

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/04

C08J 5/18

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95196493.3

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1070208C

[22] 申请日 1995.10.4 [24] 颁证日 2001.6.16

[21] 申请号 95196493.3

[30] 优先权

[32] 1994.10.21 [33] US [31] 08/327,156

[86] 国际申请 PCT/US95/12773 1995.10.4

[87] 国际公布 WO96/12762 英 1996.5.2

[85] 进入国家阶段日期 1997.5.28

[73] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 J·A·德格路特 L·G·哈茨里特

P·杰恩 S·V·卡拉德

L·K·美格哈根 D·G·默勒朵瓦

K·B·斯特瓦特 N·F·威特曼

[56] 参考文献

US4429079

1984.1.31

US4429079 1984.1.31

审查员 殷朝辉

[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 3 页 说明书 53 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 具有耐热性、低己烷提取物量和可控模量的聚烯烃组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种具有高耐热性、低己烷提取物量和可控的较低或较高模量的聚合物混合物,该混合物由至少一种基本线性的乙烯聚合物即组分(A)和至少一种第二乙烯聚合物组成,所述的第二乙烯聚合物是均匀分支的聚合物、不均匀分支的线性聚合物,或非高密度的聚合物。当制成薄膜时,该混合物的特征在于,其热合起始温度低于其维卡软化点,以及具有高的极限热粘性强度。当制成模塑制品时,该混合物的特征在于,具有高的耐微波翘曲变形性,同时能维持较低的模量。该聚合物混合物特别适用于多层薄膜结构,用作在其中蒸煮的包装,热装包装和收缩薄膜中的密封层。在模塑应用中,该混合物特别适用作冷冻机—微波食品储存的容器和盖,在低温下它们能保持良好的柔软性,以便能容易地开启这些容器。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种聚合物混合物, 包含:

(A) 以混合物的总重量为基础计, 15-60重量%的至少一种第一乙烯聚合物, 该聚合物是基本线性的乙烯聚合物, 其密度为 0.850-0.920g/cc, 其中, 基本线性的乙烯聚合物还具有如下特征:

i. 熔体流量比 I_{10}/I_2 大于或等于 5.63,

ii. 由凝胶渗透色谱法测定由式 $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 限定的分子量分布 M_w/M_n ,

iii. 气体挤出流变性能使得, 基本线性的乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率至少比线性乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率大 50%, 其中, 基本线性的乙烯聚合物和线性乙烯聚合物含有相同的共聚单体, 线性乙烯聚合物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度在基本线性的乙烯聚合物的 10% 以内, 并且其中基本线性的乙烯聚合物和线性的乙烯聚合物各自的临界剪切速率均使用气体挤出流变仪在相同的熔体温度下进行测量,

iv. 用差示扫描量热法 DSC 测量, 具有单一的熔融峰在 -30°C 和 150°C 之间; 和

(B) 以混合物的总重量为基础计, 40-85重量%的至少一种第二乙烯聚合物, 该聚合物是不均匀分支的线性乙烯聚合物或基本线性的乙烯聚合物, 其密度为 0.890-0.942g/cc;

其中, 该聚合物混合物的特征在于, 密度为 0.890-0.930g/cc, 所述第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物之间的密度差至少为 0.015g/cc, 维卡软化点至少为 75°C ; 并且其中:

(a) 由该聚合物混合物制得的 0.038mm 厚的共挤塑密封层其热合起始温度等于或小于 100°C , 并且极限热粘性强度至少为 2.56 牛顿/厘米,

(b) 聚合物混合物的维卡软化点高出该共挤塑密封层热合起始温度 6°C 以上。

2. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 作为第一乙烯聚合物(A)的基本线性的乙烯聚合物具有 0.01-3 个长链分支/1000 个碳。

3. 如权利要求 2 的聚合物混合物, 其中, 作为第一乙烯聚合物(A)的基本线性的乙烯聚合物具有至少 0.1 个长链分支/1000 个碳。

4. 如权利要求 3 的聚合物混合物, 其中, 作为第一乙烯聚合物(A)的基本线性的乙烯聚合物具有至少 0.3 个长链分支/1000 个碳。

5. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 至少一种第一乙烯聚合物组分(A), 或第二乙烯聚合物组分(B)是乙烯和至少一种选自 1-丙烯、1-丁烯、1-异丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-庚烯和 1-辛烯的 α -烯烃的共聚物。

6. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 至少一种第一乙烯聚合物组分(A), 或第二乙烯聚合物组分(B)是乙烯和 1-辛烯的共聚物。

7. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 该混合物通过将第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物混合在一起而制得, 所述的混合是选自熔混挤塑、干混、顺序操作至少两个聚合反应器以及平行操作至少两个聚合反应器中的至少一种方法。

8. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中至少一种第一乙烯聚合物组分(A)和第二乙烯聚合物组分(B)的特征在于, 熔体指数为 0.1-75g/min.

9. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 该混合物的复合己烷提取物量以混合物总重量的基础计低于 15 重量%。

10. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 该混合物的复合己烷提取物量以混合物总重量为基础计低于 10 重量%。

11. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 该混合物的复合己烷提取物量以混合物总重量为基础计低于 6 重量%。

12. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 该聚合物混合物的维卡软化点至少比薄膜密封层的热合起始温度高 8℃。

13. 如权利要求 1 的聚合物混合物, 其中, 该聚合物混合物的维

卡软化点至少比薄膜密封层的热合起始温度高 10℃。

14. 如权利要求 1 的聚合物混合物，其中，薄膜密封层的热合起始温度低于 90℃。

15. 如权利要求 1 的聚合物混合物，其中，薄膜密封层的热合起始温度低于 85℃。

16. 如权利要求 1 的聚合物混合物，其特征在于，所述聚合物混合物呈薄膜、薄膜层、涂层或模塑制品状。

17. 如权利要求 16 的聚合物混合物，其特征在于，所述的聚合物混合物呈包装结构中的收缩层或密封层的形状。

18. 如权利要求 17 的聚合物混合物，其中，该包装结构为多层薄膜结构。

19. 如权利要求 16 的聚合物混合物，其特征在于，所述的聚合物混合物为多层薄膜结构中的一层。

20. 如权利要求 19 的聚合物混合物，其中，该多层薄膜结构至少部分是通过共挤出技术制得的。

21. 如权利要求 19 的聚合物混合物，其中，该多层薄膜结构为在其中蒸煮的包装品、热装包装品、可流动材料的包装盒、收缩薄膜或防渗收缩薄膜。

22. 如权利要求 16 的聚合物混合物，其中，模塑制品为储存容器。

23. 如权利要求 22 的聚合物混合物，其中，该模塑制品为储存容器的盖。

24. 如权利要求 22 的聚合物混合物，其中，该模塑制品通过选自注塑、吹塑、压塑、滚塑和注坯吹塑的至少一种技术而制得。

25. 如权利要求 22 的聚合物混合物，其中，该模塑制品至少部分是通过注塑制得的。

具有耐热性、低己烷提取物量和可控模量的聚烯烃组合物

本发明涉及一种含至少两种聚合物材料组份的聚烯烃组合物。在本发明特定的实施方案中,这样的组合物或由这样的组合物制得的薄膜、涂层或模塑制品的特征在于,具有高的耐热性、高的残余结晶度百分数、低的己烷提取物量、低的热合和热粘性起始温度、高的热粘性强度和可控的模量。

长期以来,尽管在食品包装和食品储存容器的应用中一直能找到聚烯烃的用途,但对于制造者和包装者来说,一直不能得到呈薄膜、涂层和模塑制品形式的具有所需性能平衡的聚烯烃。包装和储存应用最佳的聚烯烃树脂应具有许多关键的性能。特别是,最佳的树脂应具有如下特征:高百分的残余结晶度百分数和/或高的维卡软化点(表示高的耐热性,该性能例如对于微波食品容器和在热装薄膜包装应用中是很重要的);可控的高或低的模量(分别表示良好的尺寸稳定性,该性能对于有效的产品负载和制袋操作来说是很重要的,或表示冷冻食品容器良好的开启性);低热合和热粘性温度(表示能容易地将薄膜和涂层转换成包装品的能力);高的耐撕裂性,耐落镖冲击性和耐穿刺性(表示在滥用下包装或容器保持完整的性能好);和低的己烷提取物量(表示低分子量杂质或聚合物馏份迁移至敏感包装物品如在食品接触应用中的食品中的趋势更低)。

一般来说,一种特定的树脂性能的增加需要另一重要树脂性能的某些损失。例如,通常通过增加树脂共聚单体的含量来实现低模量、低热合和热粘性起始温度、高撕裂强度、高的耐落镖冲击性和高的耐穿刺性。相反,通常通过降低树脂中共聚单体的含量来实现高的结晶度、高的维卡软化点、高的模量和低的正己烷提取物量。因此,过去一直是取得对树脂一类性能的改善,而损失另外的一些性能。

工业上所面临的一个具体的问题是,过去一直认为树脂的维卡软化点和由这样的树脂制得的薄膜层的热合或热粘性起始温度直接有关。也就是说,优选的树脂具有高的维卡软化点以提高耐热性,这种改善的耐热性通常以增加热合和热粘性起始温度为代价,这将使包装品制造者承担降低包装

品生产线速度和增加能量成本的代价。另外,常规的树脂的热合和热粘性起始温度通常约等于它们的各维卡软化点,或更不希望的是大于它们的维卡软化点。因此,目前所希望的是,使树脂的维卡软化点和由树脂制得的薄膜层的热合和/或热粘性起始温度之间的差最大化,以及提供聚合物组合物,其特征在于,该组合物具有比它们的各维卡软化点低 6°C 以上的起始温度,以便可以更为经济地制备具有高耐热性和高极限热强度的包装。

在工业上面临的另一个问题是,虽然具有较高共聚单体含量的乙烯 α -烯烃聚合物(即密度小于约 0.900g/cc)能得到就低热合和热粘性起始温度、撕裂强度、耐落镖冲击性和耐穿刺性而言具有良好性能的薄膜和涂层,但这些聚合物或者显示出过量的正己烷提取物,或者基本溶于正己烷中。与涉及溶解低分子量杂质、聚合物级份或降解产物(这些只占聚合物总量中的一小部分)的简单提取不同,基本上完全溶解于正己烷中被认为是聚合物较高度度的无定形性造成的,即被认为是由具有较高共聚单体含量的共聚物的较低的结晶度特性造成的。

可溶于己烷的材料和高正己烷提取物量的材料通常不能用于直接与食品接触的应用中,如多层薄膜包装或注塑食品储存容器中的密封层。甚至当这些材料用于通常的食品包装和储存或用于带味和有气味的敏感物品的储存和包装时,在该材料和被包装或储存的物品之间必须使用阻挡材料(例如,铝箔)。因此,工业上在与食品接触的应用以及其它涉及带味或有气味的敏感食品的应用中已限制使用具有优异热合和热粘性起始性能和滥用性能的较低密度的乙烯 α -烯烃树脂。于是,另外还希望提供一种具有密度低于 0.900g/cc 的乙烯 α -烯烃树脂的有益特性的乙烯 α -烯烃组合物(例如,显示所述组合物在用作具有改善的滥用性能和较低的热合和热粘性起始温度的薄膜和涂层时的特性),而且所述组合物具有减少己烷提取物量的特性,这将使得这样的聚合物组合物适用于食品接触的应用。

一直困扰塑料工业的还有一个问题是,在用于冷冻机至微波炉食品容器时,得不到制造改善的盖的最佳模塑组合物。所述的组合物必须具有良好的柔软性(即较低的挠曲模量),以保证容器仍处于冷冻温度时的易开启性,另外,这样的组合物还必须具有良好的耐热性,以防止容器和食物在进行微波处理时盖的破坏性熔融、软化或畸变。对于手的肌力和协调性较差的消

