



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97180935.6

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1132877C

[22] 申请日 1997. 11. 13 [21] 申请号 97180935. 6

[30] 优先权

[32] 1996. 11. 13 [33] US [31] 08/748,322

[32] 1997. 4. 23 [33] US [31] 08/842,190

[86] 国际申请 PCT/US97/20573 1997. 11. 13

[87] 国际公布 WO98/21276 英 1998. 5. 22

[85] 进入国家阶段日期 1999. 6. 22

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 R · M · 帕泰尔 J · A · 戴格鲁特

[56] 参考文献

CN1121730 1996. 05. 01

EP0436196 1991. 07. 10

EP0737713 1996. 10. 16

WO9510566 1995. 04. 20

审查员 张美静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 李 勇

权利要求书 5 页 说明书 41 页 附图 4 页

[54] 发明名称 具有平衡性能或改进的韧性的收缩
薄膜和制备该薄膜的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过选择性控制和优化至少两种聚烯烃聚合物组分的密度差以提供窄密度间隔获得的改进收缩薄膜。 本发明一个方面涉及具有平衡性能的双轴取向聚烯烃收缩薄膜, 本发明再一方面涉及具有改进韧性的取向收缩薄膜。 本发明还涉及用精细取向工艺如拉幅架拉幅、双膜泡取向、夹气膜泡取向、胶带取向或其结合制备改进收缩薄膜的双轴取向方法。 第一种聚烯烃聚合物组分为低密度基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体, 第二种聚烯烃聚合物组分为高密度非均相支化乙烯/ α -烯烃共聚体。

1. 一种包括聚合物组合物的收缩薄膜，该聚合物组合物的特征在于，按照 ASTM D-792 测定，具有密度 0.88 g/cm^3 至 0.94 g/cm^3 ，并包括和由如下组分制备：

按聚合物组合物总重量计，20 至 80 wt % 的至少一第一种乙烯聚合物，该乙烯聚合物具有如下特征：

(i) 一个或多个熔化峰，由差示扫描量热法 (DSC) 测定，

(ii) 密度范围 0.87 g/cm^3 至 0.93 g/cm^3 ，按照 ASTM D-792 测定，
和

按聚合物组合物总重量计，20 至 80 wt % 的至少一第二种乙烯聚合物，该乙烯聚合物具有如下特征：

(i) 一个或多个熔化峰，由差示扫描量热法 (DSC) 测定，

(ii) 密度范围 0.89 g/cm^3 至 0.96 g/cm^3 ，按照 ASTM D-792 测定，
其中第一与第二种乙烯聚合物组分之间的密度差为 0 至 0.05 g/cm^3 ，按照 ASTM D-792 测定。

2. 一种包括聚合物组合物的收缩薄膜，该聚合物组合物的特征在于，按照 ASTM D-792 测定具有密度 0.88 g/cm^3 至 0.94 g/cm^3 ，并包括和由如下组分制备：

(A) 按聚合物组合物总重量计，20 至 80 wt % 的至少一第一种乙烯聚合物，该乙烯聚合物具有如下特征：

(i) 一个熔化峰，由差示扫描量热法 (DSC) 测定，或一个分析温升洗脱分级 (ATREF) 峰，和

(ii) 密度范围 0.87 g/cm^3 至 0.93 g/cm^3 ，按照 ASTM D-792 测定，
和

(B) 按聚合物组合物总重量计，20 至 80 wt % 的至少一第二种乙烯聚合物，该乙烯聚合物具有如下特征：

(i) 一个或多个熔化峰，由差示扫描量热法 (DSC) 测定，

(ii) 密度范围 0.89 g/cm^3 至 0.96 g/cm^3 , 按照 ASTM D-792 测定, 其中第一种与第二种乙烯聚合物组分之间的密度差为 0 至 0.03 g/cm^3 , 按照 ASTM D-792 测定。

3. 一种包括聚合物组合物的收缩薄膜, 该聚合物组合物具有的密度为 0.88 g/cm^3 至 0.94 g/cm^3 , 该组合物包括并由如下组分制备:

(C) 按聚合物组合物总重量计, 20 至 80 wt% 的至少一第一种乙烯聚合物, 其中至少一第一种乙烯聚合物用单点金属茂催化剂或束缚几何催化剂体系制备, 并具有如下特征:

(i) 一个或多个熔化峰, 用差示扫描量热法(DSC)测定,

(ii) 短链支化指数(SCBDI)或组成分布支化指数(CDBI)大于 50 %, 用温升洗脱分级测定,

(iii) 分子量, 由按照 ASTM D-1238 测定的熔体指数值表示, 和

(iv) 密度范围 0.87 g/cm^3 至 0.93 g/cm^3 ,

和

(D) 按聚合物组合物总重量计, 20 至 80 wt% 的至少一第二种乙烯聚合物, 该乙烯聚合物具有如下特征:

(i) 一个或多个熔化峰, 由差示扫描量热法(DSC)测定,

(ii) 分子量等于或大于第一种乙烯聚合物(C)的分子量, 由按照 ASTM B-1238 测定的熔体指数值表示, 和

(iii) 密度范围 0.89 g/cm^3 至 0.96 g/cm^3 ,

其中第一与第二种乙烯聚合物组分(C)和(D)之间的密度差为 0.001 至 0.05 g/cm^3 , 至少一第一种乙烯聚合物(C)的密度低于至少一第二种乙烯聚合物(D)的密度, 其中聚合物组分(C)和(D)及聚合物组合物的密度按照 ASTM D-792 测定。

4. 权利要求 1、2 或 3 任何一项的收缩薄膜, 其中至少一第一种乙烯聚合物为基本上线性乙烯聚合物, 其特征在于

(a) 熔体流动速率 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$

(b) 通过凝胶渗透色谱测定的分子量分布 M_w/M_n 由如下方程定义:

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

(c) 使基本上线性乙烯聚合物表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比线性乙烯聚合物表面熔体破裂开始时的临界剪切速率大至少 50% 的气体挤出流变性能, 其中该线性乙烯聚合物具有均相支化短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50%, 无长链支化, 且 I_2 和 M_w/M_n 值在基本上线性乙烯聚合物的 I_2 和 M_w/M_n 值的上下 10% 范围内, 其中基本上线性乙烯聚合物和线性乙烯聚合物的相应临界剪切速率在相同的熔体温度和相同的压力范围下使用气体挤出流变仪测定, 和

(d) 在 -30 至 140℃ 之间的单个差示扫描量热 (DSC) 熔化峰。

5. 权利要求 1、2 或 3 任何一项的收缩薄膜, 其中密度差为 0 至 0.02 g/cm³。
6. 权利要求 1、2 或 3 任何一项的收缩薄膜, 其中密度差为 0 至 0.015 g/cm³。
7. 权利要求 2 或 3 的收缩薄膜, 其中薄膜为单层膜结构。
8. 权利要求 2 或 3 的收缩薄膜, 其中薄膜为多层膜结构。
9. 权利要求 2 的收缩薄膜, 其中至少一第一种乙烯聚合物 (A) 的分子量高于至少一第二种乙烯聚合物 (B) 的分子量, 所述分子量用按照 ASTM D1238 测定的相应熔体指数 I_2 表示。
10. 权利要求 4 的收缩薄膜, 其中基本上线性乙烯聚合物为乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ α -烯烃的共聚物。
11. 权利要求 4 的收缩薄膜, 其中基本上线性乙烯聚合物为乙烯与 1-辛烯的共聚物。
12. 权利要求 4 的收缩薄膜, 其中基本上线性乙烯聚合物具有约 0.01 至约 3 个长支链/1000 个碳原子。
13. 权利要求 1 的收缩薄膜, 其中薄膜为在纵向和横向具有自由收缩度的双轴取向收缩薄膜。
14. 权利要求 8 的收缩薄膜, 其中多层薄膜结构包括含至少一种均相支化乙烯聚合物的密封剂层。
15. 权利要求 8 的收缩薄膜, 其中多层薄膜结构包括密封剂层, 该密封

剂层包括至少一种均相支化乙烯聚合物或至少一种均相支化乙烯聚合物与至少一种选自低密度聚乙烯、乙烯/丙烯酸共聚体、乙烯/丙烯酸共聚体离聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚体、乙烯/甲基丙烯酸共聚体、乙烯/甲基丙烯酸共聚体离聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚体的高压游离基引发的乙烯聚合物。

16. 一种制备具有平衡性能的收缩薄膜的方法，包括：

(a) 提供一种具有密度约 0.88 g/cm^3 至约 0.94 g/cm^3 的聚合物组合物，该密度按照 ASTM D-792 测定，该聚合物组合物包括和由如下组分制备：

i. 按聚合物组合物总重量计，约 20 至约 80 wt % 的至少一第一种乙烯聚合物，该乙烯聚合物的特征是，由差示扫描量热法 (DSC) 测定具有一个熔化峰，或一个温升洗脱分级 (ATREF) 峰，和其密度范围约 0.87 g/cm^3 至约 0.93 g/cm^3 ，按照 ASTM D-792 测定，和

ii. 按聚合物组合物总重量计，约 20 至约 80 wt % 的至少一第二种乙烯聚合物，该乙烯聚合物的特征是，由差示扫描量热法 (DSC) 测定具有一个或多个熔化峰，和密度范围约 0.89 g/cm^3 至约 0.96 g/cm^3 ，按照 ASTM D-792 测定，

其中第一与第二种乙烯聚合物组分之间的密度差为约 0 至约 0.03 g/cm^3 ，按照 ASTM D-792 测定，

(b) 将该聚合物组合物加工为基本上未取向的薄膜，

(c) 然后在选取的拉伸速率、拉伸比和拉伸温度下拉伸已加工的基本上未取向薄膜结构，和

(d) 收集该取向薄膜。

17. 一种制备具有改进韧性的收缩薄膜的方法，包括：

a. 提供一种具有密度约 0.88 g/cm^3 至约 0.94 g/cm^3 的聚合物组合物，该聚合物组合物包括并由如下组分制备：

i. 按聚合物组合物总重量计，约 20 至约 80 wt % 的至少一第一种乙烯聚合物，其中该至少一第一种乙烯聚合物用单点金属茂或束缚几何催化剂体系制备，并具有如下特征：

- (a) 一个或多个熔化峰，用差示扫描量热法(DSC)测定，
- (b) 短链支化指数(SCBDI)或组成分布支化指数(CBDI)大于 50 %，

(c) 分子量，由按照 ASTM D-1238 测定的熔体指数值表示，和

(d) 密度范围约 0.87 g/cm^3 至约 0.93 g/cm^3 ，

ii. 按聚合物组合物总重量计，约 20 至约 80 wt % 的至少一第二种乙烯聚合物，该乙烯聚合物具有如下特征：

(a) 一个或多个熔化峰，由差示扫描量热法(DSC)测定，

(b) 分子量等于或大于第一种乙烯聚合物的分子量，由按照 ASTM B-1238 测定的熔体指数值表示，和

(c) 密度范围约 0.89 g/cm^3 至约 0.96 g/cm^3 ，

其中第一与第二种乙烯聚合物组分之间的密度差为约 0.001 至约 0.05 g/cm^3 ，至少一第一种乙烯聚合物的密度低于至少一第二种乙烯聚合物的密度，其中至少一第一种乙烯聚合物、至少一第二种乙烯聚合物聚合物和聚合物组合物的密度按照 ASTM D-792 测定。

b. 将该聚合物组合物加工为基本上未取向的薄膜；

c. 然后在选取的拉伸速率、拉伸比和拉伸温度下拉伸已加工的基本上未取向薄膜结构；和

d. 收集该取向薄膜。

18. 权利要求 16 或 17 任何一项的方法，其中薄膜用选自拉幅架拉幅、双膜泡取向、夹气膜泡取向和胶带取向的精细取向工艺取向。

具有平衡性能或改进的韧性的 收缩薄膜和制备该薄膜的方法

本发明涉及一种收缩薄膜，它通过选择性控制和优化至少两种聚烯烃聚合物的密度差提供窄密度间隔的方式获得。本发明一方面涉及具有平衡性能并包括一种聚合物组合物的双轴取向聚烯烃薄膜，该聚合物组合物包括并由(A)具有单个差示扫描量热法(DSC)熔化峰和单个分析温升洗脱分级(ATREF)峰的第一种乙烯聚合物组分和(B)具有一个或多个 DSC 熔化峰的第二种乙烯聚合物组分制备，其中组分(A)与组分(B)的密度差为 0 至 0.03 g/cc。本发明另一方面涉及一种具有改进的韧性并包括一种聚合物组合物的取向收缩薄膜，该聚合物组合物包括并由至少一种较低密度的均相支化乙烯聚合物(C)和至少一种较高密度的较高分子量乙烯聚合物(D)制备，其中两种聚合物组分之间的密度差为 0.001 至 0.05 g/cc。本发明还涉及制备具有平衡性能的收缩薄膜的双轴取向方法，和制备具有改进的韧性的取向收缩薄膜方法。

食品如家禽、鲜红色肉和干酪，以及非食品工业和零售食品通过各种热收缩薄膜方法包装。热收缩薄膜可为单轴或双轴取向的并要求具有各种薄膜特性。例如，除了高收缩响应外，为成功地用于热填充或蒸煮领域，收缩薄膜必须具有相当高的软化点。

存在两类热收缩薄膜 - 热吹塑薄膜和取向收缩薄膜。热吹塑收缩薄膜由热吹塑简单膜泡薄膜法制备，而取向收缩薄膜由精细地双轴取向方法（称为双膜泡、胶带膜泡、夹气膜泡、或拉幅架拉幅）制备。无定形和半结晶聚合物都可用精细地双轴取向方法制成收缩薄膜。对于无定形聚合物，取向在温度刚好高于聚合物的玻璃化转变温度下进行。对于半结晶聚合物，取向在温度低于聚合物的峰熔化点下进行。

