优选大于大约 0.93 的全同立构三单元组 (mm)。全同立构三单元组是本领域内公知的，并在例如 USP 5,504,172 和 WO 00/01745 中描述，其用由 ^{13}C NMR 谱测得的共聚物分子链中的三单元组单元描述全同立构链段。如下所述测定 NMR 谱。

丙烯基共聚物熔体流速通过 ASTM D1238 在 230°C/2.16 千克下测量。丙烯基共聚物的熔体流速优选为至少 0.1 克/10 分钟，更优选至少 0.2 克/10 分钟。其优选最多 10 克/10 分钟，更优选最多 8 克/10 分钟，再更优选最多 4 克/10 分钟，最优选最多 2 克/10 分钟以实现良好的加工性能。通过高输出速率 (>6 磅/小时/英寸模头周长 (0.298 g/s/cm))，优选大于 8 磅/小时/英寸模头周长识别良好的加工性能。

为了提高薄膜结构的弹性，丙烯基共聚物的结晶度为至少 1% (至少 2 焦耳/克的熔化热)，优选小于 30 重量% (小于 50 焦耳/克的熔化热)，更优选小于 24 重量% (小于 40 焦耳/克的熔化热)，再更优选小于 15 重量% (小于 24.8 焦耳/克的熔化热)，且当处理不成问题时 (也就是说，可以使用粘性聚合物)，优选小于 7 重量% (小于 11 焦耳/克的熔化热)，再更优选小于 5 重量% (小于 8.3 焦耳/克的熔化热)，其根据下述 DSC 方法测定。丙烯基共聚物的结晶度为优选至少 2.5% (至少 4 焦耳/克的熔化热)，更优选至少 3% (至少 5 焦耳/克的熔化热)。

丙烯基共聚物由丙烯衍生单元和 α -烯烃衍生聚合单元构成。用于制造丙烯基共聚物的优选共聚单体是 C2、和 C4 至 C10 α -烯烃，优选为 C2、C4、C6 和 C8 α -烯烃，最优选乙烯。

丙烯基共聚物优选包含 10 至 33 摩尔% 的 α -烯烃共聚单体衍生单元，更优选 13 至 27 摩尔% 的 α -烯烃共聚单体衍生单元。当乙烯是共聚单体时，该丙烯基共聚物优选包含 9 至 16 重量% 的乙烯衍生单元，更优选 10 至 15 重量% 的乙烯衍生单元，再优选 11 至 14 重量% 的乙烯衍生单元，最优选 11 至 13 重量% 的乙烯衍生单元。

^{13}C NMR 谱是测量并入聚合物的共聚单体和测量丙烯基共聚物中的全同立构三单元组水平的领域中已知的许多技术之一。在 Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)) 中描述了用于测定乙烯/ α -烯烃共聚物的共聚单体含量的这种技术的实例。测定烯烃共聚物的共聚单体含量的基本程序包括在与样品中不同的碳对应的峰强度与样品中起作用的核总数直接成比例的条件下获得 ^{13}C NMR 谱。确保这种比例性的方法是本领域中已知的并包括在脉冲后留出足够的放松时间、使用门控去偶技术、松弛剂等等。在实践中由其计算机生成的积分获得峰或一组峰的相对强度。在获得图谱并将这些峰积分之后，指定与共聚单体有关的峰。这种指定可以通过参照已知图谱或文献或通过模型化合物的合成和分析或通过使用同位素标记共聚单体来进行。可以如 Randall 中所述，通过与共聚单体摩尔数对应的积分和与共聚体中所有单体的摩尔数对应的积分的比率，可以测定摩尔% 共聚单体。

使用 Varian UNITY Plus 400MHz NMR 分光计，与 100.4MHz 的 ^{13}C 共振频率对应地，收集数据。选择采集参数以确保松弛剂存在下的定量 ^{13}C 数据采集。使用门控 ^1H 去偶、4000 瞬态/数据文件、7 秒脉冲重複延迟、24,200Hz 的谱宽和 32K 数据点的文献大小，用加热至 130°C 的探头采集数据。通过在 10 毫米 NMR 管中在 0.4 克样品中添加大约 3 毫升 50/50 四氯乙烷-d2/邻二氯苯的混合物（其在乙酰丙酮化铬（松弛剂）中 0.025M），制备样品。通过用纯氮置换，清除管顶空的氧。通过将管及其内容物加热至 150°C，在加热枪引发的周期性回流下，将样

品溶解和均化。

在数据收集之后，将化学位移内标成 (internally referenced to) 21.90ppm 的 mmmm 五单元组。

对于丙烯-乙烯共聚物，使用下列程序计算聚合物中的乙烯摩尔百分比。如下测定积分区域：

表 A: 测定%乙烯的积分区域

区域名称	PPM
A	44-49
B	36-39
C	32.8-34
P	31.0-30.8
Q	在 30.4 的峰
R	在 30 的峰
F	28.0-29.7
G	26-28.3
H	24-26
I	19-23

按照 $D = P \times (GxQ)/2$ 计算区域 D。区域 $E = R + Q + (GxQ)/2$ 。

表 E: 区域 D 的计算

$PPP = (F + A - 0.5D) / 2$		
$PPE = D$		
$EPE = C$		
$EEE = (E - 0.5G) / 2$		
$PEE = G$		
$PEP = H$		
摩尔 P = 总数 P 居中三单元组		
摩尔 E = 总数 E 居中三单元组		

摩尔 P	$= (B + 2A) / 2$	
摩尔 E	$= (E + G + 0.5B + H) / 2$	

作为上述两种方法的平均数（三单元组总和和代数）计算 C2 值，尽管两者通常没有变化。本领域普通技术人员可以由乙烯摩尔百分比的值计算丙烯-乙烯共聚物中乙烯衍生单元的重量百分比。

在本发明的特别优选方面，本发明中使用的丙烯基共聚物包含使用如 2002 年 5 月 5 日提交的美国专利申请 No. 10/139,786 (WO 03/040201) (其关于这种催化剂的教导完全经此引用并入本文) 中所述的非金属茂、金属居中的杂芳基配体催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物。对于这种催化剂，术语“杂芳基”包括取代杂芳基。这种非金属茂、金属居中的杂芳基配体催化剂的实例是实施例中所述的催化剂 A。使用这种非金属茂、金属居中的杂芳基配体催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物表现出独特的区域误差 (regio-error)。通过与大约 14.6 和大约 15.7 ppm 对应的 ^{13}C NMR 峰，确定区域误差，这被认为是在生长的聚合物链中插入丙烯单元的立体有择 2,1-插入误差的结果。在这种特别优选的方面，这些峰具有大致相同的强度，并且它们通常构成在均聚物或共聚物链中的丙烯插入的大约 0.02 至大约 7 摩尔%。

几个 ^{13}C NMR 谱的比较进一步显示了在本发明的特别优选方面中优选使用的丙烯-乙烯共聚物的独特区域误差。图 1 和 2 是与实施例中使用的丙烯-乙烯共聚物类似的丙烯-乙烯共聚物的谱。每一聚合物的图谱显示了这些丙烯-乙烯基共聚物的高全同立构规整度 (通过 ^{13}C NMR 测得的大于 0.94 的全同立构三单元组 (mm)) 和独特的区域误差。图 3 的 ^{13}C NMR 谱是使用金属茂催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物的谱。这种图谱没有显示本发明中使用的最优先丙烯-乙烯共聚物的区域误差 (大约 15 ppm) 特性。