费者来说,盖的易开启性是很重要的。因此,还希望提供一种具有改善耐热性同时保持较低挠曲模量的乙烯 α -烯烃模塑组合物。

US4,429,079 (Shibata 等人)披露了一种乙烯/ α -烯烃共聚物共混组合物,该组合物包含(A)和(B)的混合物,其中(A)是乙烯和具有 5-10 个碳原子 α -烯烃的无规共聚物,其含量为 95-40 重量%,熔体指数为 0.1-20g/10min,密度为 0.910-0.940g/cc,由 X-射线得到的结晶度为 40-70%,熔点为 115-130 °C,而且乙烯含量为 94-99.5 摩尔%;其中(B)是乙烯和具有 3-10 个碳原子 α -烯烃的无规共聚物,其含量为 5-60 重量%,熔体指数为 0.1-50g/10min,密度为 0.870-0.900g/cc,由 X-射线得到的结晶度为 5-40%,熔点为 40-100 °C,而且乙烯含量为 85-95 摩尔%。据说(A)组分聚合物是由钛催化剂体系生产的,而(B)组分聚合物是由钒催化剂生产的。这两种催化剂体系均被称为生产线性乙烯 α -烯烃聚合物的齐格勒型催化剂。也就是说,该聚合物将具有线性分子骨架而没有任何长链分支。另外,(A)组分聚合物还将有不均匀分支的短链分布,而(B)组分聚合物将有均匀分支的短链分布。据说,由 Shibata 等人公开的组合物制得的薄膜具有良好的低温热合性、热合强度、耐针孔性、透明性和冲击强度,这使得这样的薄膜适于高级包装的应用。然而,Shibata 等人没有披露具有高极限热粘性强度(即该值大于等于 2.56N/cm)的薄膜,而且 Shibata 等人提供的实施例中所披露的数据分析表明,所述薄膜的性能特别是热合性相对共混的组分聚合物的密度线性地增加和变化。

US4,9981,760 (Naito 等人)披露了一种密度为 0.900-0.930g/cc,熔体流动速率为 0.1-100g/10in. 的聚乙烯混合物,该混合物包含(I)60-99 重量份乙烯- α -烯烃无规共聚物和(II)1-40 重量份密度至少为 0.945g/cc 的高密度聚乙烯;所述无规共聚物(I)包含乙烯和 4-10 个碳原子的 α -烯烃,该共聚物的 α -烯烃含量为 2.0-10 摩尔%,密度为 0.895-0.915g/cc,在完全熔融并逐渐冷却后用差示扫描量热计测量时,所述共聚物的程序温度自记曲线在 75-100 °C 内显示出一吸热峰,在所述峰处的吸热与总的吸热之比至少为 0.8;在完全熔融并逐渐冷却后用差示扫描量热计测量时,所述高密度聚乙烯的程序温度自记曲线在 125 °C 或更高处显示出一吸热峰;其中(I)和(II)量的总和为 100 重量份。据说,组分聚合物(I)是用钒催化剂制备的,而且

该薄膜具有改善的热合性和热粘性。Naito 等人没有披露该混合物可用于制备模塑制品,特别是没有披露,该混合物具有高的耐热性同时还具有良好的柔软性。Naito 等人也没有披露包含组分聚合物(II)的制得的薄膜,其密度小于 0.945g/cc。此外,Naito 等人确实描述了具有较低热合或热粘性起始温度的薄膜,但这样的薄膜只有当通常会致更低维卡软化点和降低耐热性的低密度组分聚合物(I)的浓度很高(即大于等于 85 份)时才能得到。

US5,206,075 (Hodgson 等人)披露了包含一基层和叠置在该基层一面或两面上的可热合层的多层可热合薄膜。作为基层,Hodgson 披露了如下共混物:(a)密度大于 0.915g/cc 的烯烃聚合物;和(b)乙烯和 3-20 碳原子的 α -单烯烃的共聚物,该共聚物的密度为 0.88-0.915g/cc,熔体指数为 0.5-7.5dg/min,分子量分布不大于约 3.5,组成分布宽度指数(composition distribution breadth index)大于约 70%。作为可热合层,Hodgson 披露了,包含了在描述基层(b)时所限定的共聚物的层。Hodgson 没有披露在基层(a)中采用的共混物作为合适密封层的用途,以及基层组分(a)用的优选的烯烃聚合物是丙烯和约 1-10 摩尔%乙烯的共聚物。

Shibata 等人、Naito 等人和 Hodgson 等人披露的组合物有如下缺点,在用于高级食品包装和储存容器的应用中它们没有进行最佳设计。特别是,需要聚合物组合物具有如下特征,其维卡软化点大于薄膜(即厚度在 0.25-3 密耳(0.006-0.076mm)范围由该树脂制得的薄膜)的热合起始温度和/或热粘性起始温度,以便在没有损失例如在包装中蒸煮和热装包装品这样的应用所需的耐热性下使包装品生产线速度更高。另外,还需要这样的聚合物组合物,它们具有低的正己烷提取物量,即低于 15 重量%,优选低于 10 重量%,更优选低于重量 6%,最优选低于 3 重量%;所述的组合物可用于与食品直接接触的应用中。此外,具有上述性能,以及可控高模量(表示良好的尺寸稳定性并使得能在竖直成形、填充和密封的应用中产生高的线速度)和高耐落镖冲击性、撕裂性、和耐穿孔性(形成强韧的薄膜和涂层,特别是可用于包装含尖锐物体的制品,如在对肉进行初次和再次切割中的骨制品)的聚合物组合物在工业上将有很大的优点。另外,还需要显示可控低模量和高耐热性的聚合物组合物,它们可用作模塑制品例如易开启的冷冻机至微波炉食品的容器盖。

因此,本发明提供一种聚合物混合物,包括:

(A) 以混合物的总重量计, 15-60 重量%的至少一种第一乙烯聚合物, 该聚合物是基本线性的乙烯聚合物, 其密度为 0.850-0.920g/cc, 其中, 基本线性的乙烯聚合物还具有如下特征:

i, 熔体流量比, I_{10}/I_2 大于或等于 5.63,

ii, 由凝胶渗透色谱法测定由式 $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 限定的分子量分布 M_w/M_n ,

iii, 气体挤出流变行为使得, 基本线性的乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率至少比线性乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率大 50%, 其中, 基本线性的乙烯聚合物和线性乙烯聚合物含有相同的共聚单体, 线性乙烯聚合物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度在基本线性的乙烯聚合物的 10% 以内, 并且其中基本线性的乙烯聚合物和线性的乙烯聚合物各自的临界剪切速率均使用气体挤出流变仪在相同的熔体温度下进行测量的,

iv, 用差示扫描量热法 DSC 测量, 具有的单一熔融峰在 -30 和 150 °C 之间;
和

(B) 以混合物的总重量计, 40-85 重量%的至少一种第二乙烯聚合物, 该聚合物是均匀分支的、不均匀分支的线性或高密度乙烯聚合物, 其密度为 0.890-0.965g/cc;

其中, 该聚合物混合物的特征在于, 密度从 0.890-0.930g/cc, 第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物之间的密度差至少为 0.015g/cc, 残余结晶度百分数 PRC 由下式确定:

$$PRC \geq 5.0195 \times 10^4 (\rho) - 2.7062 \times 10^4 (\rho)^2 - 2.3246 \times 10^4,$$

式中, ρ 是聚合物混合物的密度, 以克/立方厘米为单位。

本发明还提供一种聚合物混合物, 包括:

(A) 以混合物的总重量计, 15-60 重量%的至少一种第一乙烯聚合物, 该聚合物是基本线性的乙烯聚合物, 其密度为 0.850-0.920g/cc, 其中, 基本线性的乙烯聚合物还具有如下特征:

i, 熔体流量比 I_{10}/I_2 大于或等于 5.63,

ii, 由凝胶渗透色谱法测定由式 $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 限定的分子量分布 M_w/M_n ,

iii, 气体挤出流变行为使得, 基本线性的乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率至少比线性乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率大 50%, 其中, 基本线性的乙烯聚合物和线性乙烯聚合物含有相同的共聚单体, 线性乙烯聚合物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度在基本线性的乙烯聚合物的 10% 以内, 并且其中基本线性的乙烯聚合物和线性的乙烯聚合物各自的临界剪切速率均使用气体挤出流变仪在相同的熔体温度下进行测量的,

iv, 用差示扫描量热法 DSC 测量, 具有单一熔融峰在 -30 和 150 °C 之间; 和

(B) 以混合物的总重量计, 40-85 重量%的至少一种第二乙烯聚合物, 该聚合物是均匀分支的, 不均匀分支的线性或高密度乙烯聚合物, 其密度为 $0.890-0.942$ g/cc;

其中, 该聚合物混合物的特征在于, 密度为 $0.890-0.930$ g/cc, 第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物之间的密度差至少为 0.015 g/cc, 维卡软化点至少 75 °C; 并且其中:

(a) 由该聚合物混合物制得的 0.038 mm 厚的薄膜密封层的热合起始温度等于或小于 100 °C, 并且极限热粘性强度等于或大于 2.56 N/cm,

(b) 聚合物混合物的维卡软化点高出该薄膜密封层热合起始温度 6 °C 以上。

本发明还提供一种聚合物混合物, 包括:

(A) 以混合物的总重量计, 15-60 重量%的至少一种第一乙烯聚合物, 该聚合物是基本线性的乙烯聚合物, 其密度为 $0.850-0.900$ g/cc, 其中, 基本线性的乙烯聚合物还具有如下特征:

i, 熔体流量比 I_{10}/I_2 大于或等于 5.63 ,

ii, 由式 $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 限定的分子量分布 M_w/M_n ,

iii, 气体挤出流变行为使得, 基本线性的乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率至少比线性乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率大 50%, 其中, 基本线性的乙烯聚合物和线性乙烯聚合物含有相同的共聚单体, 线性乙烯聚合物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度在基本线性的乙烯聚合物的 10% 以内, 并且其中基本线性的乙烯聚合物和线性的乙烯聚合物各自的临

界剪切速率均使用气体挤出流变仪在相同的熔体温度下进行测量的,

iv, 用差示扫描量热法 DSC 测量, 其具有单一的熔融峰在 -30 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 之间; 和

v. 基于第一乙烯聚合物的重量, 己烷提取物的量基本为 100 重量%;

(B) 以混合物的总重量计, 40-85 重量%的至少一种第二乙烯聚合物, 该聚合物是均匀分支的、不均匀分支的线性或高密度乙烯聚合物, 其密度为 $0.890-0.942\text{g/cc}$;

其中, 该聚合物混合物的特征在于, 密度为 $0.890-0.930\text{g/cc}$, 第一乙烯聚合物和第二乙烯聚合物之间的密度差至少为 0.015g/cc , 并且复合己烷提取量比以混合物总重量计预期的提取量低至少 30%。

此外, 本发明还提供呈制成薄膜、薄膜层、涂层或模塑制品形式的上述聚合物混合物, 它们可用作在其中蒸煮的袋、可流动材料的袋、阻挡收缩薄膜、注塑盖和包装薄膜密封层。

下面将对这些和其它的实施方案进行更为详细的描述。

图 1 是本发明和对比聚合物混合物以及基本线性的乙烯聚合物和不均匀分支的线性乙烯聚合物的残余结晶度百分数对密度曲线图。

图 2 是本发明和对比聚合物混合物以及基本线性的乙烯聚合物和不均匀分支的线性乙烯聚合物的热合起始温度对维卡软化点($^{\circ}\text{C}$)曲线图。

图 3 是本发明和对比聚合物混合物以及基本线性的乙烯聚合物和不均匀分支的线性乙烯聚合物的热粘性起始温度($^{\circ}\text{C}$)对密度(g/cc)曲线图。

图 4 是本发明和对比聚合物混合物以及基本线性的乙烯聚合物和不均匀分支的线性乙烯聚合物的热粘性起始温度($^{\circ}\text{C}$)对维卡软化点($^{\circ}\text{C}$)曲线图。

图 5 是起始的、未加热的 ASTM 柔性杆的边缘构形印痕和在暴露至高温炉中之后的杆印痕之间适当对准的图解说明。把杆印痕之间的距离看作是受热下垂(厘米)。

图 6 是差示扫描量热法(DSC)“第一次加热”熔融曲线的图解说明, 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上曲线部分实际上是对 100 $^{\circ}\text{C}$ 残余结晶度百分数的定量测量。

在此所用的术语“聚合物”指的是, 由相同或不同种类的单体进行聚合而制得的聚合物。因此, 通用术语“聚合物”包括通常用来表示只由一种单

体制得的聚合物的术语“均聚物”，和如下文所限定的术语“共聚物”。

在此所用的术语“共聚物”指的是由至少两种不同种类的单体制得的聚合物。因此，通用术语“共聚物”包括，通常用来表示由两种不同的单体制得的聚合物，以及由两种以上不同种类的单体制得的聚合物。