收缩包装通常涉及将物品放入由热收缩薄膜制备的袋子（或套筒内），然后密封或热封袋子，接着将该袋子暴露于足以使袋子收缩并

使袋子与物品紧密接触的热下。引起收缩的热可通过常规热源，如加热的空气、红外辐射、热水、热油燃烧火焰等提供。食品热收缩外包装有助于保鲜、且吸引人、卫生，并能够更靠近地目测包装食品的质量，此外，现有技术中涉及的工业和零售物品的热收缩外包装（如本文中的工业和零售包裹）可保持物品清洁，且还是一种用于统计和运输目的方便的包裹和排整方式。

收缩薄膜的双轴热收缩响应通过在纵向和横向将加工薄膜初始拉伸至其原尺寸的数倍使薄膜取向的方式获得。通常当加工薄膜足够柔软或熔化时进行拉伸，尽管冷拉伸也是本领域公知的。当加工薄膜拉伸后且仍处于拉伸状态下时，通过对薄膜进行快速骤冷时拉伸或取向冻结或停止。随后施加热使取向薄膜松弛，同时根据实际收缩温度，取向薄膜可基本上回到其原来未拉伸时的尺寸，即相对于其拉伸尺寸收缩。

取向薄膜的取向温度范围和收缩响应受树脂性能和加工参数限制。取向温度范围取决于树脂熔化范围的宽度，因此与树脂的短链支化分布直接相关。通常，与具有窄短链支化分布和窄熔化范围的乙烯 α -烯烃共聚体（例如，均相支化线性乙烯聚合物，如 Exxon Chemical Corporation 出售的 EXCEED™和 EXACT™树脂）相比，具有宽短链支化分布和宽熔化范围的乙烯/ α -烯烃共聚体（例如，非均相支化超低密度聚乙烯树脂，如 The Dow Chemical Company 出售的 ATTANE™树脂）显示宽的取向温度范围。

聚烯烃薄膜收缩性取决于收缩张力和薄膜密度。薄膜收缩性随取向温度升高而降低，原因在于收缩张力较低。密度较低（结晶度较低）时薄膜收缩性升高，原因在于晶体提供拓扑束缚，因此阻碍了自由收缩。反之，对于给定的拉伸比，收缩张力取决于取向温度时的树脂结晶性。

尽管特定聚合物充分软化或熔化时的温度在各种取向技术中都是重要因素，但这类温度在现有技术中都是不确定的。公开各种聚合物类型（它们都具有不同聚合物结晶度和熔点）的涉及取向薄膜的公

开文献，未定义用于各种对比的拉伸或取向温度。Lustig 等人的 US 4,863,769、Eckstein 等人的 W0 95/00333 和 Garza 等人的 W0 94/07954 为这些公开文献的两个例子。

密度或结晶度对收缩响应和其它所需收缩薄膜性能如抗冲击性的直接影响是已知的（例如参见 W0 95/08441，该文献公开的内容这里作为参考引入）。换言之，即使当取向温度估计是恒定的时，较低密度的聚合物薄膜也会显示较高的收缩响应和改进的耐冲击性。然而，密度和其它树脂性能对取向温度的影响不是公知的。在现有技术中，仅存在涉及合适拉伸和取向条件的一般性经验规则或一般性公开。例如，在工业操作中，常常提及薄膜足够软化和熔化的温度是刚好高于其玻璃化转变温度（对于无定形聚合物），或低于其相应的熔点（对于半结晶聚合物）。

尽管通常并不知道密度和其它树脂性能对聚烯烃最佳取向温度的影响，但显然非均相支化乙烯聚合物如 ATTANE™ 树脂和 DOWLEX™ 树脂具有相当宽的取向温度范围（即树脂熔化或软化时基本上可拉伸的温度范围）。同样显而易见的是，软化温度和其它薄膜性能如正割模量在较低的聚合物密度时趋于降低。由于存在这些关系，因此现有技术中不知道具有高收缩响应、宽取向温度范围、高模量和高软化温度的薄膜（即具有平衡性能的收缩薄膜）。换言之，聚合物设计者不得不牺牲高软化温度和高模量以提供具有高收缩响应和宽取向温度范围的薄膜。较高模量的重要性与例如自动包装操作时所需的良好机械稳定性和生产袋子时所需的良好操作性匹配。

公开的不同于一般经验规则（但仍然很好地归纳）的一个例子由 Golike 在 US 4,597,920 中提供。Golike 教导取向应在乙烯和至少一种 $C_8-C_{18}\alpha$ -烯烃的共聚物的较低与较高熔点之间的温度下进行。Golike 具体公开了温度差为至少 10℃，但同时 Golike 还具体公开不是在整个温度差范围内任一点都适用，因为根据所用的特定设备和技术，在该范围的较低一端会出现聚合物薄膜撕裂。Golke 教导在该范围较高一端，聚合物薄膜结构完整性在拉伸期间开始受损害（且最终在较高

温度时破裂)，因为此时聚合物薄膜处于软化的熔融状态下。参见 US 4,594,920 第 4 栏 52-68 页至第 5 栏 1-6 行。Golike 定义的取向温度范围（基于较高和较低峰熔点）通常适用于聚合物共混物和非均相支化乙烯/ α -烯烃共聚体，即具有两个或多个 DSC 熔点的组合物，但通常对仅具有一个 DSC 熔点的均相支化乙烯/ α -烯烃共聚体不适用。Golike 还教导本领域熟练技术人员可测定特定聚合物的撕裂温度并公开了对于密度约 0.920 g/cc 的非均相支化共聚体，撕裂温度在温度高于较低的峰熔点时出现。参见 US 4,597,920 第 7 栏，实施例 4。然而，Golike 并未教导或暗示如何优化取向方法，以在给定拉伸速率和比例下确定达到使收缩响应最大并取得平衡性能的拉伸温度。

Hideo 等人在 EP 0359907 A2 中公开了在拉伸起始点的薄膜表面温度应在低于聚合物熔化温度（基于主 DSC 吸热峰测定）20 至约 30 °C 范围内。尽管认为此公开适用于具有单个 DSC 熔化峰的均相支化乙烯/ α -烯烃共聚体，但规定的范围相当笼统且宽。此外，Hideo 等人未提供涉及特定共聚体热收缩响应和任何其它所需薄膜性能的最优取向温度的任何具体教导。

WO 95/08441 提供了均相支化乙烯/ α -烯烃共聚体的一般性教导。在该公开文献的实施例中，研究了几种不同的均相支化基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体并与一种非均相支化乙烯/ α -烯烃共聚体对比。尽管均相支化基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体具有的密度范围为 0.896 至 0.906 g/cc，但所有共聚体（包括非均相支化线性乙烯/ α -烯烃共聚体，ATTANE™ 4203，由 The Dow Chemical Company 提供，具有密度 0.905 g/cc）在基本上相同的温度下取向。WO 95/08441 中给出的结果公开了三种一般性发现：(1) 对于相同聚合物密度，基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体和非均相支化线性乙烯/ α -烯烃共聚体具有基本上相同的收缩响应（比较 15-16 页中的实施例 21 和实施例 39），(2) 恒定取向温度下收缩响应在较低密度时增加，和 (3) 取向速率随取向温度升高而加快。此外，仔细研究 WO95/08441 中给出的实施例和未给出的共聚体的 DSC 熔点数据显示，对于 WO95/08441 中公开的实施例，在给

定拉伸速率和拉伸比下，在取向温度高于相应用作收缩控制层的聚合物的 DSC 熔点下取向多层薄膜结构是优选的。但 W095/08441 中的公开或实施例都未暗示获得了具有平衡性能的收缩薄膜。

提供均相支化乙烯聚合物的取向信息的其它公开文献（但并未详细说明与最低拉伸温度相关的取向条件，也未公开对于平衡收缩薄膜性能的具体要求）包括 Babrowicz 等人的 EP 0 600425A1 和 Babrowicz 等人的 EP 0 587502A2。

尽管现有技术中公开了用于热吹收缩薄膜和取向收缩薄膜的几种薄膜组合物，但这些公开文献都集中在提供通过任一方法制备的具有高收缩响应的薄膜。然而，除了高收缩响应外，收缩薄膜还必须具有很多重要性能，如相当高的熔化点和改进的模量（使其特别适合用于热填充领域）。此外，对于很多应用，包括热填充和收缩包装尖利物品种如金属构件和初步切割的肉块，收缩薄膜必须具有良好的耐用性 (abuse) 或韧性。尽管现有技术中充斥各种所谓满足收缩薄膜应用的解决办法，但无一收缩薄膜提供所需的高收缩响应和改进韧性之间的平衡。

因此，尽管存在很多涉及收缩薄膜和用于双轴取向聚烯烃的合适取向温度的一般规则和一般性公开，然而，无具体作为聚合物类型函数的最佳取向条件的信息，更重要的是，无关于平衡或优化的收缩响应、宽取向温度范围、高模量和高软化温度的信息。因此，本发明的一个目的是提供一种具有最大收缩响应、升高的取向温度范围和（对于给定模量或聚合物密度）相对高软化点的改进收缩薄膜。本发明另一目的是提供一种具有高收缩响应和改进的韧性的收缩薄膜。本发明又一目的是提供一种制备具有平衡热收缩性和韧性的取向收缩薄膜的方法。本发明再一目的是提供一种制备具有平衡热收缩性和韧性的取向收缩薄膜的方法，其中该方法包括精细的双轴取向技术。这些目的和其它目的将从下面的详细描述和各种实施方案变得显而易见。

根据本发明，我们已发现对于由至少两种乙烯聚合物组成的聚合物组合物，其中选择性控制和优化两种乙烯聚合物组分之间的密度

差,可获得大大改进的收缩薄膜。该改进的收缩薄膜将具有平衡性能,即高收缩响应、宽取向温度范围和相对高的软化点。我们还发现,当聚合物组合物进一步限定为包括具有分子量等于或大于低密度的第一种乙烯聚合物组分的较高密度的第二种乙烯聚合物时,收缩薄膜具有高收缩响应和改进的薄膜韧性特征。

本发明的广泛方面是包括聚合物组合物的收缩薄膜,该聚合物组合物的特征在于具有密度 0.88 g/cc 至 0.94 g/cc (按照 ASTM D-792 测定),并包括和由如下组分制备:

20 至 80 wt% (按聚合物组合物总重量计)的至少一第一种乙烯聚合物,该乙烯聚合物具有如下特性:

- (i) 一个或多个熔化峰,由差示扫描量热法(DSC)测定,
- (ii) 密度范围 0.87 g/cc 至 0.93 g/cc,按照 ASTM D-792 测定,和

20 至 80 wt% (按聚合物组合物总重量计)的至少一第二种乙烯聚合物,该乙烯聚合物具有如下特征:

- (i) 一个或多个熔化峰,由差示扫描量热法(DSC)测定,
- (ii) 密度范围 0.89 g/cc 至 0.96g/cc,按照 ASTM D-792 测定,

其中第一种与第二种乙烯聚合物组分之间的密度差为 0 至 0.05 g/cc,按照 ASTM D-792 测定。

本发明第二方面是一种包括聚合物组合物的收缩薄膜,该聚合物组合物的特征在于具有密度 0.88 g/cc 至 0.94 g/cc (按照 ASTM D-792 测定),并包括和由如下组分制备:

(A) 20 至 80 wt% (按聚合物组合物总重量计)的至少一第一种乙烯聚合物,该乙烯聚合物具有如下特性:

- (i) 一个熔化峰,由差示扫描量热法(DSC)测定,或一个分析温升洗脱分级(ATREF)峰,和

- (ii) 密度范围 0.87 g/cc 至 0.93 g/cc,按照 ASTM D-792 测定,和

(B) 20 至 80 wt% (按聚合物组合物总重量计) 的至少一第二种乙烯聚合物, 该乙烯聚合物具有如下特征:

- (i) 一个或多个熔化峰, 由差示扫描量热法(DSC)测定,
- (ii) 密度范围 0.89 g/cc 至 0.96g/cc, 按照 ASTM D-792 测定,

其中第一种乙烯聚合物组分(A)与第二种乙烯聚合物组分(B)之间的密度差为 0 至 0.03 g/cc, 按照 ASTM D-792 测定。

本发明第三方面为一种收缩薄膜, 包括聚合物组合物, 该聚合物组合物具有的密度为 0.88 g/cc 至 0.94 g/cc, 该组合物包括并由如下组分制备:

(C) 20 至 80 wt% 的至少一第一种乙烯聚合物(按聚合物组合物总重量计), 其中该至少一第一种乙烯聚合物用单点金属茂催化剂或束缚几何催化剂体系制备, 并具有如下特征:

- (i) 一个或多个熔化峰, 用差示扫描量热法(DSC)测定,
 - (ii) 短链支化指数(SCBDI)或组成分布支化指数(CBDI)大于 50%, 用温升洗脱分级法测定,
 - (iii) 分子量, 由按照 ASTM D-1238 测定的熔体指数值表示, 和
 - (iv) 密度范围 0.87 g/cc 至 0.93 g/cc,
- 和

(D) 20 至 80 wt% (按聚合物组合物总重量计) 的至少一第二种乙烯聚合物, 该乙烯聚合物具有如下特征:

- (i) 一个或多个熔化峰, 由差示扫描量热法(DSC)测定,
- (ii) 分子量等于或大于第一种乙烯聚合物(C)的分子量, 由按照 ASTM B-1238 测定的熔体指数值表示, 和
- (iii) 密度范围 0.89 g/cc 至 0.96 g/cc,

其中第一种与第二种乙烯聚合物组分(C)和(D)之间的密度差为 0.001 至 0.05 g/cc, 该至少一第一种乙烯聚合物(C)的密度低于该至少一第二种乙烯聚合物(D)的密度, 其中聚合物组分(C)和(D)及聚合物

组合物的密度按照 ASTM D-792 测定。

意想不到的的是，本发明的收缩薄膜在较高的密度下显示改进的收缩响应，而在通常情况下，对于这种改进通常需要较低的密度。另一意想不到之处在于，本发明的收缩薄膜对于给定收缩响应还显示较高的软化点，而在通常情况下，对于乙烯/ α -烯烃共聚体在改进收缩响应时需要降低软化温度。具体地，本发明的收缩薄膜在相同或较高软化温度下令人吃惊地显示较高收缩性，而对于先有技术的材料，为获得较高的收缩性能必须降低软化温度。

