

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815438.7

[51] Int. Cl.

C08L 23/16 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年3月22日

[11] 授权公告号 CN 1246379C

[22] 申请日 2001.6.18 [21] 申请号 01815438.7

[30] 优先权

[32] 2000.7.12 [33] US [31] 09/614,901

[86] 国际申请 PCT/US2001/019480 2001.6.18

[87] 国际公布 WO2002/004556 英 2002.1.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.11

[71] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 J·L·亚当斯 G·N·福斯特

R·H·沃格尔 S·H·瓦瑟曼

审查员 石腾飞

[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 邓毅

权利要求书4页 说明书14页 附图2页

[54] 发明名称

乙烯共聚体共混物

[57] 摘要

当与高压生产的聚乙烯(HP-LDPE)和线性低密度乙烯共聚体的共混物(HP-LDPE/LLDPE)相比,乙烯共聚体的共混物组合物具有相等或改进的加工性能。另外,该乙烯共聚体的共混物具有相对于HP-LDPE/LLDPE共混物优异的光学和物理性能。该乙烯共聚体共混物包括nRSI大于26,PDI大于3或小于15,CCLDI大于1.0或小于10.0,和支化因子小于0.7的第一乙烯共聚体。这些共聚体共混物也包括nRSI大于1或小于11,PDI大于1.5或小于6,CCLDI大于1或小于20,和支化因子大于0.70或小于1的第二乙烯共聚体。

1.一种乙烯共聚体共混物，包括：

小于 50wt%第一乙烯共聚体，该第一乙烯共聚体的支化因子 G_v 大于 0.4 和小于 0.7；多分散性指数大于 3 和小于 15；归一化松驰谱指数大于 26；和可结晶链长度分布指数大于 1.0 和小于 10.0；

大于 50wt%第二乙烯共聚体，该第二乙烯共聚体的支化因子 G_v 大于 0.7；多分散性指数大于 1.5 和小于 6；归一化松驰谱指数大于 1 和小于 11；和可结晶链长度分布指数大于 1 和小于 20。

2. 权利要求 1 的乙烯共聚体共混物，其中该第一乙烯共聚体在该共混物中以小于 40wt%存在，且支化因子 G_v 大于 0.5 和小于 0.7；多分散性指数大于 3 和小于 12，归一化松驰谱指数大于 28；和可结晶链长度分布指数大于 1.2 和小于 5；

该第二乙烯共聚体在该共混物中以大于 60wt%存在，可结晶链长度分布指数大于 1 和小于 15；和是如下物质之一：支化因子 G_v 大于 0.70、多分散性指数大于 1.5 和小于 6、归一化松驰谱指数大于 1.8 和小于 11 的第二乙烯共聚体；支化因子 G_v 大于 0.9、多分散性指数大于 2.0 和小于 6.0、归一化松驰谱指数大于 1 和小于 5.5 的第二乙烯共聚体；或每种该第二乙烯共聚体的结合物。

3. 权利要求 2 的乙烯共聚体共混物，其中该第一乙烯共聚体在该共混物中以小于 30wt%存在，且支化因子 G_v 大于 0.5 和小于 0.7；多分散性指数大于 4 和小于 10，归一化松驰谱指数大于 30；和可结晶链长度分布指数大于 1.5 和小于 3；

该第二乙烯共聚体在该共混物中以大于 70wt%存在，可结晶链长度分布指数大于 1.8 和小于 15；且是如下物质之一：支化因子 G_v 大于 0.8 和小于 0.9、多分散性指数大于 1.5 和小于 4、归一化松驰谱指数大于 1.8 和小于 11 的第二乙烯共聚体；支化因子 G_v 大于 0.95、多分散性指数大于 4.0 和小于 6.0；归一化松驰谱指数大于 1.8 和小于 5.5 的第二乙烯共聚体；或每种该第二乙烯共聚体的结合物。

4.权利要求 3 的乙烯共聚体共混物，其中该第一乙烯共聚体具有大于 32 的归一化松驰谱指数。

5.权利要求 1 的乙烯共聚体共混物，其中从该共混物制备的膜具有改进的光学性能，改进的加工性能和改进的韧性，包括：

a)小于 30wt%具有如下特征的至少一种第一乙烯共聚体；

i)大于 0.5 和小于 0.7 的支化因子 G_v ；

ii)大于 1.5 和小于 3.0 的可结晶链长度分布指数；

iii)大于 4 和小于 10 的多分散性指数；

iv)大于 32 的归一化松驰谱指数；和

b)大于 70wt%至少一种第二乙烯共聚体，该至少一种第二乙烯共聚体具有如下特征：

i)大于 0.7 的支化因子 G_v ；

ii)大于 1.8 和小于 15 的可结晶链长度分布指数；

iii)大于 1.5 和小于 6.0 的多分散性指数；

iv)大于 1.8 和小于 11 的归一化松驰谱指数；

该重量百分比是基于该共混物的总重量。

6.权利要求 5 的乙烯共聚体共混物，其中该第二乙烯共聚体具有大于 0.95 的支化因子 G_v 及大于 1.8 和小于 15 的可结晶链长度分布指数。

7.一种具有优异光学性能和优异韧性的乙烯共聚体膜，包括：

a)小于 50wt%具有如下特征的至少一种第一乙烯共聚体；

i)小于 0.7 的支化因子 G_v ；

ii)小于 10 的可结晶链长度分布指数；

iii)小于 15 的多分散性指数；

iv)大于 26 的归一化松驰谱指数；和

b)大于 50wt%至少一种第二乙烯共聚体，该至少一种第二乙烯共聚体具有如下特征：

i)大于 0.7 的支化因子 G_v ；

ii)小于 20 的可结晶链长度分布指数；

iii) 小于 6 的多分散性指数;

iv) 小于 11 的归一化松驰谱指数;