在此所用的术语“残余结晶度百分数”指的是，对在100℃或110℃以上熔融的聚合材料所进行的第一加热差示扫描量热法(DSC)测定。用来测定各实施例的残余结晶度百分数的该测试方法在下面提供。

在此所用的术语“可控模量”和“可控的低或高模量”指的是，能改变薄膜、涂层或模塑制品的模量，而基本上不影响聚合物混合物的耐热性或通过给定(控制)混合物的最终密度由该聚合物混合物制得的密封层的热合起始温度。

在此所用的术语“预期的提取量”指的是，基于聚合物混合物的第一和第二乙烯聚合物的各自正己烷提取物量及其重量分数计算的正己烷提取物的重量百分比。作为计算的例子，假设聚合物混合物包含(I)30重量%的第一乙烯聚合物，其正己烷提取物量为50重量%，和(II)70重量%的第二乙烯聚合物，其正己烷提取物量为10重量%；则该聚合物混合物将具有22重量%的预期的提取物量，其中15重量%是由第一乙烯聚合物所提供，7重量%是由第二乙烯聚合物所提供。

在此所用的术语“复合己烷提取物量”指的是，根据列于21CFR 177.1520(d)(3)(ii)的测试方法从实施例的聚合物中用正己烷提取的正己烷的总重量百分比。

在此所用的术语“热合起始温度”指的是，当进行折叠和自密封时，测得尼龙/粘合剂/密封剂共挤出薄膜结构其0.038mm厚的薄膜密封层的热合强度至少为0.4kg/cm时的最小温度。用来测定各实施例的热合起始温度的测试方法，包括所用的共挤出薄膜结构的说明在下面提供。

在此所用的术语“极限热粘性强度”指的是，在尼龙/粘合剂/密封剂共挤出结构中0.038mm厚的薄膜密封层的最大热粘性强度。用来测定各实施例极限热粘性强度的测试方法在下面提供。

本发明混合物的第一乙烯聚合物即组分(A)被称作至少一种基本线性的乙烯聚合物,其密度在0.850-0.920g/cc的范围内。当用来制造本发明的薄膜和涂层时,该第一乙烯聚合物的密度将大于0.865g/cc,优选大于0.875 g/cc,更优选大于0.880 g/cc。当用来制造本发明的薄膜和涂层时,该第一乙烯聚合物的密度还将小于0.920g/cc,优选小于0.910 g/cc,更优选小于0.900 g/cc。当用来制造本发明的模塑制品时,为了(但不局限于)使耐热性最大化,第一乙烯聚合物的密度将小于0.890g/cc,优选小于0.875 g/cc,更优选小于0.870 g/cc。

当第一乙烯聚合物的密度小于0.900 g/cc时,它还将具有以第一乙烯聚合物的重量为准正己烷提取物量基本上为100重量%的特征。当第一乙烯聚合物的密度小于0.850 g/cc时,该聚合物将发粘并很难在干混操作中进行加工。对于本发明制得的薄膜和涂层而言,当第一乙烯聚合物的密度大于0.920 g/cc时,热合性和热粘性将令人不希望地降低。另外,对于本发明的制得的薄膜和涂层而言,当第一乙烯聚合物的密度小于0.865 g/cc时,维卡软化点将令人不希望地低。对于本发明的模塑制品而言,当第一乙烯聚合物的密度大于0.890 g/cc时,令人不希望的是,该混合物的耐热性将较低。

本发明聚合物混合物的第二乙烯聚合物即组分(B)被称作至少一种均匀分支的、不均匀分支的线性或无短链分支的线性乙烯聚合物,其密度在0.890-0.965g/cc的范围内。因此,预期合适的乙烯聚合物包括,均匀分支的线性乙烯聚合物,不均匀分支的线性乙烯共聚物(前述的两种包括被称为线性低密度聚乙烯(LLDPE),中密度聚乙烯(MDPE),共聚的高密度聚乙烯(HDPE)和超低或甚低密度聚乙烯(ULDPE或VLDPE))的聚合物,基本线性的乙烯聚合物,均聚的高密度聚乙烯(HDPE)(在此称之为“无短链分支的线性乙烯聚合物”),以及它们的混合物。

当用来制造本发明的薄膜和涂层时,该第二乙烯聚合物的密度将大于0.890g/cc,优选大于0.900 g/cc,更优选大于0.910 g/cc。当用来制造本发明的薄膜和涂层时,该第二乙烯聚合物的密度还将小于0.942g/cc,优选小于0.940 g/cc,更优选小于0.938 g/cc。当密度大于0.942g/cc时,混合

物的维卡软化点(在此被认为与由混合物制得的薄膜相同)和 0.038mm 厚的共挤出密封层的热合起始温度之间的差别将令人不希望地低(即小于或等于 6 °C)。当第二乙烯聚合物的密度小于 0.890g/cc 时,该混合物的复合己烷提取物量将令人不希望地高。

当用来制造本发明的模塑制品时,第二乙烯聚合物的密度至少为 0.930g/cc,优选至少 0.950 g/cc,更优选至少 0.960 g/cc。

对于直接与食品接触的应用,优选第二乙烯聚合物还具有如下特征:以第二乙烯聚合物的重量基础计,其正己烷提取物量不大于 10 重量%,优选不大于 6 重量%。

一般情况下,关于乙烯聚合物所使用的术语“均匀的”和“均匀分支的”指的是,其中共聚单体无规地分布于给定的聚合物分子中,并且其中基本上所有聚合物分子均具有相同的乙烯对共聚单体的摩尔比。均匀分支的聚合物的特征在于,短链分支分布指数(SCBDI)大于或等于 30%,优选大于或等于 50%,更优选大于或等于 90%。SCBDI 定义为共聚单体含量在总体平均共聚单体摩尔含量的中位值 50%之内的聚合物分子的重量百分比。可通过已知的升温洗脱分级技术,如由 Wild 等人,《聚合物科学杂志》Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., 第 20 卷,第 441 页(1982),L. D. Cady,“共聚单体的类型和分布对 LLDPE 产品性能的影响 (The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance),” SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, October 1-2, 第 107-119 页(1985),或 US4,798,081 测定聚烯烃的 SCBDI。

术语“基本线性的”意指,除了由于引入均匀的共聚单体所致的短链分支以外,该乙烯聚合物还具有如下特征,该乙烯聚合物有长链分支,其中该聚合物骨架被平均 0.01-3 个长链分支/1000 碳取代。用于本发明优选的基本线性的聚合物被 0.01-1 个长链分支/1000 碳取代,更优选被 0.05-1 个长链分支/1000 碳取代。

在此,长链分支定义为链长至少为 6 个碳原子,在该链长以上不能用 ^{13}C

核磁共振光谱进行鉴定。所述长链可长达约与所连接的聚合物骨架的长度一样长。

在乙烯均聚物中长链的存在与否可通过使用 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 光谱进行测量, 并使用由 Randall 所述的方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, V. 2&3, p. 285-297) 进行定量分析。

实际上, 目前的 ^{13}C 核磁共振光谱不能测定超过六个碳原子的长链分支的长度。然而, 现在已有用于测量乙烯聚合物, 包括乙烯/1-辛烯共聚物中长链存在与否的其它已知的技术。有两种方法, 一种是装有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法 (GPC-LALLS), 另一种是装有差示粘度检测器的凝胶渗透色谱法 (GPC-DV)。使用这些技术测定长链分支及其基础理论已在文献中得到证明。例如可参见, Zimm, G. H. 和 Stockmayer, W. H., 物理化学杂志 (*J. Chem. Phys.*), 17, 1301 (1949) 和 Rudin, A., 聚合物表征的现代方法 (Modern Methods of Polymer Characterization), John Wiley & Sons, New York (1991) 第 103-112 页。

A. Willem deGroot 和 P. Steve Chum (两者均为道化学公司的职员) 在分析化学和光谱学会的研讨会 (Conference of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society) (FACSS) (1994 年 10 月 4 日, St. Louis, Missouri) 上发表的论文表明, GPC-DV 对于定量分析基本线性的乙烯聚合物中长链分支的存在与否是有用的。特别是, deGroot 和 Chum 发现, 用 Zimm-Stock-mayer 等式测得的基本线性的乙烯均聚物试样中长链分支的量与使用 ^{13}C NMR 测得的长链分支量相符合。

另外, deGroot 和 Chum 还发现, 辛烯的存在不会改变聚乙烯试样在溶液中的动力学体积, 因此, 借助试样中已知的辛烯摩尔百分数, 可计算出由于辛烯短链分支所引起的分子量的增加。通过考虑由于 1-辛烯短链分支所引起的分子量增加的作用, deGroot 和 Chum 指出, GPC-DV 可用来定量分析基本线性的乙烯/辛烯共聚物的长链分支。

另外, deGroot 和 Chum 还指出, 以由 GPC-DV 测量的 Log (GPC 重均分子

量)为函数对 $\log(I_2)$ (熔体指数)所作的曲线图表明,基本线性的乙烯聚合物的长链分支方面(但不是长链分支的含量)与高压、高分支的低密度聚乙烯(LDPE)相当,并且明显不同于用齐格勒型催化剂如钛配合物和普通的均相催化剂如钨和钒配合物所生产出的乙烯聚合物。

对于乙烯/ α -烯烃共聚物而言,长链分支比由于将 α -烯烃引入聚合物骨架中而产生的短链分支长。存在于用于本发明基本线性的乙烯/ α -烯烃共聚物中的长链分支的表观实验效果为增强的流变学性能,该性能在本文中以气体挤出流变学(GER)数据和/或熔体流量 I_{10}/I_2 的增加来表达。

与术语“基本线性的乙烯聚合物”相反,术语“线性乙烯聚合物”指的是,该乙烯聚合物测不到或没有长链分支,也就是说,该聚合物用平均少于 0.01 长链分支/1000 碳进行取代。

基本线性的乙烯聚合物还具有如下特征:

- (a), 熔体流量比 I_{10}/I_2 大于或等于 5.63,
- (b), 由凝胶渗透色谱法测定并由等式 $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 限定的分子量分布 M_w/M_n ,
- (c) 由气体挤出流变学测定的整个熔体破裂开始时临界剪切应力大于 4×10^6 达因/厘米², 或

气体挤出流变行为使得,基本线性的乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率至少比线性乙烯聚合物在开始表面熔体破裂时的临界剪切速率大 50%,其中,基本线性的乙烯聚合物和线性乙烯聚合物含有相同的共聚单体,线性乙烯聚合物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度在基本线性的乙烯聚合物的 10% 以内,并且其中基本线性的乙烯聚合物和线性的乙烯聚合物各自的临界剪切速率均使用气体挤出流变仪在相同的熔体温度下进行测量的,

(d) 用差示扫描量热法 DSC 测量,具有单一的熔融峰在 -30 和 150 °C 之间。

就熔体破裂以及其它流变学性能如“流变加工指数”(PI)而论,对临界剪切速率和临界剪切应力的测定是用气体挤出流变仪(GER)进行测量的。所

述气体挤出流变仪由 M. Shida, R. N. Shroff 和 L. V. Cancio 在聚合物加工科学 (Polymer Engineering Science), Vol. 17, No. 11, p. 770 (1977) 中, 以及由 John Dealy 在 “Rheometers for Molten Plastics” 中 (由 Van Nostrand Reinhold Co. (1982) 出版于第 97-99 页上) 描述。GER 试验在 190 °C, 在 250-5500psig 氮压下, 使用 0.0754mm 直径、20:1L/D 模头, 流入角 180 度下进行的。对于在此所述的基本线性的乙烯聚合物而言, PI 是在表观剪切应力为 2.15×10^6 达因/厘米² 时由 GER 测得的材料的表观粘度(千泊)。用于本发明的基本线性的乙烯聚合物包括乙烯共聚物和均聚物, 并且其 PI 值在 0.01-50、优选为 15 或更低(千泊)的范围内。在此使用的基本线性的乙烯聚合物的 PI 小于或等于线性乙烯聚合物(或者是齐格勒聚合的聚合物, 或者是 Elston 在 US3, 645, 992 中描述的线性的均匀分支的聚合物)PI 值的 70%, 后者的 I_z 、 M_w/M_n 和密度均在基本线性的乙烯聚合物的相应值的 10% 之内。

