

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08L 23/06 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008843.5

[43] 公开日 2007 年 3 月 21 日

[11] 公开号 CN 1934184A

[22] 申请日 2005.3.18

[21] 申请号 200580008843.5

[30] 优先权

[32] 2004.3.19 [33] US [31] 60/554,606

[86] 国际申请 PCT/US2005/008945 2005.3.18

[87] 国际公布 WO2005/090464 英 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.19

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 M·卡普尔 D·A·埃弗斯达克

W·梁 K·S·拉韦迪尔

D·T·吉莱斯皮

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司  
代理人 程伟

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 5 页

[54] 发明名称

由聚合物配方制成的薄膜层

[57] 摘要

本发明公开了由配制的聚合物组合物制成的薄膜层。令人吃惊地，由上述配制的组合物制成的薄膜层具有良好的(例如，低的)水蒸汽传递速率并且尤其可用于包装干的物品如谷类。该聚合物组合物优选具有至少一种均相乙烯均聚物和至少一种非均相支化乙烯聚合物。该均相乙烯均聚物的分子量高于非均相支化乙烯聚合物，尽管每个的密度优选高于约 0.95g/cm<sup>3</sup>。

1. 一种薄膜，包括至少由聚合物组合物制成的一层，其中所述组合物包括：

(A)按组合物的重量计，35%到 65%的乙烯聚合物，它具有大于或等于约  $0.94\text{g/cm}^3$  的密度、0.001 到 1 克/10 分钟的熔融指数，和

(B)按总组合物的重量计，35%到 65%的乙烯聚合物，它具有大于或等于  $0.94\text{g/cm}^3$  的密度、50 到 700 克/10 分钟的熔融指数。

2. 根据权利要求 1 所述的薄膜，其中 (A) 包括至少一种具有分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 1.5 到 3 的均相支化互聚物。

3. 根据权利要求 1 所述的薄膜，其中该薄膜层具有小于或等于约  $0.3 \text{ g-mil}/(100\text{in}^2 \times \text{天})$  的水蒸汽传递速率 WVTR，根据 ASTM F 1249-90 测量。

4. 根据权利要求 1 所述的薄膜，其中 (A) 和 (B) 各自是乙烯均聚物。

5. 一种乙烯均聚物或互聚物组合物，它具有的 GPC-LS 色谱级分百分比是 GPC-LS 色谱总面积的至少 2.5%但不超过约 20%，所述 GPC-LS 色谱具有等于或大于 1,000,000 的分子量，该分子量按照具有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法测定。

6. 一种乙烯均聚物或互聚物组合物，它具有的 GPC-RI 色谱级分百分比是 GPC-RI 色谱总面积的不超过约 25%但至少约 10%，所述 GPC-RI 色谱具有等于或小于约 10,000 的分子量，该分子量按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定。

7. 根据权利要求 5 所述的乙烯组合物，其中 GPC-RI 色谱的级分百分比是 GPC-RI 色谱总面积的不超过约 25%但至少约 10%，所述

GPC-RI 色谱具有等于或小于约 10,000 的分子量，该分子量按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定。

8. 根据权利要求 7 所述的乙烯组合物，其中 GPC-LS 色谱的级分百分比等于或小于 GPC-LS 色谱总面积的约 15%，所述 GPC-LS 色谱具有按照具有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法测定的、等于或大于 1,000,000 的分子量，其中 GPC-RI 色谱的级分百分比等于或大于 GPC-RI 色谱总面积的约 15%，所述 GPC-RI 色谱具有按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定的、等于或小于约 10,000 的分子量。

9. 根据权利要求 7 所述的乙烯组合物，其中 GPC-LS 色谱的级分百分比等于或小于 GPC-LS 色谱总面积的约 10%，所述 GPC-LS 色谱具有按照具有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法测定的、等于或大于 1,000,000 的分子量，其中 GPC-RI 色谱的级分百分比等于或大于 GPC-RI 色谱总面积的约 20%，所述 GPC-RI 色谱具有按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定的、等于或小于约 10,000 的分子量。

10. 根据权利要求 7 所述的乙烯组合物，其中 GPC-RI 色谱的级分百分比等于或大于 GPC-RI 色谱总面积的约 15%，所述 GPC-RI 色谱具有按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定的、等于或小于约 10,000 的分子量。

11. 根据权利要求 7 所述的乙烯组合物，其中 GPC-RI 色谱的级分百分比等于或大于 GPC-RI 色谱总面积的约 20%，所述 GPC-RI 色谱具有按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定的、等于或小于约 10,000 的分子量。

12. 根据权利要求 7 所述的乙烯组合物，其中 GPC-LS 色谱的级分百分比等于或小于 GPC-LS 色谱总面积的约 15%，所述 GPC-LS 色谱具有按照具有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法测定的、等于或大于 1,000,000 的分子量。

13. 根据权利要求 8 所述的乙烯组合物，其中 GPC-RI 色谱的级分百分比等于或大于 GPC-RI 色谱总面积的约 20%，所述 GPC-RI 色谱具有按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定的、等于或小于约 10,000 的分子量。

14. 根据权利要求 7 所述的乙烯组合物，其中 GPC-LS 色谱的级分百分比等于或小于 GPC-LS 色谱总面积的约 10%，所述 GPC-LS 色谱具有按照具有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法测定的、等于或大于 1,000,000 的分子量。

15. 根据权利要求 14 所述的乙烯组合物，其中 GPC-RI 色谱的级分百分比等于或大于 GPC-RI 色谱总面积的约 15%，所述 GPC-RI 色谱具有按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定的、等于或小于约 10,000 的分子量。

16. 一种薄膜，包括至少由前述任一权利要求所述的聚合物组合物制成的一层。

## 由聚合物配方制成的薄膜层

本发明涉及包括特定聚合物配方或混合物的组合物。该聚合物配方或混合物优选包括：

(A)具有特定特性的至少一种乙烯/α-烯烃互聚物或乙烯均聚物，和与(A)混合在一起的

(B)具有不同于聚合物(A)的物理特性的至少一种其它的乙烯/α-烯烃互聚物或乙烯均聚物。

上述组合物尤其用于薄膜应用，在该应用中低的水蒸汽传输率是重要的（例如用于谷类内衬的薄膜）。

多年以来，薄膜行业已经通过各种方法努力改进水蒸汽传递速率。一些描述于，例如，US-A-5,562,905(Nummila-Pakarinen等人)、EP-0 799 274 B1(Davis)和WO 01/70827A1，在此引入每个公开内容作为参考。相反，WO 2004/000933 A1描述了用于薄膜的聚乙烯混合物，它具有很高的水蒸汽穿透速度。US-A-6,127,484(Cribbs等人)，在此引入它的公开内容作为参考，描述了生产烯烃聚合物的多段方法，该方法使用了单一位置的催化剂和齐格勒-纳塔催化剂；该聚合物据说是可用于生产薄膜。

在文献中的先前的工作突出了在树脂形态、分子性质、薄膜制造条件和所得的水汽阻碍性能之间的复杂关系。在聚乙烯薄膜中的水汽渗透主要通过聚合物的非晶区发生。结晶区的取向也对渗透速率具有显著的影响。高树脂结晶度、窄分子量分布(MWD)和低含量的长链支化(LCB)有助于低的水蒸汽传递速率(WVTR)。与合适的薄膜制造条件结合的这些树脂性质产生一个存在通向渗透实体更曲折的路径的薄膜形态。

另一方面，具有良好的加工性能的吹塑薄膜树脂要求具有如低的熔融指数、宽MWD、和高含量的LCB的性质，这与低WVTR所要求的相反。

令人吃惊地，我们现已发现，薄膜可以具有协同的增强的物理特性，

尤其当薄膜由下列配方制成时：(A)至少一种乙烯/α-烯烃互聚物或乙烯均聚物和(B)至少一种乙烯/α-烯烃互聚物或乙烯均聚物，其中(B)具有不同于(A)的物理特性。在本发明中，通过产生双峰的、高密度聚乙烯树脂在良好的树脂加工性能与 WVTR 性能之间获得平衡。该树脂具有相当于市场领导者的 WVTR 性能和如通过低的背压所表明的改进的加工性能。

该组合物优选包括：

(A)优选 35% 到 65%(按总组合物的重量计)的至少一种乙烯聚合物，它具有：

(i)大于或等于约 0.94 克/立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ )的密度，

(ii)优选，1.5 到 5 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )，

(iii)0.001 克/10 分钟( $\text{g}/10 \text{ min}$ )到 1 g/10min 的熔融指数 ( $I_2$ )；和

(B)优选 35% 到 65%(按总组合物的重量计)的至少一种乙烯聚合物，它具有大于或等于  $0.940 \text{ g}/\text{cm}^3$  的密度和 50 到 700  $\text{g}/10\text{min}$  的熔融指数。

在另一个方面，本发明提供一种包括至少一种由聚合物组合物制成的薄膜层的薄膜，其中该组合物包括

(A)优选 35% 到 65%(按总组合物的重量计)的至少一种乙烯聚合物，它具有：

(i)大于或等于约 0.94 克/立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ )的密度，

(ii)优选，1.5 到 5 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )，

(iii)0.001 克/10 分钟( $\text{g}/10 \text{ min}$ )到 1 g/10min 的熔融指数 ( $I_2$ )；和

(B)优选 35%(按总组合物的重量计)到 65%(按总组合物的重量计)的至少一种乙烯聚合物，它具有大于或等于  $0.940 \text{ g}/\text{cm}^3$  的密度和 50 到 700  $\text{g}/10\text{min}$  的熔融指数。

优选，该薄膜层具有小于或等于约  $0.3 \text{ g-mil}/(100\text{in}^2 \times \text{天})$ 、更优选小于或等于约  $0.25\text{g-mil}/(100\text{in}^2 \times \text{天})$  和尤其小于或等于约  $0.20\text{g-mil}/(100\text{in}^2 \times \text{天})$  的水蒸汽传递速率 WVTR，其根据 ASTM F 1249-90 测量。

