



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104582931 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380042969.9

(22)申请日 2013.05.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104582931 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据  
61/664,327 2012.06.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.02.12

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/042136 2013.05.22

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/003923 EN 2014.01.03

(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 王践 N·R·萨瓦加翁卡  
M·德米洛斯

(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.  
B29C 47/00(2006.01)  
C08J 5/18(2006.01)  
C08L 23/08(2006.01)

审查员 金媛媛

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物和由其制备的膜

(57)摘要

本发明提供了一种适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物以及由此制备的膜。根据本发明的适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物,其包括以下物质的熔融共混产物:(a)0.5至5重量%的高密度聚乙烯,其密度为0.950至0.970g/cm<sup>3</sup>且熔体流动速率(I<sub>2</sub>)为小于0.5g/10分钟,且分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)为10至40,M<sub>z</sub>为800,000至5,000,000g/mol;(b)90重量%或更高的线性低密度聚乙烯,其密度为0.910至0.950g/cm<sup>3</sup>,熔体指数(I<sub>2</sub>)为0.1至小于或等于5g/10分钟;(c)任选的基于水滑石的中和剂;(d)任选的一种或多种成核剂;(e)和任选的一种或多种抗氧化剂。

1. 适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:
  - 0.5至5重量%的高密度聚乙烯,其密度为 $0.950$ 至 $0.970\text{g/cm}^3$ 且熔体指数( $I_2$ )为小于 $0.5\text{g}/10$ 分钟,且分子量分布( $M_w/M_n$ )为 $10$ 至 $40$ , $M_z$ 为 $800,000$ 至 $5,000,000\text{g/mol}$ ;
  - 90重量%或更高的线性低密度聚乙烯,其密度为 $0.910$ 至 $0.950\text{g/cm}^3$ ,熔体指数( $I_2$ )为 $0.1$ 至小于或等于 $5\text{g}/10$ 分钟;
  - 任选的基于水滑石的中和剂;
  - 任选的一种或多种成核剂;
  - 和任选的一种或多种抗氧化剂。
2. 权利要求1的聚乙烯共混物组合物,其中所述线性低密度聚乙烯为非均匀线性低密度聚乙烯。
3. 权利要求1的聚乙烯共混物组合物,其中当所述聚乙烯共混物组合物经由吹塑膜方法形成膜时,输出速率相对于所述线性低密度聚乙烯改善至少 $6\%$ 。
4. 吹塑膜,其包括权利要求1的聚乙烯共混物组合物。
5. 制品,其包括一个或多个含有权利要求1的聚乙烯共混物组合物的吹塑膜。
6. 容器装置,其含有:
  - (a) 一个或多个基板;和
  - (b) 一个或多个层,所述层包括一个或多个含有权利要求1的聚乙烯共混物组合物的吹塑膜。

## 适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物和由其制备的膜

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求2012年6月26日提交的美国临时专利申请No.61/664,327的权益。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物和由其制备的膜。

### 背景技术

[0004] 挤出吹塑膜方法中使用聚合物材料如基于乙烯的组合物是广为人知的。挤出吹塑膜方法使用挤出机,其加热、熔融和传递熔体聚合物材料并迫使其通过环形模头。该基于乙烯的膜由模头牵拉并形成管形,最终通过一对牵引辊或者夹辊。然后将内部压缩空气从心轴压入,导致该管直径增加,形成为期望尺寸的气泡(bubble)。由此将吹塑膜沿两个方向拉伸,即在轴向,也就是通过使用使该气泡的直径膨胀的强迫空气(forced air),和在该气泡的长度方向上,也就是通过绕组单元(winding element)的作用,该绕组单元将气泡拉伸通过该机器。也将外部空气引入到该气泡圆周的周围,从而在当熔体离开模头时,将熔体冷却。通过向该气泡中引入或多或少的内部空气来改变该膜的宽度由此增加或者减少气泡尺寸。膜的厚度主要通过增加或者降低该牵引辊或者夹辊的速度来控制牵引速率(draw-down rate)而得到控制。

[0005] 然后气泡在通过该牵引辊或者夹辊之后立即塌陷成膜的两个层。然后可通过切割或者密封进一步加工冷却的膜,从而生产各种消费品。

[0006] 尽管在生产适合用于吹塑膜的聚合材料方面进行了研究努力,但是仍然需要适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物,提供改善的输出速率。此外,仍然需要生产适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物,提供改善的输出速率的方法。