此外, 基本线性的乙烯聚合物的流变行为还可表示 Dow 流变指数 (DRI), 后者表示由于长链分支所致的聚合物的“归一化的松弛时间”。(参见 S. Lai and G. W. Knight ANTEC 93 Proceedings, INSITE™ Technology Polyolefins (ITP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene α -Olefin Copolymers, New Orleans, La., May 1993)。对于没有任何可测量的长链分支的聚合物而言 (例如, 从 Mitsui Petrochemical Industries 得到的 Tafmer™ 产品和从 Exxon Chemical Company 得到的 Exact™ 产品), DRI 为 0 至约 15, 并且与熔体指数无关。对于从低至中等压力的乙烯聚合物 (特别是较低密度时), 同与熔体流量比的相关性相比, DRI 通常提供改善的与熔体弹性和高剪切流动性的相关性。对于用于本发明的基本线性的乙烯聚合物而言, DRI 优选至少为 0.1, 尤其是至少 0.5, 最佳至少 0.8。DRI 可由下面公式计算:

$$DRI = (3652879 \cdot \tau_0^{1.00649} / \eta_0 - 1) / 10$$

式中 τ_0 是该材料的特性松弛时间, η_0 是该材料的零剪切粘度。对于如下的克诺斯方程而言, τ_0 和 η_0 均为“最合适”值。

$$\eta/\eta_0 = 1/(1+(\dot{\gamma} * \tau_0)^{1-n})$$

式中 n 是材料的幂律指数, η 和 $\dot{\gamma}$ 分别为测量的粘度和剪切速率。粘度和剪切速率数据的基线测量是使用流变机械分光光度计 (RMS-800) (于 190 °C 以 0.1-100 弧度/秒的动态扫描方式) 和气体挤出流变仪 (GER) (挤出压力从 1000 至 5000psi (6.89-34.5MPa), 这相当于 0.086-0.43MPa 的剪切应力), 使用于 190 °C、0.752mm 直径、20:1L/D 的模头得到的。具体材料的测量可根据适应熔体指数变更的需要从 140-190 °C 进行。

将表观剪切应力对表观剪切速率的曲线图用来表证乙烯聚合物的熔体破裂现象并定量分析临界剪切速率和临界剪切应力。根据 Ramamurthy 在流变学期刊 (Journal of Rheology), 30(2), 337-357, 1986, 超过某一临界流动速率, 所观察到的挤出物的不规整性大致可分成两类: 表面熔体破裂和整个熔体破裂。

表面熔体破裂是在外观稳流条件下发生, 更详细地说是从薄膜失去镜面光洁度至更严重的鲨鱼斑形式的缺陷发生。在本发明中, 当使用上述的 GER 进行测量时, 表面熔体开始破裂 (OSMF) 表示挤出物开始失去光泽时的特征, 这时, 挤出物的表面粗糙度只能通过放大 40 倍进行检测。对于基本线性的乙烯共聚物和均聚物而言, 开始表面熔体破裂时的临界剪切速率至少比具有基本相同 I_2 和 M_w/M_n 的线性乙烯聚合物开始表面熔体破裂时的临界剪切速率大 50%。

整个熔体破裂是在不稳定的流动条件下发生, 更详细地说从规则变形 (交替粗糙和平滑, 螺旋等) 至无规畸变。为了工业上的可接受性, 以使薄膜、涂层和模塑制品的性能达到最佳, 如果不是没有缺陷的话, 表面缺陷至少应最少。对于用于本发明的基本线性的乙烯聚合物, 尤其是密度大于 0.910g/cc 的聚合物而言, 在开始整个熔体破裂时的临界剪切应力大于 4×10^6 达因/厘米²。在本发明中, 将基于由 GER 挤出的挤出物的表面粗糙度和构形的改变而使用开始表面熔体破裂 (OSMF) 和开始整个熔体破裂 (OGMF) 时

的临界剪切应力。最好是,当基本线性的乙烯聚合物用作本发明的第一乙烯聚合物时用临界剪切速率表征,当用作本发明的第二乙烯聚合物时用临界剪切应力表征。

另外,用于本发明的基本线性的乙烯聚合物还具有单一DSC熔融峰的特征。该单一熔融峰是用差示扫描量热计(用碘和去离子水进行标准化)进行测量。该方法包括,首先将5-7mg试样“第一次加热”至约140℃,并保持4分钟,然后,以10℃/分将试样冷却至-30℃并保持3分钟,再以10℃/分钟“第二次加热”至140℃。单一熔融峰从“第二次加热”时热量对温度作的曲线中得到。聚合物熔化的总热量根据曲线下的面积计算得到。

对于密度从0.875g/cc至0.910g/cc的聚合物而言,取决于设备的灵敏度,单一熔融峰在低熔融侧可示出一“肩峰”或“驼峰”,该峰的大小小于聚合物总熔化热的12%,通常小于9%,更优选小于6%。对于其它均匀分支的聚合物如Exact™而言也可观察到这样的现象,并可根据单一熔融峰(通过熔融区而单一变化的)的斜率来区分。所述现象发生在单一熔融峰的熔点的34℃之内,通常在27℃之内,更佳在20℃之内。可通过对热量与温度曲线下相应的面积进行求积分而测定这一现象所引起的熔化热

用装有差示折射仪和三个混合多孔柱的Waters 150高温色谱装置借助凝胶渗透色谱法对基本线性的乙烯聚合物进行分析。用聚合物实验室(Polymer Laboratories)供给所述的柱,并通常用孔径为 10^3 、 10^4 、 10^5 、和 10^6 埃的聚合物填充。溶剂是1,2,4-三氯苯,由此制得用于注射的0.3%重量的样液。流量为1.0毫升/分钟,装置操作温度为140℃,注射量为100微升。

通过使用窄分子量分布的标准聚苯乙烯(得自聚合物实验室)以及它们的洗脱体积,可推断出聚合物骨架的分子量。通过使用用于聚乙烯和聚苯乙烯的适当的Mark-Houwink系数(如由Williams和Ward在聚合物科学杂志(Journal of Polymer Science), Polymer Letters, Vol. 6, p. 621, 1968中所述)以导出下面方程而测定相当的聚乙烯的分子量。

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

在该方程中, $a=0.4316$, $b=1.0$ 。根据下面公式用常用的方式计算重均分子量 M_w : $M_w = \sum W_i \times M_i$, 式中, W_i 和 M_i 分别是由 GPC 柱洗脱出的第 i 馏分的重量分数和分子量。

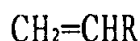
尽管基本线性的乙烯聚合物具有相当窄的分子量分布(即 M_w/M_n 通常小于 3.5, 优选小于 2.5, 更好小于 2), 但已知其具有优异的可加工性能。此外, 与均匀和不均匀分支的线性乙烯聚合物不同的是, 基本线性的乙烯聚合物的熔体流量比(I_{10}/I_2)的变化与分子量分布 M_w/M_n 基本无关。因此, 本发明聚合物混合物的第一乙烯聚合物即组分(A)是基本线性的乙烯聚合物。除具有改善的流变学性能以外, 至少一种基本线性的乙烯聚合物在本发明中用作第一乙烯聚合物, 以提供(但不限于)高的极限热粘性强度, 即大于或等于 6.5N/英寸(2.56N/cm)。

基本线性的乙烯聚合物是均匀分支的乙烯聚合物并披露于 US5, 272, 236 和 US5, 272, 272 中。均匀分支的基本线性的乙烯聚合物可从道化学公司得到, 如 Affinity™ 聚烯烃塑性体, 和 Engage™ 聚烯烃弹性体。在受限几何构形催化剂的存在下, 通过将乙烯和一种或多种非必要的共聚单体进行溶液聚合、淤浆聚合或气相聚合可制得均匀分支的基本线性的乙烯聚合物, 如在 EP416, 815 中所披露的。优选溶液聚合来制备用于本发明的基本线性的乙烯共聚物。

长期以来, 一直可从市场上得到均匀分支的线性乙烯聚合物。如在 US3, 645, 992 (Elston) 中所列举的, 用常规的聚合方法, 使用齐格勒型催化剂如锆和钒催化剂体系, 可制备均匀分支的线性乙烯聚合物。US4, 937, 299 (Ewen 等人) 和 US5, 218, 071 (Tsutsui 等人) 披露了使用金属茂催化剂如基于铪的催化剂体系, 来制备均匀分支的线性乙烯聚合物。通常, 均匀分支的线性乙烯聚合物的特征在于, 其分子量分布 M_w/M_n 约为 2。均匀分支的线性乙烯聚合物的商品的例子包括, 由 Mitsui Petrochemical Industries 出售的 Tafmer™ 树脂和由 Exxon Chemical Company 出售的 Exact™ 树脂。

术语“不均匀的”和“不均匀分支的”意指,该乙烯聚合物的特征在于,该聚合物为具有各种乙烯/共聚单体摩尔比的共聚物分子的混合物。不均匀分支的乙烯聚合物的特征在于,该聚合物的短链分支分布指数(SCBDI)小于约30%。不均匀分支的线性的乙烯聚合物可从道化学公司得到,如Dowlex™线性低密度聚乙烯和Attane™超低密度聚乙烯树脂。不均匀分支的线性的乙烯聚合物可在齐格勒纳塔催化剂的存在下,借助如US4,076,698(Anderson等人)中所公开的方法,通过乙烯和一种或更多种非必要的 α -烯烃共聚单体的溶液聚合、淤浆聚合或气相聚合来制备。优选的是,不均匀分支的线性乙烯聚合物的特征在于,分子量分布 M_w/M_n 为 3.5-4.1。

用作本发明混合物的组分(A)或(B)的乙烯聚合物可以是乙烯和至少一种 α -烯烃的共聚物。合适的 α -烯烃由下式表示:



式中,R是烷基。本发明混合物的组分(A)的共聚单体可以与本发明混合物的组分(B)的共聚单体相同或不同。

另外,R可以是含1-20个碳原子的烷基。在溶液聚合、气相聚合或淤浆聚合方法或它们的结合中,用作共聚单体的合适的 α -烯烃包括,1-丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,1-庚烯和1-辛烯,以及其它种类的单体如苯乙烯,卤-或烷基-取代的苯乙烯,四氟乙烯,乙烯基苯并环丁烷,1,4-己二烯,1,7-辛二烯,和环烯类例如环戊烯,环己烯和环辛烯。尤其是,优选 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,或它们的混合物。更优选的是, α -烯烃为1-己烯,1-庚烯,1-辛烯,或它们的混合物,这样所得的共聚物制得的薄膜具有改善的耐穿刺性、落镖冲击性和撕裂强度性能(其中这种较高级的 α -烯烃用作共聚单体)。然而,最优选的 α -烯烃是1-辛烯。

当根据ASTM D792进行测量时,本发明的聚合物混合物的密度为0.890-0.930g/cc。此外,本发明的聚合物混合物的密度至少为0.890g/cc,

优选至少 0.903g/cc, 更佳至少 0.909g/cc。本发明的聚合物混合物的密度低于 0.930g/cc, 优选低于 0.928g/cc, 更优选低于 0.922g/cc。

对于本发明的聚合物混合物而言, 第一聚合物和第二聚合物之间的密度差通常至少为 0.015g/cc, 优选至少 0.025g/cc, 更优选至少 0.045g/cc。对于本发明的模塑制品来说, 该密度差甚至可更高, 如至少 0.065g/cc, 尤其是至少 0.085g/cc。通常, 密度差越高, 耐热性能改善越大(与具有基本相同密度的不均匀分支的乙烯聚合物相比), 因此, 对于本发明的模塑制品来说, 更高的密度差是特别优选的。

该聚合物混合物包含 15-60 重量%、优选 15-50 重量%、更优选 20-45 重量%的第一乙烯聚合物(A)(以该混合物的总重量为基础计), 和 40-85 重量%、优选 50-85 重量%、更优选 55-80 重量%的第二乙烯聚合物(B)(以该混合物的总重量为基础计)。

相互独立地, 组分(A)和组分(B)的 I_2 熔体指数为 0.01-100g/10min。在优选的实施方案中, 组分(A)和组分(B)的 I_2 熔体指数为 0.1-50g/10min。“相互独立地”的意思是, 组分(A)的 I_2 熔体指数无需与组分(B)的 I_2 熔体指数相同。