该重量百分比是基于该至少一种第一和至少一种第二乙烯共聚体的总重量, 其中该膜的雾度小于或等于 7%。

8. 权利要求 7 的乙烯共聚体膜, 其中该第一乙烯共聚体在该膜中以小于 40wt% 存在, 和该第二乙烯共聚体在该膜中以大于 60wt% 存在, 该重量百分比基于该膜的总重量, 和其中该膜的雾度小于或等于 6%。

9. 权利要求 8 的乙烯共聚体膜, 其中该第一乙烯共聚体在该膜中以小于 35wt% 存在, 和该第二乙烯共聚体在该膜中以大于 65wt% 存在, 该重量百分比基于该膜的总重量, 和其中该膜的雾度小于或等于 5%。

10. 权利要求 8 的乙烯共聚体膜, 其中该膜的机器方向的埃尔门多夫撕裂大于 $3.2\text{g}/\mu\text{m}$, 其中该膜的落锤冲击强度大于 $3.9\text{g}/\mu\text{m}$, 和其中该膜的雾度小于或等于 4%。

11. 权利要求 9 的乙烯共聚体膜, 其中该膜的机器方向的埃尔门多夫撕裂大于 $4.3\text{g}/\mu\text{m}$, 其中该膜的落锤冲击强度大于 $7.9\text{g}/\mu\text{m}$ 。

12. 权利要求 11 的乙烯共聚体膜, 其中该膜的机器方向的埃尔门多夫撕裂大于 $5.1\text{g}/\mu\text{m}$, 其中该膜的落锤冲击强度大于 $11.8\text{g}/\mu\text{m}$, 和其中该膜的雾度小于或等于 4%。

13. 权利要求 11 的乙烯共聚体膜, 其中该第一乙烯共聚体的归一化松驰谱指数大于 28, 可结晶链长度分布指数小于 5.0, 和多分散性指数小于 12; 和其中该第二乙烯共聚体是如下物质之一: 可结晶链长度分布指数小于 15、归一化松驰谱指数大于 1.8 和小于 11、和多分散性指数大于 1.5 和小于 4 的第二乙烯共聚体, 或可结晶链长度分布指数小于 15、归一化松驰谱指数大于 1.8 和小于 5.5、和多分散性指数大于 4.0 和小于 6.0 的第二乙烯共聚体, 或这些第二乙烯聚合物的结合物。

14. 权利要求 13 的乙烯共聚体膜, 其中该第一乙烯共聚体的归一化松驰谱指数大于 28, 可结晶链长度分布指数小于 3.0, 和多分散性

指数小于 10。

15.一种包括权利要求 1, 2, 或 3 的乙烯共聚体共混物的膜, 其中该膜由 ASTM D-1003 测量的雾度小于或等于 7%, 由 ASTM D-1922 测量的机器方向的埃尔门多夫撕裂大于 $3.2\text{g}/\mu\text{m}$, 和其中该膜由 ASTM D-1709 测量的落锤冲击强度大于 $3.9\text{g}/\mu\text{m}$ 。

16. 权利要求 15 的膜, 其中该膜由 ASTM D-1003 测量的雾度小于或等于 6%, 由 ASTM D-1922 测量的机器方向的埃尔门多夫撕裂大于 $4.3\text{g}/\mu\text{m}$, 和其中该膜由 ASTM D-1709 测量的落锤冲击强度大于 $7.9\text{g}/\mu\text{m}$ 。

17. 权利要求 16 的膜, 其中该膜由 ASTM D-1003 测量的雾度小于或等于 5%, 由 ASTM D-1922 测量的机器方向的埃尔门多夫撕裂大于 $5.1\text{g}/\mu\text{m}$, 和其中该膜由 ASTM D-1709 测量的落锤冲击强度大于 $11.8\text{g}/\mu\text{m}$ 。

乙烯共聚体共混物

发明领域

本发明一般涉及乙烯聚合物共混物。与通用线性聚乙烯相比，乙烯聚合物共混物会具有优异的加工性能，同时对现有共混物提供改进的物理性能。

发明背景

由于线性乙烯聚合物，特别是引入线性或支化烯烃共聚单体，通常称为线性低密度聚乙烯(LLDPE)或极低密度聚乙烯(VLDPE)的更低密度乙烯共聚体的广泛接受性，它们的物理性能属性，如韧性已经被广泛认可。

然而，对于 Ziegler-Natta(Z-N LLDPE 或 Z-N VLDPE)和金属茂催化剂(mLLDPE 或 mVLDPE)催化的乙烯共聚体两者，它们的熔体加工（最显著地它们的膜挤出）在一定程度上是困难的，特别是当与先前的产物，如支化高压生产的低密度聚乙烯(HP-LDPE)比较时。此难度引导熔体挤出膜或模塑制品的制造商将更容易加工的乙烯聚合物，通常是高度长链支化的 HP-LDPE 共混入 LLDPE 中。