本发明的组合物还可以根据它独特的分子结构进行表征，如通过多重探测器凝胶渗透色谱法(GPC)所显示的。当使用配备有至少一个低角度激光散射(LS)检测器和折射指数(RI)检测器的正确校准的 GPC 时，本发明的组合物会显示出一个或优选两个下列性质：第一，GPC-LS 色

谱的级分百分比是 GPC-LS 色谱总面积的至少 2.5%但小于或等于约 20%、优选等于或小于约 15%、尤其等于或小于约 10%，所述 GPC-LS 色谱具有等于或大于 1,000,000 的分子量，该分子量是按照具有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法测定的。第二，GPC-RI 色谱的级分百分比等于或大于 GPC-RI 色谱总面积的约 10%、优选等于或大于约 15%、尤其等于或大于约 20%、并且小于约 25%，所述 GPC-RI 色谱具有等于或小于约 10,000 的分子量，该分子量是按照具有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定的。包括具有一个或优选这两个 GPC 特性的组合物的吹塑薄膜层优选将具有小于或等于约 0.3 g-mil/(100 in<sup>2</sup>×天)的水蒸气传递速率 WVTR。

### 附图简要说明

图 0 显示了在描述的色谱法条件之下的 NBS 1476 SRM 参考样品的凝胶渗透色谱法 GPC LS (光散射)响应。

图 1 显示了凝胶渗透色谱法(GPC)RI(折射指数)覆盖图(低分子量区)，它是按照适用于本发明薄膜的聚合物组合物 (实施例 1)以及对比的现有技术材料的 CDF<sub>RI</sub> (高于 GPC M<sub>w</sub>) 对 Log 分子量(通过 GPC 测量)绘制的。

图 2 显示了 GPC LS (低角度激光散射)覆盖图(高分子量区)，它是按照适用于本发明薄膜的聚合物组合物 (实施例 1)以及对比的现有技术材料的 CDF<sub>LS</sub> (高于 GPC M<sub>w</sub>)对 Log 分子量(通过 GPC 测量)绘制的。

图 3 显示了实施例 1 以及对比的现有技术材料的 GPC LS 覆盖图。

图 4 显示了实施例 1 和对比实施例的流变学比较(在 190°C 的粘度对频率)。

### 定义

“乙烯/α-烯烃共聚物”(EAO)此处是指乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物，所述共聚单体选自 C<sub>3</sub> 至 C<sub>20</sub> 的 α-烯烃如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等，其中共聚物的分子包括具有相对很少的侧链分支的长聚合物链。EAO 包括上述非均相材料如线性中密度聚乙烯(LMDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、以及极低和超低密度聚乙烯(VLDPE 和

ULDPE), 如由 Dow 提供的 DOWLEX<sup>TM</sup> 或 ATTANE<sup>TM</sup> 树脂、由 Exxon 提供的 ESCORENE<sup>TM</sup> 或 EXCEED<sup>TM</sup> 树脂; 和线性均相的乙烯/α-烯烃共聚物(HEAO)如 由 Mitsui Petrochemical Corporation 提供的 TAFMER<sup>TM</sup> 树脂、由 Exxon 提供的 EXACT<sup>TM</sup> 树脂、或由 Dow Chemical Company 提供的长链支化(HEAO) AFFINITY<sup>TM</sup> 树脂、或由 DuPont Dow Elastomers 提供的 ENGAGE<sup>TM</sup> 树脂。

“高密度聚乙烯”( HDPE)此处是指具有密度在 0.94 和 0.965 克/立方厘米之间的聚乙烯。

“LD”此处是指纵向, 即, 薄膜的方向平行于挤压的路线。“TD”此处是指横向, 即薄膜的方向与挤压的路线是横向的。

“线性低密度聚乙烯”( LLDPE)此处是指具有密度在 0.917 和 0.925 克/立方厘米之间的聚乙烯。

“线性中密度聚乙烯”( LMDPE)此处是指具有密度 0.926 克/立方厘米和 0.939 克/立方厘米之间的聚乙烯。

“聚乙烯”是指包括至少部分乙烯的聚合物。

“聚合物”此处是指均聚物、共聚物、三聚物、互聚物等。“共聚物”此处包括共聚物、三聚物等。

此处使用的所有组成的百分数是以“重量”基准提供的, 除非另外说明。

## 测试方法

### 密度

通过 Archimedes 置换法, ASTM D 792 - 03, 方法 B, 在异丙醇中测量树脂密度。在 1 小时的模压内在将异丙醇浴调节到 23°C 达 8 min 以在测量之前获得热平衡之后测量试样。根据 ASTM D-4703-00 附录 A, 在 5 min 的预热周期在约 190°C 和每工序 C 15°C/min 的冷却速率的条件下将试样挤压模塑。将试样在压机中冷却到 45°C, 而且连续冷却直到“冷却到可以触摸”。

### 挤出塑料的熔融流动速率

根据 ASTM D-1238-03, 在 190°C / 2.16 kg 的条件下、在 190°C / 10.0

kg 的条件下和在 190°C/ 21.6 kg 的条件下进行测量以分别测定熔融流动速率  $I_2$ 、 $I_{10}$  和  $I_{21}$ 。熔融流动速率与聚合物的分子量成反比。因此，分子量越高，熔融流动速率就越低，尽管关系不是线性的。

## 流变学

为了测量流变学，将样品压塑成盘。通过将样品压成 0.06"(1.5 mm) 厚的板中和随后将它切成 1 in (25.4 mm) 的圆盘来制造该盘。压塑工序如下：在氮气吹洗下在 1500psi ( $1 \times 10^4$  kPa) 下 350°F(177°C) 达 5min；当仍然在氮气吹洗之下时冷却到室温(约 23°C)。

在 ARES I (Advanced Rheometric Expansion System) 流变仪上测量该树脂的流变学。ARES 是张力控制的流变仪。转动装置(伺服马达)以张力的形式对样本施加剪切形变。在响应中，样品产生转矩，它是通过传感器测量的。拉力和转矩用来计算动态机械性能如模数和粘度。在熔融过程中使用设置在恒应变(5%)和温度(190°C)的平行板来测量样品的粘弹性，并且作为变化的频率(0.01 到 100 rad/s)的函数。使用 Rheometrics Orchestrator software (v. 6.5.8) 测定该树脂的贮能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )、 $\tan\delta$  和复数粘度( $\eta^*$ )。

## 分子量

在下面的“分子结构测定”部分描述。

## 熔融强度

使用 Goettfert Rheotens 毛细管流变仪测量熔融强度，在 190°C 的温度和以 30.26 mm<sup>3</sup>/s 的速度下将熔融聚合物供应至具有 2.1 mm 内径、41.9 cm 的模具长度和 90 度入口角的模具中。活塞直径是 9.54 mm，活塞速度是 0.423 mm/s，剪切速率是 33 s<sup>-1</sup>，压延是 100 mm。然后用 Goettfert Rheotens 型号 71.97 拉伸流变仪的轮子牵引该熔体，所述拉伸流变仪具有 10 cm 的空隙和 2.4 mm<sup>2</sup>/s 的加速度。熔融强度是在拉长线路中以厘牛顿(cN)为单位测量的作用力的平稳值或在没有平稳阶段的情况下峰值，如使用高强度材料所经常经历的。

## 水蒸汽传递速率

通过 ASTM F 1249-90 测定薄膜水蒸汽传递速率。

## 聚合物组合物

本发明的乙烯均聚物或互聚物组合物包括至少两种组分。一种组分是乙烯聚合物,它具有大于或等于约  $0.94 \text{ g/cm}^3$ 、更优选  $0.95 \text{ g/cm}^3$ 、最优选大于约  $0.958 \text{ g/cm}^3$  的密度和从约 0.001、更优选 0.005、最优选 0.01 到约 1、更优选 0.5、最优选 0.1 克/10 分钟的熔融指数(根据 ASTM D-1238-03 在  $190^\circ\text{C}$  /  $2.16 \text{ kg}$  的条件下(以前通称“条件( E)”,也称为  $I_2$ )测定的)。优选第一种组分为组合物的 35 到 65 重量%、更优选 40 到 55 重量%、最优选 45 到 50 重量%。本发明组合物的第二种组分是具有密度大于或等于约  $0.94 \text{ g/cm}^3$ 、更优选  $0.95 \text{ g/cm}^3$ 、更优选  $0.958 \text{ g/cm}^3$  和熔融指数从约 50、更优选从 65、最优选从 80 到 700、更优选到 650、最优选到 600 克/10 分钟的乙烯聚合物。第二种组分优选为总组合物的 35 到 65 重量%、更优选 45 到 60 重量%、最优选 50 到 55 重量%。

用于本发明的乙烯聚合物可以是均聚物或互聚物并且可以具有均相的或非均相的支链。通常,存在于本发明乙烯聚合物的共聚单体越多, WVTR 越大, 因此通常优选均聚物。为了本发明的目的, 最优选均聚物不包含共聚单体但是可以包含最多 2 重量% 的共聚单体、优选不超过 1.5 重量% 和更加优选不超过 1 重量% 的共聚单体。

如果存在互聚物, 它们可以是均相或非均相支化的。适合的均相支化互聚物包括均相支化的基本上线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物, 如 U.S.专利 No. 5,272,236 中所描写的。均相支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物还可以是线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物, 如 U.S.专利 No. 3,645,992 (Elston) 中所描写的。

上述讨论到的基本上线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物不是传统术语意义的“线性”聚合物, 如过去常描述的线性低密度聚乙烯(例如,齐格勒聚合的线性低密度聚乙烯(LLDPE)); 也不是高度支化的聚合物, 如过去常描述的低密度聚乙烯(LDPE)。在此处适合用于本发明的基本上线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物是如在 U.S.专利 No. 5,272,236 和 U.S.专利 No. 5,278,272 中所定义的。上述基本上线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物一般是乙烯与至少一

种 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-烯烃和/或 C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> 二烯烃的互聚物。乙烯与 1-辛烯的共聚物尤其是优选的。

此处使用的术语“互聚物”是指共聚物、三聚物等。也就是说，至少一种其它的共聚单体与乙烯聚合生产互聚物。与两种或更多种共聚单体共聚合的乙烯还可以用来生产可用于本发明的均相支化基本上线性的互聚物。优选的共聚单体包括 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-烯烃、尤其是丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和 1-癸烯，更优选 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