另一意想不到的结果是，当用精细的取向方法（例如拉幅架拉幅或双膜泡取向）进行双轴取向时，与由类似聚合物组合物制备的对比薄膜相比，本发明取向收缩薄膜显示改进的韧性。换言之，本发明令人吃惊之处在于，本发明薄膜与对比薄膜相比具有优异的取向收缩薄膜韧性，其中该对比薄膜显示极好的热吹收缩薄膜韧性。在该对比中，对比薄膜包括(1)与本发明薄膜相当的第一种乙烯聚合物组分，和(2)不同于本发明薄膜第二种聚合物组分和其第一种乙烯聚合物组分的第二种乙烯聚合物组分。对比薄膜的第二种乙烯聚合物组分与对比薄膜的第一种乙烯聚合物组分的不同之处在于，它具有较低的分子量和较高的密度。

本发明薄膜的韧性也是令人吃惊的，因为它具有的收缩薄膜韧性与用非均相支化线性乙烯/ α -烯烃共聚体，如购自 The Dow Chemical Company 的 DOWLEX™ LLDPE 树脂可获得的相同。与非均相支化线性乙烯/ α -烯烃共聚体相比，本发明薄膜（其中至少一第一种乙烯聚合物为基本上线性乙烯聚合物）的极好韧性是特别令人吃惊的，换言之，本发明的极好抗冲击或韧性（以及 Lai 等人在 US 5,272,236 和 5,278,272 中公开的发明）与现有技术中的各种教导相反，（例如参见“增强的金属茂 PE 三元聚合物”，现代塑料 (Modern Plastics)，1994 年 7 月，pp 33-34），这些教导暗示当使用长链支化聚合物时，应预期韧性较差。

本发明使本领域专业人员能够实现改进的、不受限制的收缩性能，

但本发明的有益之处特别适用于其中取向操作的取向温度限度基本上固定的那些常规工业生产的情况。换言之，通过提供增加的取向温度范围，在给定设备性能内完全不能成功取向的薄膜组合物现在可方便地取向了。此外，由于发现了极好的取向收缩薄膜韧性，我们相信本发明的一个有益之处是，专业人员现在可使用相同的薄膜组合物制备取向收缩薄膜或热吹收缩薄膜，并在这两种情况下都能达到极好的耐用性或韧性。

图 1 为第一次加热 DSC 曲线，说明在 100℃（该温度低于试验聚合物的各个熔化峰）非均相支化聚合物保留的残余结晶部分。

图 2 为由 Exxon Chemical Company 出售的具有一个 ATREF 峰的 EXCEED™ ECD 301 树脂（3 g/10 min. I₂, 0.917 g/cc 密度）的分析温升洗脱分级（ATREF）曲线。

图 3 为在 90℃ 的水中和 105℃ 的热油中收缩响应与实施例 10-12 和比较例 13 和 14 的聚合物组合物密度图。

图 4 为 1% 正割模量（单位 psi）与实施例 10-12 和比较例 13-18 的聚合物组合物密度（单位：g/cm³）图。

这里使用的术语“聚合物”是指聚合相同或不同类型的单体制备的聚合物。这里使用的术语聚合物包括术语“均聚物”、“共聚物”、“三元聚合物”和“共聚体”。

这里使用的术语“共聚体”是指通过聚合至少两种不同类型的单体制备的聚合物。因此概括性术语“共聚体”包括“共聚物”（通常用于指由两种不同类型单体制备的聚合物）和术语“三元聚合物”（用于指由三种不同类型单体制备的聚合物，例如乙烯/丁烯/己烯聚合物）。

“拉伸”和“取向”为本领域使用的且这里可以换用，尽管取向是薄膜通过（例如）内空气压力在管上推动或通过绷架在薄膜边上拉动取向的结果。

这里使用的术语“最低拉伸温度”是指低于该温度时薄膜在拉伸操作或取向工艺步骤期间对于给定的拉伸速率和拉伸比将被撕裂和/

或不均匀拉伸的温度。最低拉伸温度为(1)低于薄膜的熔点，(2)低于该温度时薄膜将不能均匀拉伸的温度(即不出现包辊缩颈、或样品在夹头压力约 500 psi (3.5 MPa)下不出现自拉伸机夹头移位时的温度)，(3)低于该温度时薄膜在特定拉伸速率和拉伸比例下将被撕裂的温度。

专业人员认识到，为最大限度地进行拉伸并由此获得最大的收缩响应，要求在尽可能接近设备和功率允许的最低拉伸温度下操作，无论显著拉伸或取向在一个步骤中完成或通过顺序步骤组合完成。

此外，专业人员认识到，对于给定收缩温度，最大收缩响应的最佳或接近最佳温度与拉伸速率和比例相关。换言之，当特定拉伸温度在拉伸速率和拉伸比的一种组合下为最佳或接近最佳时，相同的拉伸温度在拉伸速率和拉伸比的另一组合下不是最佳的或不是接近最佳的。

专业人员还认识到，为获得取向冻结变为薄膜的最大收缩响应，收缩温度应接近或超过拉伸温度。换言之，低收缩温度不会使薄膜完全松弛或收缩。然而，过高的收缩温度会破坏薄膜的整体性。

专业人员进一步认识到，对于给定的拉伸温度、拉伸速率和拉伸比例组合，收缩温度升至刚好低于薄膜整体性失败的温度将产生较高的收缩响应和较高的收缩张力。

收缩温度范围 70 至 140℃，特别是 80 至 125℃，尤其是 85 至 110℃ 适合于本发明。

这里使用的术语“残余结晶度”是指聚合物薄膜在特定拉伸温度下的结晶度。残余结晶度用 Perkin-DSC 7 (以 10℃/min. 第一次加热，使用水骤冷压塑薄膜样品)测定。聚合物在特定温度下的残余结晶度通过用部分面积技术测量该温度与完全熔化时的温度之间的熔化热，并将该熔化热除以 292 焦耳/克确定。熔化热通过用 Perkin-Elmer PC Series Software Version 3.1 进行计算机积分部分面积测定。残余结晶度测定和计算的例子在图 1 中给出。

这里使用的术语“收缩控制层”是指提供或控制收缩响应的薄膜

层。该层是所有热收缩薄膜必需的。在单层热收缩薄膜中，收缩控制层通常为薄膜本身。在多层热收缩薄膜中，收缩控制层通常为核或薄膜内层，且通常为最厚的薄膜层。例如，参见 WO 95/08441。

这里“基本上未取向形式”是指这样的事实：在常规加工期间通常使薄膜具有一定的取向，因此，这意味着对于所需的或要求的收缩响应，加工步骤本身不用于产生要求的取向程度。认为本发明一般适用于其中加工和取向步骤可分开的操作（例如拉幅架拉幅），以及其中作为操作本身的一部分加工和取向同时进行或依次进行（例如双膜泡技术）。

术语“单个 ATREF 峰”是指将典型的 ATREF 中观察到的清洗部分或非结晶聚合物部分不作为 ATREF 峰。例如，在图 2 中，在洗脱温度约 20℃ 时的洗脱为清洗部分，而非 ATREF 峰。因此，该聚合物的特征在于在洗脱温度约 57.5℃ 时具有单一 ATREF 峰。例如，可用 Wild 等人描述的温升洗脱分级 (TREF) “辨别”或确定本发明的聚合物组合物和取向收缩薄膜。

术语“独立地表征”是指聚合物组分的 ASTM D-1238 的熔体指数不必相同，尽管它们可相同。

这里用于描述乙烯聚合物的术语“线性的”其含义与通常表示乙烯聚合物的聚合物主链无可测量或证明的长支链（即聚合物具有低于 0.01 个长支链/1000 个碳原子的特征）的含义相同。

用于描述乙烯聚合物的术语“均相乙烯聚合物”按照 Elston 在 US 3,645,992（其公开的内容这里作为参考引入）中最早公开的含义使用。术语“均相乙烯聚合物”是指其中共聚单体无规分布于给定聚合物分子中且其中基本上所有聚合物分子基本上具有相同的乙烯与共聚单体比例的乙烯聚合物，正如这里定义的，基本上线性乙烯聚合物和均相支化线性乙烯为均相乙烯聚合物。

均相支化乙烯聚合物为具有短支链且具有较高短链支化分布指数（SCBDI）或较高组成分布支化指数（SDBI）特征的均相乙烯聚合物。换言之，该乙烯聚合物的 CDBI 大于或等于 50%，优选大于或等于 70%，

更优选大于或等于 90%。此外，乙烯聚合物还具有 0 至 0.5 wt%（按整个聚合物的总重量计）的可测量高密度聚合物级分（即在温度 86℃ 至 98℃ 范围内无短链支化或具有 0 个甲基/1000 个碳原子的结晶聚合物级分，通过 ATREF 测定）特征，优选无可测量的高密度级分。

CDBI 定义为具有共聚单体含量在总共聚单体摩尔含量中值的 50 % 范围内的聚合物分子的重量百分比，并表示共聚单体在聚合物中的分布与 Bernollian 分布预期的共聚单体分布的对比。聚烯烃的 CDBI 可方便地由通过本领域熟练技术人员公知的技术，如温升洗脱分级（简称为“TREF”）获得的数据计算，如描述于 Wild 等人聚合物科学期刊，聚合物物理分册（*Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*），Vol. 20, p. 441 (1982)，L. D. Cady，“共聚单体类型和分布对 LLDPE 产品性能的影响”，SPE Regional Technology Conference, Quaker Squaker Hilton, Akron, Ohio, 1985 年 10 月 1-2 日，pp. 107-119，或 US 4,798,081；5,008,204 和 5,322,728 中，其公开的内容这里作为参考引入。然而，在 CDBI 计算中优选的 TREF 技术不包括清洗量。更优选地，聚合物的共聚单体分布和 CDBI 通过按照描述于（例如）US 5,292,845 和 J.C. Randall,高分子化学物理综述（*Rev. Macromol. Chem. Phys.*），C29, pp. 201-317 中的技术用 ^{13}C NMR 分析测定。

术语“均相支化线性乙烯聚合物”和“均相支化线性乙烯/ α -烯烃聚合物”是指烯烃聚合物具有均相或窄短链支化分布（即聚合物具有较高的 CDBI），但不具有长链支化。换言之，该线性乙烯聚合物为特征在于不存在长链支化的均相乙烯聚合物。均相支化线性乙烯聚合物使用提供均匀短链支化分布的聚合方法（例如 Elston 在 US 3,645,992 中描述的）制备。在他的聚合方法中，Elston 使用可溶性钒催化剂体系制备这些聚合物，然而，其它人，如 Mitsui Petrochemical Industries 和 Exxon Chemical Company，已报道使用所谓单点催化剂体系制备与 Elston 描述的聚合物类似的具有均相结构的聚合物。Ewen 等人的 US 4,937,299 和 Tsutsui 等人的 US 5,218,071 公开了将金属茂催化剂，如基于铪的催化剂体系用于制备均相支化线性乙烯聚

合物。均相支化线性乙烯聚合物通常具有分子量分布 M_w/M_n 约 2 的特征。

术语“均相线性支化乙烯聚合物”或“均相支化线性乙烯/ α -烯烃聚合物”不是指本领域熟练技术人员已知的具有很多长支链的高压支化聚乙烯。均相支化线性乙烯 α -烯烃共聚体具有短链支化，且 α -烯烃通常是至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃（例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和1-辛烯）。

当这里用于表示乙烯均聚物（即不含任何共聚单体、因此无短支链的高密度乙烯聚合物），术语“均相乙烯聚合物”或“均相线性乙烯聚合物”是指用所谓均相催化剂体系，如 Elston 或 Ewen 描述的，或 Canich 在 US 5,026,798 和 5,055,438 或 Steven 等人在 US5,064,802 中描述的体系制备的聚合物。

术语“基本上线性乙烯聚合物”这里用于具体表示具有长链支化的均相支化乙烯聚合物。该术语不是指具有线性聚合物主链的非均相或均相支化乙烯聚合物。

对于基本上线性乙烯聚合物，长支链与聚合物主链具有相同的共聚单体分布，长支链也可与连接它的聚合物主链大约等长。用于本发明的基本上线性乙烯聚合物具有 0.01 个长支链/1000 个碳原子至 3 个长支链/1000 个碳原子，更优选 0.01 个长支链/1000 个碳原子至约 1 个长支链/1000 个碳原子，特别优选 0.05 个长支链/1000 个碳原子至约 1 个长支链/1000 个碳原子。

这里定义的长支链是指至少 6 个碳原子的链长，大于此长度不能用 ^{13}C 核磁共振谱区别。长支链比引入共聚单体导致的短支链明显要长。

乙烯聚合物中存在的长链支化可通过使用 ^{13}C 核磁共振谱 (NMR) 测定，并用 Randall 描述的方法（高分子化学物理综述，C29，V. 2&3，p. 285-297）定量，该文献公开内容这里作为参考引入。

尽管常规 ^{13}C 核磁共振谱不能测定超过 6 个碳原子的长支链，但存在用于测定乙烯聚合物、包括乙烯/1-辛烯共聚体中存在的长支链的其它已知技术。两种这样的方法是凝胶渗透色谱与小角度激光散射检

测器连用 (GPC-LALLS) 和凝胶渗透色谱与微分粘度检测器连用 (GPC-DV)。这些技术在长支链检测中的应用和依据的理论已详细描述于文献中。例如, 参见 Zimm, G.H. 和 Stockmayer, W.H., 化学物理期刊 (J. Chem. Phys.), 17, 1301 (1949) 和 Rudin, A., 聚合物现代表征方法 (Modern Methods of Polymer Characterization), John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112 中。