然而，当采用许多这样的折中方案时，当与 mLLDPE 或 Z-N LLDPE 材料它们自身的物理性能比较时，采用加入一定数量的 HP-LDPE 获得的加工性能一般导致这样共混物物理性能的降低。

因此在商业上需要乙烯共聚体组合物，该组合物相等于或超过 HP-LDPE/LLDPE 共混物的加工性能，同时相对于 HP-LDPE/LLDPE 共混物提供改进的物理和光学性能。

发明概述

我们已经发现当将金属催化剂生产的、具有窄到中等分子量分布(MWD)（也称为多分散性指数或 PDI）、窄共聚单体组成和受控水平的长链支化(LCB)的第一乙烯共聚体，与第二乙烯共聚体(如 Z-N

LLDPE、mLLDPE、Z-N VLDPE、mVLDPE 的一种或多种)共混时,与含有 LLDPE 的 HP-LDPE 共混物比较,获得的乙烯共聚体共混物组合物具有更低的熔体粘度、改进的光学性能和改进的物理性能。

这些共混物展示所需的加工性能,相等于或超过 HP-LDPE/LLDPE 共混物的加工性能。

在其它实施方案中,设想乙烯共聚体共混物组合物包括大于 1wt% 至少一种第一乙烯共聚体,该第一乙烯共聚体的支化因子大于 0.4 或小于 0.7,多分散性指数 (PDI)(重均分子量对数均分子量的比例)大于 3 或小于 15,以及归一化松驰谱指数(nRSI)如下定义为大于 26,和可结晶链长度分布指数(CCLDI)大于 1.0 或小于 10.0, CCLDI 如由在此引入作为参考的 US5,798,427('427)中所述。

另外,乙烯共聚体共混物由小于 99wt%的至少一种第二乙烯共聚体组成,第二乙烯共聚体的支化因子大于 0.7, PDI 大于 1.5 或小于 6,归一化松驰谱指数 nRSI 大于 1 或小于 11,和 CCLDI 大于 1 或小于 20。

在进一步的实施方案中,设想从乙烯共聚体共混物制备的膜具有优异的光学性能和优异的韧性。膜的落锤冲击强度大于 3.9g/ μm (100g/密耳),膜的雾度小于或等于 7%,和在机器方向(MD)的埃尔门多夫撕裂大于 3.2g/ μm (80g/密耳)。所有这三种性能和数值可在膜中同时找到。

在本发明中所述的聚合物共混物组合物可以由如下技术生产:两种或多种组分在后反应器共混而生产,在分阶段反应器、在单一反应器中通过混合的催化剂生产,或这些技术的结合。

附图简要说明

当结合附图阅读如下详细描述时,本发明的上述方面、特征、和优点会更清楚和更易完全理解,其中:

图 1 显示如下物质的毛细管流变数据:2 种共混物,一种常规 HP-LDPE A/LLDPE A(25/75)和本发明的一个实施方案,长链支化乙烯共聚体或低压(LP)-LDPE A/LLDPE A(25/75)。

图 2 显示如下物质的毛细管流变数据:2 种共混物,一种常规

HP-LDPE A/mLLDPE A(25/75)和本发明的一个实施方案 LP-LDPE A/mLLDPE A(25/75)。

图 3 显示线性 PE, HP-LDPE 和 LP-LDPE 的特性粘度。

发明描述

本发明的各种实施方案涉及某些乙烯共聚体共混物组合物, 膜或制造制品如注塑或吹塑容器, 挤出管, 挤出型材和从这些组合物制备的电线和电缆涂层, 和它们的用途。这些共混物组合物显示出改进的加工性能, 等于或大于 HP-LDPE/LLDPE 共混物, 且当与线性聚乙烯或线性乙烯共聚体和高度支化聚乙烯(如高压低密度聚乙烯)的先前共混物相比时, 从这些共混物组合物制备的制品显示出改进的光学性能和改进的物理性能。

这些共混物组合物和构成它们的乙烯共聚体的详细描述如下。

本领域技术人员会理解可以对这些优选的实施方案进行许多改进而不背离本发明的范围。例如, 尽管与一种或多种 mLLDPE 或 mVLDPE 和 Z-N LLPPE 或 Z-N VLDPE 结合的支化聚合物的各种性能用于说明本发明的属性和材料, 共混物组合物可包括其它组分和共混物组合物可用作多层膜或制造制品的一层或多层。达到我们的描述是具体的程度, 这仅用于说明本发明优选实施方案的目的和不应当将本发明限制到这些具体的实施方案。

包括在本发明实施方案中的组合物和制造制品可包括通常在这样组合物中发现的添加剂, 包括, 但不限于防粘连剂、爽滑剂、加工助剂、抗静电剂、抗臭氧剂、抗氧化剂、着色剂等。可以将另外的材料加入到组合物中, 只要基本不危害在此描述的物理性能特性的改进。

说明书中副标题的使用目的在于协助读者和不得以任何方式限制本发明的范围。

具有受控支化的乙烯共聚体

我们设想至少第一乙烯共聚体(如在'427 中所述)具有受控水平的长链支化, 以及窄到中等的分子量分布(MWD)和由 CCLDI 指示的窄共聚单体组成。对于非常窄 MWD, 我们表示多分散性指数(PDI)<3,

