



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107636060 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201680025541.7

(22) 申请日 2016.04.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107636060 A

(43) 申请公布日 2018.01.26

(30) 优先权数据
62/160867 2015.05.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/029344 2016.04.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/182727 EN 2016.11.17

(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 J·王 M·黛米洛斯 D·S·金杰

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 封新琴

(51) Int.Cl.
C08L 23/08 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1167496 A, 1997.12.10
CN 1167496 A, 1997.12.10
CN 1169744 A, 1998.01.07
US 6723398 B1, 2004.04.20
US 6723398 B1, 2004.04.20
CN 102066466 A, 2011.05.18

审查员 杨芳

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

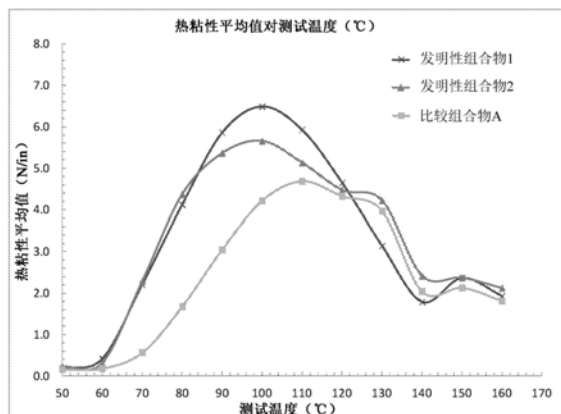
(54) 发明名称

用于挤压涂布的树脂组合物

(57) 摘要

提供基于聚乙烯的组合物,其可用于(例如)形成薄膜层。在一个方面中,组合物包括:(a)第一线性低密度聚乙烯,其具有密度0.900到0.915g/cm³和熔融指数(I₂)5.0到25g/10min,其中所述线性低密度聚乙烯为至少两种组分的掺合物:(i)20到40重量%的第二线性低密度聚乙烯,其中所述第二线性低密度聚乙烯为具有密度0.870到0.895g/cm³和熔融指数(I₂)2.0到6.0g/10min的均匀支化的乙烯/α-烯烃互聚物;以及(ii)60到80重量%的第三线性低密度聚乙烯,其中所述第三线性低密度聚乙烯的所述密度比所述第二线性低密度聚乙烯的所述密度高至少0.02g/cm³,且其中所述第三线性低密度聚乙烯的所述熔融指数(I₂)是所述第二线性低密度聚乙烯的所述熔融指数(I₂)的至少两倍。

CN 107636060 B



1. 一种用于膜的密封剂层的组合物,包括:

(a) 第一线性低密度聚乙烯,其具有密度为 0.900 到 0.915g/cm^3 及熔融指数 I_2 为 5.0 到 $25\text{g}/10\text{min}$,其中所述线性低密度聚乙烯为至少两种组分的掺合物:

(i) 26 到 34 重量%的第二线性低密度聚乙烯,其中所述第二线性低密度聚乙烯为具有密度 0.875 到 0.895g/cm^3 及熔融指数 I_2 2.0 到 $6.0\text{g}/10\text{min}$ 的均匀支化的乙烯/1-辛烯互聚物;以及

(ii) 66 到 74 重量%的第三线性低密度聚乙烯,其中所述第三线性低密度聚乙烯的密度为 0.900 到 0.925g/cm^3 且所述第三线性低密度聚乙烯的所述密度比所述第二线性低密度聚乙烯的所述密度高至少 0.02g/cm^3 ,且其中所述第三线性低密度聚乙烯的所述熔融指数 I_2 是所述第二线性低密度聚乙烯的所述熔融指数 I_2 的至少两倍,其中所述第三线性低密度聚乙烯是乙烯/1-辛烯互聚物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第三线性低密度聚乙烯为均匀支化的乙烯/1-辛烯互聚物。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第三线性低密度聚乙烯为非均匀支化的乙烯/1-辛烯互聚物。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述第一线性低密度聚乙烯具有熔融指数为 10 到 $20\text{g}/10\text{分钟}$ 。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述第二线性低密度聚乙烯具有密度为 0.875 到 0.890g/cm^3 。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述第二线性低密度聚乙烯具有熔融指数为 3.0 至 $5.0\text{g}/10\text{min}$ 。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述第三线性低密度聚乙烯的所述密度比所述第二线性低密度聚乙烯的所述密度高至少 0.024g/cm^3 。

8. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述组合物进一步包括 1 到 99 重量%的高压低密度聚乙烯。

9. 一种薄膜,包括由根据前述权利要求中任一项所述的组合物制造的至少一个层。

10. 一种制品,包括根据权利要求9所述的至少一个薄膜。

用于挤压涂布的树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明大体上涉及树脂组合物,且在一些方面中,涉及用于提供高热粘性性能的挤压涂布的树脂组合物。

背景技术

[0002] 众所周知,通过使乙烯与自由基引发剂高压聚合来制造的低密度聚乙烯(LDPE)以及通过使乙烯和 α -烯烃与茂金属或齐格勒配位(过渡金属)催化剂在低至中压下共聚合来制造的均匀或非均匀的线性低密度聚乙烯(LLDPE)及超低密度聚乙烯(ULDPE)可用于(例如)挤压涂布基材,例如纸板基材、纸基材和/或聚合物基材;用于制备用于例如一次性尿布和食品包装的应用的挤压铸造薄膜;以及用于制备例如电线和电缆护套的挤压型材。然而,虽然LDPE通常展现出极好的挤压加工性和较高挤压拉伸速率,但是LDPE挤压组合物典型地在许多应用中缺乏足够的抗机械损伤性和韧性。出于挤压涂布及挤压铸造的目的,通过提供具有较高分子量(即,具有小于约2g/10min的熔融指数 I_2)的LDPE组合物来努力改进机械损伤特性通常并不是有效的,这是因为此类组合物具有过大熔融强度而不能成功地以较高线速度拉伸。

[0003] 当LLDPE和ULDPE挤压组合物提供经改进的抗机械损伤性和韧性特性,且MDPE(中等密度聚乙烯)挤压组合物提供经改进的抗阻隔性(例如,抗水分及油脂渗透)时,这些线性乙烯聚合物典型地展现出高得不可接受的内缩和拉伸不稳定性;所述线性乙烯聚合物还典型地展现出与纯LDPE相比相对不佳的挤压加工性。通常用于工业中的一个方案是使LDPE与LLDPE掺混。虽然向LDPE中添加LLDPE提供了一些对功能性的改进,但仍将需要额外的改进。所关注的一个区域是改进的密封剂性能,尤其是在可能用于(例如)液体包装中的多层膜结构的热粘性强度方面。虽然一些现有树脂提供极佳密封剂性能,但此类树脂可能对于一些应用或对于一些薄膜转换器而言成本过高。

发明内容

[0004] 本发明利用在结合膜结构时可提供期望密封特性(例如,热粘性强度)的基于乙烯的聚合物。举例来说,在一些实施例中,本发明的树脂组合物在整个广泛的温度范围中以相对低的热密封起始温度且在非极低密度下提供期望的热粘性强度。