The Dow Chemical Company 的 A. Willem deGroot 和 P. Steve Chum 在 1994 年 10 月 4 日于 St. Louis, Missouri 举行的联邦分析化学和光谱学会 (Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society) (FACCS) 会议上, 给出的数据证明 GPC-DV 是定量分析基本上线性乙烯聚合物中存在长支链的适用技术。特别是, deGroot 和 Chum 发现, 使用 Zimm-Stockmayer 方程测量的在基本上线性乙烯聚合物中存在的长支链的量与用 ^{13}C -NMR 测量的长支链量对应得很好。

此外, Degroot 和 Chum 发现, 辛烯的存在不改变聚乙烯样品在溶液中的流体动力学体积, 因此, 可通过已知样品中的辛烯 mol% 计算属于辛烯短支链的分子量增加。DeGroot 和 Chum 发现, 通过扣除归于 1-辛烯的短长链对分子量增加的贡献, GPC-DV 可用于定量基本上线性乙烯/辛烯共聚物中的长支链量。

Degroot 和 Chum 还证明, 作为 Log (GPC 重均分子量) 函数的 Log (I_2 , 熔体指数) 图 (通过 GPC-DV 测定) 描述了基本上线性乙烯聚合物的长链支化情况 (但不是长链支化含量) 与那些高压、高支化低密度聚乙烯 (LDPE) 的长链支化相当, 且明显区别于用 Ziegler 型催化剂如钛配合物和普通均相催化剂如钨和钒配合物生产的乙烯聚合物。

对于基本上线性乙烯聚合物, 长支链比 α -烯烃引入聚合物主链中导致的短支链长。在用于本发明的基本上线性乙烯聚合物中存在长链支化的实验效果通过改进的流变性能证实。基本上线性乙烯聚合物的改进流变性能可由气体挤出流变 (GER) 结果和/或熔体指数的增加来定量和表征。

基本上线性乙烯聚合物为均相支化的乙烯聚合物并描述于

US5, 272, 236 和 US5, 278, 272 中。均相支化的基本上线性乙烯聚合物可通过在束缚几何构型催化剂存在下连续溶液、淤浆、或气相聚合乙烯和至少一种非必要的 α -烯烃共聚单体（如欧洲专利申请 416, 815-A 中公开的方法，这里作为参考引入）制备。聚合通常可在本领域已知的任何反应器系统，包括但不限于釜式反应器、球形反应器、循环环路反应器或其组合等等中进行，其中任一反应器或所有反应器可按部分或完全绝热、非绝热、或两者相结合等形式操作。连续溶液聚合方法优选用于制备本发明使用的基本上线性乙烯聚合物。

术语“非均相”和“非均相支化”是指这样一种乙烯聚合物，其特征在于它是具有各种乙烯与共聚单体摩尔比的共聚体分子的混合物。这里使用的术语“非均相”和“非均相支化”涉及单组分聚合物或聚合物组合物的一种组分聚合物，因此，对于由多种聚合物组分组成的聚合物组合物，“非均相”和“非均相支化”无意义。

非均相支化乙烯聚合物具有短链支化分布指数(SCBDI)或组成分布支化指数 CDBI 低于 50% 的特征。非均相支化乙烯聚合物通常具有分子量分布 M_w/M_n 3.5 至 4.1 的特征，因此就组成短链支化分布和分子量分布而言区别于基本上线性乙烯聚合物和均相支化线性乙烯聚合物。

对于本发明的广泛方面（即涉及提供平衡性能和改进的韧性），至少两种乙烯聚合物组分的密度差通常为 0 至 0.05 g/cc，优选 0 至 0.02 g/cc，更优选 0 至 0.015 g/cc，按照 ASTM D-792 测定。同样，对于本发明的广泛方面，优选至少一第一种乙烯聚合物组分为均相支化乙烯聚合物，最优选基本上线性基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体，至少一第二种乙烯聚合物组分为非均相支化乙烯聚合物，最优选非均相支化乙烯/ α -烯烃共聚体。

对于本发明提供平衡性能方面，至少一第一种乙烯聚合物组分(A)与至少一第二种乙烯聚合物组分(B)的密度差通常为 0 至 0.03 g/cc，优选 0.01 至 0.03 g/cc，更优选 0.015 至 0.025 g/cc，按照 ASTM D-792 测定。

DSC 结晶度百分数也可用于表征至少一第一种乙烯聚合物组分(A)

和至少一第二种乙烯聚合物组分(B)。换言之,至少一第一种乙烯聚合物组分(A)与至少一第二种乙烯聚合物组分(B)的 DSC 结晶度百分数差通常为 0 至 23%, 优选 7 至 20%, 更优选 10 至 18%。

第一种乙烯聚合物组分(A)的密度为 0.87 至 0.93 g/cc, 优选 0.88 至 0.92 g/cc (通过 ASTM D-792 测量)。第二种乙烯聚合物组分(B)的密度为 0.89 至 0.96 g/cc, 优选 0.90 至 0.94 g/cc (通过 ASTM D-792 测量)。此外, 优选至少一第一种乙烯聚合物组分(A)的密度低于至少一第二种乙烯聚合物组分(B)的密度。

聚合物混合物(组分(A)与组分(B)的混合物)的总体密度通常为 0.88 至 0.94 g/cc, 优选 0.89 至 0.93 g/cc, 更优选 0.90 至 0.93 g/cc, 最优选 0.90 至 0.92 g/cc (通过 ASTM D-792 测量)。

用于本发明聚合物组合物的第一种乙烯聚合物(组分(A))为至少一种具有单个 DSC 峰、或单个 ATREF 峰的乙烯聚合物。

聚合物组合物的第二种组分(聚合物(B))为至少一种具有一个或单个 DSC 融化峰的乙烯聚合物。用作至少一第二种乙烯聚合物的合适聚合物包括非均相支化线性低密度聚乙烯(例如线性低密度聚乙烯和超低或极低密度聚乙烯)、基本上线性乙烯聚合物、均相支化线性乙烯聚合物、高压乙烯聚合物(例如低密度聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物、乙烯/丙烯酸(EAA)共聚物或乙烯/甲基丙烯酸(EMAA)离聚物)和其共混物或混合物。

然而, 优选第一种乙烯聚合物组分(A)为至少一种基本上线性乙烯聚合物, 第二种组分聚合物(B)为非均相线性乙烯聚合物。基本上线性乙烯聚合物因其改进的熔体挤出加工性能和独特的流变性能用作第一种乙烯聚合物组分(A)是优选的, 如 Lai 等人在 US5,272,236 和 5,278,272 中描述的。

聚烯烃聚合物的分子量可方便地用熔体指数表示, 按照 ASTM D-1238, 条件 190°C/2.16 kg (以前称为“条件(E)”, 又称为(I₂))测定。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, 尽管它们的关系不是线性的。组分(A)和组分(B)独立地用

熔体指数 I_2 表征, 且优选至少一第一种乙烯聚合物(A)将具有比至少一第二种乙烯聚合物(B)高的分子量(或较低的 I_2)。这里涉及聚合物组分(A)和(B)时所用的“独立地表征”, 是指聚合物组分(A)的熔体指数 I_2 不必与聚合物组分(B)的熔体指数 I_2 相同, 尽管它们可以相同。

第一种乙烯聚合物组分(A)具有的熔体指数 I_2 大于或等于 0.01 g/10 min 至小于或等于 50 g/10 min, 优选大于或等于 0.05 g/10 min. 至小于或等于 20 g/10 min., 最优选大于或等于 0.5 g/10 min. 至小于或等于 10 g/10 min..

第二种乙烯聚合物组分(B)可具有 I_2 熔体指数 0.01g /10 min. 至 100 g/10 min., 优选 0.05 g/10 min. 至 50 g/10 min., 更优选 0.1 g/10 min. 至 20 g/10min., 最优选 0.5 g/10min. 至 10 g/10 min..

基于聚合物组分(A)和(B)的聚合物组合物的总体熔体指数优选为 0.1 至 5 g/10 min., 更优选 0.5 至 4 g/10 min..

用于表征基本上线性乙烯共聚体和均聚物的分子量的其它测量方法涉及在较重载荷下的熔体指数测定值, 例如 ASTM D-1238, 条件 190 °C/10 kg (以前称为“条件 N”, 又称为 I_{10})。在较重载荷下的熔体指数测定值与较低载荷下的测定值的比例称为熔体流动比, 对于测定的 I_{10} 和 I_2 熔体指数值, 熔体流动比例方便地表示为 I_{10}/I_2 。对于用于制备本发明薄膜的基本上线性乙烯聚合物, 熔体流动比例表示长链支化程度, 即 I_{10}/I_2 熔体流动比例越高, 聚合物中的长链支化越多。除了表示更多的长链支化外, 较高的 I_{10}/I_2 比也是在较高剪切速率下的较低粘度(容易加工)和较高拉伸粘度的标志。

通常, 至少一第一种乙烯聚合物组分(A)的 I_{10}/I_2 熔体流动比例大于 6, 优选大于 7, 更优选大于 8, 最优选 8.5 至 20。满足规定的密度差并具有 I_{10}/I_2 熔体流动比例大于 8 的实施方案是本发明特别优选的实施方案。

第一种乙烯聚合物组分(A)按聚合物组合物的总重量计, 通常构成聚合物组合物的 20 至 80 wt%, 优选 30 至 70 wt%。相应地, 用于本发明的聚合物组合物, 包括 20 至 80 wt%、优选 30 至 70 wt% 的至少

一第二种聚合物组分(B) (按聚合物组合物的总重量计)。

用作第二种组分聚合物(B)的合适乙烯聚合物包括基本上线性乙烯共聚体、均相支化线性乙烯共聚体、非均相支化线性乙烯共聚体(例如线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和超低或极低密度聚乙烯(ULDPE或VLDPE),及其掺混物或混合物。

对于提供改进韧性的本发明方面,至少一第二种聚合物组分(D)的密度比至少一第一种聚合物组分(C)高。至少一第一种乙烯聚合物组分(C)与至少一第二种乙烯聚合物组分(D)的密度差通常为0.001至0.05 g/cc,优选0.01至0.05 g/cc,更优选0.01至0.03 g/cc,按照ASTM D-792测定。

同样如上所述,DSC结晶度百分数也可用于表征至少一第一种乙烯聚合物组分(C)和至少一第二种乙烯聚合物组分(D)。换言之,至少一第一种乙烯聚合物组分(C)与至少一第二种乙烯聚合物组分(D)的DSC结晶度百分数差通常为1至23%,优选7至20%,更优选10至18%。

第一种乙烯聚合物组分(C)的密度为0.87至0.93 g/cc,优选0.88至0.92 g/cc(通过ASTM D-792测量)。第二种乙烯聚合物组分(D)的密度为0.89至0.96 g/cc,优选0.90至0.94 g/cc(通过ASTM D-792测量)。此外,至少一第一种乙烯聚合物组分(C)的密度低于至少一第二种乙烯聚合物组分(D)的密度。

本发明聚合物组合物(组分(C)与组分(D)的掺混物)的总体密度通常为0.88至0.94 g/cc,优选0.89至0.93 g/cc,更优选0.90至0.93 g/cc,最优选0.90至0.92 g/cc(通过ASTM D-792测量)。

用于本发明的聚合物组合物的第一种乙烯聚合物(组分(C))为至少一种具有一个或多个DSC峰的乙烯聚合物。然而,优选至少一第一种乙烯聚合物具有一个DSC峰或ATREF峰,更优选至少一第一种乙烯聚合物(C)同时具有一个DSC峰和一个ATREF峰。聚合物组合物的第二种组分聚合物为至少一种具有一个或多个DSC熔化峰的乙烯聚合物。

聚合物组分(C)和聚合物组分(D)独立地用 ASTM D-1238 熔体指数表征, 其中至少一第二种乙烯聚合物组分(D)的分子量等于或大于至少一第一种乙烯聚合物(C)的分子量。

第一种乙烯聚合物组分(C)具有的熔体指数 I_2 大于或等于 0.01 g/10 min 至小于或等于 100 g/10 min, 优选大于或等于 0.05 g/10 min. 至小于或等于 50 g/10 min., 更优选大于或等于 0.1 g/10 min. 至小于或等于 10 g/10 min., 最优选 0.5 g/10 min. 至 5 g/10 min..

第二种乙烯聚合物组分(D)可具有 I_2 熔体指数 0.01g /10 min. 至 10 g/10 min., 优选 0.05 g/10 min. 至 5 g/10 min., 更优选 0.05 g/10 min. 至 10 g/10min., 最优选 0.01 g/10min. 至 1 g/10 min..

基于聚合物组分(C)和(D)的本发明聚合物组合物的熔体指数优选为 0.01 至 10 g/10 min., 更优选 0.1 至 4 g/10 min., 最优选 0.2 至 1.2 g/10 min..

通常, 至少一第一种乙烯聚合物组分(C)的 I_{10}/I_2 熔体流动比例大于 5, 优选大于 7, 更优选大于 8, 最优选 8.5 至 20. 对于本发明聚合物组合物本身, I_{10}/I_2 熔体流动比例优选大于 7.