### 发明内容

[0007] 本发明提供适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物和由其制备的膜。

[0008] 在一个实施方案中,本发明提供适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物,其包括以下物质的熔融共混产物:(a)0.5至5重量%的高密度聚乙烯,其密度为0.950至0.970g/cm<sup>3</sup>且熔体流动速率(I<sub>2</sub>)为小于0.5g/10分钟,且分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)为10至40,M<sub>z</sub>为800,000至5,000,000g/mol;(b)90重量%或更高的线性低密度聚乙烯,其密度为0.910至0.950g/cm<sup>3</sup>,熔体指数(I<sub>2</sub>)为0.1至小于或等于5g/10分钟;(c)任选的基于水滑石的中和剂;(d)任选的一种或多种成核剂;(e)和任选的一种或多种抗氧化剂。

[0009] 在可供选择的实施方式中,本发明提供包括如上所述的聚乙烯共混物组合物的吹塑膜。

[0010] 在另一可供选择的实施方式中,本发明还提供一种制品,所述制品包括一个或多个含有如上所述的聚乙烯共混物的吹塑膜。

[0011] 在另一可供选择的实施方式中,本发明还提供容器装置,所述容器装置含有:(a)

一个或多个基板；和(b)一个或多个层，所述层包括一个或多个含有如上所述的聚乙烯共混物组合物的吹塑膜。

[0012] 在可供选择的实施方式中，本发明提供了一种根据前述实施方式中任一项的适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物、吹塑膜、制品和/或容器装置，不同之处在于当所述聚乙烯共混物组合物经由吹塑膜工艺成膜时，输出速率相对于类似线性低密度聚乙烯至少改进6%。

#### [0013] 发明详述

[0014] 本发明提供了适合用于吹塑膜应用的聚乙烯共混物组合物和由其制备的膜。本文所使用的术语“聚乙烯共混物组合物”是指至少本文所述的高密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯的物理共混物。

[0015] 根据本发明的适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物，其包括以下物质的熔融共混产物：(a)0.5至5重量%的高密度聚乙烯，其密度为0.950至0.970g/cm<sup>3</sup>且熔体流动速率(I<sub>2</sub>)为小于0.5g/10分钟，且分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)为10至40，M<sub>z</sub>(Z-平均分子量)为800,000至5,000,000g/mol；(b)90重量%或更高的线性低密度聚乙烯，其密度为0.910至0.950g/cm<sup>3</sup>，熔体指数(I<sub>2</sub>)为0.1至小于或等于5g/10分钟；(c)任选的基于水滑石的中和剂；(d)任选的一种或多种成核剂；(e)和任选的一种或多种抗氧化剂。

[0016] 聚乙烯共混物组合物的密度为0.910至0.955g/cm<sup>3</sup>。从0.910至0.955g/cm<sup>3</sup>的所有单个数值和子集范围都包含在此并且公开在此；例如，密度可以从作为下限的0.910、0.915g/cm<sup>3</sup>至作为上限的0.925、0.930、0.940、0.945或0.955g/cm<sup>3</sup>。例如，聚乙烯共混物组合物可以具有以下密度：0.917至0.935g/cm<sup>3</sup>；或在备选方案中，0.918至0.925g/cm<sup>3</sup>；或在备选方案中，0.919至0.923g/cm<sup>3</sup>。

[0017] 聚乙烯共混物组合物的熔体指数(I<sub>2</sub>)为0.1至5g/10分钟。从0.1至5g/10分钟的所有单个数值和子集范围都包含在此并且公开在此；例如，熔体指数(I<sub>2</sub>)可以从作为下限的0.1、0.2、0.5或0.8g/10分钟至作为上限的1、2、3、4或5g/10分钟。例如，聚乙烯共混物组合物可以具有的熔体指数(I<sub>2</sub>)为0.2至5g/10分钟；或者，在备选方案中，0.2至3g/10分钟；或者在备选方案中，0.5至2g/10分钟。

[0018] 本发明的聚乙烯共混物组合物可以提供更高的熔体强度、更高的气泡稳定性和更高的输出速率以及改善的光学性能。

[0019] 在另一实施方案中，当所述聚乙烯共混物组合物经由吹塑膜工艺成膜时，输出速率相对于类似线性低密度聚乙烯至少改进6%，例如6至20%。

#### [0020] HDPE组分

[0021] 根据本发明的适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物包括0.5至5重量%的高密度聚乙烯。所述高密度聚乙烯包括(a)小于或等于100重量%，例如至少65重量%、或至少70重量%、或至少80重量%、或至少90重量%的衍生自乙烯的单元；和(b)小于35重量%，例如小于25重量%、或小于20重量%、或小于10重量%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元。术语“高密度聚乙烯”是指含有多于50摩尔%聚合的乙烯单体(基于可聚合单体的总量)并且任选可以含有至少一种共聚单体的聚合物。

[0022]  $\alpha$ -烯烃共聚单体通常具有不大于20个碳原子。例如，该 $\alpha$ -烯烃共聚单体可优选具有3至10个碳原子，和更优选3至8个碳原子。示例性的 $\alpha$ -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯，