术语“线性乙烯/α-烯烃互聚物”是指该互聚物不具有长链支化。也就是说，线性乙烯/α-烯烃互聚物没有长链支化，如例如使用均匀的(即均相的)支化分布聚合方法(例如，如 U.S.专利 No. 3,645,992( Elston)描写的)生产的线性低密度聚乙烯聚合物或线性高密度聚乙烯聚合物、其中共聚单体在产生的互聚物分子中无规分布和其中基本上所有互聚物分子在互聚物内具有相同的乙烯/共聚单体比的那些聚合物。术语“线性乙烯/α-烯烃互聚物”不是指高压支化的(自由-基聚合的)聚乙烯，该聚乙烯具有很多的长链分支是本领域技术人员已知的。均相支化线性乙烯/α-烯烃互聚物的支化分布与均相支化基本上线性乙烯/α-烯烃互聚物所描述的相同或基本上相同，除了线性乙烯/α-烯烃互聚物不具有任何长链支化之外。均相支化线性乙烯/α-烯烃互聚物包括乙烯与至少一种 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-烯烃和/或 C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> 二烯烃。优选的共聚单体包括 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-烯烃，尤其是丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和 1-癸烯，更优选 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

均相支化基本上线性和线性乙烯/α-烯烃互聚物均可以具有单一的熔点，与传统的具有两个或更多个熔点的非均相支化齐格勒聚合的乙烯/α-烯烃共聚物相反，熔点是如使用差示扫描量热法(DSC)测定的。

用于本发明的第一种聚乙烯组分的密度(如根据 ASTM D-792-03 测量的)通常是 0.86 g/cm<sup>3</sup> 到 0.97g/cm<sup>3</sup>、优选大于或等于约 0.94g/cm<sup>3</sup> 到 0.97g/cm<sup>3</sup>、尤其大于或等于约 0.95g/cm<sup>3</sup> 到 0.97g/cm<sup>3</sup>。

加入组合物中的第一种组分的量随与它混合的第二种乙烯聚合物变化，但是通常是最终组合物的约 35 – 65 重量%。

用于本发明的聚乙烯的分子量便利地使用根据 ASTM D-1238-03 在条件 190°C/2.16 kg 下(以前通称“条件(E)”，亦可称为  $I_2$ )测量的熔融指数来指示。熔融指数与聚合物分子量成反比。因此，分子量越高，熔融指数越低，尽管关系不是线性的。

整个乙烯聚合物组合物的熔融指数范围可高达约 10 g/10 min、优选约 5 g/10 min、更优选约 1 g/10 min，并且可以低到 0.001g/10 min、优选低到 0.01g/10 min、更优选低到约 0.1g/10 min。

另一个用于表征聚乙烯分子量的测量法可以便利地使用根据 ASTM D-1238-03 在条件 190°C/10kg 下 (以前通称“条件(N)”，亦称为  $I_{10}$ )”测量的熔融流动速率来显示。术语  $I_{10}$  和  $I_2$  的比值是指熔融流动比值并且指定为  $I_{10}/I_2$ 。通常，可用于本发明的均相支化线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物的  $I_{10}/I_2$  比值是约 5.6。

对于可用于本发明组合物的均相支化基本上线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物和乙烯均聚物来说， $I_{10}/I_2$  比值表明长链支化度，即， $I_{10}/I_2$  比值越高，互聚物中的长链支化越多。通常均相支化基本上线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物的  $I_{10}/I_2$  比值是至少 6、优选至少 7、尤其至少 8 或以上。对于均相支化基本上线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物来说， $I_{10}/I_2$  比值越高，加工性能越好。

还可以将其它的添加剂如抗氧化剂(例如，阻碍酚醛树脂(例如，由 Ciba Geigy Corp.生产的 Irganox 1010)、亚磷酸盐(例如，也是由 Ciba Geigy Corp.生产的 Irgafos 168)、粘着添加剂 (例如，PIB)、抗粘连添加剂；颜料、填料加入到该配方中，加入程度为它们不妨碍申请人发现的增强的配方性质。

### 分子结构测定

本发明的优选的聚乙烯组合物还可以表征为：具有的 GPC-LS 色谱级分的百分数是 GPC-LS 色谱总面积的至少约 2.5%但不超过约 20%、更优选不超过约 15%、更加优选不超过约 10%，所述 GPC-LS 色谱具有如通过带有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法测量的、等于或大于 1,000,000 的分子量。本发明的乙烯均聚物或互聚物组合物还可以表征为：具有的 GPC-RI 色谱级分的百分数等于或大于 GPC-RI 色谱总面积的约 10%、更优选 15%、更加优选 20% 并且优选不超过约 25

%，所述 GPC-RI 色谱具有如通过带有差示折光计的凝胶渗透色谱法测定的、等于或小于约 10,000 的分子量。

为了测定各种聚合物组合物的分子结构，使用下列工序：

色谱系统由配备有精度检测器( Amherst, MA) 2-角度激光散射检测器型号 2040 的 Waters ( Millford, MA) 150C 高温色谱仪组成。光散射检测器的 15-度角度用来计算分子量。使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3 和 4-通道 Viscotek Data Manager DM400 进行数据收集。该系统具有来自 Polymer Laboratories 的在线的溶剂脱气装置。

在 140°C 下运转转盘室和在 150°C 下运转柱室。使用的柱是 4 Shodex HT 806M 13-微米的柱。使用的溶剂是 1,2,4-三氯苯。以 0.1 克聚合物在 50 毫升溶剂中的浓度制备样品。色谱溶剂和样品制备用的溶剂包含 200 ppm 的丁基化羟基甲苯( BHT)。两个溶剂来源是用氮喷淋的。在 160 摄氏温度下轻轻搅拌聚乙烯样本 4 小时。使用的注射体积是 200 微升，流速是 0.63 毫升/分钟。

GPC 柱设置的校准是用具有分子量范围从 580 到 8,400,000 的最低为 15 窄分子量分布的聚苯乙烯标准进行的，并且将它布置在 6 个“鸡尾酒 (cocktail)”混合物中，所述混合物在单独的分子量之间具有至少十倍的差别。该聚苯乙烯标准购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000，以在 50 毫升溶剂中 0.025 克的浓度来制备该聚苯乙烯标准；而对于分子量小于 1,000,000，以在 50 毫升溶剂中 0.05 克的浓度来制备该聚苯乙烯标准。将该聚苯乙烯标准在 80°C 溶解并和缓地搅拌 30 分钟。首先运行窄标准混合物并按照渐减的最高分子量组分的次序以最小化降解。使用公式 1 (如描写于 Williams 和 Ward, J. Polym. Sci., Polym.Let., 6,621(1968)的) 将聚苯乙烯标准峰值分子量转换为聚乙烯分子量：

$$\text{公式 1} \quad M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$$

其中 M 是分子量，A 具有 0.4315 的值和 B 等于 1.0。

使用四阶多项式来适合各自的聚乙烯-当量标定点。

用二十烷(它是以 0.04 g 溶解在 50 毫升 TCB 并且和缓地搅拌溶解 20 分钟制备的)进行 GPC 柱设置的总平板计数。根据公式 2 和 3，在 200 微升注射液上测量平板计数和对称性：

公式 2 平板计数=  $5.54 * (RV_{\text{在峰值最大值}} / (峰宽度_{\text{在 } 1/2 \text{ 高度}}))^2$

其中 RV 是以毫升计的存留体积并且峰宽度是以毫升计。

公式 3 对称性=  $(\text{后峰宽度}_{\text{在 } 1/10 \text{ 高度}} - RV_{\text{在峰值最大值}}) / (RV_{\text{在峰值最大值}} - \text{前峰宽度}_{\text{在 } 1/10 \text{ 高度}})$

其中 RV 是以毫升计的存留体积并且峰宽度是以毫升计的。

用于多检测器偏移量测定的系统化方法以符合由 Balke、Mourey 等人 (Mourey 和 Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, ( 1992)) ( Balke, Thitiratsakul Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, ( 1992))) 出版的方法进行, 使用自身的程序系统使 Dow 宽聚苯乙烯 1683 的双检测器对数结果优化到窄标准校准曲线的窄标准柱校准结果。以符合由 Zimm ( Zimm B. H., J. Chem. Phys., 16,1099 ( 1948)) 和 Kratochvil ( Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY ( 1987)) 出版的方法来获得用于偏移量测定的分子量数据。从样品折射指数面积和 115,000 分子量的线性聚乙 烯均聚物的折射指数检测器标准中获得用来测定分子量的总注射浓 度。假定色谱的浓度足够低以便消除提出的第二维里系数效应(对分子 量的浓度效应)。

为了监测随着时间变化的偏差, 它可以包含洗提组分(由色谱改变 所引起的)和流速组分(由泵改变所引起的), 后期洗提窄峰值通常用作 “标识峰值”。因此根据脱气色谱系统溶剂和在聚苯乙烯鸡尾酒混合物 上的洗提样本之间的空气峰不匹配来确定流速标识。使用这个流速标 识通过校准空气峰值来线性地校准所有样品的流速。然后假定标识峰 值时间的任何改变是与在流速和色谱斜率二者中的线性位移相关的。

为了促进流动标识峰值 RV 测量法的最高准确度, 使用适合惯例的 最小-平方来使流动标识浓度色谱的峰值适合二次方程。然后使用二次 方程的第一个导数求出实际峰值位置。在根据流动标识峰值校准该系 统后, 使用公式 4 计算有效的流速(按照标准斜率的测量法)。在高温 SEC 体系中, 可以使用抗氧化剂失调峰值或空气峰(如果将流动相充分 地脱气)作为有效流量标识。有效流速标识的原始特征如下: 该流动标 识应该是单分散的。该流动标识应该洗提接近于总柱渗透体积。该流 动标识不应该妨碍样品的色谱积分窗。

**公式 4 流速<sub>有效的</sub>=流速<sub>标称的</sub>×流动标识<sub>校准的</sub>/流动标识<sub>观测的</sub>**  
**优选的柱设置具有 13 微米粒径和“混合”孔隙度以足够分离适合于  
 要求的最高分子量级分。**