用于本发明第二方面的聚合物组合物包括或由(按聚合物组合物的总重量计) 20 至 80 wt%, 优选 30 至 70 wt% 的至少一种乙烯聚合物组分(C)制备。

相应地, 本发明聚合物组合物包括或由(按聚合物组合物的总重量计) 20 至 80 wt%, 优选 30 至 70 wt% 的至少一第二种乙烯聚合物组分(D)制备。

概而言之, 用作至少一第一种乙烯聚合物(C)的合适聚合物包括均相支化基本上线性乙烯聚合物和均相支化线性乙烯聚合物。换言之, 具有 SCBDI 或 CDBI 大于 50% 特征的乙烯聚合物适合在本发明中广泛用作至少一第一种乙烯聚合物。如上所述的和这里包括的, 这些聚合物可用单一催化剂体系(例如包括合适助催化剂的金属茂催化剂体系)制备; 然而, 优选这些聚合物用包括合适助催化剂如硼化合物的束缚几何催化剂体系制造。

用作至少一第二种组分聚合物(D)的合适乙烯聚合物包括基本上线性乙烯共聚体、均相支化线性乙烯共聚体、非均相支化线性乙烯共聚体(例如线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和超低或极低密度聚乙烯(ULDPE或VLDPE),和其掺混物或混合物。

基本上线性乙烯聚合物分别由 The Dow Chemical Company 和 Dupont Dow Elastomers 以商品名 AFFINITY™和 ENGAGE™树脂出售。用于本发明的合适均相支化线性乙烯聚合物分别由 Mitsui Chemical Corporation 以商品名 TAFMER™和 Exxon Chemical Corporation 以商品名 EXACT™和 EXCEED™出售。用于本发明中的合适非均相支化线性乙烯聚合物由 The Dow Chemical Company 以商品名 ATTANE™和 DOWLEX™及由 Union Carbide Corporation 以商品名 FLEXOMER 出售。

优选至少一第一种乙烯聚合物组分(A)或(C)为基本上线性乙烯聚合物,和至少一第二种组分聚合物(B)或(D)为非均相支化线性乙烯聚合物。因此,当本发明组合物用多反应器聚合系统制造时,优选至少一第一种乙烯聚合物组分(A)或(C)在至少一个反应器中用制备基本上线性乙烯聚合物的催化剂体系、聚合条件等制备,至少一第二种乙烯聚合物组分(B)或(D)在多反应器体系的至少一个其它反应器中用制备非均相支化线性聚合物的催化剂体系、聚合条件等制备。

基本上线性乙烯聚合物作为第一种乙烯聚合物组分(A)是优选的,原因在于其改进的熔体挤出可加工性和独特的流变性能,如 Lai 等人在 US 5,272,236 和 5,278,272 中描述的。

用于本发明的基本上线性乙烯聚合物与均相支化线性乙烯聚合物不同,也与非均相支化线性乙烯聚合物不同,也与传统的高度支化高压、游离基引发的低密度聚乙烯(LDPE)传统意义上的基本上线性乙烯聚合物不同。用于本发明的基本上线性乙烯聚合物具有极好的加工性,尽管它们具有相当窄的分子量分布(MWD)。特别是,基本上线性乙烯聚合物的熔体流动比例(I_{10}/I_2)可基本上不依赖于多分散指数(即分子量分布(M_w/M_n))而变化。这与常规非均相支化聚乙烯树脂相反,

常规非均相支化聚乙烯树脂具有的流变性能使得其随着多分散指数增加, I_{10}/I_2 值同时增加。基本上线性乙烯聚合物的流变性能也不同于具有较低、基本上固定的 I_{10}/I_2 比例的均相支化线性乙烯聚合物。

单点聚合催化剂(例如 Canich 在 US 5,026,798 或 Canich 在 US 5,055,438 中描述的单环戊二烯基过渡金属烯烃聚合催化剂)或束缚几何催化剂(如 Stevens 等人在 US5,064,802 中描述的)可用于制备基本上线性乙烯聚合物,只要使用的催化剂与 US 5,272,236 和 5,278,272 中描述的方法一致。这些聚合方法也描述于 PCT/US 92/08812(1992年10月15日申请)中。然而,适合用于本发明的基本上线性乙烯聚合物优选通过合适的束缚几何催化剂,特别是例如 US 申请流水号: 545,403(1990年7月3日申请); 758,654(1991年9月12日申请); 758,660(1991年9月12日申请); 720,041(1991年6月24日申请)中公开的束缚几何催化剂制备。

这里使用的合适催化剂包括但不限于(例如)聚合或低聚铝氧烷,特别是甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷(例如,在 US 5,041,584、US 4,544,762、5,015,749 和 5,041,585 中描述的)以及惰性、相容、非配位、形成离子的化合物。优选的助催化剂为惰性非配位硼化合物。

制备适用于本发明的基本上线性乙烯共聚体的聚合条件优选为那些适用于低压连续溶液聚合方法的条件,尽管本发明应用不限于此。还可使用连续高压溶液聚合、连续淤浆聚合和连续气相聚合方法,只要使用合适的催化剂和聚合条件即可。为聚合适用于本发明的基本上线性乙烯聚合物,可以使用上面提及的单点和束缚几何催化剂;然而,对于基本上线性乙烯聚合物,聚合方法应在确实形成基本上线性乙烯聚合物的条件下操作。换言之,甚至当使用合适的催化剂时,并非所有聚合方法和条件都必然制得基本上线性乙烯聚合物。例如,在用于制备基本上线性乙烯聚合物的聚合方法的一个实施方案中,使用连续溶液聚合方法,而不是间歇溶液方法。

通常,当用束缚几何催化剂制备基本上线性乙烯聚合物时,在保持 M_w/M_n 较低情况下,比例 I_{10}/I_2 为反应器温度和/或乙烯浓度的函

数。低乙烯浓度和较高的反应器温度通常产生较高的 I_{10}/I_2 比例以及较高的熔体强度值。通常，随着反应器中乙烯浓度降低，反应器中的聚合物浓度升高。对于用于本发明的基本上线性乙烯聚合物，连续溶液聚合方法的聚合物浓度优选大于反应器物料的 5 wt%，特别是大于反应器物料的 6 wt%。若需要具有较高 I_{10}/I_2 比例（例如 I_{10}/I_2 为 7 或更大，优选至少 8，特别是至少 9）的窄分子量分布（ M_w/M_n 1.5 至 2.5），则反应器中的乙烯浓度优选不超过反应器物料的 8 wt%，特别是不超过反应器物料的 6 wt%，尤其是不超过反应器物料的 4 wt%。通常，使用束缚几何催化剂的连续方法的聚合反应器温度为 20℃ 至 250℃。

单点聚合催化剂（例如 Canich 在 US 5,026,798 或 Canich 在 US 5,055,438 中描述的单环戊二烯基过渡金属烯烃聚合催化剂）可用于制备均相支化线性乙烯聚合物。例如 Elston 的 US 3,645,992 中，均相支化线性乙烯聚合物还可通过使用 Ziegler 型催化剂如锆和钒催化剂体系的常规聚合方法制备。在 Tsutsui 等人的 US 5,218,071 中提供了另一例子。Tsutsui 等人公开了用基于具有杂质量的锆的铪催化剂制备均相支化线性乙烯聚合物共混物。均相支化线性乙烯聚合物还可使用本领域已知的任何反应器体系，包括但不限于采用（例如）釜式反应器、球形反应器、循环环路反应器或其组合等的溶液或气相聚合制备，其中任一反应器或所有反应器可按部分或完全绝热、非绝热、或两者相结合等形式操作。

非均相支化线性乙烯聚合物可在 Ziegler-Natta 催化剂存在下按照 Anderson 等人在 US 4,076,698 中描述的方法通过溶液、淤浆或气相聚合乙烯与至少一种非必要的 α -烯烃共聚单体制备。非均相支化线性乙烯聚合物可在 Ziegler-Natta 催化剂存在下（例如）按照 Anderson 等人在 US 4,076,698 中描述的方法通过任何已知方法和工艺，包括连续、间歇或半间歇溶液、淤浆或气相聚合乙烯与至少一种非必要的 α -烯烃共聚单体制备。非均相支化线性乙烯聚合物还可使用本领域已知的任何反应器体系，包括但不限于釜式反应器、球形反应器、循环环路反应器或其组合等制备，其中任一反应器或所有反应器可按部分或完

全绝热、非绝热、或两者相结合等形式操作。

如上所述，用于本发明的优选均相支化乙烯聚合物为基本上线性乙烯聚合物，其特征在于

(a) 熔体流动速率 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$

(b) 通过凝胶渗透色谱测定的分子量分布 M_w/M_n 由如下方程定义：

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

(c) 使基本上线性乙烯聚合物表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比线性乙烯聚合物表面熔体破裂开始时的临界剪切速率大至少 50 % 的气体挤出流变性能，其中该线性乙烯聚合物具有均相支化短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50 %，无长链支化，且 I_2 和 M_w/M_n 值在基本上线性乙烯聚合物的 I_2 和 M_w/M_n 值的上下 10 % 范围内，其中基本上线性乙烯聚合物和线性乙烯聚合物的相应临界剪切速率在相同的熔体温度和相同的压力范围下使用气体挤出流变仪测定。

(d) 在 -30 至 140℃ 之间的单个差示扫描量热 (DSC) 熔化峰，和

(e) 短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50 %，用温升洗脱分级测定。

上述表征用于本发明的基本上线性乙烯聚合物的性能组合涉及单一组分聚合物，而不是包括基本上线性乙烯聚合物作为其中一种组分聚合物的聚合物组合物、共混物或混合物。

涉及熔体破裂的临界剪切速率以及其它流变性能如“流变加工指数” (PI) 的测定用气体挤出流变仪 (GER) 进行。气体挤出流变仪由 M. Shida, R. N. Shroff 和 L. V. Cancio 描述于 聚合物工程科学 (Polymer Engineering Science), Vol. 17, No. 11, p. 770 (1977) 中，并由 John Dealy, 描述于《熔融塑料流变仪》 (Rheometers for Molten Plastics) (Van Nostrand Reinhold Co 出版, (1982)) pp. 97-99 中，该两篇文献这里都作为参考全部引入。GER 实验在温度 190℃、氮气压力 250 至 5500 psig (1.7 至 37.9 Mpa) 下用具有入口角 180° 的直径 0.0754 mm、L/D 20:1 模头进行。对于这里使用的基本上线性乙烯

聚合物，PI 为通过 GRE 在表观剪切应力 2.15×10^6 dyne/cm² 下测量的材料的表观粘度(单位：千泊)。用于本发明的基本上线性乙烯聚合物具有 PI 0.01 千泊至 50 千泊，优选 15 千泊或更低。这里使用的基本上线性乙烯聚合物的 PI 低于或等于其 I_2 和 M_w/M_n 在基本上线性乙烯聚合物的相应值上下 10% 内的线性乙烯聚合物（如 Elston 在 US 3,645,992 中描述的 Ziegler 催化聚合物或均相支化线性聚合物）的 PI 的 70%。

表观剪切应力与表观剪切速率图用于确定熔体破裂现象及定量乙烯聚合物的临界剪切速率和临界剪切应力。根据 Ramamurthy 在 流变期刊 (Journal of Rheology), 30 (2), 337-357, 1986 中的描述，在高于某一临界剪切速率时，在流变仪挤出物中可观察到不规则性，该不规则性可分为两种类型：表面熔体破裂和总体熔体破裂。

表面熔体破裂在表观稳定挤出流动条件下出现，其范围从镜面薄膜光泽降低至更严重的“鲨鱼斑”形式。这里当用上述 GER 测定时，表面熔体破裂开始 (OSMF) 用挤出物光泽开始降低表征，其中挤出物的表面粗糙度可方便地在 40 倍放大下检测。正如 US 5,278,272 中描述的，基本上线性乙烯共聚体和均聚物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有基本上相同的 I_2 和 M_w/M_n 的对比线性乙烯聚合物表面熔体破裂开始时的大至少 50%。

总体熔体破裂在不稳定挤出流动条件下出现，其范围从规则（交替粗糙和光滑、螺旋面等）至无规变形。为在工业上可接受并使收缩薄膜的收缩响应和韧性最大，表面缺陷（若存在）应最小。用于本发明的基本上线性乙烯聚合物，特别是密度大于 0.910 g/cc 的那些聚合物的总体熔体破裂开始时的临界剪切应力大于 4×10^6 dyn/cm²。这里使用的表面熔体破裂开始 (OSMF) 时和总体熔体破裂开始 (OGMF) 时的临界剪切速率基于由 GER 挤出的挤出物的表面粗糙度和构型变化。

如上所述，用于本发明的优选均相乙烯聚合物具有单个 DSC 熔化峰特征。该单个熔化峰用铟和去离子水校准的差示扫描量热计 (DSC) 测定。该方法采用 5-7 mg 样品量，“第一次加热”至 140℃，在此温

度下保持 4 min, 按 10°/min 冷却至 -30℃, 在此温度下保持 3 min, 并以 10℃/min 加热至 140℃ (“第二次加热”)。该单个熔化峰取自 “第二次加热” 时热焓与温度曲线。聚合物的总熔化热由曲线下的面积计算。

对于具有密度 0.875 g/cc 至 0.910 g/cc 的聚合物, 根据设备的灵敏度, 该单个熔化峰可在低熔化一侧出现 “肩” 或 “驼” 峰, 它构成聚合物总熔化热的 12% 以下, 通常 9% 以下, 更通常 6% 以下。这种现象 (artifact) 对于均相支化聚合物如 EXACT™ 可观察到, 并基于单个熔化峰的斜率经该侧峰的熔化区单调变化辨认。这种现象出现在单个熔化峰熔化点的 34℃、通常 27℃、更通常 20℃ 范围内。属于侧峰的熔化热可通过专门积分其在热焓 ~ 温度曲线下的相关面积, 单独测定。

本发明组合物的 Vicat 软化点按照 ASTM D-1525 测定。

整个聚合物产品试样 (例如本发明的聚合物组合物) 和各聚合物组分通过凝胶渗透色谱 (GPC) 在装有混合多孔柱的在系统温度 140℃ 下操作的 Waters 150 高温色谱单元上分析。溶剂为 1,2,4-三氯苯, 由该溶剂制备用于注射的待测聚合物试样的 0.3 wt% 溶液。流速为 1.0 ml/min, 注射量为 100 μl。

分子量分布测定通过用窄分子量分布聚苯乙烯标准物 (购自 Polymer Laboratories) 和其洗脱体积推导。当量聚乙烯分子量用聚乙烯和聚苯乙烯的合适 Mark-Houwink 系数 (如 Williams 和 Word 在 聚合物科学期刊, 聚合物通讯, Vol. 6, (621) 1968 中描述的) 导出的如下方程测定:

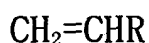
$$M_{\text{聚乙烯}} = a * (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$$

在该等式中, $a=0.4316$, $b = 1.0$ 。重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 按照常规方式通过公式 $M_j = (\sum w_i (M_i^j))^j$ 计算, 其中 w_i 为洗脱自 GPC 柱的第 i 个级分的具有 M_i 的分子的重分数, 当计算 M_w 时, $j=1$, 计算 M_n 时, $j=-1$ 。