[0005] 在一个方面中,本发明提供一种包括(a)第一线性低密度聚乙烯的组合物,所述第一线性低密度聚乙烯具有密度0.900到0.915克/立方厘米(g/cm^3)和熔融指数(I_2)5.0到25克/10分钟($\text{g}/10\text{min}$),其中所述线性低密度聚乙烯为至少两种组分的掺合物:(i)20到40重量%的第二线性低密度聚乙烯,其中所述第二线性低密度聚乙烯为具有密度0.870到0.895 g/cm^3 和熔融指数2.0到6.0 $\text{g}/10\text{min}$ 的均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物;以及(ii)60到80重量%的第三线性低密度聚乙烯,其中所述第三线性低密度聚乙烯的所述密度比所述第二线性低密度聚乙烯的所述密度高至少0.02 g/cm^3 ,且其中所述第三线性低密度聚乙烯的所述熔融指数(I_2)为所述第二线性低密度聚乙烯的所述熔融指数(I_2)的至少两倍。

[0006] 这些实施例和其它实施例更详细地描述于具体实施方式中。

附图说明

[0007] 图1说明描述于实例中的热粘性测试结果。

具体实施方式

[0008] 除非另外规定,否则在本文中百分比是重量百分比(wt%)并且温度以℃为单位。

[0009] 如本文中所使用,术语“组合物”包含包括所述组合物的材料,以及由所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0010] 术语“包括”和其派生词并不意图排除任何额外组分、步骤或程序的存在,无论其是否在本文中公开。为了避免任何疑问,除非相反地陈述,否则在本文中通过使用术语“包括”所主张的所有组合物可以包含无论聚合或呈其它形式的任何额外添加剂、佐剂或化合物。相比之下,术语“基本上由……组成”从任何随后叙述的范围中排除任何其它组分、步骤或程序,除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除未具体界定或列举的任何组分、步骤或程序。

[0011] 如本文中所使用,术语“聚合物”是指通过使无论相同或不同类型的单体聚合来制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语均聚物(用于指仅由一种类型单体制备的聚合物,理解为微量杂质可以并入聚合物结构中)和如下文中所定义的术语互聚物。微量杂质可以并入到聚合物之中和/或之内。

[0012] 如本文中所使用,术语“互聚物”是指通过使至少两种不同类型的单体聚合来制备的聚合物。因此,通用术语互聚物包含共聚物(用以指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由超过两种不同类型的单体制备的聚合物。如本文中所使用,术语“聚合物”是指通过使无论相同或不同类型的单体聚合来制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语“均聚物”,其通常用以指由仅一种类型单体制备的聚合物;以及“共聚物”,其是指由两种或更多种不同单体制备的聚合物。

[0013] “聚乙烯”应意指包括大于50重量%的已衍生自乙烯单体的单元的聚合物。其包含聚乙烯均聚物或共聚物(意指衍生自两种或更多种共聚单体的单元)。所属领域中已知的常见聚乙烯形式包含低密度聚乙烯(LDPE);线性低密度聚乙烯(LLDPE);超低密度聚乙烯(ULDPE);极低密度聚乙烯(VLDPE);单一位点催化线性低密度聚乙烯,包含线性低密度树脂和基本上线性低密度树脂(m-LLDPE)两种;中等密度聚乙烯(MDPE);以及高密度聚乙烯(HDPE)。这些聚乙烯材料一般为所属领域所已知;然而,以下描述可以有助于理解这些不同聚乙烯树脂中的一些之间的差异。

[0014] 如本文中所使用,术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”是指包括呈聚合形式的多数量乙烯单体(按互聚物的重量计)和至少一种 α -烯烃的互聚物。

[0015] 术语“LDPE”也可被称作“高压乙烯聚合物”或“高度支化聚乙烯”,并且定义为意指聚合物在使用自由基引发剂(例如过氧化物)的情况下,在高压釜或管状反应器中在高于14,500psi(100MPa)的压力下部分地或完全地均聚或共聚(参见例如US 4,599,392,其以引用的方式并入本文中)。LDPE树脂通常具有密度在0.916到0.940g/cm³的范围内。

[0016] 术语“LLDPE”包含使用传统的齐格勒-纳塔催化剂系统所制造的树脂以及例如茂

金属(有时被称作“m-LLDPE”)的单一位点催化剂两者,并且包含线性、基本上线性或非均匀的聚乙烯共聚物或均聚物。LLDPE含有比LDPE更少的长链分支,并且包括在美国专利5,272,236、美国专利5,278,272、美国专利5,582,923以及美国专利5,733,155中进一步定义的基本上线性乙烯聚合物;均匀支化的线性乙烯聚合物组合物,例如美国专利第3,645,992号中的那些;非均匀支化的乙烯聚合物,例如根据美国专利案第4,076,698号中所公开的方法制备的那些;和/或其掺合物(例如US 3,914,342或US 5,854,045中所公开的那些)。可以通过气相、液相或浆液聚合或其任何组合,使用所属领域中已知的任何类型的反应器或反应器配置来制造LLDPE,其中气相和浆液相反应器是最优选的。

[0017] 术语“MDPE”是指具有密度从0.926到0.940g/cm³的聚乙烯。“MDPE”是使用铬催化剂或齐格勒-纳塔催化剂或使用茂金属、限定几何构型或单一位点催化剂来典型地制造,且典型地具有大于2.5的分子量分布(“MWD”)。

[0018] 术语“HDPE”是指密度大于约0.940g/cm³的聚乙烯,其通常用齐格勒-纳塔催化剂、铬催化剂或甚至茂金属催化剂制备。

[0019] 可以将本发明的组合物提供为可用于各种膜结构中(例如,薄膜、多层膜结构中的层等)的树脂。举例来说,本发明的组合物可在并入到多层膜结构的层中时提供相对高的热粘性而未显著降低所述层的总密度。先前尝试提供具有更高热粘性的树脂组合物中的缺点中的一个是其需要显著降低密度。本发明的树脂组合物有利地将具有极低密度及相对低熔融指数(I₂)的线性低密度聚乙烯的相对较小部分与具有较高密度及较高熔融指数(I₂)的线性低密度聚乙烯组合。本发明的树脂组合物可具有促进所述组合物在挤压涂布应用、挤压层压应用、铸造薄膜应用和/或其它应用中的使用的总密度及总熔融指数。

[0020] 如上文所提及,在一些实施例中,本发明提供一种包括(a)第一线性低密度聚乙烯的组合物,所述第一线性低密度聚乙烯具有密度0.900至0.915克/立方厘米(g/cm³)和熔融指数(I₂)5.0到25克/10分钟(g/10min),其中所述线性低密度聚乙烯为至少两种组分的掺合物:(i)20到40重量%的第二线性低密度聚乙烯,其中所述第二线性低密度聚乙烯具有密度0.870到0.895g/cm³和熔融指数2.0到6.0g/10min的均匀支化的乙烯/α-烯烃互聚物;以及(ii)60到80重量%的第三线性低密度聚乙烯,其中所述第三线性低密度聚乙烯的所述密度比所述第二线性低密度聚乙烯的所述密度高至少0.02g/cm³且其中所述第三线性低密度聚乙烯的所述熔融指数(I₂)为所述第二线性低密度聚乙烯的所述熔融指数(I₂)的至少两倍。

[0021] 本发明组合物可包括如本文中所描述的两个或更多个实施例的组合。

[0022] 在一些实施例中,所述第三线性低密度聚乙烯为均匀支化的乙烯/α-烯烃互聚物,而在其它实施例中,所述第三线性低密度聚乙烯为非均匀支化的乙烯/α-烯烃聚合物。