通过观察在 NBS 1476 高压低密度聚乙烯标准上的联机光散射探测器的低角度（小于 20 度）来校准合适的柱间距和合适的剪切速率。合适的光散射色谱应该出现具有如图 0 所示的大约等效的峰值高度的双峰(很高的 MW 峰值和中等的分子量峰值)。通过显示在小于总 LS 峰值一半高度的两个峰值之间波谷高度，应该存在合适的间距。色谱系统的平板计数(根据如上所述的二十烷)应该大于 32,000 并且对称性应该在 1.00 和 1.12 之间。

通过下列步骤来完成折射仪(“CDF RI”)和低角度激光散射检测器(“CDF LS”)的累积检测器级分(CDF)的计算：

1) 根据样品之间的空气峰值与一致的窄标准鸡尾酒混合物的空气峰值的相对存留体积比值，线性流动校正该色谱。

2) 校正与折射仪有关的光散射检测器偏移量，如校准部分所描写的。

3) 从光散射和折射仪光谱减去基线并且设定积分窗以确定在光散射色谱中所有低分子量的存留体积范围积分，从折射仪色谱它是可观测的。

4) 根据聚苯乙烯校准曲线在每个数据部分计算分子量，用聚苯乙烯修正到聚乙烯换算系数(0.4315)，如校准部分所述的。

5) 根据公式 5，以减去基线的峰值高度(H)为基础在每个数据部分(i)从高至低的分子量(低到高的存留体积)计算每个色谱 (CDF<sub>RI</sub> 和 CDF<sub>LS</sub>) 的累积检测器级分(CDF)：

$$CDF_i = \frac{\sum_{j=\text{最低RV指数}}^i H_j}{\sum_{j=\text{最低RV指数}}^{\text{最高RV指数}} H_j}$$

公式 5:

其中 i 在最低 RV 指数和最高 RV 指数之间。

6) 通过下述方式获得 CDF 对分子量的图表：通过在来自步骤(5)的每个积分数据部分计算 CDF；将它与在来自步骤(4)的每个积分数据的聚乙烯当量分子量的对数对比绘成图表。

使用这个 GPC 方法，对下列树脂进行分析：市场上可买到的对比实施例 2，和本发明的实施例 1。这些材料的图表显示于图 1 和 2 中。这些图还显示了  $CDF_{RI}$  图表的 10,000 MW 的对数和  $CDF_{LS}$  图表的 1,000,000 MW 的对数。从这些线中可以清楚地知道，没有对比实施例满足本发明的  $CDF_{LS}$  标准和本发明的  $CDF_{RI}$  标准。

如本领域技术人员所公知的，显示数均分子量分布的色谱矩可以由聚乙烯-等效的校准曲线计算，其中重量级分是从作为体积部分(i)函数的折射仪高度的标准化中获得的，如公式 6 所示。

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i^l w f_i}{\sum_i^l (w f_i / M_i)}$$

公式 6)

至于  $M_w$  和  $M_z$  的计算，分子量可以使用公式 7 和 8 从绝对光散射测量法中获得。

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i^l (w f_i * M_i)}{\sum_i^l w f_i}$$

公式 7)

$$\overline{M_z} = \frac{\sum_i^l (w f_i * M_i^2)}{\sum_i^l (w f_i * M_i)}$$

公式 8)

### 非均相支化乙烯聚合物

优选，与第一种组分结合的乙烯聚合物是乙烯均聚物，但是还可以是乙烯与至少一个  $C_3-C_{20}\alpha$ -烯烃的非均相支化（例如，齐格勒-纳塔聚合的）互聚物（例如，线性低密度聚乙烯(LLDPE)）。对于乙烯均聚物，密度一般是约 0.97 克/立方厘米，但是测量的密度可以是稍微低的，例如，对于很高的分子量乙烯均聚物如本发明组分(A)所需要的分子量（熔融指数从 0.001 到 1g/10min）来说大于或等于约 0.94 g/cm<sup>3</sup>。

非均相支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物主要是在它们的支化分布方面不同于均相支化乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物。例如，非均相支化 LLDPE 聚合物具有

包括高度支化部分(与极低密度聚乙烯相似)、中度支化部分(与中度支化聚乙烯相似)和基本上线性部分(与线性均聚物聚乙烯相似)的支化分布。生产该非均相支化乙烯聚合物的上述制造工艺教导于 U.S.专利 3,914,342 ( Mitchell) 和 U.S.专利 4,076,698 ( Anderson 等人) 中。

适合于制备非均相组分的催化剂的实例描述于 U. S.专利 Nos. 4,314,912 ( Lowery 等人)、U. S.专利 No. 4,547,475 ( Glass 等人)、U. S.专利 No. 4,076,698 ( Anderson) 和 4,612,300 ( Coleman, III) 中；适合于生产均相组分的催化剂的实例描述于 U. S.专利 Nos. 5,026,798 和 5,055,438 ( Canich)；3,645,992 ( Elston)；5,017,714 ( Welborn)；和 5,064,802 ( Stevens 等人) 中。

这些级分中的每一个数值随所希望的整体聚合物性质变化。例如，线性均聚物聚乙烯既不具有支链也不具有高度支化的部分，但它是线性的。具有密度  $0.9 \text{ g/cm}^3$  到  $0.915 \text{ g/cm}^3$  的极低密度的非均相聚乙烯(如由 Dow Chemical Company 出售的 ATTANE<sup>TM</sup> 共聚物和由 Union Carbide Corporation 出售的 FLEXOMER<sup>TM</sup>) 具有较高百分数的高度短链支化组分，因此降低了整个聚合物的密度。

非均相支化 LLDPE (如由 Dow Chemical Company 出售的 DOWLEX<sup>TM</sup>) 具有低数量的高度支化部分，但是具有更大数量的中度支化部分。

### 配制的组合物

此处公开的组合物可以用任何便利的方法形成，包括使单个的组分干混合和随后熔融混合或在单独的挤出机中通过预熔融混合(例如，Banbury 混炼机、Haake 混炼机、Brabender 密闭式混炼机、或双螺杆挤压机)。

尤其，U. S.专利 No.5,844,045、U. S.专利 No.5,869,575 和 U. S.专利 No.6,448,341 描述了在至少一个反应器中使用均相催化剂和在至少一个其它反应器中使用非均相催化剂将乙烯与任选地  $C_3-C_{20}$   $\alpha$ -烯烃共聚。U.S.专利 Nos. 6,566,446 (Parikh 等人) 和 6,538,070 (Cardwell 等人) 公开了在两个不同的反应器中使用均相催化剂共聚乙烯，其中改变聚合条件以便影响催化剂的反应性。在任何情况下，该反应器可以是连

续或并联运转。在任何情况下，可以将催化剂组分(它可以包括活化剂、改性剂、和辅催化剂)无间地注入，例如，（但没必要预混合）在同一反应器中，每个注入位置在所有其它催化剂组分注入位置的两英尺的范围之内。

该组合物还可以通过以下方法生产：把非均相乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物分馏成每个级分具有窄组分(即，分支) 的特定聚合物级分，选择具有指定性质的级分，将所选级分以合适的量与另一个乙烯聚合物混合。这个方法明显不如 U.S.专利 No. 5,844,045、U.S.专利 No. 5,869,575、U.S.专利 No. 6,566,446、U.S.专利 No. 6,538,070、和 U.S.专利 No. 6,448,341 的原位共聚经济，但是可用于获得本发明的组合物。

生产这类聚合物有多种方法，包括浆液、溶液和气相聚合，尤其优选的是溶液方法。各种专利公开了聚合方法，包括 USP 4,076,698 (Andersen 等人)、USP 5,977,251 (Kao 等人) 和 WO 97/36942 (Kao 等人)，在此将每个公开内容整体引入作为参考。就“溶液”方法来说，它是指聚合物，一般为溶液的 10-30 重量%，但是它可以高达溶液的 30-50 重量%，和一个或多个未聚合的单体基本上溶于该溶剂；尽管应该明白，在这个“溶液”中可能存在固相和气体（包括不溶解的单体），但是基本上没有导致凝胶的产生，并且事实上最小化了凝胶的形成。往往，催化剂的载体是惰性的并且不溶于该溶液中，但是悬浮在该“溶液”中。然而，无载体的催化剂可以溶于该溶液中并成为液相的一部分。然而，该“溶液”基本上是液相。另一种溶液方法描述于 U.S.专利 3,914,342 (Mitchell) 中。

### 由新的组合物制成的加工制品

许多有用的加工制品得益于此处公开的新组合物。例如，可以使用模塑操作将此处公开的组合物形成有用的加工制品或部件，包括各种注塑方法（例如，描述于 Modern Plastics Encyclopedia/89, 1988 年十月中旬发行的第 65 卷第 11 期第 264 - 268 页，H. Randall Parker 的“Introduction to Injection Molding”，和在第 270-271 页，Michael W. Green 的“Injection Molding Thermoplastics”的那些、吹塑法（例如，描述于 Modern Plastics Encyclopedia / 89, 1988 年十月中旬发行的第 65 卷

第 11 期第 217-218 页, Christopher Irwin 的“Extrusion - Blow Molding”的那些、型材挤出、压延、拉挤成型(例如,管)。滚塑的制品还可以得益于此处描述的新组合物。滚塑方法对本领域技术人员来说是已知的,并且包括,例如,描述于 Modern Plastics Encyclopedia / 89, 1988 年 10 月中旬发行的,第 65 卷第 11 期第 296-301 页, R. L. Fair 的“Rotational Molding”的那些。

纤维(例如短纤维、熔融吹制纤维或纺粘纤维(例如, 使用如在 U.S. 专利 Nos. 4,340,563、4,663,220、4,668,566 或 4,322,027 公开的系统), 和凝纺纤维(例如, 在 U. S. 专利 No. 4,413,110 中公开的系统), 织物和无纺布(例如, 在 U. S. 专利 No. 3,485,706 中公开的射流喷网织物, 或由上述纤维制成的结构 (包括, 例如, 这些纤维与其它纤维例如 PET 或棉花的混合物) )还可以由此处公开的新组合物制备。