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。所述一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体可例如选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯；或者在备选实施方案中，选自1-己烯和1-辛烯。

[0023] 高密度聚乙烯的密度为大于0.950至0.970g/cm<sup>3</sup>。例如，密度可以为作为下限的0.951、0.953或0.954g/cm<sup>3</sup>至作为上限的0.960、0.965或0.970g/cm<sup>3</sup>。

[0024] 高密度聚乙烯的分子量分布( $M_w/M_n$ )为10至40。例如，分子量分布( $M_w/M_n$ )可以从作为下限的10、12、15或18至作为上限的25、30、35或40。

[0025] 高密度聚乙烯的熔体指数( $I_2$ )为小于0.5g/10分钟，例如0.01至小于0.5。

[0026] 高密度聚乙烯的 $z$ -平均分子量( $M_z$ )为800,000至5,000,000g/mol。

[0027] 可以使用任何常规的乙烯(共)聚合反应制备高密度聚乙烯。该常规乙烯(共)聚合反应方法包括，但不限于，以并联、串联和/或它们的任何组合的方式使用一个或多个常规反应器(例如流化床气相反应器、环管反应器、搅拌釜式反应器、间歇反应器)在一种或多种催化剂体系(包括但不限于齐格勒-纳塔催化剂体系、金属茂催化剂体系和/或后金属茂催化剂体系)的存在下进行的气相聚合法、淤浆相聚合法、液相聚合法和它们的组合。

[0028] 线性低密度聚乙烯(LLDPE)组分

[0029] 根据本发明的适合用于吹塑膜的聚乙烯共混物组合物包括90重量%或更高的线性低密度聚乙烯(LLDPE)；例如，90至99重量%；或者在备选方案中，95至99重量%；或者在备选方案中，97至99重量%。在一个实施方案中，线性低密度聚乙烯为非均匀线性低密度聚乙烯(hLLDPE)。本文使用的术语非均匀线性低密度聚乙烯(hLLDPE)是指经由包括2个或多个活性聚合位点的多相催化剂体系制备的线性低密度聚乙烯。

[0030] LLDPE的密度为0.917至0.950g/cm<sup>3</sup>。从0.910至0.950g/cm<sup>3</sup>的所有单个数值和子集范围都包含在此并且公开在此；例如，密度可以从作为下限的0.910、0.915、0.917、0.918或0.919g/cm<sup>3</sup>至作为上限的0.930、0.941、0.947或0.950g/cm<sup>3</sup>。例如，LLDPE可以具有以下密度：0.915至0.950g/cm<sup>3</sup>；或者在备选方案中，0.917至0.950g/cm<sup>3</sup>；或在备选方案中，0.918至0.925g/cm<sup>3</sup>；或在备选方案中，0.918至0.922g/cm<sup>3</sup>；或在备选方案中，0.919至0.921g/cm<sup>3</sup>。

[0031] LLDPE的分子量分布( $M_w/M_n$ )为2至5，例如，3.5至5。

[0032] LLDPE的熔体指数( $I_2$ )为0.1至5g/10分钟。从0.1至5g/10分钟的所有单个数值和子集范围都包含在此并且公开在此；例如，熔体指数( $I_2$ )可以从作为下限的0.1、0.2、0.5或0.8g/10分钟至作为上限的1、2、3、4或5g/10分钟。例如，LLDPE以具有的熔体指数( $I_2$ )为0.2至5g/10分钟；或者，在备选方案中，0.2至3g/10分钟；或者在备选方案中，0.5至2g/10分钟。

[0033] LLDPE的熔体流动比( $I_{10}/I_2$ )可以为6至10。6至10的所有单个数值和子集范围都包含在此并且公开在此。例如，LLDPE的熔体流动比( $I_{10}/I_2$ )可以为7至10；或者在备选方案中，7至9。

[0034] 在一个实施方案中，LLDPE在差示扫描量热法(DSC)加热曲线上具有2或更多个峰，根据差示扫描量热法(DSC)方法测量。

[0035] LLDPE可以包含小于35重量%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元。小于35重量%的所有单个数值和子集范围都包含在此并且公开在此；例如，LLDPE可以包含小于25重量%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元；或者在备选方案中，小于20重量%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元；或者在备选方案中，小于15重量%的衍生自

一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元;或者在备选方案中,小于10重量%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元。

[0036]  $\alpha$ -烯烃共聚单体通常具有不大于20个碳原子。例如,该 $\alpha$ -烯烃共聚单体可优选具有3至10个碳原子,和更优选3至8个碳原子。示例性的 $\alpha$ -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯,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。所述一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体可例如选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯;或者在备选实施方案中,选自1-己烯和1-辛烯。