用于本发明的基本上线性乙烯聚合物和均相线性乙烯聚合物的分子量分布 (M_w/M_n) 通常为 1.2 至 2.8。用于本发明的非均相支化乙烯聚合物的分子量分布 (M_w/M_n) 通常为 3.5 至 4.1。

已经知道基本上线性乙烯聚合物具有极好的可加工性, 尽管其分子量分布较窄。与均相和非均相支化线性乙烯聚合物不同, 基本上线性乙烯聚合物的熔体流动比例 (I_{10}/I_2) 可基本上不依赖于其分子量分布 M_w/M_n 而变化。

用于本发明的合适均相支化乙烯聚合物包括通过低压或高压溶液法、气相法或淤浆法或其结合制备的均聚物和乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚体。合适的 α -烯烃由如下通式表示:



其中 R 为烷基。此外, R 可为具有 1 至 20 个碳原子的烷基, 因此该通式包括 C_3 - C_{20} α -烯烃。用作共聚单体的合适 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-异丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、异戊烯、1-庚烯和 1-辛烯, 以及其它共聚单体类型如苯乙烯、卤素或烷基取代苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯, 和环链烯如环戊烯、环己烯和环辛烯。优选至少一种 α -烯烃为 1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯或其混合物, 因为由高级 α -烯烃构成的收缩薄膜将具有改进的韧性。然而, 最优选至少一种 α -烯烃共聚单体为 1-辛烯, 且第一和第二种乙烯聚合物按照连续溶液聚合法制备。

本发明优选收缩薄膜的另一特征是: 其组合物己烷萃取量低于 15%, 优选低于 10%, 更优选低于 6%, 最优选低于 3% (按组合物的总重量计)。

本发明另一收缩薄膜的特征是: Vicat 软化点为至少 75°C, 优选至少 85°C, 更优选至少 90°C。

本发明另一实施方案为生产改进的收缩薄膜、包括单层薄膜或多

层结构中的收缩控制薄膜的方法。生产包括本发明收缩控制层的多层结构的方法包括层压和共挤出技术或其组合，并可包括仅将本发明的聚合物组合物用于所有层或其它聚合物层，还可具体包括吹膜、流延膜、挤压涂装、注塑、吹塑、热成型、型材挤出、拉挤成型、压塑、滚塑、或注坯吹塑操作或其组合。

本发明的收缩薄膜可用常规的简单膜泡或流延挤出工艺制备，然而，优选的薄膜结构用更精细的技术如“拉幅架拉幅”或“双膜泡”、“胶带膜泡”、“夹气膜泡”方法或其结合等等制备，如此可达到本发明令人吃惊的特性。双膜泡工艺由 Pahkle 描述于 US 3,456,044 中。

用于本发明的本发明组合物可通过任何常规方法，包括将各组分干混接着在混炼机中熔混，或将所有组分直接在混炼机（例如班伯里（Banbury）混炼机、哈克（Kaake）混炼机、布拉本德（Brabender）密炼机、或单或双螺杆挤出机包括配料挤出机和直接在共聚步骤下游使用的侧臂挤出机）中混合形成。

用于本发明的本发明组合物（以及至少一第一种乙烯聚合物和至少一第二种乙烯聚合物）可在现场通过多反应器聚合乙烯与至少一种非必要的共聚体单体形成，其中至少一个反应器中使用单点催化剂，优选束缚几何催化剂，在至少另一反应器中使用单点催化剂，优选束缚几何催化剂，或更优选 Ziegler-Natta 型催化剂。反应器可按串联或并联方式使用。一个现场共聚方法的例子公开于 PCT 专利申请 94/01052 中。

用于本发明的聚合物组合物（以及至少一第一种乙烯聚合物(A)或(C)和至少一第二种乙烯聚合物(B)或(D)）可进一步通过如下方法形成：通过从非均相支化乙烯聚合物中将非均相乙烯聚合物分级为特定聚合物级分的方式分离聚合物组分(A)、(B)、(C)和/或组分(D)（或从均相支化乙烯聚合物中通过将均相乙烯聚合物分级为聚合物级分的方式分离聚合物组分(A)或(C)），选取满足特定要求的各种聚合物级分的合适级分，并将选取的级分按合适量与至少一第一种乙烯聚合物组分(A)或(C)或至少一第二种乙烯聚合物组分(B)或(D)混合。该方法明

显不如现场聚合方法经济，然而可用于获得本发明聚合物组合物以及至少一第一种乙烯聚合物和/或至少一第二种乙烯聚合物。

添加剂，如抗氧化剂（例如受阻酚 IRGANOX™1010 或 IRGANOX™1076，由 Ciba Geigy 出售）、亚磷酸酯（例如 IRGAFOS™ 168，同样由 Ciba Geigy 出售）、粘着添加剂（例如 PIB）、SANDOSTAB PEPQ™（由 Sandoz 出售）、颜料、着色剂、填料等也可包括于本发明收缩薄膜中。尽管通常不是必需的，本发明收缩薄膜还可含有增强防粘、脱模和摩擦系数特性的添加剂，包括但不限于未处理和处理的二氧化钛、滑石、碳酸钙和粘土，以及伯、仲和取代脂肪酰胺、脱模剂、硅氧烷涂布剂等。还可加入其它添加剂，如单一季铵化合物或它与乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物或其它官能聚合物的掺混物以增强本发明收缩薄膜的抗静电特性，并使本发明的收缩薄膜可用于（例如）电学敏感物品的收缩包装。

本发明的收缩薄膜可进一步包括回收和废弃材料以及稀释聚合物，加入量应对申请人发现的改进韧性无不利影响。稀释材料的例子包括（例如）弹性体、橡胶、聚丙烯、聚砜、聚碳酸酯、聚酰胺、ABS、环氧和酸酐改性聚乙烯（例如马来酸接枝 LLDPE 和 HDPE），以及高压聚乙烯如低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯/丙烯酸(EAA)共聚体、乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚体和乙烯/甲基丙烯酸酯(EMA)共聚体，及其混合物。

双轴取向薄膜结构的用途基于其增强的强度、阻挡和/或收缩性能。发现该双轴取向薄膜结构可用于非食品和食品如大块和分割肉、火腿、家禽、腊肉、奶酪等的包装和贮存。使用本发明聚合物组合物的双轴取向薄膜结构可为两层至七层结构。该多层结构可为任何合适的总厚度，多层结构的本发明收缩薄膜层也可为任何合适的厚度。本发明收缩薄膜层（即包括或由本发明聚合物组合物制备的双轴取向薄膜层）通常为多层收缩薄膜的收缩控制层，并占该多层薄膜的 30 至 75 wt%，优选多层薄膜的 50 至 70 wt%。本发明收缩薄膜可为任何合适的厚度；本发明薄膜层优选具有厚度约 0.1 至 2 密耳（2.5 至 51 μm ），更优选 0.3 至 1.8 密耳（7.6 至 45.7 μm ）。

包括或用或由本发明聚合物组合物制备的多层结构还可包括密封剂层组合物（例如但不限于另一聚合物组合物，至少一种均相支化基本上线性乙烯聚合物、至少一种均相支化线性乙烯聚合物、或至少一种非均相支化超低或极低密度聚乙烯），外层（例如另一聚合物混合物，或至少一种非均相支化线性低密度或超低密度聚乙烯），和位于其间的芯层（如双轴取向聚丙烯均聚物或氯乙烯聚合物）。

可非必要地使用增粘粘结层（例如购自 The Dow Chemical Company 的 PRIMACOR™ 乙烯-丙烯酸 (EAA) 共聚物，和/或乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物），以及其它结构层（如分别购自 The Dow Chemical Company 和 Dupont Dow Elastomer 的 AFFINITY™ 聚烯烃塑性体、ENGAGE™ 聚烯烃弹性体，超低密度聚乙烯，或这些聚合物相互或与另一聚合物如 EVA 的任何共混物）。

包括或由本发明聚合物组合物制备的多层结构的其它层可包括但不限于阻挡层和/或结构层。各种材料可用于这些层，其中某些材料可在相同的多层结构中用作一层以上。某些合适的材料包括：箔、尼龙、乙烯/乙烯醇 (EVOH) 共聚物、聚偏二氯乙烯 (PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、取向聚丙烯 (OPP)、乙烯/乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物、乙烯/丙烯酸 (EAA) 共聚物、乙烯/甲基丙烯酸 (EMAA) 共聚物、ULDPE、LLDPE、HDPE、MDPE、LMDPE、LDPE、离聚物、接枝改性的聚合物（例如马来酸酐接枝的聚乙烯）、和纸。

蒸煮包装食品为预包装，接着蒸煮的食物。这些包装和蒸煮的食品直接面向消费者、机构、或消费品零售商。用于蒸煮包装的包装必须在结构上能够承受暴露于蒸煮时间和温度条件下，同时包着食品。蒸煮包装食品通常用于包装火腿、火鸡、蔬菜、加工过的肉等。由于本发明收缩薄膜相对高的软化点与收缩响应特性，本发明的收缩薄膜特别适合蒸煮以及热填充应用。

双膜泡和夹气膜泡双轴取向方法可在实验室规模上用 T. M. Long 拉伸机（它与拉幅架类似）模拟。该设备可接单轴和双轴模式以拉伸比高达至少 5:1 取向聚烯烃薄膜。该设备使用原始尺寸 2 英寸 x 2 英寸

(5.1 厘米 x 5.1 厘米)的薄膜。双轴拉伸通常通过薄膜纵向和横向同时进行, 尽管该设备可按顺序拉伸操作。

聚烯烃共聚体的残余结晶度(用 DSC 部分面积方法测量)可用于表征在取向温度下聚烯烃薄膜的性能。通常, 在其中薄膜的残余结晶度尽可能高的取向温度下取向聚烯烃薄膜是优选的。这种取向通常仅高于其中薄膜不再能成功取向时的温度几度。换言之, 认为高于最低拉伸温度(上面定义的) 5℃, 优选 3℃, 更优选 2.5℃为特定薄膜组合物的最优或接近最优拉伸或取向温度。拉伸温度低于(最低拉伸温度 + 2.5℃)不是优选的, 原因在于它们因薄膜整体性损失趋于产生不一致的结果, 尽管这些不一致性要依赖具体的设备和温度控制性能。然而, 为合适地对比各种薄膜, 选取的取向温度应使取向时的残余结晶度大约与各薄膜的结晶度相同。换言之, 尽管需要宽的取向温度范围, 但选取的实际使用的取向温度应绝不是随意的。

然而, 为合适地对比各种薄膜组合物, 选取的取向温度应使选取的取向温度时的残余结晶度大约与各薄膜的结晶度相同, 或取向在各相应薄膜组合物的最低拉伸温度下进行。换言之, 选取的实际使用的取向温度应绝不是随意的, 同时当评估各种薄膜组合物时, 不应保持在某一固定温度下。

密度和密度差按照 ASTM D-792 测量并以克/厘米³(g/cc)给出。下面实施例中给出的测量值以及所有密度按照 ASTM D-792 在样品于室温下退火 24 小时后测量。

在实施例中通过用两个反应器现场聚合制备的第一种乙烯聚合物的密度和重量百分比可通过分析温升洗脱分级(ATREF)技术测定。早已公开了用于 ATREF 技术的硬件和程序, 例如 Wild 等人聚合物科学期刊, 聚合物物理分册, 20, 41 (1982), Hazlitt 等人 US 4,798,081 和 Chum 等人 US5,089,321。然而, 对于这里提供的实施例, 聚合物组合物都通过在双螺杆挤出机中熔体挤出制备。

Vicat 软化点按照 ASTM D1525 测量。正割模量按照 ASTM D882 对慢慢冷却的压塑样品测量。总能量落镖和落镖冲击分别按照 ASTM D-

4272 和 D-1709 对取向薄膜样品测量。总能量试验元件为 Kayeness 总能量冲击试验机, Model D-2090, 其中对于 3 磅(1.4 千克)重物的总能量为 $\geq 8.82 \text{ ft-lb}$ ($\geq 1.2 \text{ Kg-m}$)。

提供如下实施例用于解释本发明, 但这些实施例并不用于对本发明进行任何特殊限制。

实施例

实施例 1-3 和比较例 4

在评估如何改进收缩性能的实验中, 评估单一组分乙烯聚合物和三种不同的乙烯聚合物共混物。表 1 列出了各种评估的聚合物和其性能(即熔体指数、密度、Vicat 软化点、第一和第二种聚合物组分的描述和其密度差,)

表 1

实施例	1 st /2 nd 的 比例	第一种 组分	第二种 组分	熔体指数 g/10min.	聚合物 组合物 密度 g/cc	密度差 (g/cc)	Vicat 软化点 ℃
1	60/40	A	B	0.82	0.9085	0.022	88.3
2	60/40	C	D	0.94	0.9067	0.050	80.7
3	40/60	A	B*	0.92	0.9075	0.014	87.1
比较例 4	NA	NA	NA	0.81	0.9059	NA	84.4

NA 表示不适用

组分树脂 A 为 XU-59220.04, 一种实验用基本上线性乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I_2 熔体指数为 0.88 g/10 min., 额定密度为 0.898 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。组分树脂 B 为 DOWLEX™ 2045, 一种线性低密度乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I_2 熔体指数为 1.0 g/10 min., 额定密度为约 0.920 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。组分树脂 C 为 AFFINITY™ CL8003, 一种基本上线性乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I_2 熔体指数为 1.0 g/10 min., 额定密度为 0.885 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。组分树脂 D 为 DOWLEX™ 2038.68, 一种线性低密度乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I_2 熔体指数为 1.0 g/10 min., 额定密度为约 0.935 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。组分树脂 B* 为 ATTANE™ 4201, 一种超低密度乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I_2 熔体指数为 1.0 g/10 min., 额定密度为约 0.912 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。对比实施例 4 为 ATTANE™ 4213, 一种超低密度乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I_2 熔体指数为 0.8 g/10 min., 额定密度为约 0.906 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。