本发明的聚合物混合物的 I_2 为 0.01-100g/10min, 优选为 0.1-75g/10min, 更优选为 0.5-50g/10min。对于用来制备本发明的制得的薄膜的聚合物混合物而言, I_2 通常低于 30g/10min, 优选低于 20g/10min, 更优选低于 15g/10min。对于用来制备本发明的模塑制品的聚合物混合物而言, 聚合物混合物的 I_2 通常大于 10g/10min, 优选大于 15g/10min, 更优选大于 20g/10min。

通常, 本发明的聚合物混合物的特征在于, 残余结晶度百分数(PCR)由下式限定:

$$PCR \geq 5.0195 \times 10^4 (\rho) - 2.7062 \times 10^4 (\rho)^2 - 2.3246 \times 10^4,$$

$$\text{优选 } PCR \geq 5.7929 \times 10^4 (\rho) - 3.1231 \times 10^4 (\rho)^2 - 2.6828 \times 10^4,$$

更优选 $PRC \geq 6.4363 \times 10^4(\rho) - 3.470 \times 10^4(\rho)^2 - 2.9808 \times 10^4$,

在上面的式子中, ρ 是聚合物混合物的密度(克/立方厘米)。

本发明的一种优选的聚合物混合物的特征在于,与具有基本相同密度的单一线性乙烯聚合物相比,或与具有基本相同密度的线性乙烯聚合物混合物(即是一种聚合物混合物,其中基本上所有的组分聚合物均具有线性的聚合物骨架)相比,其残余结晶度百分数至少要高出 17.5%,优选至少要高出 20%,更优选至少要高出 35%,最佳至少要高出 50%。

对于具有密度在 0.890-0.930g/cc 范围内的聚合物混合物而言,将本发明的聚合物混合物的残余结晶度百分数对密度所作的曲线图(图 1)将显示出可具有的最大残余结晶度百分数。

在本发明的聚合物混合物不由上述式子之一来限定,或该混合物不具有至少等于或高于具有基本相同密度的线性乙烯聚合物(或线性乙烯聚合物混合物)的残余结晶度百分数时,本发明的这种混合物将借助其呈单层或共挤出薄膜的改进的性能来区分,或者这种混合物将包含正己烷提取量基本为 100 重量%的第一乙烯聚合物,并且该聚合物混合物进一步的特征在于,其复合己烷提取物量比以混合物总重量为基础计该混合物预期的提取量少 30%、优选少 40%、更优选少 50%、尤其少 80%、最佳少 90%。

本发明优选的聚合物混合物的特征在于,以混合物的总重量为基础计,其复合己烷提取物量少于 15%,优选少于 10%,更优选少于 6%,最优选少于 3%。

如由 Wild 等人所述的升温洗脱分级(TREF)可用来鉴别本发明新颖的混合物。

另一优选的本发明聚合物混合物的特征在于,维卡软化点至少为 75 °C,优选至少 85 °C,更优选至少 90 °C。

在另一实施方案中,当制成尼龙/粘合剂/密封剂吹塑共挤出薄膜的密封层(厚度 1.5 密耳(0.038mm))时,本发明的优选的聚合物混合物的特征在于,

其热合起始温度低于 100 °C, 优选低于 90 °C, 更优选低于 85 °C, 最佳低于 80 °C。

在另一实施方案中, 本发明优选的聚合物混合物的维卡软化点将比尼龙/粘合剂/密封剂吹塑共挤出薄膜的密封层(厚度 1.5 密耳(0.038mm)(由该聚合物混合物制得)的热合起始温度高出 6 °C, 优选至少高出 8 °C, 更优选至少高出 10 °C, 尤其是至少高出 15 °C, 最佳至少高出 20 °C。

在另一实施方案中, 当模制成厚度为 125 密耳(31.7mm)的基本平坦的部件时, 本发明的聚合物混合物的特征在于, 微波翘曲变形小于 0.75cm, 优选小于 0.70cm, 最佳小于或等于 0.65cm, 与此同时其挠曲模量小于 35,000psi(241.4MPa), 优选小于 30,000 psi(206.9MPa), 更优选小于 25,000 psi(172.4MPa)。

本发明优选的模塑制品将显示出优于密度为 0.927g/cc 的线性乙烯聚合物的耐热性, 同时还显示出可控的低挠曲模量, 即, 本发明的制品的挠曲模量要低于密度低于 0.927g/cc、优选低于 0.920g/cc、更佳低于 0.912g/cc 的线性乙烯聚合物的挠曲模量。

本发明的另一实施方案是, 将本发明的聚合物混合物制成薄膜、薄膜层、涂层或模塑制品的方法。该方法可包括, 层合和共挤出工艺或它们的组合, 或只使用聚合物混合物, 并且包括吹塑成膜、流延成膜、挤出涂布、注塑、吹塑、压塑、滚塑或注坯吹塑或它们的组合。

本发明的聚合物混合物可通过任何简单的方法制备, 包括首先将各组分进行干混然后在混合器中进行熔混, 或者通过在共聚方法的下游直接使用的混合器(例如, 班伯里混炼机, Haake 混炼机, 布拉本德密炼机, 或单或双螺杆挤塑机包括配混挤出机和侧肩挤塑机)中将各组分直接混合在一起。

另外, 借助在至少一个反应器中使用受限几何构形的催化剂和在至少另一个反应器中使用受限几何构形的催化剂或齐格勒型催化剂, 通过乙烯和所希望的 α -烯烃的共聚合, 可就地形成本发明的混合物。可顺序地或平行地对这些反应器进行操作。在 PCT 申请 94/01052 中披露了一举例性的就地

共聚合方法。

此外,通过将不均匀的乙烯聚合物分级成特定的聚合物级分(每种级分均有很窄的分支分布),选择满足组分(A)的级分而将组分(A)从不均匀的乙烯聚合物中分离出,并且将选出的级分以适当的量与组分(B)进行混合,从而制得了本发明的聚合物混合物。很显然,这种方法不如上述的就地聚合方法经济,不过仍然可用来获得本发明的聚合物混合物。

另外,在本发明的聚合物混合物中或由此制成的薄膜中还可包括有添加剂,如抗氧剂(例如位阻酚类,如由 Ciba Geigy 提供的 Irganox™1010 或 Irganox™1076),亚磷酸酯(例如,还是由 Ciba Geigy 提供的 Irgafos™168),粘着添加剂(例如, PIB), Standostab PEPQ™(由 Sandoz 提供),颜料,着色剂和填料。虽然通常是不需要的,但由本发明的聚合物混合物制得的薄膜、涂层和模塑制品也可包含增强防粘连性、脱模性和摩擦系数的添加剂,所述的添加剂包括但不局限于,未处理和处理过的二氧化硅、滑石、碳酸钙、和粘土,以及伯、仲和取代的脂肪酸酰胺,脱模剂,硅氧烷涂料等。此外,还可添加其它的添加剂,如季铵化合物或季铵化合物与乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物或其它官能聚合物的混合物,以增强由本发明的聚合物混合物制得的薄膜、涂层和模塑制品的抗静电性能,并使得这些聚合物混合物能用于例如对电敏感的物品要求严格的包装中。

此外,本发明的聚合物混合物还可包括回用材料和废料以及稀释用聚合物,其添加量以能保持所希望的性能为限。举例性的稀释材料包括,例如弹性体,橡胶和酸酐改性的聚乙烯(例如,聚丁烯和马来酸酐接枝的 LLDPE 和 HDPE)以及高压聚乙烯,如低密度聚乙烯(LDPE),乙烯/丙烯酸(EAA)共聚物,乙烯/醋酸乙烯酯(EVA)共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯(EMA)共聚物,和它们的混合物。

本发明的聚合物混合物可找到多种用途,这包括但不局限于收缩薄膜(包括但不局限于防渗收缩薄膜),通过水平或竖直包装/灌模/密封装置形成的包装品,食品在其中蒸煮的包装品,注塑容器(特别是食品储存容器)等。

防渗收缩薄膜指的是取向薄膜(通常是双轴取向的薄膜),当施加热量时使之能紧缩所包装的物品。防渗收缩薄膜可在肉、火腿、家禽、腊肉,乳酪等的初次切割和再次切割的包装中找到用途。使用本发明聚合物混合物的典型的防渗收缩薄膜可以是三至七层的共挤塑结构,该结构包括有与食品接触的热合层(如本发明的聚合物混合物)、外层(如不均匀分支的线性低密度或超低密度的聚乙烯)和位于它们之间的防渗层(如偏二氯乙烯的聚合物或共聚物)。另外还可使用,增附粘层(如从 Dow Chemical Company 得到的 Primacor™ 乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物,和/或乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物),以及附加的结构层(如均从 Dow Chemical Company 得到的 Affinity™ 聚烯烃塑性体和 Engage™ 聚烯烃弹性体,超低密度聚乙烯,或这些聚合物彼此间的掺混物或与另一种聚合物如 EVA 的掺混物)。用本发明的混合物制得的防渗收缩薄膜的收缩率在纵向和横向优选均为至少 25%。由本发明的聚合物混合物制得的薄膜或薄膜层特别适合于多层食品包装结构中,如防渗收缩薄膜和无菌包装中的密封层。

在包装中蒸煮的食品是被预包装然后进行蒸煮的食品。被包装和蒸煮过的食品直接供至消费者、单位或零售商以消费或出售。用于在包装中蒸煮的包装必须有这样的结构,即在包装食品的同时能经得起一定时间和温度条件的蒸煮。在包装中蒸煮的食品通常被于包装火腿、火鸡、蔬菜、加工过的肉类等。

通常,将竖直包装/灌模/密封包装用于包装可流动的材料,如牛奶,葡萄酒、粉末等。在垂直包装/灌模/密封(VFFS)包装方法中,将塑料薄膜结构层送入 VFFS 机中,在该机器中,通过使用内/外封合将塑料薄膜搭接并封合,或通过使用内/内封合对塑料薄膜进行边皮封合,而将该薄膜的纵向边封合在一起,从而使该薄膜层形成连续的管。接着,热合刀在该管的一端进行横向热合,以形成盒底。然后,将可流动的材料加至所形成的盒中。然后,用热合刀热合该盒的顶端,并烧穿该塑料薄膜或用切割装置切割该薄膜,于是将所制得的盒与该管分开。利用 VFFS 机制备盒的方法被描述于 US4,503,102 和 4,521,437 中。

如上所述, 在一个实施方案中, 本发明的聚合物混合物的特征在于, 维卡软化点至少为 75 °C, 更优选至少 85 °C, 最佳至少为 90 °C。如上进一步所述, 在一个实施方案中, 本发明的聚合物混合物当其制成 1.5 密耳(约 0.038mm) 作为密封层的吹胀共挤塑薄膜时, 其进一步的特征在于, 其热合起始温度低于 100 °C, 优选低于 90 °C, 更优选低于 85 °C, 最佳低于 80 °C。

如上进一步所述的, 在一个实施方案中, 本发明的聚合物混合物的特征在于, 与尼龙/粘合剂/密封吹胀共挤塑薄膜的 1.5 密耳 (0.038mm) 厚密封层(由本发明的聚合物混合物制备)的热合起始温度相比, 其维卡软化点要高出 6 °C 以上, 优选要高出等于或大于 8 °C, 更优选要高出等于或大于 10 °C, 尤其是要高出等于或大于 15 °C, 最佳要高出等于或大于 20 °C。

另外还如上所述, 在一个实施方案中, 由本发明的聚合物混合物制得的基本平坦的模塑部件的特征在于, 当暴露至低频微波辐射能中保持 5 分钟时, 其微波包装变形将小于 0.75cm, 优选小于 0.70 cm, 更优选小于 0.65 cm, 并且在暴露至微波之前具有低于 35,000psi (241.4MPa) 的挠曲模量。

当制成厚度为 2 密耳(0.051mm) 的单层吹塑薄膜时, 在尤其适合作食品包装树脂的本发明的聚合物混合物的一个特定的实施方案中, 其特征在于在 5000psi (34MPa)-35,000psi (241MPa), 尤其是在 7000psi (48MPa)-25,000psi (MPa) 的范围内具有 2% 的可控正割模量 (MD)。

当制成厚度为 2 密耳(0.051mm) 的单层吹塑薄膜时, 在尤其适合作食品包装树脂的本发明的聚合物混合物的另一个特定的实施方案中, 其特征在于, 埃尔曼多夫撕裂 (MD) 至少为 300 克, 优选至少为 600 克, 更优选至少为 800 克。