[0037] LLDPE可以包括至少65重量%的衍生自乙烯的单元。从至少65重量%的所有单个数值和子范围都包括在本文中并公开在本文中;例如,LLDPE可以包括至少75重量%的衍生自乙烯的单元;或者在备选方案中,至少85重量%的衍生自乙烯的单元;或者在备选方案中,至少90重量%的衍生自乙烯的单元。

[0038] LLDPE可以进一步与一种或多种额外的组分例如其他聚合物和/或添加剂混配。这样的添加剂包括但不限于一种或多种基于水滑石的中和剂、防静电剂、颜色增强剂、染料、润滑剂、填料、颜料、主抗氧化剂、辅助抗氧化剂、加工助剂、UV稳定剂、成核剂,和/或其组合。LLDPE可含有任何量的添加剂。LLDPE可包括合并重量为约0至约10重量%的这些添加剂,基于LLDPE和这些添加剂的总重量。

[0039] 可以使用任何常规的乙烯(共)聚合反应制备LLDPE。该常规乙烯(共)聚合反应方法包括,但不限于,以并联、串联和/或它们的任何组合的方式使用一个或多个常规反应器(例如流化床气相反应器、环管反应器、搅拌釜式反应器、间歇反应器)在一种或多种催化剂体系(包括但不限于齐格勒-纳塔催化剂体系、金属茂催化剂体系和/或后金属茂催化剂体系)的存在下进行的气相聚合、淤浆相聚合、液相聚合和它们的组合。

[0040] 这样的LLDPE可以商品名DOWLEX<sup>TM</sup>从The Dow Chemical Company购得。

#### [0041] 添加剂

[0042] 该聚乙烯共混物组合物还可包括一种或多种另外的添加剂。这些添加剂包括但不限于一种或多种基于水滑石的中和剂,一种或多种成核剂,一种或多种防静电剂,一种或多种颜色增强剂,一种或多种染料,一种或多种润滑剂,一种或多种填料,一种或多种颜料,一种或多种主抗氧化剂,一种或多种辅助抗氧化剂,一种或多种加工助剂,一种或多种紫外线稳定剂,和/或其组合。该聚乙烯共混物组合物可包括任何量的这些添加剂。该聚乙烯共混物组合物可包括总重量为约0至约10重量%的这些添加剂,基于聚乙烯共混物组合物的总重量。

#### [0043] 生产

[0044] 该聚乙烯共混物组合物通过任何常规的熔融共混方法如通过挤出机如单螺杆或双螺杆挤出机挤出而制备。可将该HDPE、LLDPE和任选的一种或多种添加剂以任何顺序通过一个或多个挤出机进行熔融共混,从而形成均匀的聚乙烯共混物组合物。

#### [0045] 应用

[0046] 可将该聚乙烯共混物组合物通过例如吹塑膜方法形成为膜。在一个实施方案中,当将该聚乙烯共混物组合物经由吹塑膜工艺形成为膜时,该输出速率相对于类似线性低密度聚乙烯改善至少6%。在一个实施方案中,该聚乙烯共混物组合物可形成为多层吹塑膜结构。在另一实施方式中,该聚乙烯共混物组合物可形成为与一个或多个基板相连的单层或

多层吹塑膜结构。根据本发明制备的该吹塑膜可用作层压膜,其中该吹塑的聚乙烯膜粘性层合至基板如双轴取向的聚丙烯(BOPP)膜或者双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯(BOPET)膜,衬垫膜,密封平幅,收缩膜,拉伸膜,等。根据本发明的吹塑膜的厚度为0.3至5密耳,如0.5至5密耳。

## 实施例

[0047] 以下实施例说明本发明,但不意图限制本发明的范围。本发明的实施例证实当所述聚乙烯共混物组合物经由吹塑膜工艺成膜时,输出速率相对于类似线性低密度聚乙烯至少改进6%。

[0048] 聚乙烯共混物组合物的组分:

[0049] LLDPE1为在存在有基于齐格勒-纳塔的催化剂体系的单一反应器中经由溶液聚合方法制备的线性低密度聚乙烯,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.96g/10分钟且密度为约0.920g/cm<sup>3</sup>,其可以商品名DOWLEX 2045G从The Dow Chemical Company购得。测量LLDPE1的性质并报道在表1中。

[0050] HDPE-1为在存在有基于齐格勒-纳塔的催化剂体系的单一反应器中在不存在任何其他共聚单体时经由溶液聚合方法制备的高密度聚乙烯,熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.27g/10分钟且密度为约0.958g/cm<sup>3</sup>,其由The Dow Chemical Company提供。测量HDPE-1的性质并报道在表1中。