由 mm 三单元组 (22.70-21.28 ppm)、mr 三单元组 (21.28-20.67 ppm) 和 rr 三单元组 (20.67-19.74) 的积分测定三单元组层面 (mm) 的全同立构规整度。通过将 mm 三单元组的强度除以 mm、mr 和 rr 三单元组的总和，测定 mm 全同立构规整度。对于乙烯共聚物，通过扣除

37.5-39ppm 积分，校正 mr 区域。对于与在 mm、mr 和 rr 三单元组区域产生峰的其它单体的共聚物，一旦识别出这些峰，就通过使用标准 NMR 技术扣除干扰峰的强度，类似地校正这些区域的积分。这可以通过例如具有各种单体并入程度的一系列共聚物的分析、通过文献赋值、通过同位素标记或本领域已知的其它方式实现。

优选地，丙烯基共聚物具有 3.5 或更小，更优选小于 3.0，最优选 1.8 至 3.0 的作为重均分子量除以数均分子量 (M_w/M_n) 确定的分子量分布 (MWD)。

在配有四个直线混合床柱的 Polymer Laboratories PL-GPC-220 高温色谱装置 (Polymer Laboratories (20 微米粒度)) 上使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定聚合物的分子量分布。炉温为 160°C，自动取样器热区为 160°C 且温区为 145°C。溶剂是含 200ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基酚的 1,2,4-三氯苯。流速为 1.0 毫升/分钟且注射量为 100 微升。通过在 160 °C 在温和搅拌下将样品在含 200ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基酚的氮吹扫 1,2,4-三氯苯中溶解 2.5 小时，制备大约 0.2 重量% 用于注射的样品溶液。

使用 10 个窄分子量分布聚苯乙烯标样 (来自 Polymer Laboratories, EasiCal PS1, 580-7,500,000 克/摩尔) 及其洗脱体积，推导分子量测定。使用对聚丙烯 (如 Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, 和 A.M.G.Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984) 所述) 和对聚苯乙烯 (如 E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman, P.M. Muglia, Macromolecules, 4, 507(1971) 所述) 合适的马克-豪温克 (Mark-Houwink) 系数在马克-豪温克公式中测定当量丙烯-乙烯共聚物分子量：

$$\{N\} = KM^a$$

其中 $K_{pp} = 1.90E-04$, $a_{pp} = 0.725$ 且 $K_{ps} = 1.26E-04$, $a_{ps} = 0.702$ 。

差示扫描量热法

差示扫描量热法 (DSC) 是可用于检查半结晶聚合物的熔融和结晶的通用技术。在标准教材 (例如, E.A. Turi ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981) 中描述了 DSC 测量的一般原理和 DSC 用于研究半结晶聚合物的应用。在本发明的特别优选方面，在本发明中使用丙烯-乙烯共聚物并通过具有基本保持相同的 T_{me} 和随共聚物中不饱和共聚单体量的提高而降低的 T_{max} 的

DSC 曲线表征。 T_{me} 是指熔融结束时的温度， T_{max} 是指最高熔融温度，它们均由本领域普通技术人员使用来自最终加热步骤的数据由 DSC 分析进行测定。

使用来自 TA Instruments, Inc. 的模型 Q1000 DSC 测定差示扫描量热 (DSC) 分析。如下进行 DSC 的校准。首先，通过在铝 DSC 盘中没有任何样品的情况下在 -90°C 至 290°C 进行 DSC 以获得基线。然后如下分析 7 毫克新鲜铟样品——将样品加热至 180°C，将样品以 10°C/分钟的冷却速率冷却至 140°C，然后将样品在 140°C 保持等温 1 分钟，然后将样品以 10°C/分钟的加热速率从 140°C 加热至 180°C。铟样品的熔化热和熔融开始经测定和证实为，熔融开始在 156.6°C 的 0.5°C 内，且熔化热在 28.71 焦耳/克的 0.5 焦耳/克内。然后通过将小滴新鲜样品在 DSC 盘中以 10°C/分钟的冷却速率从 25°C 冷却至 -30°C，分析去离子水。将样品在 -30°C 下保持等温 2 分钟并以 10°C/分钟的加热速率加热至 30°C。熔融开始经测定和证实在 0°C 的 0.5°C 内。

将丙烯基共聚物样品在 190°C 下压成薄膜。称出大约 5 至 8 毫克样品并装在 DSC 盘中。将盖子压接到盘上以确保封闭气氛。将样品盘置于 DSC 池中，并以大约 100°C/分钟的高速加热至比熔融温度高大约 30 °C。将样品在该温度保持大约 3 分钟。然后将样品以 10°C/分钟的速率冷却至 -40°C，并在该温度保持等温 3 分钟。随后将样品以 10°C/分钟的速率加热至完全熔化。分析所得焓曲线的最高熔融温度、开始和最大结晶温度、熔化热和结晶热， T_{me} ，和任何其它相关 DSC 分析。用于将熔化热转化成标称重量% 结晶度的换算系数是 165 焦耳/克 = 100 重量% 结晶度。使用该换算系数，通过将 100% 乘以熔化热除以 165 焦耳/克，计算丙烯基共聚物的总结晶度（单位：重量% 结晶度）。

空气骤冷吹塑薄膜：

对于拉伸套罩和其它弹性薄膜应用，该薄膜优选为 2.00-7.10 密耳厚并以 1.8 至 4.5 的典型吹胀比制造。这类弹性膜能够在成膜和使用过程中避免穿刺和撕裂并表现出优异的保持力。在一些情况下，在更大的保持力重要时，薄膜优选为 2.75 至 7.10 密耳厚并以 1.8 至 3.5 的典型吹胀比制造。

除了上文对于薄膜结构所述的其它物理性质外，在拉伸套罩最终

用途中，总薄膜结构通常表现出至少 1400 克的抗落镖冲击性和至少 420 克和通常高得多（800 克或更高的纵向埃尔曼多夫撕裂强度）的纵向（MD）埃尔曼多夫撕裂强度。

吹塑薄膜挤出技术是薄塑料膜制造中公知的。在例如 The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第三版, John Wiley & Sons, New York, 1981, 卷 16, 第 416-417 页和卷 18, 第 191-192 页中描述了合适的空气骤冷吹塑薄膜法。

在有利的方法中，通过圆形模头挤出塑料以形成薄膜。通过模头中心引入空气以使薄膜保持气泡形式，这将薄膜直径提高 2 至 6 倍，此后使气泡坍塌到辊上。这种方法在本领域技术范围内具有许多变体，例如如下列参考资料中所述——美国专利 3,959,425; 4,820,471, 其中在栏 1 中论述了高（其中也称作“长杆”）和低杆薄膜吹塑之间的差异；5,284,613; W.D.Harris 等人在“Effects of Bubble Cooling on Performance and Properties of HMW-HDPE Film Resins”, Polymers, Laminations & Coatings Conference, Book 1, 1990, 第 306-317 页中。

在吹塑薄膜的形成中，熔体通过环形模头的底部或侧面进入该模头。将熔体挤压通过模头内部的心轴表面周围的螺旋槽并以厚壁管形式挤过模头开口。使该管膨胀成具有如上所述的所需直径和相应降低厚度的气泡。