[0023] 在一个实施例中,所述第一线性低密度聚乙烯具有熔融指数(I₂)10到20g/10min。

[0024] 在一个实施例中,所述第二线性低密度聚乙烯具有密度0.890g/cm³或更小。

[0025] 在一个实施例中,所述第二线性低密度聚乙烯具有熔融指数为3.0到5.0。

[0026] 在一个实施例中,所述第三线性低密度聚乙烯的密度比所述第二线性低密度聚乙烯的密度高至少0.024g/cm³。在一个实施例中,所述第三线性低密度聚乙烯的密度比所述第二线性低密度聚乙烯的密度高至少0.026g/cm³。

[0027] 在一个实施例中,本发明的组合物进一步包括1到99重量%的高压低密度聚乙烯。

[0028] 在一个实施例中,本发明的组合物包括10到90重量%的第一线性低密度聚乙烯。

[0029] 在一个实施例中,本发明的组合物进一步包括一或多种树脂组分以及所述第一线性低密度聚乙烯。

[0030] 在一个实施例中,本发明的组合物进一步包括一或多种添加剂。在各种实施例中,所述一或多种添加剂选自以下组成的组:抗氧化剂、亚磷酸盐、粘着添加剂、颜料、着色剂、填料、成核剂、澄清剂,或其组合。

[0031] 如上文所提及,在一些实施例中,本发明的组合物适合用于或适宜用于挤压涂布应用、挤压层压应用、铸造薄膜应用,和/或其它应用。

[0032] 本发明的一些实施例涉及由如本文中所描述的本发明组合物中的任一种形成的薄膜层。本发明的一些实施例涉及包括由如本文中所描述的本发明组合物中的任一种形成的至少一个薄膜层的薄膜。本发明的一些实施例涉及包括由如本文中所描述的本发明组合物中的任一种形成的至少一个薄膜层的制品。

[0033] 本发明的组合物包括为至少两种组分的掺合物的第一线性低密度聚乙烯(LLDPE)、第二线性低密度聚乙烯和第三线性低密度聚乙烯。用于制造用于本发明的组合物中的第一线性低密度聚乙烯的优选掺合物可以通过所属领域中已知的任何合适的手段来制备,包含翻转干燥掺合、重量进料、溶剂掺合、经由化合物或侧臂挤压的熔融掺合,或其类似手段以及组合。

[0034] 第一LLDPE可包括至多100重量%的组合物。如下文所论述,在一些实施例中,组合物可包括第二聚乙烯和/或其它组分。在使用其它组分的一些实施例中,第一LLDPE可包括至少10重量%的第一LLDPE。从10到100重量%(wt%)的所有个别值和子范围包含在本文中且公开在本文中;举例来说,第一线性低密度聚乙烯的量可以从10、20、30、40、50、60、70、80或90wt%的下限到20、30、40、50、60、70、80、90或100wt%的上限。举例来说,第一线性低密度聚乙烯的量可以从10到100wt%,或在替代方案中,从10到90wt%,或在替代方案中,从20到80wt%,或在替代方案中从30到70wt%。

[0035] 在一些实施例中,第一LLDPE具有密度在0.900到0.915g/cm³的范围内。举例来说,所述密度可以从0.900、0.902、0.904、0.906、0.908或0.910g/cm³的下限到0.908、0.910、0.912、0.914或0.915g/cm³的上限。

[0036] 在一个实施例中,第一LLDPE具有熔融指数(I₂)从5.0到25克/10分钟。在一些实施例中,第一LLDPE具有熔融指数(I₂)从10到20克/10分钟,或从10到15克/10分钟。举例来说,所述熔融指数(I₂)可以从5.0、10、15或20克/10分钟的下限到15、20或25克/10分钟的上限。

[0037] 在一些实施例中,第一LLDPE具有组成分布支化指数(CDBI)为50到80。在一些实施例中,第一LLDPE具有CDBI为50到70。

[0038] 第一LLDPE可以是干燥材料在随后熔融掺合下的物理掺合物,或第一LLDPE可如美国专利第5,844,045号(其公开内容以引用的方式并入本文中)中所描述且主张来原位制造。

[0039] 第二LLDPE为第一LLDPE的第一组分。第二LLDPE可包括至多40重量%的第一LLDPE。在一些实施例中,第二LLDPE可包括至少20重量%的组合物。从20到40重量%的所有个别值和子范围包含在本文中且公开在本文中;举例来说,第二线性低密度聚乙烯的量可以从20、22、24、26、28或30的下限到30、32、34、36、38或40wt%的上限。举例来说,第二线性

低密度聚乙烯的量可以从22到38wt%，或在替代方案中，从26到34wt%。

[0040] 第二LLDPE优选地为均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物。在一个实施例中， α -烯烃具有小于或等于20个碳原子。举例来说， α -烯烃共聚单体可以优选地具有3到10个碳原子，且更优选地3到8个碳原子。示范性 α -烯烃共聚单体包含(但不限于)丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和4-甲基-1-戊烯。一种或多种 α -烯烃共聚单体可以例如选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯组成的组；或在替代方案中，选自1-丁烯、1-己烯和1-辛烯，且进一步1-己烯和1-辛烯组成的组。

[0041] 均匀的基于乙烯的聚合物(例如，乙烯/ α -烯烃互聚物)具有均一支分布，也就是说，基本上所有聚合物分子具有相同量的各自结合的共聚单体。组成分布分支指数(CDBI)已用于表征分支分布(或均匀性或非均匀性)，并且可以根据美国专利第5,246,783号使用美国专利第5,008,204号中所描述的装置来测定，其中的每一个的公开内容以引用的方式并入本文中。非均匀聚合物的CDBI在30与70之间，而均匀聚合物的CDBI在80与可高达100之间。

[0042] 在一些实施例中，第二LLDPE的密度在0.870到0.895g/cm³的范围内。在一些实施例中，第二LLDPE的密度为0.890g/cm³或更小。举例来说，所述密度可以从0.870、0.875、0.880或0.885g/cm³的下限到0.890或0.895g/cm³的上限。

[0043] 在一个实施例中，第二LLDPE的熔融指数(I₂)从2.0到6.0克/10分钟。在一些实施例中，第二LLDPE的熔融指数(I₂)从3.0到5.0克/10分钟。举例来说，所述熔融指数(I₂)可以从2.0、2.5、3.0或3.5克/10分钟的下限到4.5、5.0、5.5或6.0克/10分钟的上限。

[0044] 如上文所阐述，第二LLDPE将极低密度与相对低熔融指数组合。优选地，第二LLDPE具有密度0.870到0.895g/cm³和熔融指数(I₂)2.0到6.0克/10分钟，更优选地，密度为0.870到0.890g/cm³和熔融指数为3.0至5.0g/cm³。

[0045] 第一LLDPE的第二组分为第三LLDPE。第三LLDPE具有比第二LLDPE更高的密度和更高的熔体指数，且如下文中所阐述，以重量百分比计是第一LLDPE的较大部分。

[0046] 第三LLDPE可包括至多80重量%的第一LLDPE。在一些实施例中，第三LLDPE可包括至少60重量%的第一LLDPE。第三LLDPE优选地包括60到80重量%的第一LLDPE。从60到80重量%(wt%)的所有个别值和子范围包含在本文中且公开在本文中；举例而言，第三线性低密度聚乙烯的量可以从60、62、64、66、68或70的下限到70、72、74、76、78或80wt%的上限。举例来说，第三线性低密度聚乙烯的量可以从62到78wt%，或在替代方案中，从66到74wt%。