[0051] HDPE-2为在存在有基于齐格勒-纳塔的催化剂体系的以串联构造连接的双元反应器中经由气相聚合方法制备的高密度聚乙烯(乙烯/己烯共聚物),熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.185g/10分钟且密度为约0.958g/cm<sup>3</sup>,其由The Dow Chemical Company提供。测量HDPE-2的性质并报道在表1中。

[0052] HDPE-3为在存在有基于铬的催化剂体系的单一反应器中经由气相聚合方法制备的高密度聚乙烯(乙烯/己烯共聚物),熔体指数(I<sub>2</sub>)为约0.026g/10分钟且密度为约0.955g/cm<sup>3</sup>,其由The Dow Chemical Company提供。测量HDPE-3的性质并报道在表1中。

[0053] 本发明组合物1

[0054] 本发明组合物1为聚乙烯共混物组合物,其包括以下物质的熔融共混产物:(a)3重量%的HDPE-2和(b)97重量%的LLDPE1。测量本发明组合物1的性质并报道在表2中。

[0055] 本发明组合物2

[0056] 本发明组合物2为聚乙烯共混物组合物,其包括以下物质的熔融共混产物:(a)3重量%的HDPE-3;和(b)97重量%的LLDPE1。测量本发明组合物1的性质并报道在表2中。

[0057] 对比组合物A

[0058] 对比组合物A为聚乙烯共混物组合物,其包含100重量%的LLDPE1。测量对比组合物A的性质并报道在表2中。

[0059] 对比组合物B

[0060] 对比组合物B为聚乙烯共混物组合物,其包括以下物质的熔融共混产物:(a)3重量%的HDPE-1;和(b)97重量%的LLDPE1。测量对比组合物B的性质并报道在表2中。

[0061] 本发明的膜1

[0062] 经由吹塑膜工艺基于在表3中报道的工艺条件将本发明的组合物1成形为本发明

的膜1。测量本发明的膜1(单层膜)的性质,并且结果报道在表4中。在表4中报道的膜性质针对的是在最大速率(约14.8lb/hr/in或373lb/hr)制备的膜。

[0063] 本发明的膜2

[0064] 经由吹塑膜工艺基于在表3中报道的工艺条件将本发明的组合物2成形为本发明的膜2。测量本发明的膜2(单层膜)的性质,并且结果报道在表4中。在表4中报道的膜性质针对的是在最大速率(约16.3lb/hr/in或409lb/hr)制备的膜。

[0065] 对比膜A

[0066] 经由吹塑膜工艺基于在表3中报道的工艺条件将对比组合物A成形为对比膜A。测量对比膜A(单层膜)的性质,并且结果报道在表4中。在表4中报道的膜性质针对的是在最大速率(约13.9lb/hr/in或349lb/hr)制备的膜。

[0067] 对比膜B

[0068] 经由吹塑膜工艺基于在表3中报道的工艺条件将对比组合物B成形为对比膜B。测量对比膜B(单层膜)的性质,并且结果报道在表4中。在表4中报道的膜性质针对的是在最大速率(约13.6lb/hr/in或343lb/hr)制备的膜。

[0069] 表1

[0070]

	单位	HDPE-1	HDPE-2	HDPE-3	LLDPE1
密度	g/cm <sup>3</sup>	0.958	0.958	0.955	0.920
I <sub>2</sub>	g/10min	0.27	0.185	0.026	0.96
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>		8.0	20.9	30.0	7.87

[0071]

粘度(0.1rad/s)	Pa.s	27,145	43,147	134,000	8,636
粘度(1.0rad/s)	Pa.s	18,499	17,224	40,255	7,021
粘度(10rad/s)	Pa.s	9,297	5,548	10,551	4,260
粘度(100rad/s)	Pa.s	3,082	1,412	2,380	1,677
Tan Δ (0.1rad/s)		4.64	1.55	1.00	10.4
熔体强度	cN	6.0	9.9	31.2	3.0
M <sub>n</sub>	g/mol	45,299	8,734	12,625	28,750
M <sub>w</sub>	g/mol	184,874	193,826	284,361	115,650
M <sub>z</sub>	g/mol	528,491	1,224,131	2,010,839	386,194
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		4.08	22.2	22.5	4.02
T <sub>m1</sub> (DSC)	°C	119.4	118.3	118	122.3
T <sub>m2</sub> (DSC)	°C				110.4
T <sub>1</sub> (DSC)	°C	135.1	132.7	133.8	105.0
融化热	J/g	219.3	217.8	210.4	140.5

[0072] 表2

[0073]