薄膜和薄膜结构尤其受益于此处描述的新组合物, 并且它可以使用常规的热吹塑薄膜制造技术或其它的双轴取向方法如拉幅机或双泡(double bubble)的方法来生产。包括该组合物的吹塑薄膜层优选具有小于或等于约 0.3 g-mil/(100 in<sup>2</sup>×天)的水蒸汽传递速率 WVTR, 如根据 ASTM F 1249-90 测量的。

常规的热吹塑膜的形成方法描述于, 例如, The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第三版, John Wiley & Sons, New York, 1981, 第 16 卷第 416-417 页和第 18 卷第 191-192 页。双轴取向薄膜的制造法如在 U.S. 专利 No. 3,456,044 (Pahlke) 的“双泡”方法中所描述的, 和还可以使用在 U. S. 专利 No. 4,352,849 (Mueller), U. S. 专利 No. 4,597,920 (Golike), U. S. 专利 No. 4,820,557 (Warren), U. S. 专利 No. 4,837,084 (Warren), U. S. 专利 No. 4,865,902 (Golike 等人 ), U. S. 专利 No. 4,927,708 (Herran 等人), U. S. 专利 No. 4,952,451 (Mueller), U. S. 专利 No. 4,963,419 (Lustig 等人), 和 U. S. 专利 No. 5,059,481 (Lustig 等人) 中所描述的方法, 从此处描述的新组合物制造薄膜结构。该薄膜结构还可以按照在张布架-结构方法中所描写的方法来生产, 如定向聚丙烯所使用的。

其它的用于食品包装应用的多层薄膜制造工艺描述于 Wilmer A. Jenkins 和 James P. Harrington 的 Packaging Foods With Plastics (1991),

第 19-27 页, 和 Thomas I. Butler 的“Coextrusion Basics”, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties 第 31 - 80 页(由 TAPPI Press 出版的 (1992))。

该薄膜可以是单层或多层薄膜。由新组合物制成的薄膜还可以与其它的一层或多层共挤出或可以在二次加工中将该薄膜层压在另外的一个或多个层上, 如在 Wilmer A. Jenkins 和 James P. Harrington 的 Packaging Foods With Plastics (1991) 中所描述的或在 W. J. Schrenk 和 C. R. Finch 的“Coextrusion For Barrier Packaging”, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Jun. 15-17 ( 1981), 第 211 - 229 页中所描述的。如果通过管型薄膜(即, 吹塑薄膜方法)或平模(即, 流延薄膜)来生产单层薄膜, 如 K. R. Osborn 和 W. A. Jenkins 在“Plastic Films, Technology and Packaging Applications” (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)) 中所描述的, 则该薄膜必须通过另外的粘附或挤出层压到其它包装材料层的后挤出步骤以形成多层结构。如果该薄膜是共挤压的两个或多个层(也是由 Osborn 和 Jenkins 描述的), 则该薄膜仍然可以层压到包装材料的另外的层上, 这取决于最终膜的其它的物理要求。

D. Dumbleton 的 "Laminations Vs. Coextrusion"(Converting Magazine (1992 年 9 月) ) 也论述了层压与共挤压的比较。单层和共挤出薄膜还可以经受其它的后挤出技术, 如双轴取向方法。

挤压涂布是又一个使用此处描述的新组合物生产多层薄膜结构的方法。该新组合物包括至少一层薄膜结构。与流延薄膜相似, 挤压涂布是平模方法。可以以单层或共挤出的挤出物形式将密封剂挤出涂敷在基材上。

本发明的薄膜和薄膜层尤其可用于垂直-形式-填充(VFFS)应用。描述 VFFS 应用的改进、尤其聚合物改进的专利, 包括 US 5,228,531; US 5,360,648; US 5,364,486; US 5,721,025; US 5,879,768; US 5,942,579; US 6,117,465.

本发明的薄膜和薄膜层也可作为油脂阻挡层用于如食品包装的应用(例如, 狗食品包装)。

通常对于多层薄膜结构来说, 此处描述的新组合物包括总多层薄膜结构的至少一层。多层结构的其它层包括但是不局限于隔离层、和/或

连接层、和/或构造层。

各种材料可用于这些层，它们中的一些可用作上述薄膜结构中的一层以上。一些材料包括：箔、尼龙、乙烯/乙烯醇(EVOH)共聚物、聚偏氯乙烯( PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯、定向聚丙烯(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、LLDPE、HDPE、LDPE、尼龙、接枝粘合剂聚合物(例如，马来酐接枝的聚乙烯)和纸。通常，该多层薄膜结构包括 2 到 7 层。

可以通过铸塑挤出(用于单层薄膜)或共挤压(用于多层薄膜)使用本领域已知的技术来生产薄膜。可以将薄膜骤冷、通过电子束辐射以在 20 和 35 千戈瑞(kiloGrays)之间的剂量辐射，和再加热到它们的取向温度，然后以 5:1 的比值在每个纵向和横向拉伸。

本发明的薄膜可以使用任何适合的方法生产，包括共挤压、层压、挤压涂布或电晕粘合，并且优选使用管的铸塑共挤压来生产，如在 U.S. 专利 No. 4,551,380 ( Schoenberg) 中所示的方法。由薄膜制成的袋子可以通过任何适合的方法生产，如在 U.S. 专利 No. 3,741,253 ( Brax 等人) 中所示的。可以由单圈或双圈薄膜生产侧面或端部密封袋。

本发明的薄膜可以通过任何适合的方法来定向，包括捕获气泡工艺或者同步的或连续的张布架框架方法。

本发明的薄膜可以具有任何要求的总厚度，只要该薄膜提供用于特殊包装工序所要求的性质，在该工序中使用该薄膜。最终的薄膜厚度可以根据方法、最终用途应用等变化。一般的厚度范围是 0.1 到 20 mils、优选 0.2 到 15 mils、更优选 0.3 到 10 mils、更优选 0.3 到 5 mils、更优选 0.3 到 2 mils，如 0.3 到 1 mil。

本发明的薄膜可以在纵向和横向之一或两个方向上具有在 3 和 10 克之间的扯裂延展( ASTM 1938)。

本发明的薄膜可以具有在 0.1 和 5 之间的、更优选在 0.1 和 4.5 之间的、更优选在 0.1 和 4 之间的、更优选在 0.1 和 3.5 之间的、更优选在 0.1 和 3.5 之间的、更优选在 0.1 和 3 之间的、更优选在 0.1 和 2.5 之间的、和最优选在 0.1 和 2 之间的阴霾值。本发明的薄膜可以具有 5 或小于 5、4 或小于 4、3.5 或小于 3.5、3 或小于 3、2.5 或小于 2.5、2

或小于 2、1 或小于 1 的阴霾值。

本发明的多层薄膜可以具有至少 155、更优选至少 160、更优选至少 165、更优选至少 167、更优选至少 170、更优选至少 170、更优选至少 175、更优选至少 180、更优选至少 185、更优选至少 190 和最优选至少 195 牛顿/密耳的最大负荷/密耳值 (ASTM D3763-95a)。优选的最大负荷/密耳值范围在 155 和 400 之间，更优选在 155 和 390 之间、更优选在 160 和 380 之间，更优选在 165 和 370 之间，更优选在 167 和 360 之间，更优选在 170 和 350 之间，更优选在 175 和 340 之间，更优选在 180 和 330 之间，更优选在 185 和 320 之间，更优选在 190 和 310 之间，和最优选在 195 和 300 牛顿/密耳之间。

根据本发明，用于制造薄膜的聚合组分还可以包含适量的通常包括在上述组合物中的其它添加剂。这些包括滑爽剂、抗氧化剂、填料、染料、颜料、辐射稳定剂、抗静电剂、弹性体和包装薄膜领域技术人员已知的其它添加剂。

本发明的多层薄膜可以具有至少 1.28、更优选至少 1.30、更优选至少 1.35、更优选至少 1.40、更优选至少 1.45、更优选至少 1.50、更优选至少 1.55、更优选至少 1.58、更优选至少 1.60、更优选至少 1.65、更优选至少 1.70、更优选至少 1.75、更优选至少 1.80、更优选至少 1.85、最优选至少 1.90 焦耳/密耳的断裂能/密耳值 (ASTM D3763-95a)。优选的断裂能每密耳的范围是在 1.28 和 4.00 之间，优选在 1.30 和 3.00 之间，更优选在 1.35 和 3.00 之间，更优选在 1.40 和 2.90 之间，更优选在 1.45 和 2.85 之间，更优选在 1.50 和 2.85 之间，更优选在 1.55 和 2.80 之间，更优选在 1.60 和 2.75 之间，更优选在 1.65 和 2.75 之间，更优选在 1.70 和 2.75 之间，更优选在 1.75 和 2.75 之间，最优选在 1.80 和 2.50 焦耳/密耳之间。

本发明的多层薄膜可以在纵向和横向之一或两个方向上均显示出优选至少 18,000、更优选至少 19,000、更优选至少 20,000、更优选至少 21,000、更优选至少 21,500、更优选至少 22,000、更优选至少 22,500 和最优选至少 23,000 psi 的拉伸强度 (ASTM D 882-95)，并且优选在纵向和横向两个方向上。在纵向和横向之一或两个方向上的拉伸强度的优选范围是在 18,000 到 200,000 之间、更优选在 23,000 和 100,000 psi

之间，并且优选在纵向和横向两个方向上。

本发明的多层薄膜可以在 200°F (93°C)的温度下在纵向和横向之一或两个方向上显示出优选至少 8%、更优选至少 9%、更优选至少 10%、更优选至少 11%、更优选至少 13% 和最优选至少 15% 的自由收缩 (ASTM D 2732-83)，并且优选在纵向和横向两个方向上。在 200°F(93°C)的温度下在纵向和横向之一或两个方向上的自由收缩的优选范围是在 8% 和 50% 之间、更优选在 10% 和 45% 之间、更优选在 15% 和 40% 之间，并且优选在纵向和横向两个方向上。

本发明的多层薄膜可以在 200°F( 93°C)的温度下显示出优选至少 16%、更优选至少 18%、更优选至少 20%、更优选至少 25% 和最优选至少 30% 的综合自由收缩。在 200°F( 93°C)的温度下的综合自由收缩的优选范围是在 16% 和 100% 之间、更优选在 20% 和 90%、更优选在 25% 和 75% 之间、最优选在 30% 和 70% 之间。