共挤吹塑薄膜的成型是本领域已知的并适用于本发明。阐述该工艺的文章包括 Han and Shetty, “Studies on Multilayer Film Coextrusion III. The Rheology of Blown Film Coextrusion,” Polymer Engineering and Science, 2 月, (1978), 卷 18, No.3 第 187-199 页; 和 Morris, “Peel Strength Issues in the Blown Film Coextrusion Process,” 1996 Polymers, Laminations & Coatings Conference, TAPPI Press, Atlanta, Ga. (1996), 第 571-577 页。术语“共挤”是指通过带有两个或多个孔板（它们设置成优选在急冷或骤冷之前将挤出物合并在一起以形成层状结构）的单个模头挤出两种或多种材料的方法。用于制造多层膜的共挤系统使用至少两个向一个共用模头组件进料的挤出机。挤出机数量取决于构成共挤薄膜的不同材料的数量。对于每一不同材料，有利地使用一个不同的挤出机。由此，五层共挤可能需要最多五个挤出机，尽管如果

有两层或更多层由相同材料构成，则可以使用更少挤出机。

使用共挤模头形成共挤吹塑薄膜。它们含有多个心轴以将不同的熔体流加入圆形模唇中。使用给油套管堆叠来自两个或多个挤出机的熔体层，然后将所得多层熔体流加入薄膜模头中。

优选地，以至少 6 磅/小时/英寸模头周长 (0.298 克/秒/厘米模头周长)，更优选至少 8 磅/小时/英寸模头周长 (0.496 克/秒/厘米模头周长)，最优选至少 10 磅/小时/英寸模头周长 (0.695 克/秒/厘米模头周长) 的速率制造本发明的共挤吹塑薄膜。

在多层膜中，每一层有利地产生所需特性，例如耐候性、热封性、粘合性、耐化学性、阻隔性（例如阻隔水或氧气）、弹性、收缩性、耐久性、手感、噪音或降噪性、纹理、压纹、装饰元素、不渗透性、刚度和类似特性。相邻层任选直接粘附，或在它们之间可以含有特别用于实现它们之间粘合的粘合层、粘结层或其它层。选择这些层的成分以实现所需用途。

在本发明的第一和第二实施方案中，弹性丙烯基共聚物以及 LLDPE 用于共挤薄膜的第一层。该第一层与包含 LLDPE 和 LDPE 的第二层相邻。优选地，第一层构成总薄膜结构的 80 重量%或更少，更优选地，第一层构成总薄膜结构的 70 重量%或更少。

掺入第一层中的 LLDPE 改进第一层与第二层的相容性。这种改进的相容性以及 LLDPE 的韧度改进了薄膜结构的整体机械性能。在第三实施方案中，当在第二层中使用基本线型聚乙烯（或均匀支化线型聚乙烯）和线型低密度聚乙烯的反应器内掺合物，则优选在第一层中混入相同或类似的反应器内掺合物。

在本发明的最优选方面中，包含丙烯基共聚物和 LLDPE（或如上所述的反应器内掺合物）的第一层夹在两个含聚乙烯的层之间。这些夹层之一是如上所述的第二层，另一层（或第三层）可以由作为上述第二层的聚合物构成，或其可以由根据该第三层可以为共挤薄膜结构所需的整体性能提供的性质选择的其它聚合物构成。出于制造简易性，第二和第三层由相同组合物制成是优选的。此外，这种 A/B/A 薄膜结构（其中第一层用 B 表示，第二和第三层相同并用 A 表示）被认为通常提供表现出如下所述的机械性能平衡的薄膜。优选地，本发明的第

一和第二实施方案的薄膜具有根据 ASTM D1922 的程序测得的至少 115 克/密耳，更优选至少 125 克/密耳，最优选至少 175 克/密耳的纵向撕裂强度 (MD 撕裂)；和根据 ASTM D1922 的程序测得的至少 270 克/密耳，更优选至少 290 克/密耳，最优选至少 335 克/密耳的横向撕裂强度 (CD 撕裂)；和根据 ISO 7765-1 的程序测得的至少 220 克/密耳，更优选至少 300 克/密耳，最优选至少 400 克/密耳的落镖冲击强度。

优选地，本发明的第三实施方案的薄膜具有根据 ASTM D1922 的程序测得的至少 250 克/密耳，更优选至少 285 克/密耳，最优选至少 325 克/密耳的纵向撕裂强度 (MD 撕裂)；和根据 ASTM D1922 的程序测得的至少 300 克/密耳，更优选至少 340 克/密耳，最优选至少 410 克/密耳的横向撕裂强度 (CD 撕裂)；和根据 ISO 7765-1 的程序测得的至少 220 克/密耳，更优选至少 350 克/密耳，最优选至少 430 克/密耳的落镖冲击强度。

优选地，本发明的第四和第五实施方案具有根据 ASTM D1922 的程序测得的至少 350 克/密耳，更优选至少 400 克/密耳，最优选至少 450 克/密耳的纵向撕裂强度 (MD 撕裂)；和根据 ASTM D1922 的程序测得的至少 400 克/密耳，更优选至少 450 克/密耳，最优选至少 500 克/密耳的横向撕裂强度 (CD 撕裂)；和根据 ASTM D-1709 (类型 B) 的程序测得的至少 275 克/密耳，更优选至少 300 克/密耳，最优选至少 350 克/密耳的落镖冲击强度。在薄膜的弹性和可拉伸性重要时，第一层优选夹在两个第二层之间，各个第二层优选含有至少 10 重量%的丙烯基共聚物，该薄膜在 200%应变后在横向上表现出至少 75%，优选至少 78%的弹性回复。这些薄膜在交替拉伸套罩试验中表现出至少 375 lbf/in²，优选至少 400 lbf/in² (在“高”拉伸 (200%-175%) 试验后) 和/或 375 lbf/in² (在“正常”拉伸 (160%-140%) 试验后) 的最终保持力。在薄膜的加工性能关键时，第一层优选夹在两个第二层之间，各个第二层优选含有至少 10 重量%的低密度聚乙烯 (LDPE)，该薄膜结构在 200%应变后在横向上表现出至少 75%，优选至少 78%的弹性回复。这些薄膜在交替拉伸套罩试验中表现出至少 450 lbf/in²，优选至少 475 lbf/in² (在“高”拉伸 (200%-175%) 试验后) 和/或 450 lbf/in² (在“正常”拉伸 (160%-140%) 试验后) 的最终保持力。

本发明的前三个实施方案的薄膜在 200%应变后表现出至少 78%，优选至少 82%，更优选至少 84%的弹性回复。前三个实施方案的薄膜在“拉伸套罩试验”（下述）中表现出至少 700 lbft/inch^2 ，优选至少 730 lbft/inch^2 （在“高”拉伸（200%-175%）试验后）和/或至少 363 lbft/inch^2 （在“正常”拉伸（160%-140%）试验后）的最终保持力。第四和第五实施方案的薄膜在 200%应变后表现出至少 75%，优选至少 78%，更优选至少 80%的弹性回复。第四和第五实施方案的薄膜在“交替拉伸套罩试验”（下述）中表现出至少 350 lbf/in^2 ，优选至少 400 lbf/in^2 （在“高”拉伸（200%-175%）试验后）和/或 400 lbf/in^2 （在“正常”拉伸（160%-140%）试验后）的最终保持力。

添加剂

在本发明的组合物中任选包括添加剂。添加剂完全在本领域技术范围内。这类添加剂包括，例如，稳定剂，包括自由基抑制剂和紫外线（UV）稳定剂，中和剂、成核剂、滑爽剂、防粘连剂、颜料、抗静电剂、澄清剂、蜡、树脂、填料，例如二氧化硅和炭黑，和本领域技术范围内结合或单独使用的其它添加剂。有效量是本领域中已知的并取决于组合物中聚合物的参数和它们承受的条件。

如本领域技术人员已知的那样，防粘连添加剂是添加到聚合物薄膜中时使薄膜在制造、运输和储存过程中粘到另一薄膜或其本身上的趋势最小化。用作防粘连添加剂的典型材料包括二氧化硅、滑石、粘土颗粒、和本领域普通技术人员已知的其它物质。