聚合物性质	单位	本发明的组合物 1	本发明的组合物 2	对比组合物 A	对比组合物 B
密度	g/cm <sup>3</sup>	0.921	0.921	0.920	0.921
I <sub>2</sub>	g/10 min	0.936	0.884	0.960	0.929
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>		7.45	8.05	7.87	7.19
粘度(0.1 rad/s)	Pa.s	8,700	9,544	8,636	8,675
粘度(1.0 rad/s)	Pa.s	6,956	7,446	7,021	7,058
粘度(10 rad/s)	Pa.s	4,154	4,380	4,260	4,265
粘度(100 rad/s)	Pa.s	1,617	1,691	1,677	1,668
TanΔ(0.1 rad/s)		9.4	8.0	10.4	10.5
熔体强度	cN	3.2	3.5	3.0	3.2
M <sub>n</sub>	g/mol	28,348	27,900	28,750	29,215
M <sub>w</sub>	g/mol	116,726	114,881	115,650	116,021
M <sub>z</sub>	g/mol	386,519	371,464	386,194	370,786
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		4.12	4.12	4.02	3.97
T <sub>m1</sub> (DSC)	°C	122.8	122.4	122.3	121.7
T <sub>m2</sub> (DSC)	°C	111.3	110.8	110.4	109.5
T <sub>cl</sub> (DSC)	°C	111.4	110.0	105.0	108.9
融化热	J/g	142.7	143.6	140.5	142.1

[0074] 表3

[0075]

膜的制备	单位	本发明的膜 1	本发明的膜 2	对比膜 A	对比膜 B
最大输出速率	lbs/hr	373	409	349	343

[0076]

最大输出速率	lbs/hr/inch	14.8	16.3	13.9	13.6
相对于对比组合物 A 的速率改进	%	6.9	17.2	0	-1.7
螺杆转速(RPM)	RPM	52.8	60.3	46.8	49.1
霜白线高度(FLH-英寸)	Inch	57	67	57	58
外部空气(%)	%	45	48.6	45.7	41.2
IBC 排放空气(%)	%	96.3	97.1	97.6	97.4
IBC 供应空气(%)	%	35	35	34.9	35.5
%满载电流	%	8.4	5.8	6.3	8
马力	HP	12	8	5	12
桶 P1 (psi)	psi	3100	3280	3650	3130
桶 P2 (psi)	Psi	3870	4090	4240	3940
桶 P3 (psi)	Psi	4260	4420	4300	4270
筛压力 (psi)	Psi	4280	4530	4240	4250
适配器压力 (psi)	Psi	2480	2680	2400	2480

[0077] 表3续表

[0078]

膜的制备	单位	本发明的膜1	本发明的膜2	对比膜A	对比膜B
------	----	--------	--------	------	------

熔点	°F	447	455	444	443
温度性能(°F)					
桶T1	°F	350	350	350	350
桶T2	°F	425	425	425	425
桶T3	°F	380	380	380	380
桶T4	°F	325	325	325	325
桶T5	°F	345	345	345	345
筛T	°F	430	430	430	430
适配器T	°F	445	445	445	445
拦网T	°F	430	430	430	430
下模T	°F	440	440	440	440
内模T	°F	440	440	440	440
上模T	°F	440	440	440	440

[0079] 表4

[0080]

膜的性质	单位	本发明的膜1	本发明的膜2	对比膜A	对比膜B
膜的厚度	密耳	2	2	2	2
落镖冲击耐性-(方法A)	g	340	292	424	283
撕裂:Elmendorf-MD	g/密耳	409	398	452	455

[0081]

撕裂:Elmendorf-CD	g/密耳	559	646	514	580
击穿强度	ft*1bf/in <sup>3</sup>	259	260	321	270
总雾度	%	18.6	27.9	21.5	31.1
内部雾度	%	4.0	5.2	4.5	4.8
光泽度	%	34.3	23.4	33.6	20.6
割线模量-CD(1%)	psi	46355	45046	44333	47200
割线模量-MD(1%)	psi	42784	40409	38174	39913

[0082] 试验方法

[0083] 试验方法包括以下:

[0084] 熔体指数

[0085] 熔体指数(I<sub>2</sub>和I<sub>10</sub>)根据ASTM D-1238在190℃和分别在2.16kg和10kg载荷测得。它们的值以g/10min给出。

[0086] 密度

[0087] 用于测量密度的样品根据ASTM D4703制备。测量在使用ASTM D792,方法B进行样品压制的1小时内进行。

[0088] 动态剪切流变

[0089] 将样品在177℃在10MPa压力下在空气中压缩模塑成3mm厚x 25mm直径圆片,保持5分钟。然后从压机中取出样品,并将其置于操作台上冷却。

[0090] 恒温扫频测量(constant temperature frequency sweep measurements)在ARES

应变控制的流变仪(TA Instruments)(安装有25mm平行板)上在氮气吹洗下进行。对于每个测量,在将间隙调零之前将该流变仪热平衡至少30分钟。将样品置于板上,并使其在190℃熔融5分钟。然后使该板闭合至2mm,修剪样品,然后开始试验。该方法另外设置5分钟延迟,从而容许温度平衡。将该实验在190℃在0.1-100rad/s的频率范围每10个时间间隔里在5个点进行。应变幅度恒定为10%。根据振幅和相位分析应力响应,从中计算存储模量( $G'$ ),损耗模量( $G''$ ),复数模量( $G^*$ ),动态粘度( $\eta^*$ ),和 $\tan(\delta)$ 或 $\tan \Delta$ 。