窄 3-<5, 中等 5-<15 和宽为大于 15。本发明第一乙烯共聚体的未修正长链支化的 PDI 大于 3, 或大于 4, 或小于 15 或小于 12, 或小于 10。

另外, CCLDI 大于 1.0, 或大于 1.2, 或大于 1.5, 或小于 10.0, 或小于 5.0, 或小于 3.0。CCLDI 用于描述共聚单体分布或组成均匀性。从以上数字可见, 认为本发明的第一乙烯共聚体具有相对窄的共聚单体分布和/或在组成分布中是相对均匀的。

在'427 文献中, 讨论松驰谱指数, RSI 参数, 且包括 RSI 的松驰和熔融指数(MI)用于部分定义本发明, 同时归一化形式 $nRSI$ 定义为 $RSI^*(MI)^\alpha$, 其中 $\alpha=0.74$ 。为此说明书的目的, 此第一乙烯共聚体的 $nRSI$ 大于 26, 或大于 28, 或大于 30, 或大于 32。一般情况下, $nRSI$ 是聚合物加工性能容易性的指示; 它的数值越高, 加工性能越好。

尽管在'427 文献和 US 5, 998, 588('558)中讨论了支化, 支化的效果并不限于其中讨论的那些。

当在相似重均分子量、零剪切粘度或熔融指数下与它的线性类似物比较时, 长链支化在乙烯聚合物或乙烯共聚体中的存在也在它的特性粘度, $[\eta]$ 中表现。

特性粘度对 \log_{10} 熔融指数

用于表征具有流变活性 LCB 的聚合物的一种方法使用在特性粘度 $[\eta]$ 对 \log_{10} 熔融指数(MI)图中看到的聚合物类型鉴别能力。此经验表征技术描述于 H. M. Quackenbos 在 The Journal of Applied Polymer Science,13 卷,341-351 页(1969)中的文章中, 该文献在此引入作为参考。

应用 H. M. Quackenbos 的原则, $[\eta]$ 对 $\log_{10}MI$ 图的结构鉴别能力见图 3。共混物组合物中存在的 LP-LDPE 或第一支化乙烯共聚体的特性粘度显示为对那些线性乙烯共聚体和 HP-LDPE 是间断的, 如图 3 所示。

这些效果可以相对于熔融指数归一化, 以提供特征指数, 该特征指数根据流变活性 LCB 的水平鉴别聚合物类型。

支化因子(G_v)

图 3 表示对于宽范围线性乙烯共聚体对表示具有显著 LCB 含量的

一系列 HP-LDPE 的那些, \log 熔融指数(MI)对特性粘度, $[\eta]$ 的图, 在 190°C 下由 ASTM D-1238-95 测量熔融指数, 在萘烷中在 135°C 下测量特性粘度。指数, G_v (G 因子)(用于此说明书的 G 因子相似于支化因子)衍生自 $\log_{10}MI$ 对 $[\eta]$ 图, 如下所示:

$$G_v = [\eta]_{BR.MI} / [\eta]_{LN.MI}$$

其中 $[\eta]_{BR.MI}$ 是熔融指数 MI 样品的试验测量特性粘度。 $[\eta]_{LN.MI}$ 是从如下关系定义的计算特性粘度: 对于线性 PE 的 $[\eta]$ 对 $\log MI$ -即 $[\eta]_{LN.MI} = -0.699 \times \text{Log}MI + 1.851$ 。为计算 G_v , 我们测量样品的特性粘度和熔融指数, 然后对于测量的 MI, 计算线性 $[\eta]$ 会是多少。我们然后通过使用线性 $[\eta]_{LN.MI}$ 值来除而归一化测量的 $[\eta]_{BR.MI}$ 以得到 G_v , 其相似于从特性粘度和分子量(粘均)参数的 G' 计算。

此 G 因子参数, G_v , 对流变活性 LCB 的存在敏感。同样地, G 因子反映与树脂加工性能有关且对由 PDI 或 M_w/M_n 反映的分子量分布相对不敏感的 LBS。

更为线性、或较少支化的乙烯共聚体具有接近理论极限 1 的支化因子 G_v 。对于本发明实施方案的第一乙烯共聚体, 支化因子 G_v 一般大于 0.4, 或大于 0.5, 和一般小于 0.7。

第二乙烯共聚体

设想的第二乙烯共聚体是线性低密度聚乙烯或极低密度聚乙烯, 它们可以是 Ziegler-Natta(Z-N) LLDPE 或 Z-N VLDPE, 金属茂(mLLDPE)或 mVLDPE, 或其它过渡金属催化的乙烯共聚体。在本发明的其它实施方案中, 也设想第二乙烯共聚体的结合物, 只要两种或多种第二乙烯共聚体具有在此给出的聚合物性能。相似地, 本发明实施方案的第一乙烯共聚体可以是第一乙烯共聚体的结合物, 只要两种或多种第一乙烯共聚体具有在此给出的聚合物性能。

一般情况下, 这些乙烯共聚体, 或者为本说明书的目的描述为“第二乙烯共聚体”, 在本发明实施方案的共混物中占优势。它们在共混物组合物中的存在一般大于 50%, 尽管不排除更小的百分比如 40%或更低。一般情况下这些第二乙烯共聚体在共混物中的存在大于 50wt%,