如本领域技术人员已知的那样，滑爽添加剂是添加到聚合物薄膜中时降低薄膜摩擦系数的添加剂。用作滑爽剂的典型材料包括芥酰胺、油酰胺，和本领域普通技术人员已知的其它物质。

用途：

在本发明的最优选方面中，本发明的薄膜结构用在拉伸套罩用途中。拉伸套罩是由管形薄膜（筋板或非筋板）形成的包装套罩。优选地，该薄膜是筋板的。当使用时，拉伸套罩通常在四个“拉伸臂”上展开，拉伸至比要覆盖的制品大的尺寸。然后将该套罩放在所述制品上（当在应用方向上施加拉伸的同时）并去除臂。薄膜的固有弹性使其在制品周围缩回，由此提供 5 面保护和一定的载荷保持力。拉伸套

罩特别可用在物品垫衬中。

本发明的薄膜结构由于其提供均匀拉伸、良好弹性（围绕包装制品很好地共形）、良好抗落镖冲击性（以避免薄膜在垫衬角上或在制品锐利区域上的开孔或穿刺）、良好的撕裂强度（从而使形成的任何孔不会扩散成裂缝）的事实而制造优异的拉伸套罩。

测试方法

对于下列实施例，除非另行指明：对于丙烯基共聚物，根据 ASTM D 1238，在 230 C 温度和 2.16 千克重量下测量熔体流速 (MFR)；对于聚乙烯，根据 ASTM D 1238，在 190 C 温度和 2.16 千克重量下测量熔体指数 (MI)；根据 ASTM D 1238 在 190°C 温度下测量熔体指数比率 (I10/I2)，其是在 10 千克和 2.16 千克下获得的值的比率。对于前三个实施方案，根据 ISO 7765-1 (方法 A) 测量落镖冲击，对于第四和第五实施方案，根据 ASTM D-1709(类型 B) 测量落镖冲击；并根据 ASTM D-1922 (类型 B) 测量埃尔曼多夫撕裂。

通过将在横向切割的 0.59 密耳宽的单层膜放在提供力测定的配有应变计和整合数字显示器的 Instron 张力计中，测量弹性回复。将该薄膜以 96.5 英寸/分钟拉伸至其原始长度的 200%，保持 20 秒，然后释放该力并在 600 秒后再测量薄膜长度。弹性回复 (%) 是指最终薄膜长度除以原始薄膜长度乘以 100。

“拉伸套罩试验”一为了模拟典型拉伸套罩应用周期的性能，在典型 Instron 张力计上进行拉伸试验。该试验将横向切割的 0.59 密耳宽薄膜样品夹在两个夹具之间。将该薄膜最初以 96.5 英寸/分钟拉伸至预定应变水平（原始长度的 200% (高) 或 160% (正常)）。然后将样品在该应变水平下保持 60 秒，此后以与原始拉伸相同的速度使其松弛回较低应变水平（原始长度的 175% (高) 或 140% (正常)）。然后使该样品保持 3 分钟以使弹性回复力增进至相对稳定的水平。在等待 3 分钟后记录最终保持力。为了使不同厚度的薄膜的结果归一化，以每单位面积薄膜记录力（即 lbft/in²）。

“交替拉伸套罩试验”一为了模拟典型拉伸套罩应用周期的性能，在典型 Instron 张力计上进行拉伸试验。该试验将横向切割的 1 英寸宽薄膜样品夹在两个夹具之间（距离 5 英寸）。将该薄膜最初以 40 英寸/

分钟拉伸至预定应变水平（原始长度的 200%（高）或 160%（正常））。然后将样品在该应变水平下保持 15 秒，此后以与原始拉伸相同的速度使其松弛回较低应变水平（原始长度的 175%（高）或 140%（正常））。然后使该样品保持 30 分钟以使弹性回复力增进至相对稳定的水平。在等待 30 分钟后记录最终保持力。为了使不同厚度的薄膜的结果归一化，以每单位面积薄膜记录力（即 lbf/in²）。

组分掺合：

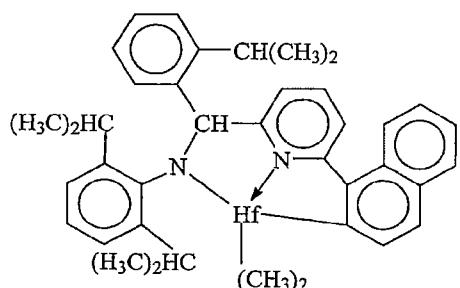
掺入薄膜中的组合物可以如下制造：(a) 干掺合组分丸粒；(b) 经由安装在挤出机上的掺合机系统（体积型或重量型）将组分丸粒直接进料；(c) 在制造配混产品丸粒的配混挤出机中将丸粒组分配混；和/或 (d) 本领域普通技术人员已知的任何其它掺合技术。

实施例

催化剂 A

催化剂 A 的合成

[N-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]- α -[2-(1-甲基乙基)苯基]-6-(1-萘基- κ -C²)-2-吡啶甲胺基 (pyridinemethanaminato)(2-)- κN^1 , κN^2]二甲基合铪



a) **2-甲酰基-6-溴吡啶。**根据文献方法, Tetrahedron Lett., (2001) 42, 4841 合成该化合物。

b) **6-溴-2-(2,6-二异丙基苯基)亚氨基吡啶。**在干燥的 500 毫升三颈圆底烧瓶中加入 2-甲酰基-6-溴吡啶 (72.1 克, 383 毫摩尔) 和 2,6-二异丙基苯胺 (72.5 克, 383 毫摩尔) 在含有 0.3 纳米孔径分子筛 (6 克) 和 80 毫克 p-TsOH 的 500 毫升无水甲苯中的溶液。反应器配有冷凝器、上置机械搅拌器和热电偶套管。混合物在 N₂ 下加热至 70°C 12 小时。减压过滤并去除挥发物后，分离棕色油。产量 109 克, 81.9%。

GC/MS 346 (M⁺), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78。

c) 6-(1-萘基)-2-[(2,6-二异丙基苯基)亚氨基]吡啶。将萘基硼酸(54.5克, 316 毫摩尔) 和 Na₂CO₃ (83.9 克, 792 毫摩尔) 溶解在 200 毫升脱气的 1:1 H₂O/EtOH 中。将该溶液添加到 6-溴-2-(2,6-二异丙基苯基)-亚氨基吡啶 (109 克, 316 毫摩尔) 的甲苯溶液 (500 毫升) 中。在干燥箱内, 将 1 克 (0.86 毫摩尔) 的四(三苯膦)钯(0)溶解在 50 毫升脱气甲苯中。从干燥箱中取出溶液, 并装入 N₂ 吹洗的反应器中。剧烈搅拌该两相溶液, 并加热至 70°C 4-12 小时。冷却至室温后, 分离有机相, 水层用甲苯洗涤 (3 x 75 毫升), 合并的有机萃取物用 H₂O (3 x 200 毫升) 洗涤并在 MgSO₄ 上干燥。减压去除挥发物后, 所得淡黄色油经甲醇重结晶提纯, 得到黄色固体。产量 109 克, 87.2%; mp 142-144°C。

¹H NMR (CDCl₃) δ 1.3 (d, 12H), 3.14 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 5H), 7.75-7.8 (m, 3H), 8.02 (m 1H), 8.48 (m, 2H)。