[0091] 熔体强度

[0092] 熔体强度测量在衔接至Gottfert Rheotester 2000毛细管流变仪的Gottfert Rheotens 71.97(Göettfert Inc.;Rock Hill,SC)上进行。以平的进入角(180度)将聚合物熔体挤出通过毛细管模头,其中毛细管直径为2.0mm和长径比(毛细管长度/毛细管直径)为15。

[0093] 在将该样品在190℃平衡10分钟之后,活塞以恒定的0.265mm/秒的活塞速率运行。该标准试验温度为190℃。将该样品以2.4mm/秒<sup>2</sup>的加速度单轴拉伸至位于该模头下方100mm的一组加速夹辊。记录拉伸力随着夹辊的卷带速度的变化。熔体强度记录为线料断裂之前平稳状态的力(plateau force,cN)。以下条件用于熔体强度测量:活塞速度=0.265mm/秒;轮加速度=2.4mm/s<sup>2</sup>;毛细管直径=2.0mm;毛细管长度=30mm;和机筒直径=12mm。

[0094] DSC结晶度测定

[0095] 差示扫描量热法(DSC)可用于在宽范围的温度测量样品在给定温度的结晶度。对于实施例,安装有RCS(Refrigerated Cooling System)冷却附件和自动进样器模块的TA型Q1000DSC(TA Instruments;New Castle,DE)用来进行该试验。在试验过程中,使用50ml/分钟的氮气吹洗气体流速。将每个样品压成薄膜,并在压机中在175℃熔融;然后将熔融的样品空气冷却至室温(~25℃)。将3-10mg冷却物的样品切成6mm直径的圆盘,称重,置于轻的铝盘(约50mg)中,并卷曲包封。然后测试样品的热性质。

[0096] 样品的热性质通过将样品的温度向上和向下改变从而建立响应和温度分布的关系曲线来确定。首先将样品快速加热至180℃,并保持等温状态三分钟从而除去任何前面的热历史。接着,将样品以10℃/分钟的冷却速率冷却至-40℃,并在-40℃保持3分钟。然后将样品以10℃/分钟的加热速率加热至150℃。记录冷却曲线和第二次加热曲线。确定的值是聚乙烯样品的峰值熔融温度( $T_m$ ),峰值结晶温度( $T_c$ ),熔化热( $H_f$ ),和使用方程1计算的%结晶度:

$$[0097] \quad \% \text{结晶度} = [(H_f(\text{J/g})) / (292\text{J/g})] \times 100 \quad (\text{方程1})$$

[0098] 熔化热( $H_f$ )和峰值熔融温度由第二次加热曲线给出。峰值结晶温度由冷却曲线确定。

[0099] 高温凝胶渗透色谱

[0100] 凝胶渗透色谱(GPC)系统由安装有板载差示折射仪(on-board differential refractometer,RI)(其它合适的浓度探测器可包括IR4红外探测器,来自Polymer ChAR(Valencia,Spain))的Waters(Milford,Mass)150C高温色谱仪(其它合适的高温GPC装置包括Polymer Laboratories(Shropshire,UK)型号210和型号220)组成。数据采集使用Viscotek TriSEC软件,版本3,和4-通道Viscotek Data Manager DM400进行。该系统也安

装有来自于Polymer Laboratories(Shropshire,United Kingdom)的在线溶剂脱气装置。

[0101] 可使用合适的高温GPC柱例如四个30cm长的Shodex HT803 13微米柱或四个具有20-微米混合-孔-尺寸填充物的30cm Polymer Labs柱(MixA LS,Polymer Labs)。样品的传送隔间(sample carousel compartment)在140℃操作,并且该柱隔间在150℃操作。样品以“0.1克聚合物在50毫升溶剂中”的浓度制备。色谱溶剂和样品制备溶剂含有200ppm三氯苯(TCB)。两种溶剂都用氮气吹扫。将聚乙烯样品在160℃下温和地搅拌4小时。进样体积为200微升。将通过GPC的流速设定为1ml/分钟。