当制成厚度为 2 密耳(0.051mm) 的单层吹塑薄膜时, 在尤其适合作食品包装树脂的本发明的聚合物混合物的另一个特定的实施方案中, 其特征在于落镖冲击 (B 型) 大于 300 克, 优选大于 450 克, 更优选大于 500 克, 最佳大于 600 克。

当制成厚度为 2 密耳(0.051mm) 的单层吹塑薄膜时, 在尤其适合作食品

包装树脂的本发明的聚合物混合物的另一个特定的实施方案中,其特征在于抗穿刺性大于 $150\text{ft}\cdot\text{lb}/\text{in}^3$ ($126\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cc}$), 优选大于 $200\text{ft}\cdot\text{lb}/\text{in}^3$ ($168\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cc}$), 更优选大于 $250\text{ft}\cdot\text{lb}/\text{in}^3$ ($210\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cc}$), 更优选至少 $275\text{ft}\cdot\text{lb}/\text{in}^3$ ($231\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cc}$), 以及最佳至少 $300\text{ft}\cdot\text{lb}/\text{in}^3$ ($252\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cc}$)。

根据 ASTM D-792 测量密度并以克/立方厘米(g/cc)表示。在下面实施例中列出的密度测量值是在聚合物试样在室温退火 24 小时后进行测量的。

根据 ASTM D-1238, $190\text{ }^\circ\text{C}/2.16\text{ 千克(kg)}$ 和 $190\text{ }^\circ\text{C}/5\text{kg}$ 的条件进行熔体指数测量, 它们分别被称为 I_2 和 I_5 。对于本发明而言, 在计算各实施例中的某些数值时, I_2 和 I_5 相互间有约 5.1 倍的关系; 例如, $1.0I_2$ 熔体指数等于 $5.1I_5$ 熔体指数。熔体指数与聚合物的分子量成反比。因此, 尽管该关系不是成线性的, 但分子量越高, 熔体指数就越低。熔体指数以克/10 分钟表示。熔体指数也可用甚至更高的载荷重量如根据 ASTM D-1238, 条件 $190\text{ }^\circ\text{C}/10\text{kg}$ 条件进行测量, 它被称为 I_{10} 。在本发明中所定义的术语“熔体流量比”一般来说指的是较高载荷重量下的熔体指数值与较低载荷重量下的熔体指数值的比值。对于所测量的 I_{10} 和 I_2 熔体指数值来说, 该熔体流量比可表示为 I_{10}/I_2 。

由本发明的混合物制得的薄膜的埃尔曼多夫撕裂值根据 ASTM D1922 来测量, 并以克表示。从纵向(MD)和横向(CD)测量埃尔曼多夫撕裂值。在此所使用的术语“撕裂强度”用来表示 MD 和 CD 埃尔曼多夫撕裂值的平均值, 并且同样以克表示。根据 ASTM D1709 测量由本发明的混合物制得的薄膜的落镖冲击性。其中, 根据更大厚度将得到增加的性能值这样的关系并表示的值, 通过基于实际测量的薄膜厚度(微米)按比例增加或减少, 而将埃尔曼多夫撕裂值和落镖冲击值标准化至厚度为 2 密耳(0.051mm)时的值。只有在厚度变化小于 10%时, 才进行所述的标准化的计算, 即, 进行测量的厚度为 1.8 至 2.2 密耳($0.46\text{--}0.56\text{mm}$)。

利用装有应变仪和累计数字显示提供力测量的英斯特朗张力计, 可获得薄膜的穿刺性值。将单层厚度为 2 密耳(0.051mm)的吹塑单层薄膜拉紧地

固定在由铝构成的成两半的圆形架之间,并且当它们连接在一起时进行机械加工以将该两半牢固地连接。当固定在架上时,该暴露薄膜的区域为4英寸(10.2cm)直径。然后,将该圆形架固定至张力仪的上固定夹爪上。将直径为125毫米的半圆形铝探针固定至设置成向上移动的张力仪的下爪上。该探针与通过固定薄膜的中心、以250mm/min的变形率向上的移动对准。为了提供抗穿刺性(kg-cm/cc),从数字显示器上读取穿刺所需的力并除以薄膜的厚度和探针的直径。

正割模量根据ASTM D882对由实施例制得的2密耳(0.051mm)厚的吹塑单层薄膜进行测量,正己烷提取物根据21 CFR177.1520(d)(3)(ii)对由实施例制得的4密耳(1mm)厚的压缩薄膜进行测量,而维卡软化点根据ASTM D1525对由实施例制得的2密耳(0.051mm)厚的吹塑单层薄膜进行测量。

热合起始温度被定义为封合强度为2lb/in(0.4kg/cm)时最小的温度。使用下面结构的3.5密耳(0.089mm)厚的共挤塑薄膜进行热合试验:从Allied Chemical Company得到的1密耳(0.025mm)的Capron Xtraform™1590F 尼龙6/6,6共聚物/从Dow Chemical Company得到的1密耳(0.025mm)的Primacor™1410 乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物/各实施例中的聚合物混合物的密封层(1.5密耳(0.038mm))。使用0.5秒的压合时间和40psi(0.28MPa)热合刀压,在Topwave Hot Tack Tester上进行试验。通过折叠密封层并使其自封合,在60-160℃的范围内以5℃递增来制得封口。在封口制得24小时之后,使用英斯特朗张力仪以10in/min(51cm/min)的滑动横梁速度对如此制得的封口拉伸。

热粘性起始温度被定义为产生4牛顿/英寸(1.6N/cm)热合强度所需的最小热合温度。也利用上述的三层共挤塑结构和设置成0.5秒的压合时间,0.2秒停留时间和40psi(0.28MPa)热合刀压的Topwave Hot Tack Tester进行热粘性试验。通过折叠密封层并使其热粘性自封合,在60-160℃的范围内以5℃递增来制得热粘性封口。对如此形成的热粘性封口施加的剥离速率为150毫米/秒。在0.2秒停留时间后,立即用试验仪拉伸该封口。在60-160℃取实验的最大N/cm值作为极限热粘性强度。

利用 Perkin-Elmer DSC7 测量残余结晶度。该测量涉及对首次加热时 100 °C 或 110 °C 以上的熔化热。利用 Perkin-Elmer PC 系列软件版本 3.1, 通过计算机积分而测定“首次加热”熔融曲线下的面积。图 6 图解说明了“首次加热”熔融曲线和在 100 °C 以上实际集成的曲线下的面积。

ASTM 试验方法, 以及用于己烷提取物量的由食品和药物管理局公布的试验方法列于 21 CFR 177.1520(d) (3) (ii) 中。

实施例

为进行说明而不是进行限制, 现提供下面的实施例。

实施例 1-3

利用就地聚合和混合方法制备实施例 1, 如在 PCT94/01052 中所披露的。具体的生产细节如下。

受限几何构形催化剂的制备

将已知重量的受限几何构形的有机金属配合物 $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5) - (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{N} - (\text{叔-C}_4\text{H}_9)]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ 溶于 IsoparTME 烃中(从 Exxon Chemical Company 得到), 以给出钛(Ti)浓度为 $9.6 \times 10^{-4}\text{M}$ 的澄清溶液。另外还制备类似的活化剂配合物三(全氟苯基)硼烷 ($3.8 \times 10^{-4}\text{M}$) 的溶液。将已知重量的甲基铝氧烷(从 Texas Alkyls 以 MMAO 得到)溶于正庚烷中, 以给出 MMAO 浓度为 $1.06 \times 10^{-2}\text{M}$ 的溶液。独立地将这些溶液进行泵送, 以致使刚好在送入第一聚合反应器之前将它们混合, 并致使受限几何构形的催化剂、活化剂配合物以及 MMAO 的摩尔比为 1: 3.5: 7。

异相催化剂的制备

通过顺序地添加一定体积的 IsoparTME 烃、在 IsoparTME 烃中的无水氯化镁的淤浆、在正己烷中的二氯化乙基铝溶液和在 IsoparTME 烃中的 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ 溶液, 基本按照 US4, 612, 300 的步骤(实施例 P) 制备异相齐格勒型催化剂, 从而得到镁浓度为 0.166M 并且 Mg/Al/Ti 之比为 40.0: 12: 3.0 的

淤浆。独立地泵送淤浆和三乙基铝 (TEA) 的稀溶液, 恰好在引入第二聚合反应器之前将这两股液流混合, 以给出最终 TEA: Ti 摩尔比为 6.2:1 的活性催化剂。

聚合方法

以 40lb/hr (18.2kg/hr) 的速率将乙烯送入第一反应器中。在引入该第一反应器之前, 将该乙烯与含 IsoparTME 烃(得自 Exxon Chemical Company) 和 1-辛烯的稀释混合物混合。就第一聚合反应器而言, 1-辛烯: 乙烯的比率(构成新鲜的和回用的单体)为 0.28:1 (摩尔比), 而且稀释混合物: 乙烯给料的比率为 8.23:1 (重量比)。将由上述所制备的均相受限几何构形的催化剂和助催化剂引入第一聚合反应器中。加入第一聚合反应器的催化剂、活化剂和 MMAO 的流量分别为 1.64×10^{-5} lbs. Ti/hr (7.4×10^{-6} kgTi/hr)、 6.21×10^{-4} lbs. 活化剂/hr (2.82×10^{-4} kg 活化剂/hr) 和 6.57×10^{-5} lbs. MMAO/hr (3.0×10^{-5} kgMMAO/hr)。该聚合在 70-160 °C 的反应温度下进行。

将第一反应器的反应产物转移至第二反应器中。从第一聚合反应器排出的溢流中, 乙烯的浓度低于 4%, 根据质量平衡 (如在 US5,272,236 中所述的) 存在长链分支。

再将乙烯以 120 磅/小时 (54.5 公斤/小时) 的速率引入第二反应器中。在引入第二聚合反应器之前, 将乙烯和氢气流与含 IsoparTME 烃和 1-辛烯的稀释混合物混合。就第二聚合反应器而言, 1-辛烯: 乙烯的进料比率(构成新鲜的和回用的单体)为 0.196:1 (摩尔比), 而且稀释混合物: 乙烯给料的比率为 5.91:1 (重量比), 氢: 乙烯给料的比率为 0.24:1 (摩尔比)。将由上述所制备的异相齐格勒催化剂和助催化剂引入第二聚合反应器中。在第二聚合反应器中催化剂 (Ti) 和助催化剂 (TEA) 的浓度分别为 2.65×10^{-3} 和 1.65×10^{-3} 摩尔。加入第二聚合反应器的催化剂和助催化剂的流量分别为 4.49×10^{-4} lbs. Ti/hr (2.04×10^{-4} kgTi/hr) 和 9.14×10^{-3} lbs. TEA/hr (4.15×10^{-3} kgTEA/hr)。该聚合在 130-200 °C 的反应温度下进行。在第一和第二聚合反应器中的转化率及它们之间的产量分配使得得到列于表 1 中实施例 1

的“混合物百分比”值。

往得到的聚合物中添加标准的催化剂抑制剂(1250ppm 硬脂酸钙)和抗氧化剂(200ppm Irganox™1010, 即得自 Ciba-Geigy 的四[亚甲基 3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷和 800ppm Sandostab™PEP Q, 即得自 Sandoz Chemical 的 4, 4'-联苯亚膦酸四(2, 4-二叔丁基苯基)酯以稳定该聚合物。虽然已知硬脂酸钙通常能起加工助剂的作用, 但对比试验已表明, 硬脂酸钙不能改进用于本发明中的基本线性的聚合物的流变性能。

以类似的方式制备实施例 2 和 3 的聚合物混合物。第一和第二反应器之间的产量分配使得得到列于表 1 的“混合物百分比”值。

在下表 1 中还列出了第一反应器产物、第二反应器产物和最终反应器混合物的密度、熔体指数和己烷提取物量, 以及维卡软化点、组分聚合物间的密度差和反应器混合物预期的正己烷提取物量。