¹³C NMR (CDCl₃) δ 23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86。

GC/MS 396 (M⁺), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147。

d) 2-异丙基苯基锂。在惰性气氛手套箱内, 通过加料漏斗经 35-45 分钟将正丁基锂 (52.5 毫摩尔, 21 毫升 2.5M 己烷溶液) 添加到 2-异丙基溴苯 (9.8 克, 49.2 毫摩尔) 的醚溶液 (50 毫升) 中。加料完成后, 将混合物在环境温度下搅拌 4 小时。随后, 在真空下去除醚溶液整夜。第二天, 在剩余白色固体中加入己烷, 并过滤混合物, 用追加的己烷洗涤, 然后真空干燥。收集亮白色粉末状的 2-异丙基苯基锂 (4.98 克, 39.52 毫摩尔)。随后由原始己烷滤液的二次过滤获得第二批产品 (0.22 克)。

¹H NMR (*d*₈-THF) δ 1.17 (d, J=6.8 Hz, 6H), 2.91 (七重峰, J=6.8, 1H), 6.62-6.69 (多重峰, 2H), 6.77 (d, J=7.3 Hz, 1H), 7.69 (多重峰, 1H)。

¹³C NMR (*d*₈-THF) δ 25.99, 41.41, 120.19, 122.73, 122.94, 142.86, 160.73, 189.97。

e) 2-吡啶甲胺, *N*-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]-*a*-[2-(1-甲基乙基)苯基]-6-(1-萘基)。将亚胺, 步骤 c) 的 6-(1-萘基)-2-[(2,6-二异丙基苯基)亚氨基]吡啶 (2.20 克, 5.6 毫摩尔) 在氮气气氛下作为在 60-70 毫升无水醚中的淤浆磁搅拌。用注射器经 4-5 分钟缓慢加入 2-异丙基苯基锂

的醚溶液（1.21 克， 9.67 毫摩尔在 25 毫升无水醚中）。加料完成后，取出少量样品，用 1N NH₄Cl 骤冷，并通过高压液相色谱法（HPLC）分析有机层以检验原料是否完全消耗。仔细地缓慢地加入 1N NH₄Cl(10 毫升)，由此使反应残余物骤冷。用更多的醚稀释混合物，用盐水洗涤有机层两次，干燥 (Na₂SO₄)，过滤并减压气提溶剂。所得的粘稠红色油状粗产物（2.92 克；理论产量=2.87 克）不经进一步提纯即使用。

¹H NMR (CDCl₃) δ 0.96 (d, J=6.6 Hz, 3H), 1.006 (d, J=6.8 Hz, 3H), 1.012 (d, J=6.8 Hz, 6H), 1.064 (d, J=6.8 Hz, 6H), 3.21-3.34 (多重峰 , 3H), 4.87 (br s, NH), 5.72 (s, 1H), 6.98 (d, J=7.6 Hz, 1H) 7.00-7.20 (多重峰 , 7H), 7.23-7.29 (多重峰 , 4H), 7.51 (d, J=7.1 Hz 1H), 7.60-7.65 (多重峰 , 2H), 7.75 (多重峰 , 1H), 8.18 (多重峰, 1H)。

¹³C NMR (CDCl₃) δ 23.80, 24.21, 24.24, 24.36, 28.10, 28.81, 67.08, 120.20, 122.92, 123.96, 124.42, 125.35, 125.81, 126.01, 126.28, 126.52, 126.58, 126.65, 127.80, 128.52, 128.62, 129.25, 131.82, 134.52, 136.81, 138.82, 140.94, 143.37, 143.41, 146.66, 159.05, 162.97。

f) [N-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]-α-[2-(1-甲基乙基)苯基]-6-(1-萘基-κ-C²)-2-吡啶甲胺基 (2)-κN¹, κN²]二甲基合铪

在玻璃罐中加入 8.89 毫摩尔溶于 30 毫升甲苯的来自步骤 e) 的配体。通过注射器在该溶液中加入 8.98 毫摩尔 n-BuLi (在己烷中的 2.5M 溶液)。将该溶液搅拌 1 小时，然后加入 8.89 毫摩尔固体 HfCl₄。将该罐用空气冷却回流冷凝器加盖并将该混合物回流加热 1 小时。冷却之后，通过注射器添加 31.1 毫摩尔 MeMgBr (3.5 当量，在二乙醚中的 3.0M 溶液)，并将所得混合物在环境温度下搅拌过夜。使用与干燥箱连接的真空系统从反应混合物中去除溶剂 (甲苯、己烷和二乙醚)。在残余物中加入甲苯 (30 毫升) 并将混合物过滤，用追加的甲苯 (30 毫升) 洗涤残余物 (镁盐)。从合并的甲苯溶液中真空去除溶剂，加入己烷，然后真空去除。再加入己烷，将所得淤浆过滤并用戊烷洗涤产物，得到黄色粉末状的所需产物。

¹H NMR (C₆D₆): δ 8.58 (d, J=7.8 Hz, 1H), 8.25 (d, J=8.4 Hz, 1H), 7.82 (d, J=7.5 Hz, 1H), 7.72 (d, J=6.9 Hz, 1H), 7.50 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.36-7.27 (多重峰 , 3H), 7.19-6.99 (多重峰 , 7H), 6.82 (t, J=8.1 Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.55 (d, J=7.8Hz, 1H), 3.83 (七重峰, J=6.9 Hz, 1H), 3.37 (七重峰 , J=6.9 Hz, 1H), 2.89 (七重峰 , J=6.9 Hz, 1H), 1.38 (d, J=6.6 Hz, 3H), 1.37 (d, J=6.9 Hz, 3H), 1.17 (d, J=6.9 Hz, 3H), 1.15 (d, J=7.2 Hz, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.69 (d, J=5.4 Hz, 3H), 0.39 (d, J=6.9 Hz, 3H)。

一般的连续循环溶液丙烯-乙烯共聚 程序

根据下列程序，催化剂 A 制造实施例的丙烯-乙烯共聚物。

聚合过程是放热的。每聚合一磅丙烯就释放出大约 900BTU，每聚合一磅乙烯就释放出大约 1,500BTU。主要的工艺设计考虑因素是如何去除反应热。在由 3”环管加上两个热交换器构成的低压溶液聚合环管反应器（总体积为 31.4gals）中制造丙烯-乙烯共聚物。在反应器中注入液体状的溶剂和单体（丙烯）。共聚单体（乙烯）气体完全溶于液体溶剂。在注入反应器之前，将进料冷却至 5°C。反应器以等于 18 重量% 的聚合物浓度操作。溶液的绝热温升是从聚合反应中去除部分热的原因。反应器内的热交换器用以去除剩余反应热，从而将反应温度控制在 105°C。

所用溶剂是购自 Exxon 的名为 Isopar E 的高纯异链烷烃馏分。与再循环流（含有溶剂、丙烯、乙烯和氢）混合之前，使新鲜丙烯通过 Selexsorb COS 床以提纯。与再循环流混合之后，在使用高压 (700 psig) 进料泵将内容物泵压到反应器中之前，使合并的流通过 75 重量% 分子筛 13X 和 25 重量%Selexsorb CD 的床以进一步提纯。在将该流压缩至 750 psig 之前使新鲜乙烯通过 Selexsorb COS 床以提纯。将氢（用于降低分子量的调聚体）与压缩乙烯混合，然后将二者混合/溶解到液体进料中。将整个流体冷却至适当进料温度 (5°C)。反应器在 525 psig 和等于 105°C 的控制温度下操作。通过控制催化剂注射速率，保持反应器中的丙烯转化率。通过将跨过热交换器壳程的水温控制在 85°C，保持反应温度。反应器内的停留时间较短，10 分钟。通过反应器一次的丙烯转化率为 60 重量%。