本发明的多层薄膜可以在 240°F( 115°C)的温度下显示出优选小于或等于 30%、或优选小于 20%、更优选小于 15%、更优选小于 10% 和最优选小于 5% 的自由收缩平衡。在 240°F (115°C)的温度下的自由收缩平衡的优选范围是在 0% 和 30% 之间、更优选在 0% 和 20% 之间、更优选在 0% 和 15% 之间、更优选在 0% 和 10% 之间和最优选在 0% 和 5% 之间。

本发明的多层薄膜可以以优选至少 1.5:1、更优选至少 2:1、更优选至少 2.5:1、更优选至少 3:1、更优选至少 3.25:1、更优选至少 3.5:1、更优选至少 4:1、更优选至少 4.5:1、最优选至少 5:1 的拉伸比在纵向和横向之一或两个方向上进行定向拉伸，并且优选在纵向和横向两个方向上。在纵向和横向之一或两个方向上的拉伸定向比的优选范围是优选在 1.5:1 和 8:1 之间、更优选在 3:1 和 7:1 之间、和最优选在 4:1 和 6:1 之间，并且优选在纵向和横向两个方向上。

可以使用化学方法、或更优选使用辐射如以在 10 和 200 之间的、更优选在 15 和 150 之间的、更优选在 20 和 150 之间的和最优选在 20 和 100 千戈瑞 (kiloGray) 之间的剂量使用电子束辐射将本发明的多层薄膜交联。尽管本发明不是必须进行辐射，但是在一个优选方案中，可以使用辐射来改善冲击强度。优选，该薄膜具有基本上平衡的自由

收缩。优选，按总薄膜的体积计至少 50 体积%包括具有熔融指数小于 5 g/10 分钟的多组分乙烯/α-烯烃树脂。

在优选的树脂组合物中，第一种组分包括 40% 到 60 重量% 的树脂，第二种组分包括 40% 到 60 重量% 的树脂。在优选的树脂组合物中，第一(均相的)种组分包括 45% 到 55 重量% 的树脂，和第二(非均相的)种组分包括 45% 到 55% 重量的树脂。在优选的树脂组合物中，最终的乙烯聚合物组合物具有的熔融指数大于均相组分熔融指数的约 45 倍或更多。

应该理解，在不脱离本发明的范围下，可以产生本发明的变型，本发明的范围不局限于此处公开的具体实施方案和实施例。在此清楚地整体引入包括此处引用的美国专利的所有参考文献作为参考。

### 实施例 1

实施例 1 是根据 U.S. 专利 No.5,844,045 (Kolthammer 等人)、U.S. 专利 No. 5,869,575 和 U.S. 专利 No. 6,448,341 原位生产的混合物，其中均相支化聚合物是在第一反应器中生产的，它是具有约 0.02 g/10min 的熔融指数( $I_2$ )、大于约 0.955 g/cm<sup>3</sup> 和约 2 的分子量分布 (Mw/Mn) 的乙烯均聚物，并且以总组合物的重量计它占约 45%。非均相支化乙烯均聚物是在与第一反应器顺序运转的第二反应器中制造的以致最终组合物具有约 0.9 g/10 min 的熔融指数( $I_2$ )、大于约 0.955 g/cm<sup>3</sup> 的密度；按总组合物的重量计该非均相组分占剩余的 55 重量%。通过以下方式生产该树脂：在第一反应器中使用约束几何催化剂通过反应器混合窄 MWD 级分，使用那些如 U. S. 专利 5,965,756 和 U. S. 专利 6,034,022 描写的催化剂；和使用标准齐格勒-纳塔催化剂在连续的第二反应器中生产宽 MWD 级分，使用如 U. S. 专利 3,257,332、U. S. 专利 3,051,690、U. S. 专利 4,314,912 (Lowery, Jr. 等人)、U. S. 专利 4,547,475 (Glass 等人)、U. S. 专利 4,612,300 (Coleman, III) 和 U. S. 专利 4,659,685 (Coleman, III) 中描写的催化剂。总组合物具有约 0.8-0.9 g/10min 的熔融指数( $I_2$ )、约 0.96 g/cm<sup>3</sup> 的密度、约 12 到 14 的熔融流动比值( $I_{10}/I_2$ )、小于约 70 的  $I_{21}/I_2$ 、约 8.4 的分子量分布 (Mw/Mn)，如表 1 中所描写的。

将树脂组合物制造成具有如表 2 所描述的水蒸汽阻挡性能的三层(A/A/A)吹塑薄膜。在共挤塑吹塑薄膜生产线上制造该三层薄膜，所述生产线由两个 2.5 英寸、24 L/D Egan 挤出机和一个 2 英寸、24 L/D Johnson 挤出机组组成。通过 60 (挤出机 1, 外层)、75 (挤出机 2, 芯层) 和 20 (挤出机 3, 内层) HP 的直流电动机给挤出机提供动力。挤出机 1 装备有具有 2.88 压缩比的 NewCastle 单段高剪切螺杆和 Twisted Egan Z 混炼机。挤出机 2 装备有具有 2.35 压缩比的 DSB II 屏障型螺杆和 Maddock 混炼机。挤出机 3 装备有具有 2.5 压缩比的 Johnson 单段螺杆和 Maddock 混炼机。使用具有内部膜泡冷却和 70 密耳模芯棒的 8 英寸 Bottenfeld Gloucester 3 层(32 / 36 / 32 层比值)模具。所有的挤出机是具有机筒加热和冷却的滑膛。通过在每个挤出机上的压力传感器监测压力。Extrol 6032 微处理器控制在每个挤出机上的挤出参数如 rpm、FLC %(满载容量)、马力(HP)、速度、平折宽度和熔融温度。

该树脂进一步地在共挤出的多层(A/A/A)吹塑薄膜中用作水蒸汽隔离层，获得的薄膜性质记录在表 3 中。

表 1 树脂特性

树脂	实施例 1 (成份 A+成份 B)	对比实施例 1	对比实施例 2
成份 A 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	>0.955	---	---
成份 A I <sub>2</sub> (g/10 分)	大约 0.02	---	---
成份 A 重量级分 (%)	45	---	---
整体密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9606	0.9574	0.9632
整体 I <sub>2</sub> (g/10 分)	0.85	0.80	0.70
整体 I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	13.1	14.5	16.3
整体 I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub>	66.4	63.7	76.9
Mn	12,410	17,980	13,140
Mw	104,550	134,260	113,680
Mz(绝对)	370,100	823,500	935,100
Mw/Mn	8.43	7.47	8.65
Mz/Mw	3.54	6.13	8.23
最大熔融强度 cN (在 190°C)	4.5	5.5	9.5

表 2 三层薄膜特性：薄膜组合物 A/A/A，其中 A=湿气阻隔树脂

树脂	吹胀比 值 (BUR)*	挤出机 1/2/3 熔 融 温 度 (°F) [°C]	挤出机 1/2/3 背 压 (适 配 器)(psi)[kPa]	挤 出 机 1/2/3 马 力(安培)	输出率 (lb/h) [kg/h]	WVTR (g-mil/(100 in <sup>2</sup> ×天))**
实 施 例 1	1.8	380/381/379 [193/194/193]	1940/2280/1960 [1.34×10 <sup>4</sup> /1.57 ×10 <sup>4</sup> /1.35×10 <sup>4</sup> ]	11/6/5	229 [104]	0.23
对 比 实 施 例 1	1.8	379/384/383 [193/196/195]	2500/2390/2180 [1.72×10 <sup>4</sup> /1.65 ×10 <sup>4</sup> /1.50×10 <sup>4</sup> ]	14/8/5	230 [104]	0.25
对 比 实 施 例 2	1.8	369/373/372 [187/189/189]	2010/1920/1790 [1.39×10 <sup>4</sup> /1.32 ×10 <sup>4</sup> /1.23×10 <sup>4</sup> ]	12/7/5	233 [106]	0.48