实施例 4-8 和对比例 9-13

通过在实验室规模的机械式转鼓掺混机中将基本线性的乙烯聚合物组分(A)和不均匀分支的线性乙烯聚合物组分(B) (或在实施例 5 的情况下, 是基本线性的乙烯聚合物组分(B))进行干混而制得实施例 4-8 的混合物。对比例 9-11 也使用机械式转鼓掺混机来制备。基于相应聚合物混合物总重量的组分的重量百分比列于表 1 中。就各组分聚合物而言, 对比例 11 的组分(A)是线性乙烯/1-丁烯共聚物, 得自 Mitsui Petrochemical Industries, 商品名为 Tafmer™A 4085。对于实施例 4-8 和对比例 9-10 而言, 基本线性的乙烯聚合物组分(A)和在实施例 5 场合的组分(B)通过使用三(全氟苯基)硼烷和 MMAO 活化的 $((\text{CH}_3)_4\text{C}_5) - (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{N} - (\text{叔-C}_4\text{H}_9)] \text{Ti} (\text{CH}_3)_2$ 通过乙烯/1-辛烯的溶液共聚合方法(在 US5, 272, 236 中披露的工艺)进行制备。向所得到的聚合物中添加上述的标准催化剂抑制剂和抗氧化剂, 以稳定该聚合物。

实施例 4-8 和对比例 C9-C11 的不均匀分支的组分(B)是使用齐格勒型钛催化剂体系的乙烯和 1-辛烯的溶液聚合制备的共聚物。向所得到的聚合

物中添加其量足以起标准加工助剂作用的和作为催化剂抑制剂的硬脂酸钙, 以及抗氧化剂 200ppm Irganox™1010 和 1600ppm Irgafos™168, 一种亚磷酸酯稳定剂(得自 Ciba-Geigy), 以稳定该聚合物并增强其流变性能。与上述本发明的和对比的聚合物混合物相反的是, 对比例 C12 和 C13 是单一的聚合物组合物。对比例 C12 是基本线性的乙烯/1-辛烯共聚物, 也是通过使用三(全氟苯基)硼烷和 MMAO 活化的 $((\text{CH}_3)_4\text{C}_5)-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{N}-(\text{叔}-\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ (在 US5, 272, 236 中披露的工艺) 进行制备。向所得到的聚合物中添加作为催化剂抑制剂的硬脂酸钙和如上实施例 1 所述的抗氧化剂, 以稳定该聚合物。对比例 C13 是不均匀分支的线性乙烯/1-辛烯共聚物, 它是用齐格勒型钛催化剂体系通过溶液聚合法而制备的。利用校正系数将对比例 C9 中组分 (B) 和最终混合物的熔体指数表示为校正的 I_2 。对比例 9 的组分 (B) 即第二乙烯聚合物具有已校正至 0.05 克/10 分钟的测量的 I_5 熔体指数值(0.26 克/10 分钟)。

表 1 中列出了组分聚合物、最终聚合物混合物和单一聚合物组合物的密度、熔体指数和正己烷提取物量, 以及维卡软化点、组分聚合物间的密度差和混合物预期的正己烷提取物量。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	
第一乙 聚合物类型	基本线性	基本线性	基本线性	基本线性	基本线性	基本线性	
烯聚合物	密度(g/cc)	0.887	0.88	0.888	0.887	0.887	0.887
	I_2 (g/10min)	1.0	5.0	0.6	0.5	0.5	0.5
	正己烷	100	100	100	100	100	100
	提取物						
	混合物	20	28	42	20	50	50

百分数 (wt%)

第二乙 烯聚合物	聚合物类型	不均匀分	不均匀分	不均匀分	不均匀分	基本线性	不均匀分
		支线性	支线性	支线性	支线性		支线性
	密度 (g/cc)	0.920	0.925	0.926	0.920	0.902	0.912
	I ₂ (g/10min)	1.0	1	1.4	1.0	1.0	1.0
	正己烷	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	提取物 (%)						
	混合物	80	72	58	80	50	50
	百分数 (wt%)						

聚合物

混合物	密度 (g/cc)	0.912	0.912	0.912	0.913	0.894	0.899
	第一/第二						
	聚合物密度差	0.033	0.045	0.038	0.033	0.015	0.025
	(g/cc)						
	I ₂ (g/10min)	1.05	1.5	1.0	1.0	0.7	0.7
	正己烷	0.8	0.8	0.7	ND	2.5	4.3
	提取物 (%)						
	预期的正	21.6	29.4	43.2	21.6	51.0	51.0
	己烷提取物 (%)						
	低于预期正						

己烷提取物	96.3	97.3	98.4	NA	95.2	91.6
量的%						
维卡软化点	91.9	94.6	91.85	98.3	76.1	76.15
(VSP) (°C)						

ND 表示没进行测量.

NA 表示没法测量.

表 1 续

实施例	7	8	C9	C10	C11	C12	C13
第一乙					不均匀分		
烯聚合物	聚合物类型	基本线性	基本线性	基本线性	基本线性	支线性	无 基本线性
密度(g/cc)	0.887	0.896	0.887	0.871	0.881	NA	0.920
I ₂ (g/10min)	0.5	1.3	0.5	0.87	3.5	NA	1.0
正己烷	100	100	100	100	100	NA	<2
提取物(%)							
混合物	20	50	30	35	20	0	100
百分数(wt%)							

第二乙	聚合物类型	不均匀分	不均匀分	不均匀分	不均匀分	不均匀分	不均匀分
烯聚合物		支线性	支线性	支线性	支线性	支线性	支线性 无
密度(g/cc)	0.935	0.935	0.942	0.920	0.920	0.912	NA
I ₂ (g/10min)	1.0	1.0	0.05	1.0	1.0	1.0	NA

正己烷	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	2.3	NA
-----	------	------	------	------	------	-----	----

提取物 (%)

混合物	80	50	70	65	80	100	0
-----	----	----	----	----	----	-----	---

百分数 (wt%)

聚合物

混合物	密度 (g/cc)	0.925	0.917	0.926	0.903	0.912	0.912	0.920
-----	-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

或单一 第一/第二

聚合物	聚合物密	0.048	0.039	0.055	0.049	0.039	无	无
-----	------	-------	-------	-------	-------	-------	---	---

度差 (g/cc)

I ₂ (g/10min)	0.9	1.1	-0.2	1.0	1.3	1.0	1.0
--------------------------	-----	-----	------	-----	-----	-----	-----

正己烷	0.3	ND	0.9	11.8	1.2	2.3	<2.0
-----	-----	----	-----	------	-----	-----	------

提取物 (%)

预期的正	21.6	NA	31.4	36.3	21.6	NA	NA
------	------	----	------	------	------	----	----

己烷提取物

低于预期正

己烷提取	98.4	NA	97.1	67.4	94.3	NA	NA
------	------	----	------	------	------	----	----

量的%

维卡软化点	113.15	95	109	64.6	99.05	96.1	108.7
-------	--------	----	-----	------	-------	------	-------

(VSP) (°C)

ND 表示没进行测量。

NA 表示没法测量。

如表 1 所述, 虽然实施例 1-8 的聚乙烯混合物包含至少 20%重量的均匀分支的基本线性的乙烯聚合物组分(A), 所述组分(A)基本能完全溶于己烷, 本发明混合物的特征在于, 具有相当低的复合己烷提取物量, 即低于 4.5 %重量%。表 1 还表明, 本发明混合物实际的正己烷提取物量比每种混合物预期的提取物量低至少 30%、并达 98%之多。尽管不希望被任何特定的理论所束缚, 但据信, 作为组分(B)用于本发明的高密度、更多的结晶乙烯聚合物将产生一弯曲的通道, 并因此大大地减少经聚合物混合物母料并由此逸出的正己烷可提取的材料量。

另外, 实施例 1-8 的聚合物混合物的特征在于, 维卡软化点大于 75 °C。相反, 对于需要改善耐热性的包装应用来说, 对比例 C10 的维卡软化点太低。此外, 虽然对比例 C10 的实际己烷提取物量明显地低于其预期的正己烷提取物量, 但其实际的正己烷提取物量仍大大地高于(即从 2.7-39 倍)本发明优选的聚合物混合物的己烷提取物量。对比例 C10 的不足被认为是由于混合物相对低的密度(即 0.903g/cc)所致。因此, 对于薄膜和涂层的应用(与模塑应用不同)而言, 据信, 组分(A)聚合物的密度等于或小于 0.870g/cc 时, 组分(B)聚合物的密度应大于 0.920g/cc(即第一和第二乙烯聚合物之间的密度差应大于 0.049g/cc), 但仍应小于 0.942g/cc。

利用装有 6 英寸(15.2cm)管形口模的 2.5 英寸(6.4cm)直径、30:1L/D 的 Gloucester 吹胀薄膜作业线, 在约 200 °C 的熔融温度下, 将实施例 1-8 的混合物和单一聚合物组合物和对比例 C9-C13 的混合物制成 2 密耳(0.051mm)厚的单层吹胀(管形)薄膜。使用上述的步骤, 就 1%和 2%正割模量、埃尔曼多夫撕裂、落镖冲击性和抗穿刺性对单层吹胀薄膜进行评估。评估的结果列于表 2 中。

表 2

实施例		1	2	3	4	5	6
单层薄膜	2%正割模量	22,000	22,147	18,870	19,541	6,595	8,989
的特性	(MD) (psi) (MPa)	(152)	(153)	(130)	(135)	(45)	(62)
	1%正割模量	ND	ND	ND	21,522	7,627	10,421
	(MD) (psi) (MPa)				(148)	(49)	(65)
	2%正割模量	26,000	22,033	24,590	21,140	7,052	9,391
	(CD) (psi) (MPa)	(179)	(152)	(170)	(146)	(49)	(65)
	1%正割模量	ND	ND	ND	22,993	8,492	10,898
	(MD) (psi) (MPa)				(159)	(59)	(75)
	埃尔曼多夫撕裂 800		1,094	811	659	359	312
	(A 型) (MD) (克)						
	埃尔曼多夫撕裂 980		1,222	1,030	877	512	482
	(A 型) (CD) (克)						
	落镖冲击	512	646	850	698	>850	>850
	(B 型) (克)						
	抗穿刺性	300	259	320	312	255	254
	(ft-lbs/in ³)	(253)	(219)	(270)	(263)	(215)	(214)
	(kg-cm/cm ³)						

ND 表示没进行测量。

表 2 续

实施例	7	8	C9	C10	C11	C12	C13
单层薄膜 2%正割模量	33,355	ND	41,887	12,597	20,278	18,361	25,325
的特性 (MD) (psi) (MPa)	(230)		(289)	(87)	(140)	(127)	(175)
1%正割模量	37,516	ND	46,514	14,299	22,470	21,176	29,275
(MD) (psi) (MPa)	(259)		(321)	(99)	(155)	(146)	(202)
2%正割模量	36,440	ND	48,964	12,758	22,725	19,160	25,863
(CD) (psi) (MPa)	(251)		(338)	(88)	(157)	(132)	(178)
1%正割模量	37,238	ND	52,433	14,953	25,597	21,511	28,005
(MD) (psi) (MPa)	(257)		(362)	(103)	(176)	(148)	(193)
埃尔曼多夫撕裂	579	670	330	1,155	645	765	427
(A 型) (MD) (克)							
埃尔曼多夫撕裂	891	900	907	1,414	794	912	749
(A 型) (CD) (克)							
落镖冲击	323	ND	330	0	430	800	270
(B 型) (克)							
抗穿刺性	193	290	142	213	292	142	176
(ft-lbs/in ³)	(163)	(245)	(120)	(180)	(246)	(120)	(148)

(kg-cm/cm³)

ND 表示没进行测量。

如表 2 所述, 实施例 1-8 的聚合物混合物显示出可控的 2% 正割模量 (MD), 在实施例 5 的场合低至 6,595psi (45.5MPa), 而在实施例 7 的场合可高达 33,355 psi (230MPa)。表 2 还表明, 与对比例 C9-C13 相比, 本发明实施例 1-8 的聚合物混合物的特征在于, 埃尔曼多夫撕裂 (MD) 至少为 300 克, 落镖冲击 (B 型) 至少为 300 克, 以及耐穿刺性至少为 150 ft-lb/in³ (127kg-cm/cm³), 超过了良好包装树脂所需的标准。

使用由 Egan Machinery 制造并装有两台 30:1L/D2.5 英寸 (6.4 厘米) 直径的挤塑机、一台 30:1L/D2 英寸 (5.1 厘米) 挤塑机和 8 英寸 (20.3 厘米) 的螺旋芯棒式环形口模的共挤塑吹胀薄膜装置, 将实施例 1-8 的混合物和单一聚合物组合物和对比例 C9-C13 的混合物制成 3.5 密耳 (0.89mm) 厚的共挤塑薄膜。该薄膜的各层如下: 1 密耳 (0.025mm) 的尼龙; 1 密耳 (0.025mm) 得自 Dow Chemical Company 的 Primacor™1410, 一种乙烯-丙烯酸 (EAA) 共聚物; 和 1.5 密耳 (0.038mm) 本发明实施例 1-8 的材料或对比例 C9-C13 的材料。就热合起始温度、热粘性起始温度以及极限热粘性强度对得到的共挤塑薄膜进行评估。评估的结果列于表 3 中。