在离开反应器后，将水和添加剂注入聚合物溶液中。水使催化剂水解，从而终止聚合反应。添加剂包括抗氧化剂、500ppm Irganox™ 1010 和 1000ppm Irgafos™ 168，它们与聚合物一起留下并充当稳定剂以防止随后在最终用户设施中进行制造之前在储存时的聚合物降解。在用于两段式脱挥发的制备中，将反应器后的溶液从反应器温度过热至 230 °C。在脱挥发过程中，去除溶剂和未反应单体。将聚合物熔体泵压到模头中以进行水下丸粒切割。

将离开脱挥发器顶部的溶剂和单体蒸气输送到聚结器中。聚结器去除脱挥发过程中夹带在蒸气中的聚合物。离开聚结器的清澈蒸气流通过一系列热交换器部分冷凝。两相混合物进入分离鼓。将冷凝的溶剂和单体提纯（这是上述再循环流）并再用在反应法中。将离开分离鼓的蒸气（主要含有丙烯和乙烯）输送到段火（block flare）中并燃烧。根据上述方法制成的丙烯-乙烯共聚物可用于本发明的丙烯 α 烯烃共聚物。

术语“机械性能平衡”用于表示通过在纵向（MD）上大于 115 克/密耳和在横向（CD）上 270 克/密耳的埃尔曼多夫撕裂强度测得的良好韧度；以及在伸长至原始长度的 200%后至少 78%的横向弹性回复；等于或大于 220 克/密耳的落镖冲击（根据 ISO 7765-1（方法 A））；和至少 700 lbft/inch²（在 200%-175%试验后）和/或 363 lbft/inch²（在 160%-140%试验后）的在拉伸套罩试验中的最终保持力。

聚合物树脂

下面描述实施例中所用的树脂。

1. LDPE-1: 0.25 克/10 分钟熔体指数 (MI)、0.921 克/毫升密度、4.8 的 MWD，低密度聚乙烯均聚物树脂，使用高压自由基制造法制备，可作为等级 LDPE 150E 购自陶氏化学公司。
2. LDPE-2: 0.22 克/10 分钟熔体指数 (MI)、0.924 克/毫升密度、7.7 的 MWD，低密度聚乙烯均聚物树脂，使用高压自由基制造法制备，可作为等级 LDPE 132I 购自陶氏化学公司。
3. LLDPE-1: 1.0 克/10 分钟熔体指数 (MI)、0.905 克/毫升密度、4.2 的 MWD，包含 15 重量%1-辛烯共聚单体衍生单元的线型低密度聚乙烯共聚物，使用齐格勒-纳塔型催化剂和溶液聚合法制备，可以以商标 ATTANE SL4102G 购自陶氏化学公司。
4. 聚乙烯掺合物 A, 0.85 克/10 分钟熔体指数 (MI)，具有大约 8.2 的 I10/I2 的 0.920 克/毫升密度反应器内掺合物，包含：(a) 使用 CGC 型催化剂和溶液法制成的具有 0.2 克/10 分钟熔体指数 (I2) 和 0.900 克/毫升密度的 38 重量%基本线型乙烯/1-辛烯共聚物；和 (b) 具有 2.9 克/10 分钟熔体指数 (I2) 和 0.933 克/毫升密度的 62 重量%齐格勒-纳塔催化（溶液法）乙烯/1-辛烯 LLDPE。

5. EVA 共聚物-1: 0.65 克/10 分钟熔体指数 (MI)、0.942 克/毫升密度、含有 19 重量%乙酸乙烯酯共聚单体的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，在高压自由基制造法中制备，可以以商品名 Escorene FL00119 购自 Exxon Mobil Chemical Company。

6. 使用催化剂 A 使用与下述聚合法类似的聚合法制成的丙烯基共聚物。该丙烯基共聚物具有小于 3.5 的分子量分布、2 克/10 分钟的熔体流速、12 重量%的乙烯含量、0.866 克/毫升的密度和 29 焦耳/克的熔化热。

7. LLDPE-2: 0.85 克/10 分钟熔体指数 (MI)、0.918 克/毫升密度、4.2 的 MWD，包含 9 重量%1-己烯共聚单体衍生单元的线型低密度聚乙烯共聚物，使用齐格勒-纳塔型催化剂和溶液聚合法制备，可以以商标 DOWLEX 2645G 购自陶氏化学公司。

8. EVA 共聚物-2: 0.7 克/10 分钟熔体指数 (MI)、0.948 克/毫升密度、含有 18 重量%乙酸乙烯酯共聚单体的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，在高压自由基制造法中制备，可以以商品名 Ateva 1807 购自 AT Plastics。

9. EVA 共聚物-3: 0.3 克/10 分钟熔体指数 (MI)、0.930 克/毫升密度、含有 6 重量%乙酸乙烯酯共聚单体的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，在高压自由基制造法中制备，可以以商品名 Ateva 1066BA 购自 AT Plastics。

薄膜制造法

实施例 1:

对于表 1 中的共挤薄膜使用三层薄膜结构 (A:B:A)。如下所述制造这些薄膜结构。在吹塑薄膜共挤线上制造三层薄膜结构，其中层 “B” (芯层) 使用具有 30:1 的 L/D 比率和通用型屏障螺杆以及 Maddock 和空腔转移混合模唇的 2.56 英寸 (6.5 厘米) 直径带槽筒形挤出机通过 8.0 英寸 (20.32 厘米) 直径多通道环形模头挤出。层 B 由 70 重量%丙烯基共聚物 (“本发明的 Coex”) 或 EVA 共聚物-1 (“对比 Coex”) 和 30 重量%LLDPE-1 制造；层 “A” 外层，使用具有 30:1 的 L/D 比率和通用型屏障螺杆以及空腔转移混合模唇的 1.97 英寸 (5 厘米) 直径带槽筒形挤出机通过 8.0 英寸 (20.32 厘米) 直径多通道环形模头挤出。层 A 由大约 70 重量%LDPE-1 和 30 重量%LLDPE-1 和 7000ppm 防粘连添加剂 (碳酸钙) 的掺合物制造。以 253 磅/小时 (115 千克/小时)

为目标输出设置总体构造。对于 A/B/A 挤出机，挤出机的重量输出率目标为 15%/70%/15%。对于构成层 A/B/A 的聚合物，典型的聚合物熔体温度为 400°F 至 473°F。使用 98 密耳模头间隙。将制成的薄膜空气吹塑至 3:1 吹胀比 (BUR) 并空气骤冷以制造三层 A/B/A 多层膜。

表 1

64532A	本发明 Coex A/B/A	对比 Coex A/B/A
平均厚度, (密耳)	3.43 密耳	3.46 密耳
在高 (200%-175%) 拉伸下的“拉伸套罩试验”后的最终保持力 (lbft/in ²)	743	769
落镖冲击 克/密耳(ISO 7765-1(方法 A))	436	324
平均埃尔曼多夫撕裂 MD 克/密耳	127	110
平均埃尔曼多夫撕裂 CD 克/密耳	295	266
拉伸至原始长度的 200%后的弹性回复 (%)	84	82

表 1 显示了制成薄膜的性质。从表 1 中可以看出，本发明的共挤薄膜结构表现出优异的弹性回复、落镖冲击、埃尔曼多夫撕裂、和在拉伸套罩试验中的最终保持力，其超过使用 EVA 代替丙烯基共聚物的对比共挤薄膜结构。