各实施例的水骤冷薄膜的熔化特征用 Perkin-Elmer DSC-7 测定。该 DSC 用铟和水作为标准物校准。将该水骤冷薄膜放在铝盘中并将样品按 10℃/min 从 -30℃ 加热至 140℃。由曲线下的面积获得各树脂的总熔化热。各种温度下的残余结晶度通过在这些温度处从上到下划一垂线用部分面积法获得, 其中总结晶度通过将熔化热除以 292 J/g 获

得。

将实施例的物料挤成 30-mil (0.8-mm) 流延片材并用冷却辊快速骤冷。模头处的熔体温度对于各树脂为约 480°F (249°C)，冷却辊的温度为约 75°F (24°C)。将该流延片材在其相应的最低取向温度下用 T.M. Long 双轴拉伸机 (拉幅架拉伸机) 取向。流延片材的初始尺寸为 2 英寸 x 2 英寸 (5.1 cm x 5.1 cm)，该拉伸机的拉伸比设定为 4.5 x 4.5，拉伸速率为 5 英寸/秒 (12.7 cm/s)。将该流延片材在拉伸前于拉伸机中预热约 4 分钟，并将热空气偏移，以使其不直射在流延片材上 (即避免流延片材上出现热点)。

在该评估中，选取的最低取向温度为获得约 20% 的残余结晶度的温度，该温度高于流延薄膜将被撕裂、出现“包辊” (即不均匀变形) 或在夹头压力约 500 psi (3.4 MPa) 下拉伸期间本身自拉伸机夹头反复偏移时的温度约 5°C。选取的取向温度范围为从样品的最低取向温度至最高 DSC 峰熔化温度。

通过在 90°C 的水浴中测量无限制收缩，试验取向流延片材在 90°C 下的无限制 (自由) 收缩。将样品切成 12cm x 1.27cm 的试样。将试样在刚好自末端 10 cm 处标记记号以便确认。将各样品完全浸入水浴中 5 秒，然后快速取出。按照 ASTM D-732-83 计算获得薄膜收缩率并取 4 个样品的平均值。

表 2 概列出实施例 1-3 和比较例 4 的正割模量、收缩响应和取向温度。

表 2

实施例	2% 正割模量	收缩百分比 @90°C (热水)	取向温度 °C	wt % 结晶度 @取向温度	取向温度 范围°C
1	17,023	34.5	87.8	20.8	33
比较例 2	17,218	25.0	93.3	19.6	29
3	15,327	30.8	87.8	21.0	34
比较例 4	12,832	26.0	90.6	19.9	30

表 2 中的数据说明, 实施例 1 和 3 与实施例 2 和比较例 4 相比显示平衡的收缩性能。实施例 1 和 3 显示最高的收缩响应和宽的取向温度范围。本发明实施例 3 显示比单一组分非均相支化线性乙烯聚合物(比较例 4) 至少高 18% 的收缩响应, 实施例 1 也显示比单一组分非均相支化线性乙烯聚合物(比较例 4) 至少高 32% 的收缩响应。此外, 表 1 说明实施例 1 和 3 还显示与实施例 2 和比较例 4 相比最高的软化温度。从表中的结果可以看出, 实施例 2 不代表本发明提供平衡收缩性能的优选实施方案。

实施例 5-8 和比较例 9

在另一评估中, 评估另一单组分乙烯聚合物和 4 种不同乙烯聚合物共混物, 发现如何在较高聚合物密度时改进收缩性能。表 3 列出各种评估的聚合物和其性能(即熔体指数、密度、Vicat 软化点、第一和第二种聚合物组分的描述和其密度差,)

表 3

实施例	1 st /2 nd 的 比例	第一种 组分	第二种 组分	熔体指数 g/10min.	聚合物 组合物 密度 g/cc	密度差 (g/cc)	Vicat 软化点 ℃
5	40/60	A*	B	1.0	0.914	0.018	96
6	60/40	A**	B**	1.28	0.9133	0.0385	91.5
7	30/70	A	B	0.86	0.9146	0.022	96
8	60/40	A	B**	0.85	0.9141	0.037	94
比较例 9	NA	NA	NA	0.92	0.9128	NA	95.8

NA 表示不适用

组分树脂 A 为 XU-59220.04, 一种实验用基本上线性乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I₂ 熔体指数为 0.88 g/10 min., 额定密度为 0.898 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。组分树脂 A**为 AFFINITY™ PF1140, 一种基本上线性乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I₂ 熔体指数为

1.6 g/10 min., 额定密度为 0.8965 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。组分树脂 A*为 AFFINITY™ PL1880, 一种基本上线性乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I₂熔体指数为 1.0 g/10 min., 额定密度为 0.902 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。组分树脂 B*为 DOWLEX™ 2038.68, 一种线性低密度乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I₂熔体指数为 1.0 g/10 min., 额定密度为 0.935 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。组分树脂 B 为 DOWLEX™ 2045A, 一种线性低密度乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I₂熔体指数为 1.0 g/10 min., 额定密度为 0.920 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。比较例 9 为 DOWLEX™ 2256A, 一种线性低密度乙烯/1-辛烯共聚物, 其额定 I₂熔体指数为 0.9 g/10 min., 额定密度为约 0.913 g/cc, 由 The Dow Chemical Company 提供。

实施例 5 和 7 及比较例 6、8 和 9 中使用的试验方法与实施例 1 相同, 但使用 105℃ 的热油代替水浴诱导收缩, 同时取向温度选取约 21% 而不是约 20% 残余结晶度时的温度。表 4 概列出这些结果。

表 4

实施例	2% 正割模量 psi (MPa)	收缩百分比 @105℃ (热油)	取向温度 ℃	wt % 结晶度 @取向温度	取向温度 范围℃
5	21,683(149)	44.5	96.1	20.6	25
6	21,593(149)	35.8	97.8	21.8	23
7	23,692(163)	41.3	96.1	22.5	25
8	24,204(167)	37.8	98.3	21.9	23
比较例 9	18,770(129)	38.5	98.3	21.0	23

表 4 中的数据说明, 实施例 5 和 7 与实施例 6 和 8 及比较例 9 相比显示平衡的收缩性能。在该评估中, 实施例 5 和 7 显示最高的收缩响应和相等至更宽的取向温度范围。此外, 上表 3 给出实施例 5 和 7 还显示与实施例 6 和 8 相比最高的软化温度。从表 3 和 4 的结果可以

看出, 实施例 6 和 8 不代表本发明提供平衡收缩性能的优选实施方案。

实施例 10-12 和比较例 13-18

在评估各种聚合物组合物的测定热收缩响应和韧性中, 将 9 种不同的聚合物制成 30-mil (0.8 mm) 厚的快速骤冷流延片材。

在该评估中, 各实施例的熔化特征按上述实施例 1 的描述用 Perkin-Elmer DSC-7 进行。流延挤出片材用骤冷辊快速骤冷。模头处的流延挤出熔体温度为 480°F (249°C), 骤冷辊温度为 75°F (24°C)。将该流延片材在相应的最低取向温度下用上述实施例 1 描述的 T. M. Long 双轴拉伸机取向。

组分聚合物的描述(当适用时)和所有样品的取向温度及其相应的 DSC 峰熔化温度, 在水骤冷薄膜取向温度下的残余结晶度和 Vicat 软化点在表 5 中给出。样品由实施例 10-12 和比较例 13-18 构成。实施例 10-12 以及比较例 13 和 14 都通过将相应的组分聚合物在配料挤出机中在熔体温度 350°F (177°C) 下熔混制备。比较例 15 为 Exxon Chemical Company 出售的 EXCEED™ 塑性体。比较例 16-18 分别为 DOWLEX™ 2045、DOWLEX™ 2256A 和 ATTANE™ 4213, 都由 The Dow Chemical Company 出售。DOWLEX™ 2045 和 2256A 都为线性低密度乙烯/1-辛烯共聚物, ATTANE™ 4213 为超低密度乙烯/1-辛烯共聚物。

收缩值通过在分别暴露于保持约 90°C 的热水浴或保持约 105°C 的热油浴中后测量无限制收缩获得。在暴露于这些溶液中之前, 将各种样品切割成 12 cm x 1.27 cm 试样, 并在刚好自一个末端 10 cm 处作记号以便确认。对各样品作记号后, 将各样品完全浸入水浴或油浴中 5 秒, 然后取出。对各收缩试样按照 ASTM D-732-83 计算获得薄膜收缩率(对各样品取 4 次测量的平均值)。表 6 给出各样品的收缩数值和按照 ASTM D4272 通过使用 3 磅落镖的总能量落镖法对取向薄膜样品测定的薄膜韧性。由于样品为等双轴取向(4.5 x 4.5)的, 因此纵向(MD 收缩)和横向(CD 收缩)的收缩率相同。

表 6 说明, 实施例 10 和 11 具有极好的韧性。测得的实施例 10 和

11 的韧性值优于实施例 12 以及比较例 13 和 14(这三个实施例都包括或由两种聚合物组分制备)的韧性值。然而与实施例 10 和 11 不同,对于实施例 12 以及比较例 13 和 14,其相应的第一种聚合物组分与相应的第二种组分相比具有较高的分子量(按照 ASTM D-1238 Condition/2.16 kg 通过 I_2 熔体指数测量值确定)。实施例 12 与比较例 13 和 14 的组分聚合物之间的分子量差与实施例 10 和 11 的相反。换言之,与实施例 12 及比较例 13 和 14 相反,实施例 10 和 12 都包括或由与第一种聚合物组分相比具有较高分子量和较高密度的第二种聚合物组分制备。因此,从表 5 和表 6 的结果可以看出,实施例 12 不代表本发明提供改进收缩薄膜韧性的优选实施方案。

表 6 还给出实施例 10 和 11 的取向薄膜韧性可与均相支化 EXCEED™ 树脂(购自 Exxon Chemical Company)以及非均相支化 ATTANE™ 4231 树脂和非均相支化 DOWLEX™ LLDPE 树脂(都购自 The Dow Chemical Company)比拟。

图 3 为对于实施例 10-12 及比较例 13 和 14 在 90℃ 的水中和 105℃ 的热油中的收缩响应与聚合物组合物密度图。图 3 的数据取自表 5 和表 6。图 3 说明,实施例 10 和 11 也具有较高的收缩响应。换言之,当在相同的聚合物组合物密度下测量时,实施例 10 和 11 的收缩响应至少等同于(即使不优于)实施例 12 及比较例 13 和 14 的收缩响应。

表 5

实 施 例	第 一 种 聚 合 物 的 wt %	第 一 种 聚 合 物 的 密度, g/cc	第 一 种 聚 合 物 的 I ₂ , g/10min	第 二 种 聚 合 物 的 wt %	第 二 种 聚 合 物 的 密度, g/cc	第 二 种 聚 合 物 的 I ₂ , g/10min	聚 合 物 组 合 物 的 I ₂ , g/10min	聚 合 物 组 合 物 的 密 度 g/cc	密 度 差 g/cc	聚 合 物 组 合 物 的 I ₁₀ /I ₂	聚 合 物 组 合 物 的 Vicat 软 化 点, °C	聚 合 物 组 合 物 的 熔 融 峰, °C
10	72	0.915	1.0	28	0.926	1.0	0.86	0.9193	0.011	10.3	105.7	114.9
11	60	0.885	1.0	40	0.935	1.0	0.94	0.9067	0.050	8.2	80.7	121.8
12	38	0.906	0.3	62	0.929	1.6	0.87	0.9205	0.023	7.4	107.3	123.1
13*	26	0.883	1.2	74	0.923	1.7	1.55	0.9116	0.040	7.7	89.8	123.2
14*	38	0.892	0.3	62	0.936	1.6	0.84	0.9208	0.044	7.3	106.9	122.5
15*							0.96	0.920	NA	6.1	105.3	116.8
16*							0.96	0.9202	NA	7.9	105.2	120.9
17*							0.92	0.9128	NA	8.1	95.8	121.1
18*							0.81	0.9059	NA	8.2	84.4	121.4

*表示实施例不是本发明的实施例；提供该实施例仅用于对比目的。
实施例 10 和 11 通过在约 350 °F (177°C) 下进行熔体配料挤出制备。实施例 12 及对比例 13 和 14 都用多反应器聚合系统制备。

表 6

实施例	取向温度 ℃	结晶度 % @取向温度	收缩率 % 热水@90℃	收缩率 % 热油@105℃	薄膜厚度 mil (μm)	总能量落镖 ft-lb	1%正割模量 psi (MPa)
10	106	21.5	6.5	16.5	1.90(48)	未破裂	29,250(202)
11	93	19.6	25.0	45.0	2.20(56)	未破裂	19,504(134)
12	112	21.4	7.0	15.0	1.40(46)	6.4	31,985(221)
13*	102	22.6	13.3	30.8	1.70(43)	5.1	24,727(170)
14*	112	21.1	7.0	15.5	1.40(36)	5.6	34,412(237)
15*	107	18.1	8.7	20.8	1.40(36)	未破裂	31,536(217)
16*	107	21.1	8.5	18.3	1.45(37)	未破裂	30,089(207)
17*	98	21.0	15.8	38.5	1.80(46)	未破裂	21,976(152)
18*	93	17.9	23.8	52.8	1.95(50)	未破裂	14,706(101)

*表示实施例不是本发明的实施例；提供该实施例仅用于对比目的。

实施例 10 和 11 通过在约 350 °F (177℃) 下进行熔体配料挤出制备。实施例 12 及对比例 13 和 14 都用多反应器聚合系统制备。

在另一评估中，用热吹取向技术对各种聚合物组合物取向。在该评估中，对于实施例 12 和比较例 14-18，将表 1 中给出的相同聚合物组合物以高吹塑比（即 2.5:1）在约 200℃ 熔体温度下用装有 6 英寸（15.2 cm）环形模头的直径 2.5 英寸（6.4 cm）、L/D 30:1 Gloucester 吹膜生产线加工成 2 mil（0.051 mm）厚的单层热吹（管状）薄膜样品。下表 7 提供了一些用于评估的加工细节以及各种热吹收缩薄膜的落镖冲击性能。