[0047] 第三LLDPE为乙烯/ α -烯烃互聚物。在一个实施例中， α -烯烃具有小于或等于20个碳原子。举例来说， α -烯烃共聚单体可以优选地具有3到10个碳原子，且更优选地3到8个碳原子。示范性 α -烯烃共聚单体包含(但不限于)丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和4-甲基-1-戊烯。一或多种 α -烯烃共聚单体可例如选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯组成的组；或在替代方案中，选自1-丁烯、1-己烯和1-辛烯，且进一步1-己烯和1-辛烯组成的组。

[0048] 第三LLDPE可以是非均匀支化或均匀支化的，但优选地是均匀支化的。均匀的基于乙烯的聚合物具有均一支分布，也就是说，基本上所有聚合物分子具有相同量的各自结合的共聚单体。非均匀支化的基于乙烯的聚合物(例如，乙烯/ α -烯烃互聚物)典型地使用齐格勒/纳塔型催化剂系统产生，并且具有更多的分布在聚合物的较低分子量分子中的共聚

单体。组成分布分支指数 (CDBI) 已用于表征分支分布 (或均匀性或非均匀性), 并且可以根据美国专利第5,246,783号使用美国专利第5,008,204号中所描述的装置来测定, 其中的每一个的公开内容以引用的方式并入本文中。非均匀聚合物的CDBI在30与70之间, 而均匀聚合物的CDBI在80与可高达100之间。

[0049] 在一些实施例中, 第三LLDPE的密度比第二LLDPE的密度高至少 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 。在一些实施例中, 第三LLDPE的密度比第二LLDPE的密度高至少 $0.024\text{g}/\text{cm}^3$ 。在一些实施例中, 第三LLDPE的密度比第二LLDPE的密度高至少 $0.026\text{g}/\text{cm}^3$ 。在一些实施例中, 第三LLDPE的密度在 0.900 到 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。在一些实施例中, 第三LLDPE的密度为 $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大, 优选地为 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大, 更优选地为 $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大。在一些实施例中, 第三LLDPE的密度在 0.910 到 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。举例来说, 所述密度可以从 0.900 、 0.905 、 0.910 、 0.915 或 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 的下限到 0.910 、 0.915 、 0.920 、 0.925 或 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 的上限。

[0050] 在一些实施例中, 第三LLDPE的熔融指数 (I_2) 为第二LLDPE熔融指数的至少两倍。在一些实施例中, 第三LLDPE的熔融指数 (I_2) 为第二LLDPE熔融指数的至少三倍。在一些实施例中, 第三LLDPE的熔融指数 (I_2) 为第二LLDPE的熔融指数的至少四倍。在一些实施例中, 第三LLDPE的熔融指数 (I_2) 从10到30克/10分钟。在一些实施例中, 第三LLDPE的熔融指数 (I_2) 从15到25克/10分钟。举例来说, 所述熔融指数 (I_2) 可以从10、12.5、15、17.5、20、22.5或25克/10分钟的下限到20、22.5、25、27.5或30克/10分钟的上限。

[0051] 如上文所阐述, 第三LLDPE将比第二LLDPE高至少 $0.020\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度与第二LLDPE的熔融指数 (I_2) 熔融指数 (I_2) 组合。

[0052] 在一些实施例中, 第一LLDPE可包括其它组分。

[0053] 在一些实施例中, 除了第一LLDPE以外, 本发明的组合物还可包括其它组分。在一些实施例中, 本发明的组合物可进一步包括第二聚乙烯树脂, 例如另一乙烯/ α -烯烃互聚物。举例来说, 在一些实施例中, 本发明的组合物可包括LDPE (即, 高压低密度聚乙烯)。所述LDPE可包括1到99重量%的全部组合物, 替代地从3到50重量%的全部组合物, 替代地从10到40%, 更优选地从15到35%。一般来说, 可包含的LDPE树脂越多, 可需要以获得良好内缩特性的第一LLDPE越少。此类LDPE材料在所属领域中是众所周知的, 并且包含在高压釜或管状反应器中制造的树脂。用作第二聚乙烯树脂的优选LDPE的密度在从 0.915 到 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$, 优选地从 0.916 到 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$, 更优选地从 0.917 到 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

[0054] 例如抗氧化剂 (例如, 受阻酚类, 例如由汽巴盖吉 (Ciba Geigy) 提供的 Irganox® 1010或 Irganox® 1076)、亚磷酸盐 (例如, 也由汽巴盖吉提供的 Irgafos® 168)、粘着添加剂 (例如, PIB)、Standostab PEPQ™ (由Sandoz提供)、颜料、着色剂、填料、成核剂、澄清剂及类似物的添加剂也可以包含于本发明的组合物中, 达到其基本上并不干扰所述组合物的性能的程度 (例如, 在挤压涂布应用、挤压层压应用及/或铸造薄膜应用中)。这些组合物优选地不含有或仅含有有限量的抗氧化剂, 这是因为这些化合物可在一些应用中干扰对基材的粘着力。由本发明组合物或使用本发明组合物制造的制品还可含有用以增强防粘连特性及摩擦系数特性的添加剂, 包含 (但不限于) 未处理及经处理二氧化硅、滑石、碳酸钙及黏土, 以及伯脂肪酸酰胺、仲脂肪酸酰胺和经取代脂肪酸酰胺、冷却辊脱模剂、硅酮涂布等。还可以添加其它添加剂以增强例如透明铸造薄膜的防雾特性, 如Niemann在 (例如) 美国专利第4,

486,552号中所描述,其公开内容以引入的方式并入本文中。还可以添加另外其它添加剂(例如仅季铵化合物或与乙烯丙烯酸(EAA)共聚物或其它功能性聚合物组合)以增强本发明的涂布、型材及薄膜的抗静电特性,并且允许(例如)包装或制造电子灵敏性商品。还可以添加例如马来酸酐接枝聚乙烯的其它功能性聚合物以增强尤其是对极性基材的粘着力。

[0055] 用于制造本发明的聚合物挤压组合物的优选掺合物可以通过所属领域中已知的任何合适的手段制备,包含翻转干燥掺合、重量进料、溶剂掺合、经由化合物或侧臂挤压的熔融掺合,或其类似手段以及组合。

[0056] 本发明的组合物(无论用于单层或多层构造中)可用于制造如所属领域中一般已知的挤压涂布、挤压型材及挤压铸造薄膜。当出于涂布目的使用本发明组合物或将其用于多层构造中时,基材或相邻材料层可以是极性或非极性的,包含例如(但不限于)纸产品、金属、陶瓷、玻璃和各种聚合物(尤其是其它聚烯烃),和其组合。对于挤压分布,可潜在地制造各种制品,包含(但不限于)冰箱垫圈、电线及电缆护套、电线涂布、医疗导管及水管道,其中组合物的物理特性适合于所述目的。由本发明组合物制造或与其一起制造的挤压铸造薄膜还可以潜在地用于食品包装及工业缠绕膜应用中。

[0057] 除非本文另外指示,否则以下分析方法用于描述本发明的各方面:

[0058] 熔融指数

[0059] 根据ASTM D-1238,在190°C下和分别在2.16kg和10kg负载下测量熔融指数 I_2 (或 I_2)和 I_{10} (或 I_{10})。其值是以g/10min为单位报告。

[0060] 密度

[0061] 根据ASTM D4703制备用于密度测量的样品。根据ASTM D792,方法B在样品按压的一小时内进行测量。

[0062] 动态剪切流变

[0063] 在10MPa压力下,在空气中使每个样品在177°C下压缩成型为“3mm厚×25mm直径”圆形薄片维持5分钟。接着将样品从压力机取出并且放在柜台上冷却。

[0064] 恒温频率扫描测量是在氮气净化下,在配备有25mm平行板的ARES应变受控流变仪(TA仪器(TA Instruments))上进行。对于每次测量,在间隙归零之前,使流变仪热平衡至少30分钟。将样品圆盘放在板上,并且使其在190°C下熔融五分钟。随后使板接近2mm,修整样品,并且随后开始测试。所述方法另外内设五分钟延迟,以允许温度平衡。在190°C下历经0.1到100rad/s的频率范围以每十个间隔五个点进行实验。应变幅度恒定在10%。根据幅度和相位分析压力反应,由其计算储能模量(G')、损耗模量(G'')、复模量(G^*)、动态粘度(η^* 或 Eta^*)和 $\tan\delta$ (或 $\tan\delta$)。

[0065] DSC

[0066] 差示扫描热量测定法(DSC)是通过配备有RCS(制冷冷却系统)冷却附件的TA Q1000DSC(TA仪器;特拉华州纽卡斯尔(New Castle,DE))测量,并且使用自动取样器模块来进行测试。在测试期间,使用50毫升/分钟的氮气净化气体流速。将每个样品按压到薄膜中并且在约175°C下熔融于压力机中;接着使熔融的样品经空气冷却至室温($\sim 25^\circ\text{C}$)。将冷却材料的3到10mg样品切成6mm直径圆盘,称重,放在轻质铝盘(约50mg)中,并且使其卷曲封闭。接着测试样品的热行为。

[0067] 样品的热行为通过使样品温度向上和向下变化以形成对温度的反应曲线来测定。

首先将样品快速加热到180℃并保持在等温状态3分钟,以便除去任何先前的热历程。随后,以10℃/分钟冷却速率使样品接着冷却到-40℃,并且在-40℃下保持3分钟。接着以10℃/分钟加热速率将样品加热到150℃。记录冷却曲线和第二加热曲线。所测定的值为峰值熔融温度(T_m)、峰值结晶温度(T_c)、熔化热(H_f)。从第二加热曲线中报告熔化热(H_f)和峰值熔融温度。从冷却曲线测定峰值结晶温度。

[0068] 常规凝胶渗透色谱法(conv.GPC)

[0069] 来自珀里莫查公司(PolymerChar,西班牙巴伦西亚(Valencia,Spain))的GPC-IR高温色谱系统装备有精密检测器(马萨诸塞州阿姆赫斯特(Amherst,MA))、2040型2-角度激光散射检测器、IR5红外检测器和4-毛细管粘度计(两种都来自珀里莫查公司)。使用珀里莫查公司仪器控制软件和数据采集界面进行数据采集。系统配备有来自安捷伦技术公司(Agilent Technologies,加利福尼亚州圣克拉拉(Santa Clara,CA))的在线溶剂脱气装置和泵送系统。

[0070] 注射温度控制在150摄氏度。所用的柱是来自聚合物实验室(Polymer Laboratories,英国什罗普郡(Shropshire,UK))的三个10微米“混合B”柱。所用溶剂是1,2,4三氯苯。样品以“50毫升溶剂中0.1克聚合物”的浓度制备。色谱溶剂和样品制备溶剂各自含有“200ppm的丁基化羟基甲苯(BHT)”。两种溶剂源都经氮气鼓泡。基于乙烯的聚合物样品在160摄氏度下温和地搅拌三小时。注射体积为200微升,并且流动速率为1毫升/分钟。GPC柱组通过运行21种“窄分子量分布”聚苯乙烯标准品来进行校准。标准品的分子量(MW)在580到8,400,000克/摩尔的范围内,并且所述标准品包含于六种“混合液(cocktail)”混合物中。每种标准混合物在个别分子量之间具有至少十倍间隔。标准混合物购自聚合物实验室公司。聚苯乙烯标准品针对等于或大于1,000,000克/摩尔的分子量以“50mL溶剂中0.025g”制备,并且针对小于1,000,000克/摩尔的分子量以“50mL溶剂中0.050g”制备。

[0071] 在温和搅动下,使聚苯乙烯标准品在80℃下溶解并持续30分钟。首先运行窄标准品混合物,并且按照“最高分子量组分”递减的次序使降解降到最低。使用方程式1(如Williams和Ward,《聚合物科学杂志:聚合物快报(J.Polym.Sci.,Polym.Letters)》,6,621(1968)中所述),将聚苯乙烯标准物峰值分子量换算为聚乙烯分子量:

$$[0072] \quad M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B \quad (\text{方程式1}),$$

[0073] 其中M是分子量,A等于0.4316且B等于1.0。

[0074] 根据以下方程式2到方程式4计算数均分子量($M_n(\text{conv gpc})$)、重均分子量($M_w(\text{conv gpc})$)和z均分子量($M_z(\text{conv gpc})$):

$$[0075] \quad M_n(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ 整合开始}}^{i=RV \text{ 整合结束}} (IR_{\text{测量通道}i})}{\sum_{i=RV \text{ 整合开始}}^{i=RV \text{ 整合结束}} (IR_{\text{测量通道}i} / \text{Log}M_{PEi})} \quad (\text{方程式2}).$$

$$[0076] \quad M_w(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ 整合开始}}^{i=RV \text{ 整合结束}} (\text{Log}M_{PEi} IR_{\text{测量通道}i})}{\sum_{i=RV \text{ 整合开始}}^{i=RV \text{ 整合结束}} (IR_{\text{测量通道}i})} \quad (\text{方程式3}).$$

$$[0077] \quad M_z(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ 整合开始}}^{i=RV \text{ 整合结束}} (\text{Log}M_{PEi}^2 IR_{\text{测量通道}i})}{\sum_{i=RV \text{ 整合开始}}^{i=RV \text{ 整合结束}} (\text{Log}M_{PEi} IR_{\text{测量通道}i})} \quad (\text{方程式4}).$$

[0078] 在方程式2到方程式4中, RV是柱保留体积(线性间隔), 以“每秒1点”收集, IR是来自GPC仪器的IR5测量通道的减去基线的IR检测器信号, 以伏为单位, 并且 $\text{Log}M_{\text{PE}}$ 是从方程式1测定的聚乙烯等效MW。使用来自珀里莫查公司的“GPC One软件(2.013H版)”进行数据计算。

[0079] 结晶洗脱分级(CEF)