\*BUR 是气泡直径与压模直径的比值

\*\*1 密耳=1/1000 英寸=25.4 微米

表 2 显示了实施例 1 的改善的树脂加工性能和水蒸汽穿透性能的平衡，与对比实施例相比较。

表 3 多层薄膜特性：薄膜组合物 A/A/A，其中 A = 湿气阻隔树脂

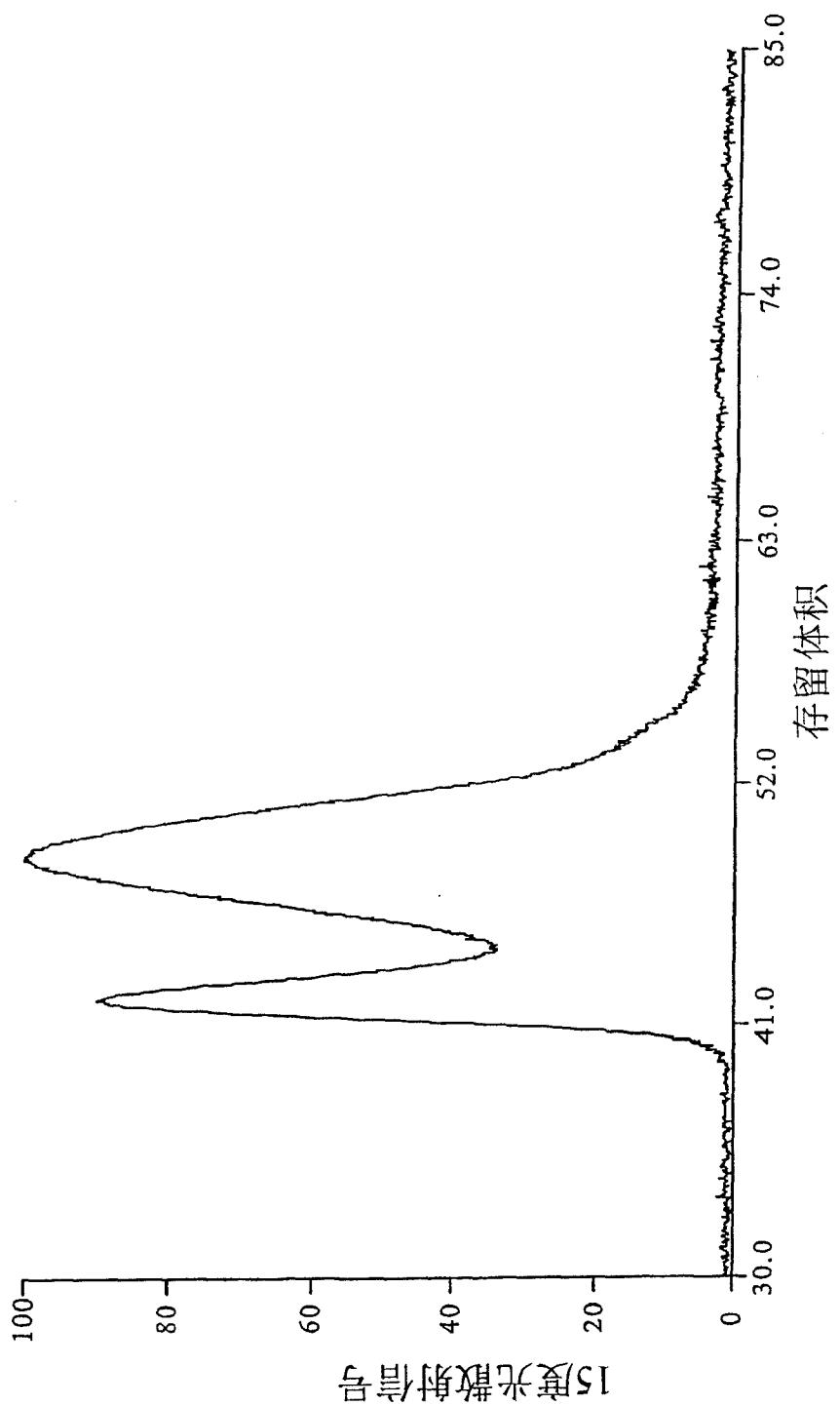
性质*	实施例 1	对比实施例 1
在 1.25 密耳（在 31.75 微米）下的 WVTR**	0.14	0.17
在 1.75 密耳（在 44.45 微米）下的 WVTR**	0.11	0.10
割线模数 (psi) /[kPa] 1.25 密耳, MD	155,000 [ $1.07 \times 10^6$ ]	134,000 [ $9.24 \times 10^5$ ]
割线模数 (psi) /[kPa] 1.25 密耳, CD	172,000 [ $1.19 \times 10^6$ ]	181,000 [ $1.25 \times 10^6$ ]
割线模数 (psi) /[kPa] 1.75 密耳, MD	145,000 [ $1.00 \times 10^6$ ]	132,000 [ $9.1 \times 10^5$ ]
割线模数 (psi) /[kPa] 1.75 密耳, CD	164,000 [ $1.13 \times 10^6$ ]	171,000 [ $1.18 \times 10^6$ ]
Instron 硬度 (克) 1.25 密耳 MD	3.6	2.7
Instron 硬度 (克) 1.25 密耳 CD	4.2	3.9
Instron 硬度 (克) 1.75 密耳 MD	9.5	7.3
Instron 硬度 (克) 1.75 密耳 CD	10.4	10.7
挤出机背压 (psi) /[kPa]	5500 [ $3.79 \times 10^4$ ]	6300 [ $4.34 \times 10^4$ ]

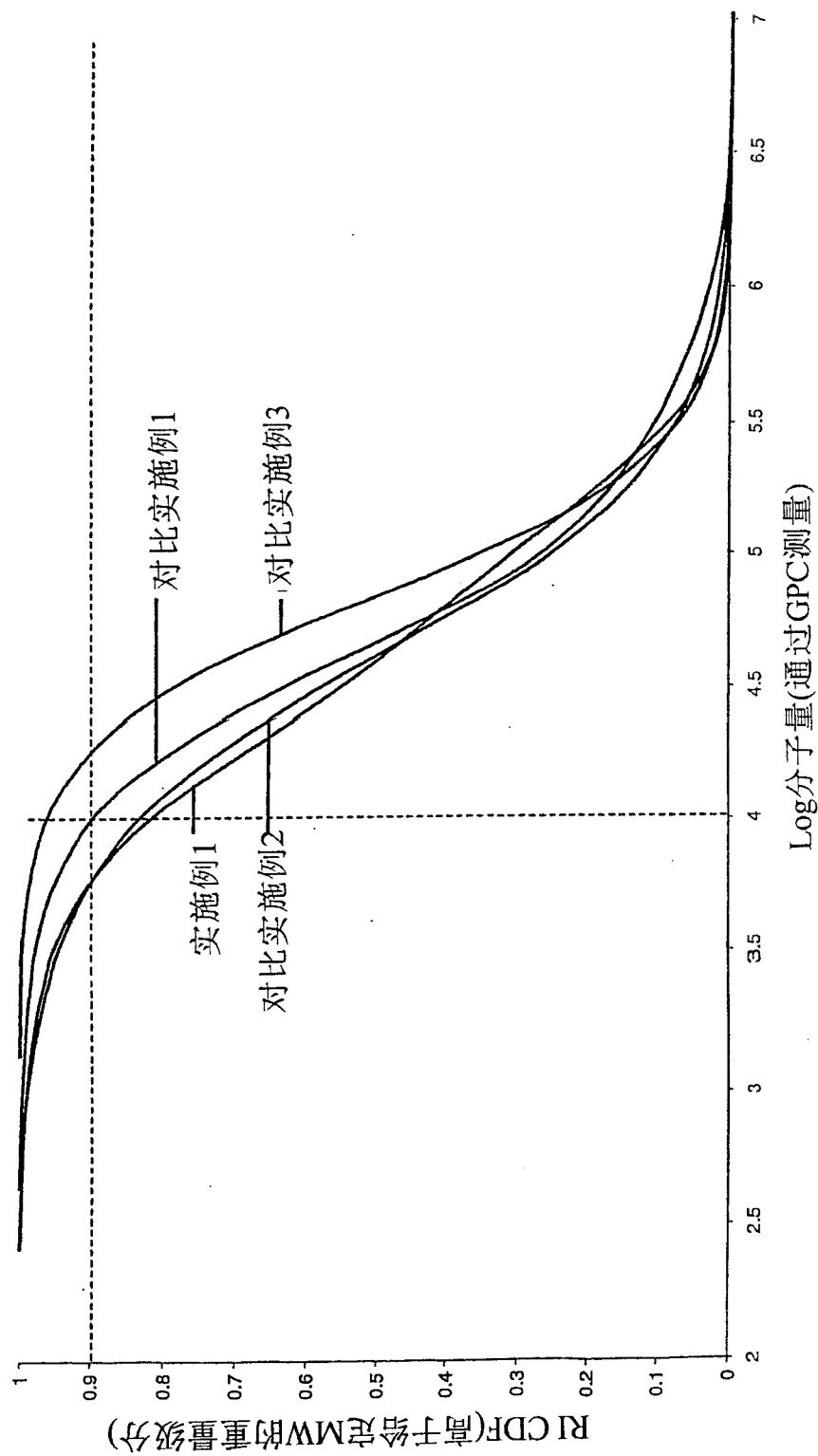
\*所有的数据以 2.4:1 BUR; \*\* g/100 inch<sup>2</sup>/天

一般，由新配制的乙烯组合物制成的薄膜在制造时显示出良好的膜泡稳定性和尤其良好的低水蒸汽传递速率。

HDPE 薄膜的水蒸汽传递速率 (WVTR) 强烈地受结晶级分形态的影响。我们发现高分子量(MW)级分，即使当以低浓度存在时，可以引发对 WVTR 性能不利的 shish-kabob 结晶形态学。因此，优选窄分子量分布(MWD)通过消除高分子量组分来防止不希望的 shish-kabob 形态的发生。此外，本领域技术人员应该知道，长链支化(LCB)是不希望的，因为链缠结将妨碍支化分子的松弛。另一方面，为了获得良好的树脂加工性能，宽 MWD 和 LCB 的存在是所希望的。

在本发明中，与现在的 MWD-LCB-WVTR 关系的认识相反，我们已经发现，可以生产具有良好的 WVTR 性能的宽 MWD 树脂。这可以通过利用单一位置-茂金属催化剂、双峰 MWD 和消除高分子量级分来获得。令人吃惊地，来自单一位置约束几何催化剂的 LCB 不会引起所不希望的 shish kabob 形态。因此，双峰的单一位置约束几何-基的 HDPE 分子结构提供了改善的加工性能，同时提供了对水蒸汽穿透性良好的阻挡性。具有良好的水蒸汽阻挡性能的 HDPE 薄膜可用于干燥食品包装中，因为它们增加食物保存期限。