或大于 55wt%，或大于 60wt%，或大于 65wt%，或大于 70wt%和/或小于 99wt%，或小于 95wt%，或小于 90wt%，或小于 85wt%，基于组合物的总重量。共混物的余量一般由上述第一乙烯共聚体组成。

在每种情况下，这些第二乙烯共聚体显示出优异的物理性能。它们的熔体加工性能（特别是在膜的挤出中）相对困难。此难度的形式为对挤出的更高电机负荷、更高的扭矩要求、更高的头压，以及在吹制膜中的减小的气泡稳定性，以及它们的组合。

这些第二乙烯共聚体的支化因子一般大于 0.7，或大于 0.8，或大于 0.9，或大于 0.95，或小于 1；尽管在真实的实验室测量上，由于在特性粘度和熔融指数测量中的试验误差，该数值可略微超过 1。

第二乙烯共聚体的 CCLDI 大于 1，或大于 1.8，或小于 20，或小于 15。G_v 大于 0.9 的那些第二乙烯共聚体的 nRSI 一般大于 1，或大于 1.8，或小于 5.5；和 G_v 一般大于 0.9 的那些乙烯共聚体聚合物的 PDI 大于 2.0，或大于 4.0，或小于 6.0。G_v 一般大于 0.7 的那些乙烯共聚体聚合物的 nRSI 一般大于 1.8，或小于 11；和 G_v 一般大于 0.7 的那些乙烯共聚体聚合物的 PDI 大于 2.0，或小于 4.0。

一般情况下，第二乙烯共聚体的特征可以为大于 1.5 或小于 6.0 的 PDI，和大于 1、或大于 1.8、或小于 11 的 nRSI。

包括在本发明实施方案中的乙烯聚合物包括乙烯均聚物，和乙烯和包含 3-20 个碳原子的线性或支化高级 α 烯烃的共聚体，它们的密度大于 0.90 和/或小于 0.95g/cm³ 和熔融指数大于 0.1 和/或小于 200g/10min。合适的高级 α 烯烃包括，例如，丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、3,5,5-三甲基-1-己烯及其结合物。环烯烃如乙烯基环己烷或降冰片烯也可与乙烯和或一种或多种 α 烯烃聚合。也可以包括具有乙烯基不饱和的芳族化合物，如苯乙烯和取代苯乙烯，作为与以上讨论的一种或多种单体的共聚单体。特别优选的乙烯聚合物包括乙烯和 1-40wt%的一种或多种以上讨论的共聚单体。

各种聚乙烯的 RSI，CCLDI，PDI 和支化因子描述如下：

	nRSI ⁽¹⁾	支化因子 ⁽²⁾	CCLDI	PDI
Ziegler-Natta LLDPE	3-4.5	>0.95	10-20	3.5-5.5
金属茂 LLDPE(如 USSN08/611,278 实施例中描述)	1.8-5.5	0.9-1.0	1-10	2.5-5
金属茂 LLDPE(US5,998,558)	8-11	0.73-0.77	2-4	3.0-5.3
金属茂 LLDPE(Dow)(Affinity®)	5.5-6.5	0.77-0.81	1-2	1.8-2.4
HP-LDPE	13-21	0.2-0.6		
第一乙烯共聚体(根据 US5,798,427 制备)	>24	0.4-0.7	1.5-10	3-15

(1)其中 $nRSI = RSI^*(MI)^\alpha$, $\alpha = 0.74$

(2) G_v 或支化因子

如上所讨论的那样, 解决在加工线性乙烯共聚体中发现的一些缺点的通常方式是将 5-40%、或 10-30%、或 20-30%HP-LDPE 共混入线性乙烯共聚体。尽管这样降低或消除了这些加工问题中的一些, 但这样的加入通常降低了线性聚乙烯的所需物理性能如耐撕裂性、拉伸强度、落锤冲击强度。此外, HP-LDPE 向线性乙烯共聚体中的加入倾向于改进线性乙烯共聚体的透明度。

通过向共混物组合物加入支化, 支化乙烯共聚体(本发明实施方案的第一乙烯共聚体)的加入倾向于以 HP-LDPE 加入的相似方式改进加工性能。然而, 机械性能并不如当将 HP-LDPE 加入到 LLDPE 中时受损害那么多。

共混物性能

毛细管粘度测量法测量值可以是聚合物熔体挤出性/加工性能的良好预言物。图 1 和 2 显示本发明共混物代表性实施例的剪切粘度的比较。在宽剪切速率范围内将这些物质与 HP-LDPE/Z-N LLDPE 的共混物(图 1)和 HP-LDPE/金属茂 LLDPE 的共混物(图 2)比较。如在比较中公开的那样, 在本发明中描述的乙烯共聚体在大于 500 和/或小于 1000s⁻¹ 的加工剪切区域中具有剪切粘度, 该剪切粘度等于或小于 HP-LDPE/LLDPE 的该值。这些剪切粘度结果指示与含有相同量主要组分 LLDPE 的 HP-LDPE/LLDPE 共混物相比, 在本发明中描述的乙

烯共聚体组合物具有相等到更好的熔体挤出性。熔体流变结果,与特性耐撕裂性和拉伸结果的结合(在表3中描述),显示出相对于可比HP-LDPE/LLDPE共混物,在本发明中描述的乙烯共聚体组合物具有加工性能和韧性的增强结合。