实施例 2

根据与实施例 1 所述相同的条件制造三层 A/B/A 结构，只是层的重量比为 20/60/20，吹胀比为 2.5:1，且总材料输出为 242 磅/小时。

层 B 使用 75 重量%丙烯基共聚物和 25 重量%聚乙烯掺合物 A 制造。

层 A 由聚乙烯掺合物 A 加上 3000ppm 二氧化硅抗粘连添加剂制造。

表 2 显示了这种薄膜与基于 EVA 共聚物芯层的市售标准高性能拉伸套罩膜（直接获自市场）的比较。从表 2 中可以看出，本发明的薄膜结构与市售薄膜相比表现出物理性能的优异平衡。特别地，本发明的薄膜结构表现出高得多的埃尔曼多夫撕裂强度(在 CD 和 MD 方向)，同时提供优异的落镖冲击强度、弹性回复和保持力。

表 2

	本发明 Coex A/B/A	市售标准薄 膜 (EVA 基)
平均厚度, (密耳)	3.71 密耳	4.2 密耳
在正常 (160%-140%) 拉伸下的“拉伸套罩试验”后的最终保持力 (lbft/in ²)	399	391
落镖冲击 克/密耳 (ISO 7765-1 (方法 A))	509	未测得
平均埃尔曼多夫撕裂 MD 克/密耳	361	50
平均埃尔曼多夫撕裂 CD 克/密耳	472	110
上述拉伸套罩试验后的弹性回复*	89	未测得

*获自拉伸套罩试验的样品，放置 5 分钟，然后测量长度

实施例 3:

对于表 3 中的共挤薄膜使用三层薄膜结构 (A₁:B:A₂)。如下所述制造这些薄膜结构。在吹塑薄膜共挤线上制造三层薄膜结构，其中层 “B” (芯层) 使用具有 24:1 的 L/D 比率和 Davis 标准 DSB II 屏障螺杆以及 Maddock 混合器的 2.5 英寸 (6.35 厘米) 直径平滑筒形挤出机通过 6.0 英寸 (15.24 厘米) 直径多通道环形模头挤出。层 B 由 75 重量%丙烯基共聚物和 30 重量%LDPE-2 (“本发明 Coex”) 制造；或由 100%EVA 共聚物-2 (“对比 Coex”) 制造；层 “A₁&A₂” 外层通过 6.0 英寸 (15.24 厘米) 直径多通道环形模头挤出：对于层 “A₁” (内侧)，使用具有 24:1 的 L/D 比率和通用型屏障螺杆以及 Maddock 混合器的一个 2 英寸 (5.08

厘米) 直径平滑筒形挤出机; 对于层 “A₂” (外侧), 使用具有 24:1 的 L/D 比率和通用型屏障螺杆以及扭转 Egan/Z 混合器的一个 2.5 英寸 (6.35 厘米) 直径平滑筒形挤出机。层 A₁&A₂由 100 重量%LLDPE-2 制造。以 175 磅/小时 (79.4 千克/小时) 为目标输出设置总体构造。对于 A₁/B/A₂ 挤出机, 挤出机的重量输出率目标为 20%/60%/20%。对于构成层 A₁/B/A₂ 的聚合物, 典型的聚合物熔体温度为 400°F 至 473°F。使用 70 密耳模头间隙。将制成的薄膜空气吹塑至 2.5 至 3:1 吹胀比 (BUR) 并空气骤冷以制造三层 A₁/B/A₂ 多层膜。

表 3 显示了实施例 3 的制成薄膜的性质。从表 3 中可以看出, 本发明的共挤薄膜结构表现出优异的落镖冲击、埃尔曼多夫撕裂、和在拉伸套罩试验中的最终保持力, 其超过在该结构的芯层中使用 EVA 的对比共挤薄膜结构。这些薄膜也预计表现出优异的横向弹性回复, 因为它们在高和正常交替拉伸套罩试验中表现出良好的保持力。

表 3

	对比 Coex	本发明 Coex A ₁ /B/A ₂
薄膜厚度 (密耳)	3.84	4.01
吹胀比	2.5	3.0
“交替拉伸套罩试验”高 (200%-175%) 拉伸最终保持力 (lbf/in ²)	468	409
“交替拉伸套罩试验”正常(160%-140%) 拉伸最终保持力 (lbf/in ²)	493	421
落镖冲击-B (克/密耳)	246	374
CD 埃尔曼多夫撕裂 (克/密耳)	391	530
MD 埃尔曼多夫撕裂 (克/密耳)	285	458

实施例 4:

对于表 4 中的共挤薄膜使用三层薄膜结构 (A₁:B:A₂)。如下所述制造这些薄膜结构。在吹塑薄膜共挤线上制造三层薄膜结构, 其中层 “B” (芯层) 使用具有 24:1 的 L/D 比率和 Davis 标准 DSB II 屏障螺杆以及 Moddock 混合器的 2.5 英寸 (6.35 厘米) 直径平滑筒形挤出机通过 6.0

英寸（15.24 厘米）直径多通道环形模头挤出。层 B 由 50 重量%丙烯基共聚物和 50 重量%LDPE-2（“本发明 Coex”）制造；或由 100%EVA 共聚物 3（“对比 Coex”）制造；层“A₁&A₂”外层通过 6.0 英寸（15.24 厘米）直径多通道环形模头挤出：对于层“A₁”（内侧），使用具有 24:1 的 L/D 比率和通用型屏障螺杆以及 Maddock 混合器的一个 2 英寸（5.08 厘米）直径平滑筒形挤出机；对于层“A₂”（外侧），使用具有 24:1 的 L/D 比率和通用型屏障螺杆以及扭转 Egan/Z 混合器的一个 2.5 英寸（6.35 厘米）直径平滑筒形挤出机。层 A₁&A₂ 由 100 重量%LLDPE-2 制造。以 175 磅/小时（79.4 千克/小时）为目标输出设置总体构造。对于 A₁/B/A₂ 挤出机，挤出机的重量输出率目标为 20%/60%/20%。对于构成层 A₁/B/A₂ 的聚合物，典型的聚合物熔体温度为 400°F 至 473°F。使用 70 密耳模头间隙。将制成的薄膜空气吹塑至 2.5 至 3:1 吹胀比（BUR）并空气骤冷以制造三层 A₁/B/A₂ 多层膜。

表 4 显示了实施例 4 的制成薄膜的性质。使用交替拉伸套罩试验测试薄膜。从表 4 中可以看出，本发明的共挤薄膜结构表现出优异的落镖冲击、埃尔曼多夫撕裂、和在拉伸套罩试验中的最终保持力，其超过在该结构的芯层中使用 EVA 的对比共挤薄膜结构。这些薄膜也预计表现出优异的横向弹性回复，因为它们在高和正常交替拉伸套罩试验中表现出良好的保持力。

表 4

	对比 Coex	本发明 Coex A ₁ /B/A ₂
薄膜厚度（密耳）	3.88	4.09
吹胀比	2.5	3.0
“交替拉伸套罩试验”高（200%-175%） 拉伸最终保持力（lbf/in ² ）	529	501
“交替拉伸套罩试验”正常(160%-140%) 拉伸最终保持力（lbf/in ² ）	584	498
落镖冲击-B（克/密耳）	131	164
CD 埃尔曼多夫撕裂（克/密耳）	237	375
MD 埃尔曼多夫撕裂（克/密耳）	153	268