[0080] 用配备有IR-4检测器(珀里莫查公司, 西班牙)和2040型二角度光散射检测器(精密检测器, 目前为安捷伦技术公司(Agilent Technologies))的结晶洗脱分级(CEF)(珀里莫查公司, 西班牙)(Monrabal等人,《大分子研讨会文集(Macromol. Symp.)》257, 71-79(2007))进行共聚单体分布分析。IR-4检测器在组成模式下用C006和B057两个过滤器操作。刚好在检测器烘箱中的IR-4检测器之前装设 $50 \times 4.6\text{mm}$ 的10微米保护柱(聚合物实验室, 目前为安捷伦技术公司)。邻-二氯苯(ODCB, 99%无水级)和2,5-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)购自西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)。硅胶40(粒子大小 $0.2 \sim 0.5\text{mm}$)购自EMD Chemicals。硅胶在使用前在真空烘箱中在 160°C 下干燥约两小时。将八百毫克BHT和五克硅胶添加到两升ODCB中。含有BHT和硅胶的ODCB现在被称为“ODCB”。此ODCB在使用前用经干燥氮气(N_2)鼓泡一小时。经干燥氮气是通过以 $<90\text{psig}$ 传送氮气通过 CaCO_3 和 5\AA 分子筛来获得的此类氮气。所得氮气应具有大致 -73°C 的露点。在 160°C 下, 振荡2小时下, 用自动取样器以 4mg/ml (除非另外规定)进行样本制备。注射体积是 300ml 。CEF的温度曲线是: 在以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 110°C 到 30°C 下结晶; 在 30°C 下热平衡持续5分钟(包含可溶性分级洗脱时间设定为2分钟); 在以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 30°C 到 140°C 下洗脱。在结晶期间的流动速率为 $0.052\text{ml}/\text{min}$ 。在洗脱期间的流动速率是 $0.50\text{ml}/\text{min}$ 。以一个数据点/秒采集数据。

[0081] CEF柱根据US 2011/0015346 A1使用具有 $1/8$ 英寸不锈钢管的 $125\mu\text{m} \pm 6\%$ 的玻璃珠(MO-SCI特殊产品)通过陶氏化学公司(the Dow Chemical Company)封装。CEF柱的内部液体体积在 2.1mL 与 2.3mL 之间。柱温度校准通过使用NIST标准参考材料线性聚乙烯1475a($1.0\text{mg}/\text{ml}$)与二十烷($2\text{mg}/\text{ml}$)于ODCB中的混合物来进行。CEF温度校准由四个步骤组成:⁽¹⁾ 计算定义为所测量的二十烷峰值洗脱温度减 30.00°C 之间的温度偏移的延迟体积;⁽²⁾ 从CEF原始温度数据减去洗脱温度的温度偏移。应注意, 此温度偏移为实验条件, 例如洗脱温度、洗脱流动速率等的函数;⁽³⁾ 产生在 30.00°C 和 140.00°C 的范围内转化洗脱温度的线性校准线, 以使得NIST线性聚乙烯1475a在 101.0°C 下具有峰值温度, 并且二十烷具有 30.0°C 的峰值温度;⁽⁴⁾ 对于在 30°C 下等温测量的可溶性级分, 通过使用 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的洗脱加热速率来线性外推洗脱温度。获得所报告的洗脱峰值温度以使得观测到的共聚单体含量校准曲线与US 2011/0015346 A1中先前报告的那些一致。将来自此分析的数据用于计算CDBI, 如本文中所阐述。

[0082] 热粘性

[0083] 对薄膜的热粘性测量使用Enepay商业测试机器, 根据ASTM F-1921(方法B)进行。测试之前, 遵循ASTMD-618(程序A)在 23°C 和 $50\% \text{R.H.}$ 下调节样品最少40小时。热粘性测试模拟在密封有可能完全冷却之前将材料填充到小袋或袋子中。

[0084] 沿加工方向从具有最长尺寸的三层共挤压的层压薄膜切割 $8.5'' \times 14''$ 尺寸的薄片。从所述薄膜切割 $1''$ 宽和 $14''$ 长的条带[样品只需要具有足以夹持的长度]。在一定温度范围内对这些样品进行测试并且结果报告为随温度变化的最大负载。典型温度步骤是 5°C 或

10°C,其中在每个温度下进行6次重复测试。测试中使用的参数如下:

[0085] 样本宽度:25.4mm(1.0in)

[0086] 密封压力:0.275N/mm²

[0087] 密封停留时间:1.0s

[0088] 延迟时间:0.18s

[0089] 剥离速度:200mm/s

[0090] Enepay机器产生0.5英寸的密封。数据报告为热粘性曲线,其中平均热粘性力(N)绘制为随温度变化,如例如图1中所示。热粘性引发温度是达到预先界定的最小热粘性力所需的温度。这个力典型地在1N到2N范围内,但将取决于特定应用而变化。最终的热粘性强度是热粘性曲线中的峰值。热粘性范围是密封强度超过最小热粘性力时的温度范围。

[0091] 共聚单体分布支化指数(CDBI)

[0092] 依赖于来自上文所阐述的结晶洗脱分级(CEF)分析的数据,根据美国专利第5,246,783号使用美国专利第5,008,204号中所描述的装置来测定CDBI,所述专利中的每一个的公开内容以引入的方式并入本文中。

[0093] 实例

[0094] 以下实例说明本发明,但并不意欲限制本发明的范围。

[0095] 掺合物组分和比较组合物A的制备

[0096] 以供用于本发明的组合物中的掺合物组分A和掺合物组分B以及比较组合物A如下制备。所有原材料(单体和共聚单体)和过程溶剂(窄沸腾范围高纯度异链烷烃溶剂)在引入到反应环境中之前用分子筛纯化。氢气在加压气缸中以高纯度级别供应并且不进行进一步纯化。反应器单体进料流通过机械压缩机加压到大于反应压力。所述溶剂和共聚单体进料通过泵加压到大于反应压力。用纯化溶剂将个别催化剂组分手动分批稀释到指定组分浓度并且加压到大于反应压力。所有反应进料流量用质量流量计测量并且用计算机自动化阀门控制系统来独立控制。

[0097] 将新鲜共聚单体进料机械加压,并且可取决于反应器配置在若干潜在位置处将其注射到所述过程中,所述共聚单体进料包含:仅用于第一反应器的进料流、仅用于第二反应器的进料流、独立的第一和第二反应器进料流两种;或在溶剂分流到两个反应器之前注射到共用流中。一些共聚单体注射组合仅在运行双反应器配置时是可能的。

[0098] 反应器配置选项包含单一反应器操作(用于掺合物组分A和掺合物组分B)和双串联反应器操作(用于比较组合物A)。

[0099] 连续的溶液聚合反应器由充满液体的非绝热等温循环环流反应器组成,其在除热下模拟连续搅拌的槽反应器(CSTR)。独立地控制所有新鲜溶剂、单体、共聚单体、氢气和催化剂组分进料是可能的。通过传送进料流通过热交换器来对到反应器的全部新鲜进料流(溶剂、单体、共聚单体和氢气)进行温度控制。在两个位置处将聚合反应器的全部新鲜进料注射到反应器中,其中每一注射位置之间的反应器体积大致相等。用接受全部新鲜进料质量流量的一半的每个注射器来控制新鲜进料。将催化剂组分经专门设计的注射托管架注射到聚合反应器中,并在注射到所述反应器中之前将其组合成一种混合催化剂/助催化剂进料流。用计算机控制主催化剂组分进料以将反应器单体转化率维持在指定目标下。助催化剂组分基于所计算的与主催化剂组分的指定摩尔比进料。每个新鲜注射位置(进料或催化