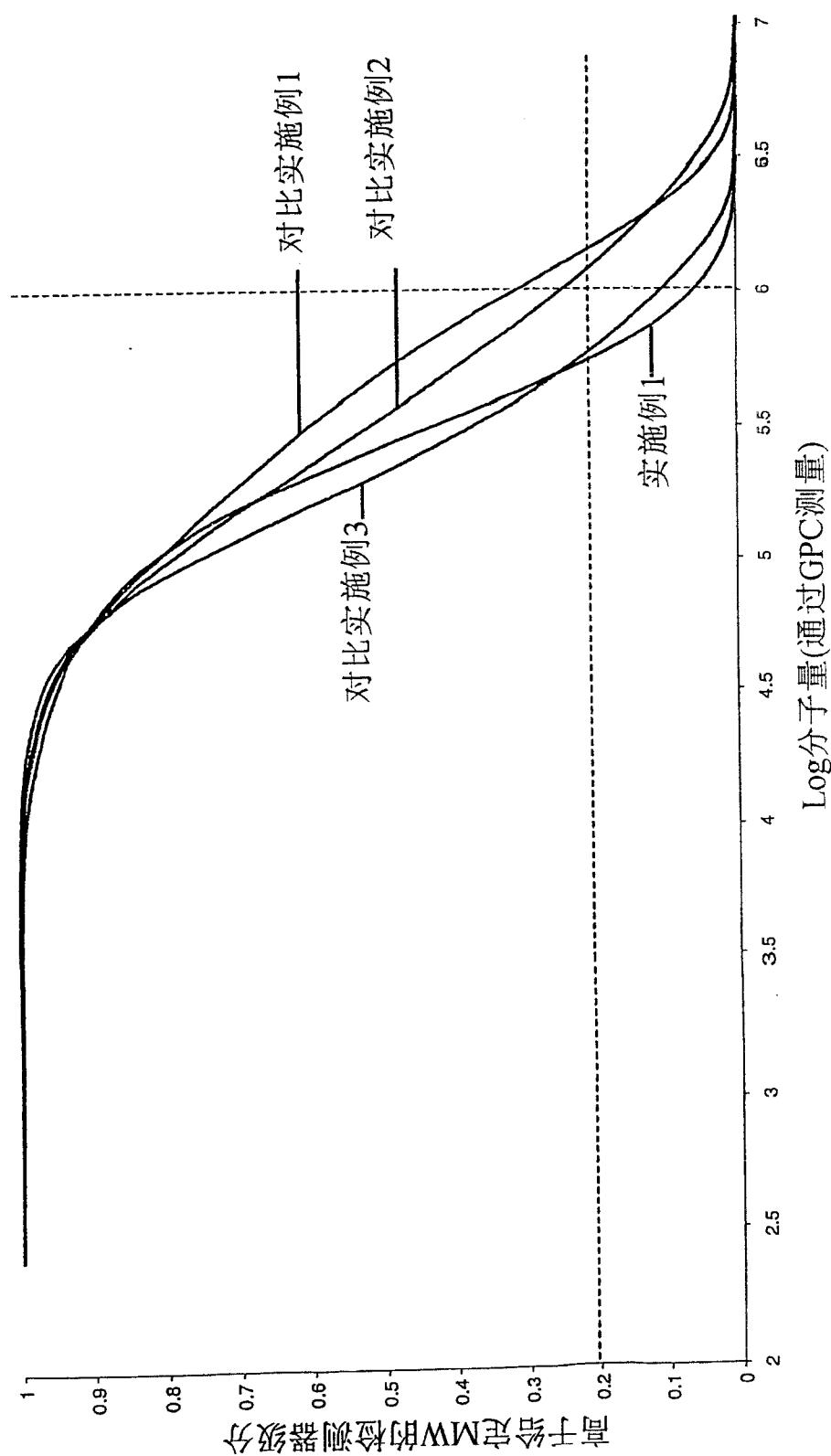


图 2

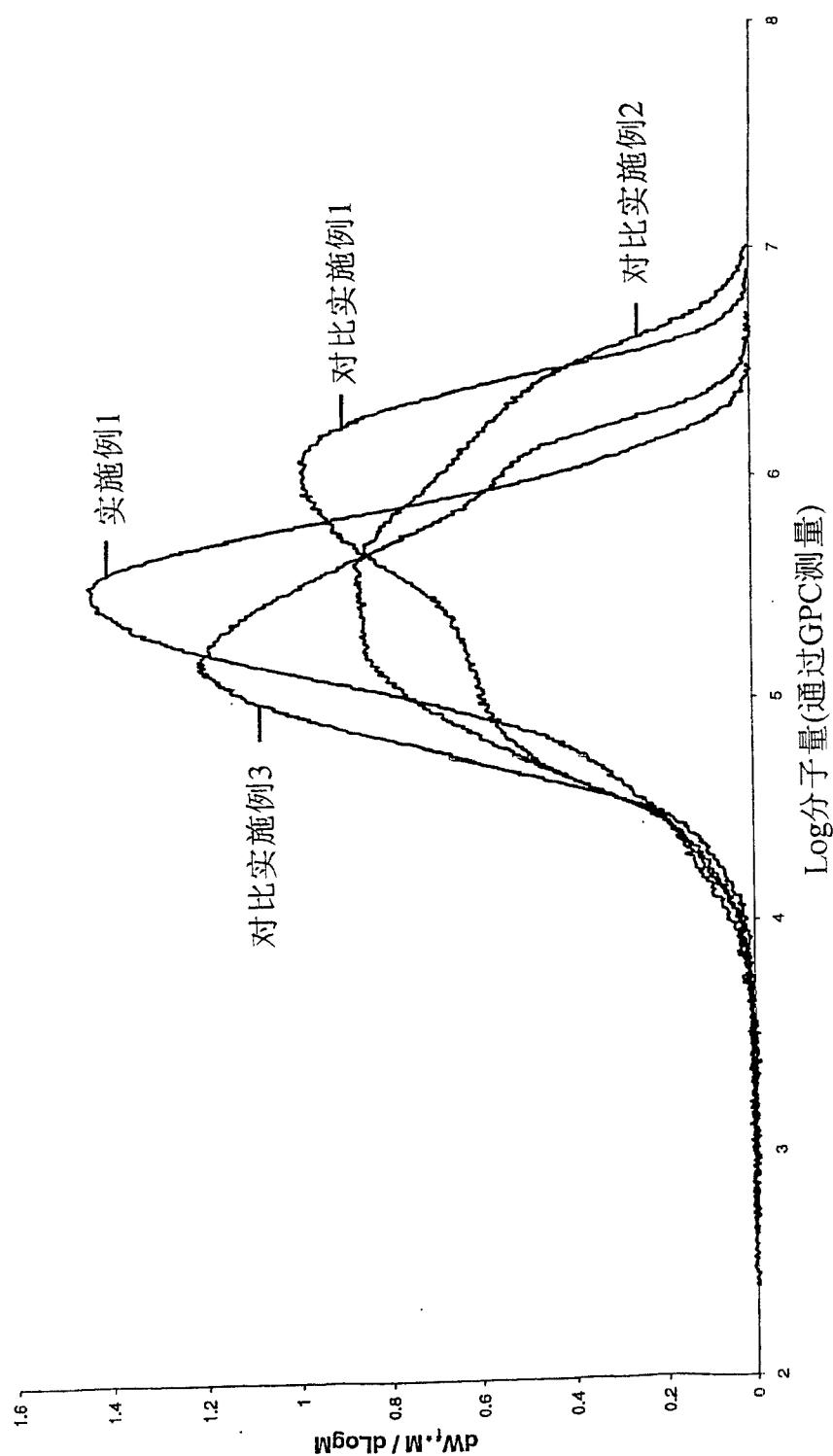


图 3

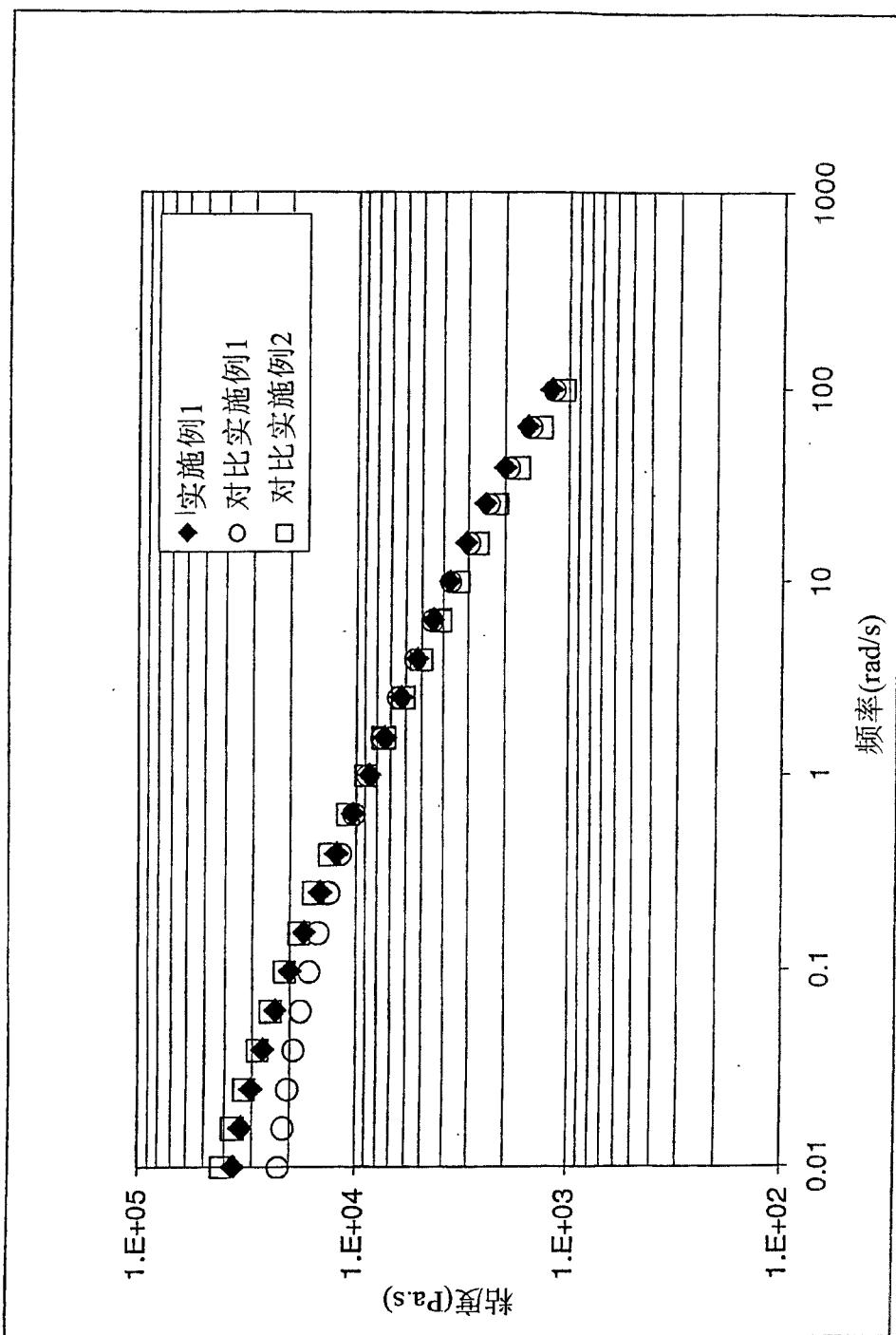


图 4