根据本发明实施方案的共混物的改进性能,包括膜性能如耐落锤冲击性、雾度和埃尔门多夫撕裂(在机器方向(MD)上)。

由ASTM D-1709测量的落锤冲击强度大于 $3.9\text{g}/\mu\text{m}$ (100g/密耳),或大于 $7.9\text{g}/\mu\text{m}$ (200g/密耳),或大于 $11.8\text{g}/\mu\text{m}$ (300g/密耳)。

由ASTM D-1003测量的雾度小于或等于7%,或小于或等于6%,或小于或等于5%,或小于或等于4%。

由ASTM D-1922测量的埃尔门多夫撕裂(MD)大于 $3.2\text{g}/\mu\text{m}$ (80g/密耳),或大于 $4.3\text{g}/\mu\text{m}$ (110g/密耳),或大于 $5.1\text{g}/\mu\text{m}$ (130g/密耳)。

尽管共混物性能如上所述,设想另外的共混物组分只要获得以上讨论的物理性能。这样的共混物组分包括其它聚乙烯。

实施例

在如下实施例中,各种聚乙烯描述如下:

聚乙烯	MI (dg/min)	密度 (g/cm ³)	nRSI ⁽⁴⁾	CCLDI	PDI	支化因子	IV(dl/g)
HP-LDPE A(DYNH-1) (Union Carbide)	1.7	0.921	18.5	1.7	4.4	0.59 ⁽³⁾	0.990
LLDPE A(Z-N LLDPE) (HS-7028 Union Carbide)	1.0	0.918	4.8	14	4.8	ND 但预测>0.95 ⁽¹⁾	ND
LP-LDPE A ⁽²⁾ (根据'427 专利制备的聚乙烯)	2	0.920	37	1.4	6.6	0.67	1.102
LP-LDPE B(根据'427 专利制备的聚乙烯)	0.7	0.920	54	1.7	9.1	ND	ND
mLLDPE A(根据US5,324,800 专利制备的聚乙烯)	1.0	0.917	2.2	4.5	2.5	ND 但预测>0.95	ND
mLLDPE B(根据US5,324,800 专利制备的聚乙烯)	0.75	0.925	1.8	4.4	2.7	1.06	2.060

- (1)HS-7028 的代表值
- (2)来自相同催化剂的 2.2MI 产物的数据
- (3)根据在萘烷中在 135℃ 下的测量值确定
- (4)其中 $nRSI=RSI^*(MI)^\alpha$, $\alpha=0.74$

熔融共混试验 1-7。在装配有 5.1cm(2 英寸)模头、和单唇空气环的 3.8cm(1.5 英寸)挤出机上将共混物挤出成膜。

如在试验 1-7 中一样运行试验 8-12。

如可以从表 1(试验 1-7)看出的那样,分别在 LP-LDPE A/LLDPE A 共混物组合物 24/15、5/95 和 10/90 下的试验 5、6 和 7 的雾度值足以提供它们在大多数“透明度”应用中的适用性。另一方面,与它们的 HP-LDPE 共混物类似物相比,在试验 5 和 6 中的落锤性能基本更高,以及试验 2 和 4 的埃尔门多夫撕裂也分别是这样。这些数据显示对于含有 HP-LDPE 的相似共混物,含有 LP-LDPE A 的 LLDPE A 共混物的物理性能更为优异。

表 2 包含 LP-LDPE A 和 HP-LDPE A 的共混物的数据,两者含有线性 mLLDPE A, (9-12)和(10-11)。结果显示 LP-LDPE A 向 mLLDPE 中的加入提供了与由 HP-LDPE 协助的 mLLDPE 共混物光学性能的可比改进。

本发明实施方案共混物的改进性能以及产物表征参数见表 3。对于特性撕裂测量,将 127 μ m(5 密耳)试片(plaque sample)压缩模塑。常规 Z-N LLDPE 的特性撕裂值为 23.5g/ μ m(598g/密耳)(试验 13),对于含有 5%HP-LDPE 的共混物(试验 14)该值降低到 7.5g/ μ m(190g/密耳)。相比较,5%LP-LDPE A 和 95%LLDPE A 的共混物组合物(试验 18)具有仅显示特性撕裂中等降低的特性耐撕裂性 22g/ μ m(558g/密耳)。甚至 LLDPE-A 和 LP-LDPE A 的 50-50 共混物(试验 21)具有相对于试验 14 的优异特性耐撕裂性 14.3g/ μ m(364g/密耳)对 7.6g/ μ m(192g/密耳)。LLDPE-A 共混物特性耐撕裂性随增加 LP-LDPE-A 含量的降低,显著地不如 HP-LDPE 加入遇到的情况严重。本发明中的乙烯共聚体组合物提供了加工性能和固有韧性的改进的结合。