剂)后,立即用静态混合元件将进料流与循环聚合反应器内含物混合。使反应器的内含物连续地循环通过热交换器,所述热交换器负责去除大量反应热,且冷却液侧的温度负责将等温反应环境维持在指定温度下。围绕反应器环路的循环由泵提供。

[0100] 在双串联反应器配置(用于比较组合物A)中,来自第一聚合反应器的流出物(含有溶剂、单体、共聚单体、氢气、催化剂组分和聚合物)离开所述第一反应器环路,并且被添加到第二反应器低压新鲜进料注射的第二反应器环路下游中。

[0101] 在所有反应器配置中,最终反应器流出物(双串联反应器的第二反应器流出物或单一反应器流出物)进入在添加合适反应剂(典型地为水)且与所述反应剂反应的情况下去活化的区域。还可以在此相同反应器离开位置添加其它添加剂。

[0102] 在催化剂去活化且添加添加剂之后,反应器流出物进入脱除挥发份系统,其中从非聚物流去除聚合物。粒化并收集经分离聚合物熔体。非聚物流穿过分离从所述系统去除的大部分乙烯的设备的各种零件。大部分溶剂和未反应的共聚单体在穿过纯化系统之后再循环回到反应器中。从所述过程净化少量溶剂和共聚单体。

[0103] 用于掺合物组分A和B的聚合条件报告在表1中。第一反应器催化剂(CatA)是(叔丁基(二甲基(3-(吡咯啶-1-基)-1H-茛-1-基)硅烷基)氨基)二甲基钛。第一反应器助催化剂(CatB)是双(氢化动物脂烷基)甲基、四(五氟苯基)硼酸盐(1-)胺。第一反应器清除剂(CatC)是改性的甲基铝氧烷(MMAO)。

[0104] 表1

	单位	掺合物组分 A	掺合物组分 B
反应器配置		单一反应器	单一反应器
共聚单体		1-辛烯	1-辛烯
反应器进料			
第一反应器全部溶剂流量	lb/hr	1999	1123
第一反应器全部乙烯流量	lb/hr	297	387
第一反应器全部共聚单体流量	lb/hr	397	171
第一反应器氢气进料流量	SCCM	6466	7761
反应			
[0105] 第一反应器控制温度	°C	110	170
第一反应器乙烯转化率	%	85.3	90.1
第一反应器粘度	cP	213	152
第一反应器催化剂	类型	CatA	CatA
第一反应器助催化剂	类型	CatB	CatB
第一反应器清除剂	类型	CatC	CatC
第一反应器催化剂效率	g 聚合物/g 催化剂金属	7,431,000	1,329,775
第一反应器助催化剂与催化剂金属摩尔比	比率	1.3	1.1
第一反应器清除剂与催化剂金属摩尔比	比率	8.0	5.0

[0106] 用于在双串联反应器配置中制造的比较组合物A的聚合条件报告在表2中。第一反应器催化剂(CatD)是[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,4,5-η)-2,3,4,5-四甲基-2,4-环戊二烯-1-基]硅烷胺并(2-)-κ.N] [(1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯]-钛。第一反应器助催化剂(CatE)是三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷。第一反应器清除剂(CatC)是改性的甲基铝氧烷(MMAO)。第二反应器催化剂是齐格勒-纳塔预混合物。第二反应器助催化剂(CatF)是三乙基铝(TEA)。比较组合物A包括58%的第一反应器组分,其是熔融指数I₂为15

克/10分钟且密度为0.9016g/cm³的均匀支化的LLDPE组分;以及42%的第二反应器组分,其是熔融指数为15克/10分钟且密度为0.9219g/cm³的非均匀支化的LLDPE组分。

[0107] 表2

	单位	比较组合物 A
反应器配置		双串联
共聚单体		1-辛烯
反应器进料		
第一反应器全部溶剂流量	lb/hr	938
第一反应器全部乙烯流量	lb/hr	207
第一反应器全部共聚单体流量	lb/hr	155
第一反应器氮气进料流量	SCCM	1,345
第二反应器全部溶剂流量	lb/hr	280
第二反应器全部乙烯流量	lb/hr	92
第二反应器全部共聚单体流量	lb/hr	96
第二反应器氮气进料流量	SCCM	5,711
反应		
第一反应器控制温度	°C	135
第一反应器乙烯转化率	%	76.0
第二反应器控制温度	°C	190
第二反应器乙烯转化率	%	86.0
第一反应器催化剂	类型	CatD
第一反应器助催化剂	类型	CatE
第一反应器助催化剂 2	类型	CatC
第一反应器催化剂效率	g 聚合物/g 催化剂金属	800,000
第一反应器助催化剂与催化剂金属摩尔比	比率	3.0
第一反应器助催化剂 2 与催化剂金属摩尔比	比率	5.0
第二反应器催化剂	类型	齐格勒-纳塔预混合物
第二反应器助催化剂	类型	CatF
第二反应器催化剂效率	g 聚合物/g 催化剂金属	219,000
第二反应器铝与钛摩尔比	比率	4.0

[0109] 掺合物组分A和B的各种特性经测量并报告在表3中。掺合物组分A和B是可用于形成本发明的发明性组合物的均匀支化的LLDPE。掺合物组分C是可购自陶氏化学公司的如DOWLEX™2517的非均匀支化的LLDPE,并且其特性也经测量并报告在表2中。掺合物组分C可以与掺合物组分A一起使用以同样形成本发明的发明性组合物。

[0110] 表3

[0111]

	单位	掺合物组分A	掺合物组分B	掺合物组分C
类型		均匀	均匀	非均匀
密度	g/cc	0.887	0.916	0.917
I ₂	g/10min	4.3	21.6	25.6
I ₁₀ /I ₂		6.1	6.1	6.9
Mn (conv.)	g/mol	36,968	21,390	15,713
Mw (conv.)	g/mol	76,919	48,121	50,639
Mz (conv.)	g/mol	125,250	80,015	127,379

Mw/Mn		2.08	2.25	3.22
Mz/Mw		1.63	1.66	2.52
Eta*(0.1rad/s)	Pa.s	1,518	329	403
Eta*(1.0rad/s)	Pa.s	1,496	328	395
Eta*(10rad/s)	Pa.s	1,330	317	353
Eta*(100rad/s)	Pa.s	835	252	250
Eta*0.1/Eta*100		1.82	1.30	1.61
Tm1	°C	82.6	108.9	123.9
Tm2	°C			117.3
Tm3	°C			107.2
Tc1	°C	63.4	91.3	103.4
CDBI		99.4	82.9	54.6

[0112] 发明性组合物的制备

[0113] 发明性组合物1和2由掺合物组分A、B和C制备。发明性组合物1使用30%掺合物组分A和70%掺合物组分B来制造。发明性组合物2使用30%掺合物组分A和70%掺合物组分C来制造。发明性组合物1和2的各种特性和比较组合物A组合物的各种特性经测量并报告在表4中。