[0102] 通过运行21个窄分子量分布聚苯乙烯标样来校准GPC柱组。该标样的分子量(MW)范围为580至8,400,000,并且该标样含在6种“鸡尾酒”混合物中。各标样混合物的各分子量间具有至少10倍间隔。标样混合物购自Polymer Laboratories。分子量等于或大于1,000,000g/摩尔的聚苯乙烯标样以“0.025g在50mL溶剂中”的形式制备,分子量小于1,000,000g/摩尔的聚苯乙烯标样以“0.05g在50mL溶剂中”的形式制备。在温和的搅拌下将聚苯乙烯标样在80℃下溶解,持续30分钟。首先运行窄标样混合物,且按照最高分子量组分依次递减的顺序,以使得降解最小化。使用方程2(如Williams和Ward,J.Polym.Sci.,Polym.Letters,6,621(1968)中所述),将聚苯乙烯标样的峰值分子量转化为聚乙烯分子量:

[0103]  $M_{\text{聚乙烯}} = A x (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$ , (方程2)

[0104] 其中M是聚乙烯或者聚苯乙烯的分子量(如所标记的),且B等于1.0。本领域技术人员知道,A可以在约0.38-约0.44的范围内,并且在使用宽的聚乙烯标样校准时确定。使用此聚乙烯校准方法获得分子量值例如分子量分布(MWD或Mw/Mn)以及相关的数据(通常称为常规GPC或者cc-GPC结果),在此处定义为Williams和Ward的改进方法。

[0105] 膜试验条件

[0106] 在产生的膜上测得以下物理性质:

[0107] • 总雾度和内部雾度:用于测量内部雾度和总雾度的样品根据ASTM D1746取样和制备。内部雾度通过在膜的两侧使用矿物油进行折射指数匹配获得。Hazegard Plus(BYK-Gardner USA;Columbia,MD)用于试验。

[0108] • 45° 光泽度:ASTM D-2457.

[0109] • 1%割线模量-MD(纵向)和CD(横向):ASTM D-882.

[0110] • MD和CD Elmendorf撕裂强度:ASTM D-1922

[0111] • MD和CD拉伸强度:ASTM D-882

[0112] • 落镖冲击强度:ASTM D-1709,方法A

[0113] • 击穿强度:击穿强度在Instron Model 4201上使用Sintech Testworks软件版本3.10测得。该样品的尺寸为6”x 6”,和进行四次测量以测定平均击穿值。将该膜在膜生产之后调节40小时,和在ASTM控制的实验室中调节至少24小时。使用1001b测力计,其具有圆形样品托盘12.56平方英寸(”square)。击穿探针是1/2”直径的抛光不锈钢球,具有7.5”的最大行进长度。没有标尺长度(gauge length);该探针尽可能接近于,但不接触,样品。使用的十字头速度为10”/分钟。在样品的中间测量厚度。通过软件使用膜的厚度,十字头行进的距离,和峰值载荷来确定击穿。在每个样品之后使用“Kim-擦拭(Kim-wipe)”清洁该击穿探针。

[0114] 确定吹塑膜的最大输出速率

[0115] 以控制的速率和最大速率收集膜样品。控制的速率为250lb/hr,其等于模头圆周的10lb/小时/英寸(1b/hr/inch)的输出速率。注意,用于该最大输出实验的模头直径是8”模头,从而对于该控制的速率,作为实例,1b/hr和模头圆周1b/小时/英寸之间的转化示于方程3中。类似地,这种方程可用于其它速率,例如该最大速率,通过在方程3中用最大速率代替250lb/hr的标准速率来确定模头圆周的1b/小时/英寸。

[0116] 模头圆周的Lb/Hr/Inch=(250Lb/Hr)/(8\*π)=10 (方程3)

[0117] 对于给定样品,最大速率通过增加输出速率至当气泡稳定性是限制因素时的点来确定。对于两个样品(标准速率和最大速率),保持挤出机条件(profile),但是对于最大速率样品,熔体温度由于增加的剪切速率而较高。最大速率通过用空气环使内部起泡冷却和外部冷却最大化来确定。最大的气泡稳定性通过气泡呈现出观察到的以下任一项现象时来确定:(a)该气泡不保持固定在该空气环中,(b)该气泡开始失去它的形状,(c)该气泡开始忽大忽小(breathe in and out),或者(d)霜白线高度变得不稳定。在此点,速率降低至气泡再次固定在该空气环中,同时保持气泡的形状和稳定的霜白线高度,然后收集样品。在该气泡上的冷却通过调节空气环并保持该气泡而调节。将这个作为最大输出速率同时保持气泡的稳定性。

[0118] 产生单层膜。该模头直径为8英寸,模头间隙为70密耳,吹塑比为2.5,和使用内部气泡冷却。

[0119] 本发明可以以其它形式体现,而不偏离本发明的精神和重要性质,因此,应该参考表示本发明的范围的权利要求,而不是前述的说明书。