总之,在本发明中描述的乙烯共聚体组合物,提供了与常规

HP-LDPE/LLDPE 共混物相比从相等到更好的加工性能，同时也提供了改进的韧性。改进对于分子结构性能是固有的且在变成挤出吹制膜的熔体加工期间得到保持。

尽管通过参考其特定实施方案描述和说明了本发明，本领域技术人员理解的是本发明自身导致了并不必须在此说明的变化。仅应当参考所附的权利要求用于确定本发明真实范围。

表 1
吹制膜的性能

试验 LP-LLDPE A 共混物 共混物组合物	1	2	3	4	5	6	7
	LLDPE	94-2A 5/95	94-3A 50/50	94-4A 25/75	94-5A 25/75	94-6A 5/95	94-7A 10/90
		HP-LDPE A /LLDPE A	LP-LDPE A /LLDPE A	HP-LDPE A /LLDPE A	LP-LDPE A /LLDPE A	LP-LDPE A /LLDPE A	LP-LDPE A /LLDPE A
光学性能							
雾度(%)	8.0	2.3	6.7	6.4	4.7	5.7	5.3
透明度	93.8	94.1	93.9	93.6	94.5	93.7	93.7
光泽(45°)	59.2	78.1	62.9	65.7	70.8	67.9	70.3
冲击性能							
落锤性能(g/密耳)	146	73	86	77	131	112	134
埃尔门多夫撕裂(g/密耳)MD							
	382	26	68	95	133	330	330
耐穿刺性(in.lb/密耳)	975	606	1,026	1,048	1,025	966	911
拉伸冲击性(ft.lb/cu.in)	21	22	19	18	20	20	21
	MD	1,600	802	778	1,290	1,621	1,505
	TD	1,252	1,175	1,199	1,293	1,388	1,303
拉伸性能							
正割模量,psi							
	MD	28,948	35,475	34,683	31,015	30,551	32,808
	TD	31,887	48,215	46,625	37,846	40,720	39,923
拉伸强度(psi)							
	MD	7,144	6,721	6,219	6,601	7,368	6,819
	TD	5,576	5,209	5,129	5,365	5,656	5,049

表 2
吹制膜的性能

试验 LP-LDPE A 共混物	8	9	10	11	12
样品	mLLDPE 96-1A	96-2A	96-3A	96-4A	96-5A
共混物组合物	100	81-11 25/75 LP-LDPE A /mLLDPE A	81-10 5/95 LP-LDPE A /mLLDPE A	81-4 5/95 HP-LDPE A /mLLDPE A	81-5 25/75 HP-LDPE A /mLLDPE A
光学性能					
雾度(%)	6.5	3.0	3.0	2.1	2.1
透明度	95.0	94.4	95.0	94.5	94.9
光泽(45°)	63.9	77.9	78.6	84.5	84.6
冲击性能					
落锤性能(g/密耳)	433	350	464	613	163
埃尔门多夫撕裂(g/密耳)MD	264	88	188	117	132
TD	516	638	572	582	572
耐穿刺性(in.lb/密耳)	22	21	22	22	23
拉伸冲击性(ft.lb/cu.in)MD	2,017	1,224	1,785	1,727	440
TD	2,088	1,767	1,916	1,971	1,651
拉伸性能					
正割模量,psi MD	24,008	30,063	27,312	29,059	29,009
TD	29,120	37,184	30,417	36,648	38,352
拉伸强度(psi) MD	7,417	7,244	7,954	7,255	6,659
TD	5,481	5,706	6,536	6,580	6,097

表 3
产物表征

试验	13	14	15	16	17	18	19	20
20131	81-1	81-2	81-3	81-4	81-5	81-6	81-7	81-8
组成	100/0	5/95	25/75	5/95	25/75	5/95	10/90	25/75
组分	LLDPE A	HP-LDPE A /LLDPE A	HP-LDPE A /LLDPE A	HP-LDPE A /mLLDPE A	HP-LDPE A /mLLDPE A	LP-LDPE A /LLDPE A	LP-LDPE A /LLDPE A	LP-LDPE A /LLDPE A
MI (dg/min)	0.85	1.01	0.93	0.98	0.92	0.86	0.86	0.90
密度(挤出物)g/cm ³	0.9186	0.9197	0.9202	0.9188	0.9195	0.9192	0.9196	0.9203
MFR	28.0	25.1	29.3	16.7	20.0	29.4	31.3	35.5
PDI	5.3	5.0	5.1	2.8	3.2	5.6	5.2	5.3
RSI	4.9	4.8	7.2	2.3	4.3	5.5	6.1	7.2
NRSI	4.5	4.8	6.9	2.3	4.0	5.0	5.5	6.8
特性撕裂(g/密耳)	598	192	188	389	460	558	604	547
拉伸冲击性(ft.lb/in ³)	1263	449	364	1657	1544	1113	1223	1075
Tm1 (°C)	123.6	121.7	121.3	119.1	118.8	123.9	123.5	123.4
Tm2 (°C)		110.2	106.9	108.5	107.1	115	113	110.4
ΔHf (cal/g)	33.6	31.6	32.4	32.2	30.8	32.8	25.2	33.9
CCLDI	14.1	9.2	8.2	4.5	4.7	13.1	12.7	11.9