图1

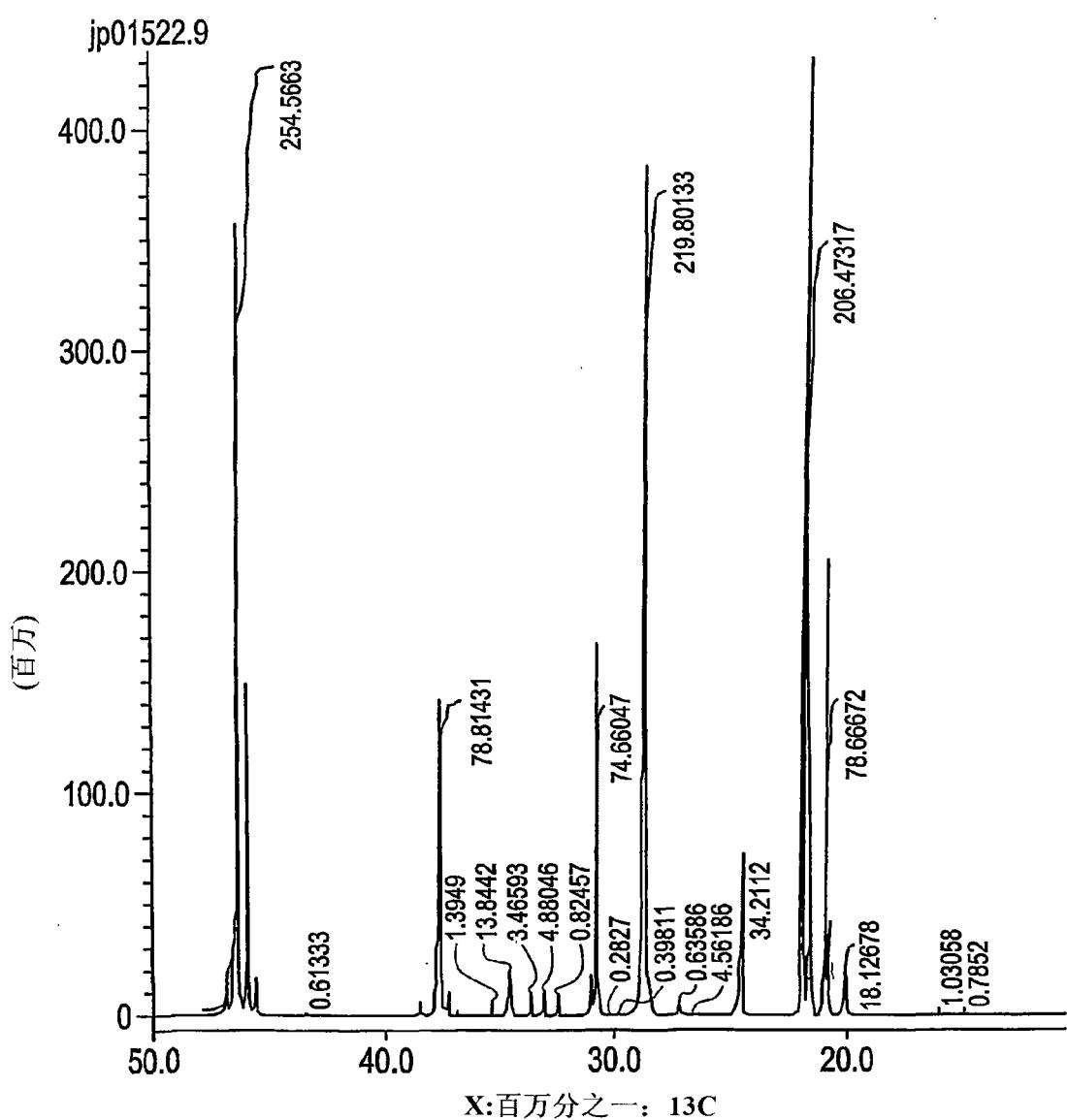


图2

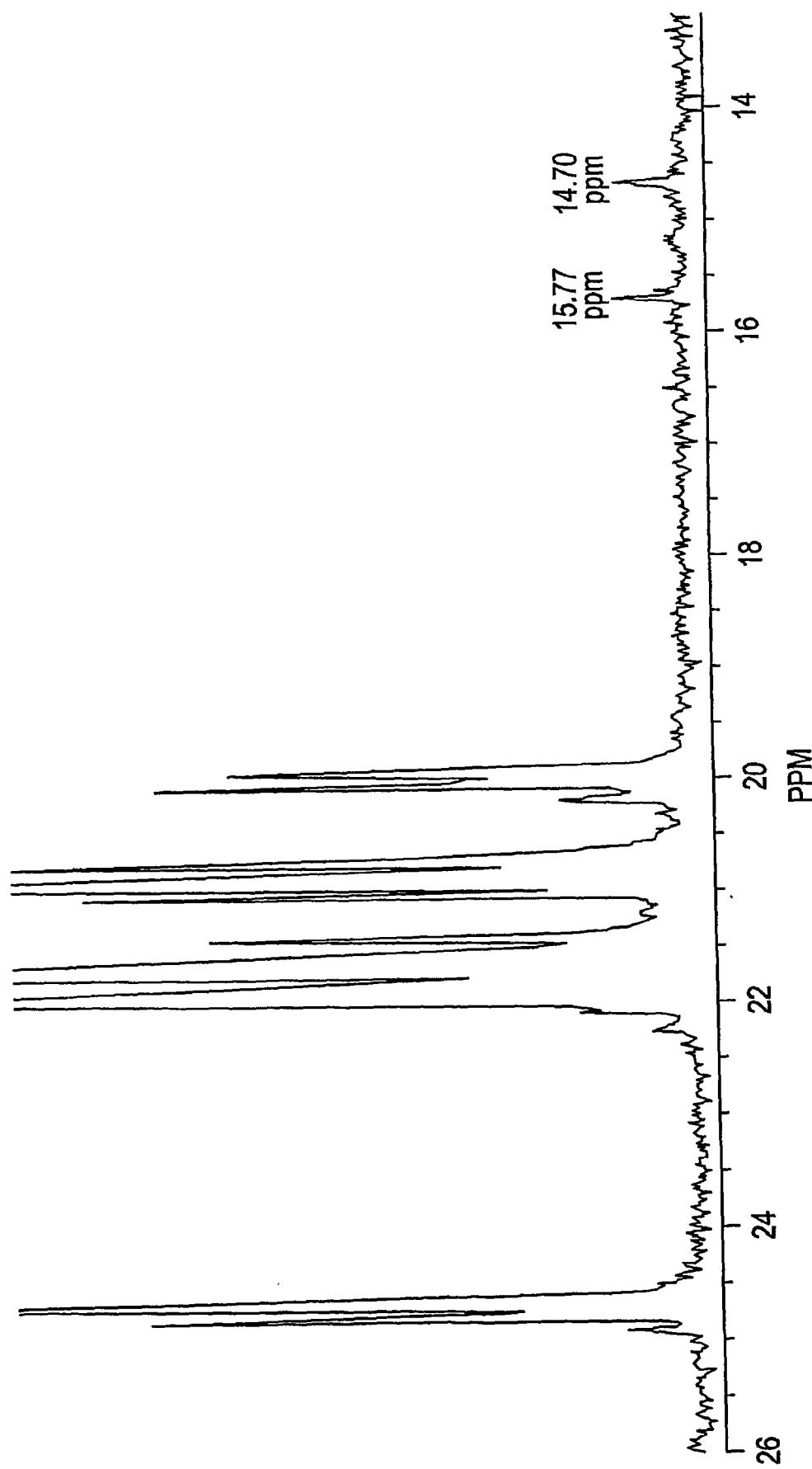


图3