表 7

实施例	产量 lb/hr	Amps	模头压力 psi (MPa)	熔体温度 °F(°C)	薄膜厚度 mil (μm)	落镖冲击 g
实施例 12 HB*	120	83	5,430 (37.4)	450 (232)	2 (51)	>850
比较例 14 HB*	120	70	4,230 (29.2)	450 (232)	2 (51)	>850
比较例 15 HB*	110	95	4,890 (33.7)	454 (234)	2 (51)	>850
比较例 16 HB*	120	80	ND	450 (232)	2 (51)	331
比较例 17 HB*	120	77.5	4,945 (34.1)	450 (232)	2 (51)	780
比较例 18 HB*	120	ND	6,170 (42.5)	ND	2 (51)	>850

*表示实施例不是本发明的实施例；提供该实施例仅用于对比目的。

**落镖冲击按照 ASTM D-1709 的方法 B 测量，其中 >850 g 相当于“未断裂”。ND 表示未测定。

与上表 6 相反，表 7 说明当取向通过简单的热吹技术完成时，实施

例 12 和比较例 14 (见实施例 12HB 和比较例 14HB) 的聚合物组合物提供极好的韧性。尽管表 7 说明通常对于包括并由至少两种聚合物组分制备的聚合物组合物应预期具有极好的韧性, 然而表 6 说明对于双组分聚合物组合物当取向通过精细的取向工艺完成时情况并不完全是这样。

从这些结果, 我们相信本发明可制备具有韧性和膜泡稳定性 (包括在充分拉伸前的更有效的辐射交联响应) 优于聚合物组合物如 EXCEED™ 树脂、EXACT™ 树脂、DOWLEX™ LLDPE 树脂和 ATTANE™ ULDPE 树脂。在本发明中, 可实现改进的收缩薄膜韧性, 其中第二种聚合物组分的分子量不仅高于本发明聚合物组合物的第一种聚合物组分, 而且显著高于单组分聚合物组合物的分子量, 尽管最后的组合物具有基本上相同的总体分子量 (通过按照 ASTM D-1238 Condition 190°C/2.16 kg 测量的相应 I₂ 熔体指数确定)。

我们还相信, 这里的教导适用于包括并由至少一第一种聚合物组分和至少一第二种聚合物组分制备的聚合物组合物, 其中至少一第一种聚合物组分为非均相支化乙烯聚合物 (因此这两种聚合物组分都为非均相支化乙烯聚合物)。然而, 至少一第一种聚合物组分 (为均相支化乙烯聚合物) 与至少一第二种聚合物组分 (为均相或非均相支化乙烯聚合物) 的掺混物具有的优点是可精确地控制产品设计。当必须更准确地选择聚合物组合物的熔点或密度以确保在特殊应用所需的或专用的收缩温度下合适的收缩量时, 此优点在工业上是特别重要的。

图 4 是实施例 10-12 和比较例 13-18 的 1% 正割模量 (单位 psi) 与聚合物组合物密度 (g/cc) 图。图 4 的数据取自表 5 和表 6。图 4 说明, 实施例 10 和 11 的特征在于聚合物组合物密度低于 0.919 g/cc 时的较高模量和聚合物密度高于 0.916 g/cc 时的相当模量。换言之, 当在低于 0.919 的相当密度下测量时, 本发明实施例的 1% 正割模量高于比较例 15-18 的 1% 正割模量。在较低密度下相当高的模量在工业上带来的优点是: 在自动包装操作中的改进机械加工和操作性以及较高的收缩响应。

图 1

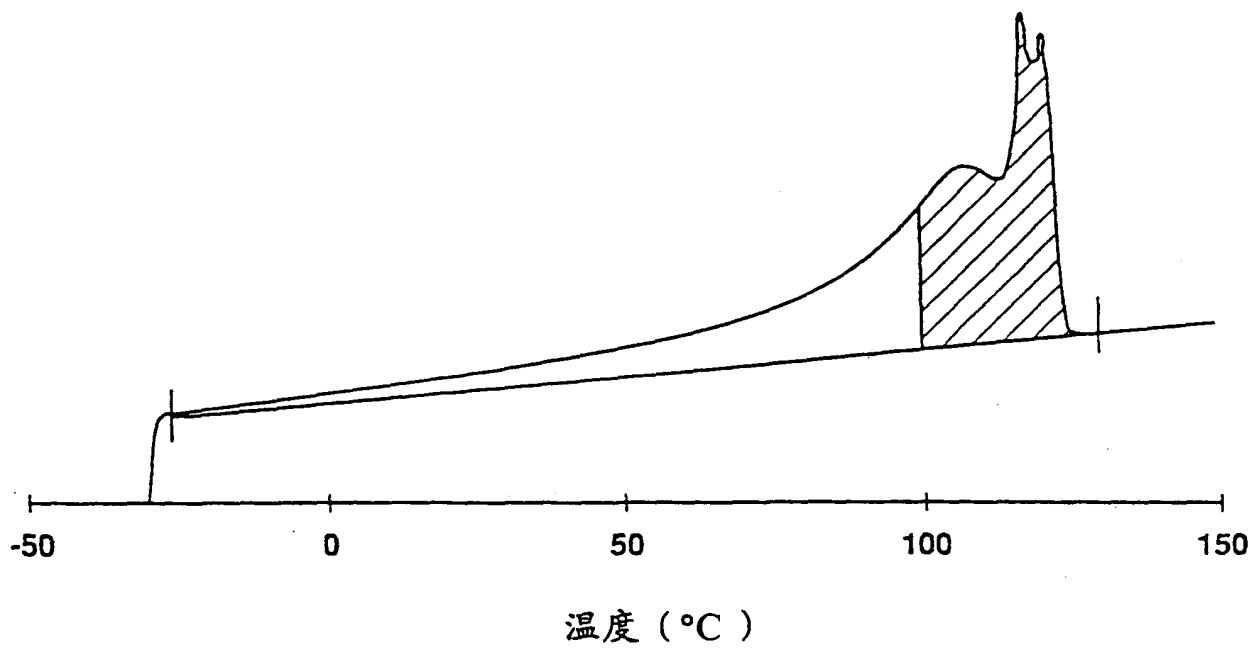


图 2

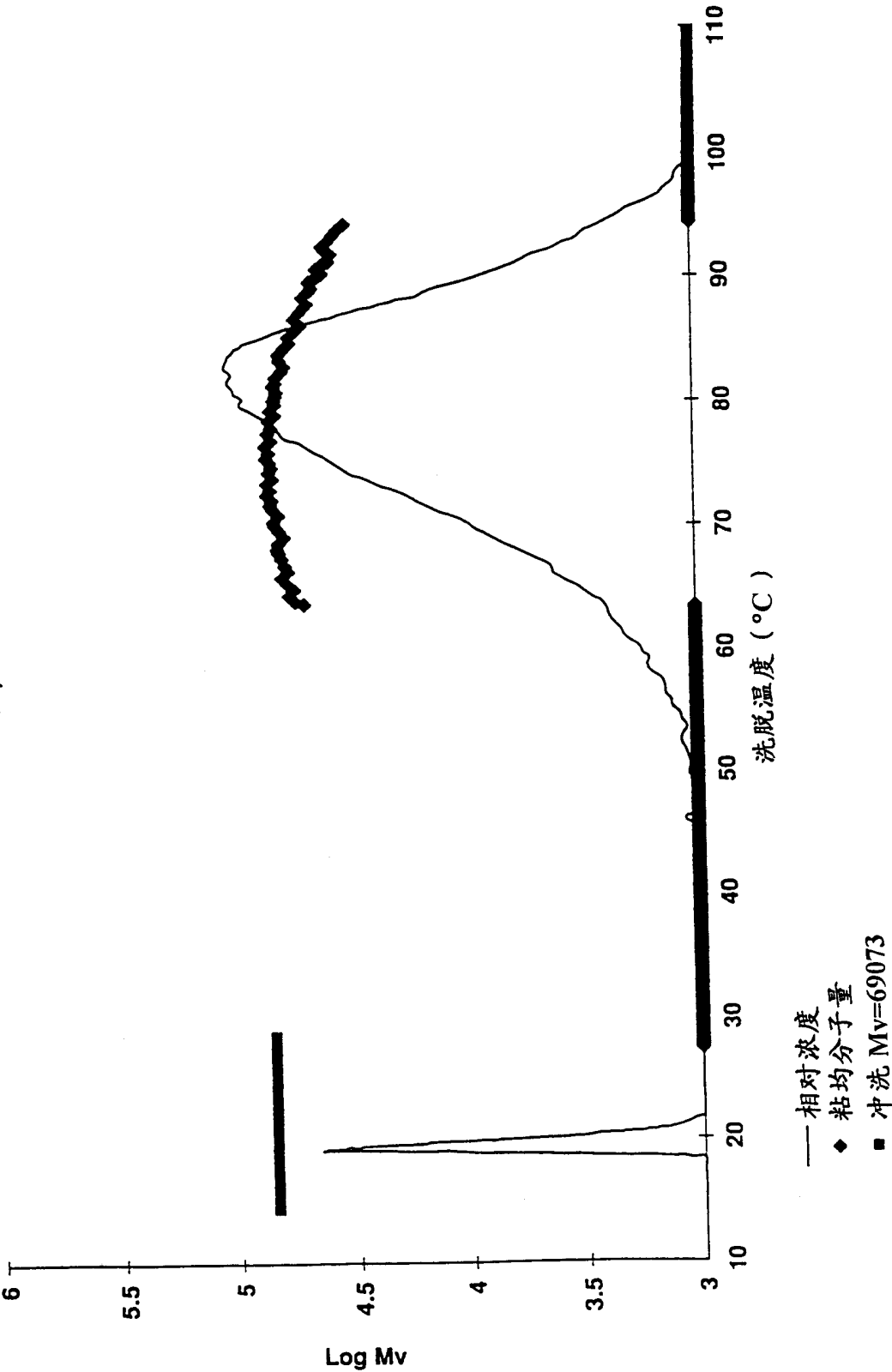


图 3

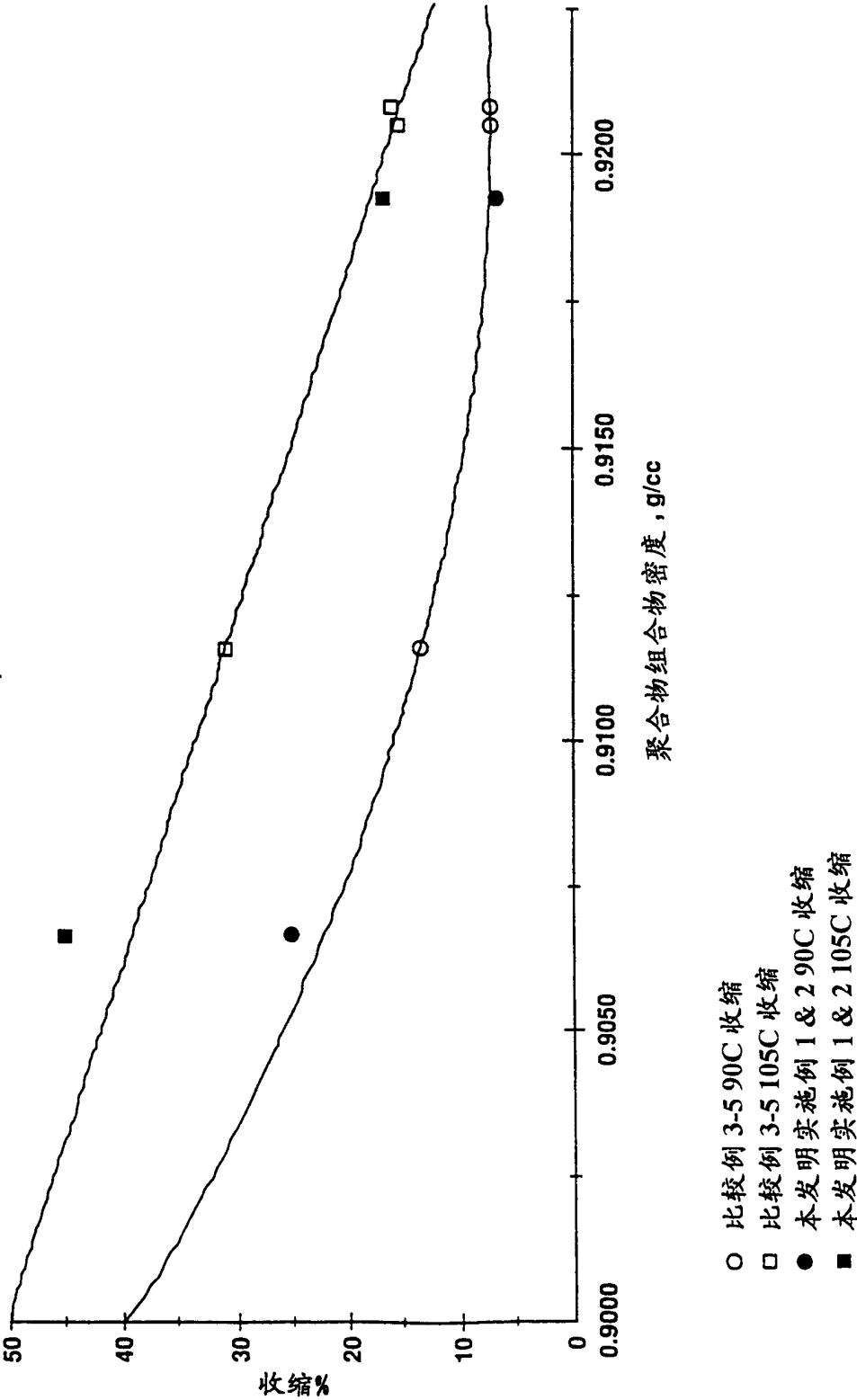


图 4