表 3(续)
产物表征

试验	21	22	23	24	25	26	27	28	29
组成	50/50	5/95	25/75	5/95	25/75	5/95	25/75	5/95	25/75
组分	LP-LDPE A /LLDPE A	LP-LDPE A /mLLDPE A	LP-LDPE A /mLLDPE A	LP-LDPE B /LLDPE A	LP-LDPE B /LLDPE A	LP-LDPE B /mLLDPE A	LP-LDPE B /mLLDPE A	LP-LDPE A /mLLDPE B	LP-LDPE A /mLLDPE B
MI (dg/min)	0.97	1.04	1.11	0.86	0.87	0.87	0.92	0.74	0.70
密度 (挤出物)g/cm ³	0.9220	0.9188	0.9207	0.9188	0.9200	0.9187	0.9197	0.9261	0.9263
MFR	54.5	17.4	21.1	29.5	34.8	34.7	20.5	17.5	21.9
PDI	6.3	2.8	3.7	5.4	6.1	3.0	3.6	3.0	4.6
RSI	15.1	2.7	3.7	5.3	7.2	2.4	3.6	3.0	4.6
NRSI	14.8	2.8	4.0	4.8	6.6	2.2	3.4	2.5	3.7
特性撕裂(g/密耳)	364	348	373	464	458	374	343	335	262
拉伸冲击性(ft.lb/in ³)	931	1805	1605	1166	1106	1790	1743	1511	1309
Tm1 (°C)	122.0	119.2	119.7	124.5	123.9	119.9	120.0	122.9	122.7
Tm2 (°C)	108.3	108.8	108.7	116.1	111.3	110.2	108.9		
ΔHf (cal/g)	33.4	31.7	33.1	33.2	32.3	32.4	33.5	37.4	37.0
CCLDI	7.7	4.9	4.1	13.8	11	4.8	4.1	7.3	7.4

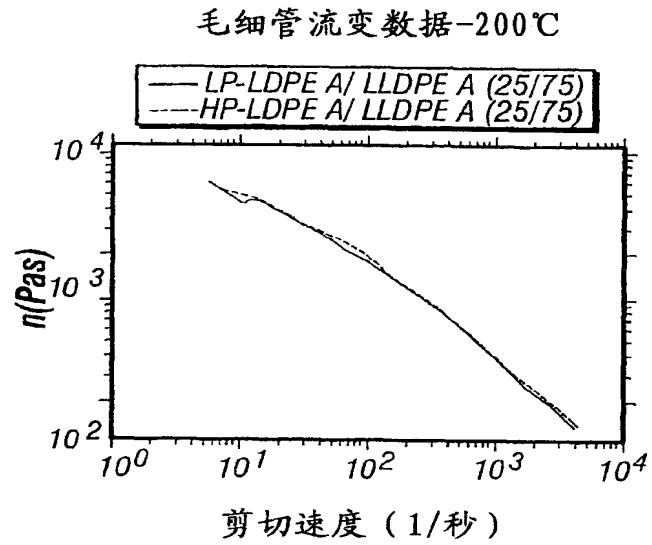


图1. 剪切粘度比较

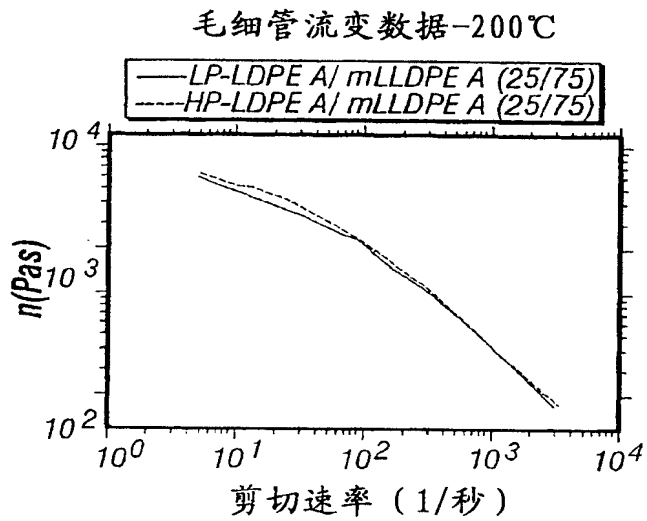


图2. 剪切粘度比较

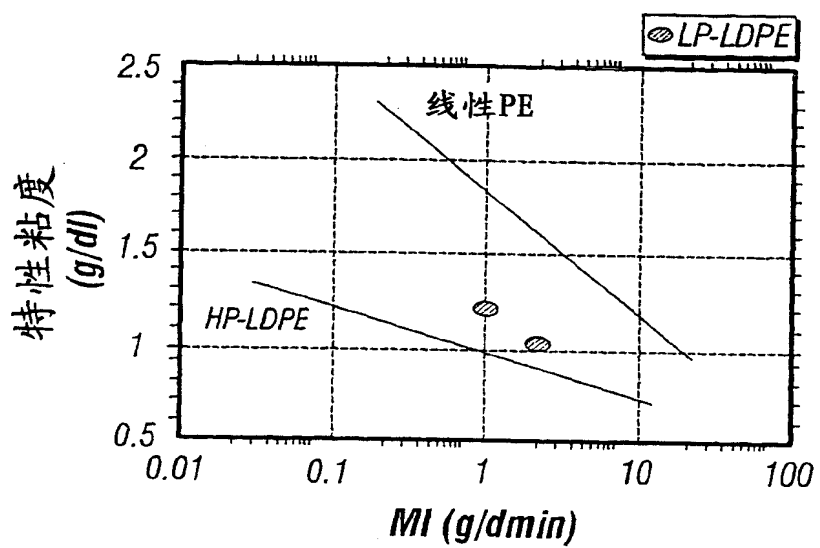


图3. 熔融指数-特性粘度的关系