[0114] 表4

	单位	发明性组合物 1 (30% A + 70% B)	发明性组合物 2 (30% A + 70% C)	比较组合物 A
类型		均匀+均匀	均匀+非均匀	均匀+非均匀
密度	g/cc	0.908	0.910	0.911
I ₂	g/10 min	12.0	14.2	14.5
I ₁₀ /I ₂		6.4	6.7	6.7
Mn (conv.)	g/mol	23,797	18,004	19,288
Mw (conv.)	g/mol	57,200	59,081	51,596
Mz (conv.)	g/mol	102,620	136,899	121,489
Mw/Mn		2.40	3.28	2.68
Mz/Mw		1.79	2.32	2.35
Eta* (0.1 rad/s)	Pa.s	614	555	539
Eta* (1.0 rad/s)	Pa.s	612	545	526
Eta* (10 rad/s)	Pa.s	571	501	480
Eta* (100 rad/s)	Pa.s	414	354	348
Eta* 0.1/Eta* 100		1.49	1.57	1.55
Tm1	°C	107.2	123.2	124.1
Tm2	°C		117.9	115.4
Tm3	°C		105.6	98.6
Tc1	°C	93.7	106.3	99.5
CDBI		67.0	54.1	73.3

[0117] 共挤压铸造薄膜的制备

[0118] 3层共挤压铸造薄膜由Collin铸造薄膜线制备。铸造作业线由两个20mm和一个30mm的25:1L/D Dr.Collin挤压机组成,所述挤压机具有空气冷却机筒和水冷式入口进料区。所有挤压机具有特塑耐(Xaloy)/诺信(Nordson)阻隔型螺钉。机筒、模具内部和进料块皆涂布有抗蚀涂层。控制系统由控制操作的专有FECON Dr.Collin软件组成。挤压过程由定

位在断路器板之前的压力传感器以及30mm机筒上的四个加热器区和20mm机筒上的三个加热器区(每个区位于适配器处,两个在进料块上,且两个区在模具上)来监测。软件还追踪挤压机RPM、安培、kg/hr速率、熔融压力(阻隔)、线速度和每个挤压机的熔融温度。

[0119] 设备规格包含Dr.Collin三/五层进料块和Dr.Collin 250mm弯曲口缘铸造模具。三个冷却辊具有抛光的铬终饰面,以及144mm O.D.×350mm长的初级线圈,和72mm O.D.×350mm长的两个额外冷却辊。这些辊的表面修整成5到6 μm 。全部三个冷却辊具有循环通过其以提供淬灭的冷却水,其中添加控制GWK TECO微处理器的温度控制单元以用于将所述辊加热至最高90 $^{\circ}\text{C}$ 。通过三个iNOEX称量料斗测量速率,其中每个料斗上的计力传感器用于重力控制。薄膜或薄片辊卷绕在3" I.D.核心上的Dr.Collin两个位置卷绕器上。输出薄膜和薄片纵切机工作台定位于轧辊前面,其中调节件收集在两个拉力可调整卷线轴上的工作台下方。所述作业线的最大输送率为12kg/hr(使用三个挤压机),并且最大线速度为65m/min。

[0120] 铸造薄膜由具有3.5密耳的总薄膜厚度的3层组成。所述三层的比率为25%密封剂层、50%粘结层和25%背层。密封剂层由100%的发明性组合物1、发明性组合物2或比较组合物A形成。发明性组合物1和2通过称重掺合物组分形成(如上文表2和3中所指示),并且随后在将其供应到挤压机中以形成所述密封剂层之前使其翻转掺合至少30分钟。粘结层包括90%ATTANETM4202 ULLDPE和10%AMPLIFY GR 205功能性聚合物的掺合物,这两种是由陶氏化学公司提供的商用树脂。称量所述两种组分并且随后在将其供应到挤压机中以形成粘结层之前使其翻转掺合至少30分钟。所述背层包括由BASF提供的Ultramid Nylon B36 LN。

[0121] 如上文所描述测量所述薄膜中的每一个的热粘性,并且结果展示于图1中。如图1所示,发明性组合物1和2各自展示在比比较组合物A更广的温度范围中的实质上较高热粘性强度。发明性组合物1和2还展示相对于比较组合物A显著降低的热密封引发温度。

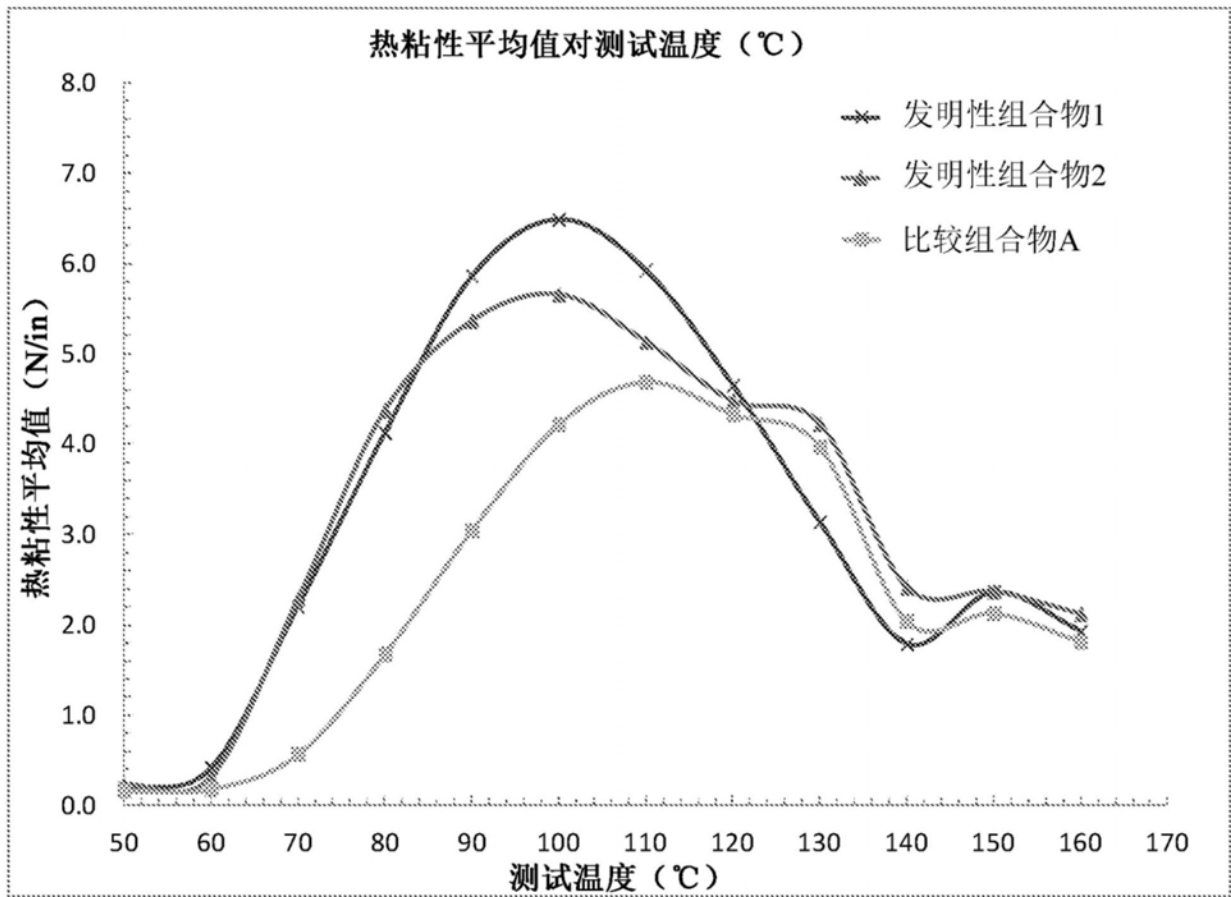


图1