表 3

实施例	1	2	3	4	5	6
共挤塑薄膜						
的特性						
热合起始温度 (°C)	81	71	76	77	63	65
热粘性起始温度 (°C)	80	69	75	78	68	67
极限热粘性强度	7.3	7.2	11.8	7.4	7.1	7.9
N/in (N/cm)	(2.87)	(2.83)	(4.64)	(2.91)	(2.79)	(3.11)

VSP-热合起始温度(℃) 10.9 23.6 15.9 21.3 13.1 11.2

表 3 续

实施例		7	8	C9	C10	C11	C12	C13
共挤塑薄膜								
的特性	热合起始温度(℃)	98	87	116	54	73	103	108
	热粘性起始温度(℃)	102	92	-110	48	80	108	109
	极限热粘性强度	9.7	6.6	3.8	10.0	6.1	8.2	9.4
	N/in(N/cm)	(3.82)	(2.60)	(1.48)	(3.94)	(2.40)	(3.23)	(3.70)
VSP-热合起始温度(℃)		15.2	8.0	-7.0	10.6	26.1	-6.9	0.7

如表 3 所述, 实施例 1-8 的聚合物混合物显示出了低于 100 ℃ 的热合起始温度, 并且在实施例 5 的情况下可低至 63 ℃, 该聚合物混合物的维卡软化点和由该聚合物混合物制得的薄膜层(1.5 密耳(0.038mm))的热合起始温度之间的差值至少为 8 ℃ (如在实施例 1-8 的场合), 至少为 10 ℃ (如在实施例 1-7 的场合), 至少为 15 ℃ (如在实施例 2-4 和 7 的场合), 以及至少为 20 ℃ (如在实施例 2 和 4 的场合)。对比例 C9, C12 和 C13 的热合和热粘性起始温度均与其相应的维卡软化点基本相同。另外, 表 3 还说明了对比例 C11 的特征在于, 具有所希望低的热合和热粘性起始温度, 以及所希望高的其维卡软化点和其热合起始温度之间的差值。

在另一评估中, 将该混合物和单一聚合物组合物(以及在表 4 中列出的并标记为对比例 C14-C19 的其它单一组合物)的热合起始温度对该材料的维卡软化点作图。使用由 Cricket Software Company 提供的 Cricket Graph 计算机软件(版本 1.3), 对各种关系进行一级和二级线性回归分析, 以建立相应关系的公式。图 2 说明了所得到的公式, 给出的本发明混合物所希望的热合起始温度至少要比具有基本相同维卡软化点的不均匀线性聚合物的

热合起始温度低 13% (实施例 1-8 的场合), 至少低 20% (实施例 1-6 和 8 的场合), 以及至少低 25% (实施例 2-6 的场合)。

表 4

不均匀的线性乙烯聚合物

对比例	密度 (g/cc)	熔体指数 (g/10m in)	维卡软化点 (°C)	热合起始温度 (°C)	热粘性起始温度 (°C)	维卡-热合开始
C12	0.912	1.0	96	103	108	-7
C14	0.935	1.1	119	116	117	3
C15	0.920	1.0	105	111	109	-6
C16	0.905	0.80	83	87	103	-4

基本线性的乙烯聚合物

对比例	密度 (g/cc)	熔体指数 (g/10m in)	维卡软化点 (°C)	热合起始温度 (°C)	热粘性起始温度 (°C)	维卡-热合开始
C13	0.920	1.0	108.7	108	109	0.7
C15	0.908	1.0	ND	91	99	NA
C17	0.902	1.0	89	83	88	6
C19	0.895	1.3	73	76	85	-4

ND 表示没进行测量。 NA 表示无法进行测量。

表 4 续

乙烯醋酸乙烯酯 (EVA) 共聚物

对比例	醋酸乙烯酯%	熔体指数 (g/10m in)	维卡软化点 (°C)	热合起始温度 (°C)	热粘性起始温度 (°C)	维卡-热合开始
C20	12	0	79	86	无强度在 1.6N/cm 界限以下	-7
C21	18	0.80	65	80	无强度在 1.6N/cm 界限以下	-15

在另一评估中, 将该混合物和单一聚合物组合物(以及列于表 4 并标记为对比例 C14-C19 的其它单一聚合物组合物)的热粘性起始温度对该材料的密度和维卡软化点作图。以如上相同的方式, 对各种关系进行一级和二级线性回归分析, 以建立相应关系式。图 3 和 4 说明了所得到的关系式, 给出的本发明混合物所希望的热粘性起始温度至少要比具有基本相同密度或维卡软化点的不均匀线性聚合物的热粘性起始温度低 10%(实施例 1-8 的场合), 至少低 20%(实施例 1-6 的场合), 以及至少低 30%(实施例 2-6 的场合)。

本发明混合物的低热合和低热粘性起始温度使得工业制造者能通过每单位时间进行更多的热合而增加生产量, 因此, 可制造更多通过进行热合所生产的袋、盒和其它包装品和容器。当本发明的聚合物混合物的维卡软化点比相应的热合起始温度高若干度时, 本发明聚合物混合物在涉及高温(例如, 约 45 °C)的包装应用中, 能更好地保持完整性, 如物品还热时进行包装并落至下封口的热装包装, 在包装内蒸煮的应用和在袋中煮沸的应用。

表 3 还表明, 实施例 1-8 的极限热粘性强度大于或等于 6.5N/in (2.56N/cm), 并且在实施例 3 的场合可高达 11.8N/in (4.65N/cm)。对比例混合物的极限热强度, 包括 C11 (该对比例是 Shibata 等人在 US4, 429, 079 中披露的实施例混合物) 均低于 6.5N/in (2.56N/cm)。在待包装的物品落入包装中并在封口刚形成就落至底部热粘性封口的竖直包装/灌模/密封包装的应用中, 本发明混合物的高极限热粘性强度是特别重要的。该高热粘性强度保证了在装载物品期间, 下封口将不会破裂, 并因此将防止物品的漏出和溢出。

在另一评估中, 当通过自动转换和包装设备进行加工时, 就本发明实施例 2 的可加工特性进行评估。在此所用的术语良好的“可加工特性”指的是, 能在高速包装设备上将薄膜转换成非填充的包装品而不会产生所希望规格以外的包装品或过早的设备停工。

使用上述的 Gloucester 吹胀薄膜装置, 通过首先将本发明实施例 2 的

材料制成 2.0 密耳(0.051mm)厚的单层薄膜而测量可加工特性。然后,将该薄膜通过 Hayssen Ultima Super CMB Vertical Form/Fill/Seal (VFFS) 机至少 5 分钟,以确定是否能以 25 个袋/分钟和更高的速率 50 个袋/分钟生产出 7 英寸宽× 9.5 英寸长(17.8cm 宽× 24.1cm 长)的袋。在本次评估中,由本发明实施例 2 制得的薄膜示出了良好的可加工特性。可在没有任何设备停工下,以 25 和 50 个袋/分钟的速率制备所希望规格内的非填充的袋。

为进行对比,另外还就 VFFS 非填充的包装袋的可加工特性对比例 21 进行评估,该比例是含 18%重量醋酸乙烯酯的乙烯醋酸乙烯酯(EVA)共聚物,其热合特性与本发明的实施例 2 相当(见表 4)。然而,在本次评估中,对比例 21 将会使连续设备中断和停工,并且不能以低至 20 个盒/分钟的包装速度进行加工。对比例 21 差的特性可归因于其粘性和低的模量(差的尺寸稳定性),这将导致在 VFFS 装置的成形管上该薄膜过份的缩颈和咬模。

在另一评估中,用在 US4,469,742 中所披露的方法,就在包装中蒸煮的特性对本发明实施例 2 进行评估。在本次评估中,使用上述 Egan 共挤塑作业线制备 3.5 密耳(0.089mm)厚的共挤塑薄膜,该薄膜由 1.5 密耳(0.038mm)尼龙/1.0 密耳(0.025mm)Primacor™1410/1.5 密耳(0.038 mm)本发明实施例 2 组成。使用的尼龙材料以及本文中所述的所有其它的尼龙/粘合剂/密封薄膜结构的尼龙材料为由 Allied Chemical Company 提供的 Capron Xtrform™1590F Nylon6/6,6 共聚物。在本次评估中,还将上述 Hayssen VFFS 装置与 Pro/Fill3000 液体填充装置结合使用。热合刀和用于制备盒底、顶以及侧面翼形封口的板的温度设置在 250°F(121 °C)。使用共挤塑薄膜,以 15 个填充盒/分钟的速率在 VFFS 装置上制备 7 英寸宽× 9.5 英寸长(17.8cm 宽× 24.1cm 长)的盒并填充 1,000 毫升水。收集五个装有水并热封的盒子,并置于不漏水的容器中。然后用水装填该容器,用合适的盖盖住并置于 Blue M 型强制对流烘箱中,并于 85 °C 放置 7 小时。在烘箱中干燥 17 小时后,从中取出五个盒子并冷却至室温,然后对密封完整性进行检查。在本次评估中,没有检测到由于封口破裂、分层或裂口所致的泄漏。根据 US4,469,742 所提供的标准,由本发明实施例 2 制得的所有五个盒子均通过了在包装中蒸煮的评估。

在另一评估中,将组分(A)和组分(B)滚桶掺混而制备本发明实施例 22 的聚合物混合物;其中,组分(A)为基本线性乙烯/1-辛烯的共聚物,其用量为混合物总量的 22%重量,密度为 0.870g/cc,并且是根据 US5,272,236 所披露的技术制备的;组分(B)为不均匀分支的乙烯/1-辛烯共聚物,其用量为混合物总量的 78%重量,密度为 0.935g/cc,并且是使用溶液聚合法和齐格勒型钛催化剂而制备的。然后,在 Werner-Pfleider ZSK 同向旋转双螺杆挤出机中进行熔融混合并进行造粒。然后,使用装有缝口模头并且熔融温度设置在 415°F(213 °C)、骤冷辊设置在 67°F(19 °C)的常规的流延薄膜挤塑机装置将密度为 0.920g/cc 的该混合物挤塑成 200 密耳(51 mm)厚的片材。然后,将所得到的挤塑片材切割成四片 2 英寸×2 英寸(5.1cm×5.1cm)片材,并分别使用 T. M. Long 实验室拉伸装置进行双轴向拉伸。利用表 5 中示出的各种设定值将这些片材拉伸成 1 密耳(0.025mm)的厚度。

表 5

拉伸温度设定值	245°F(118 °C) 顶板和底板
预热时间	10 分钟
拉伸速率	5 英寸/分钟(12.7 厘米/分钟) (纵向和横向)
拉伸方式	同时拉伸
拉伸比	4.5 × 4.5

在双轴向拉伸后,根据 ASTM D2732,就 250°F(121 °C)时的自由收缩率对这些片材进行测试,并取平均值以确定总的收缩响应。由本发明实施例 21 制得的片材的平均自由收缩率测得为 27%(纵向)和 25%(横向)。该混合物的取向温度范围至少为 11 °C,该温度比常规的均匀分支的乙烯聚合物更宽。因此,据信,本发明实施例 1-8 和 22 特别适于制造双轴向取向的薄膜,并用于例如对肉类进行初次和再次切割后的防渗收缩包装。

在注塑评估中,通过干混,然后在 1 英寸(2.5 厘米)直径、24:1L/D 的 MPM 挤塑机中于约 149 °C 进行熔融混合而制备本发明的实施例 23-26 和对比例 C29-C31。表 6 提供了组分聚合物以及以“混合物的百分数”表达的组

分重量百分数的说明。在制备本发明实施例 23-26 和对比例 C29-C31 中所使用的熔体挤塑条件示于表 7 中。使用相应于表 6 中混合物的百分数的反应器的产量分配(转化率和生产量),以类似于实施例 1 所述的方式,通过顺序地操作两个聚合反应器而制备本发明的实施例 27 和 28。

另外,还将本发明的实施例 23-28 与分别是单一反应器均匀分支的树脂和单一反应器不均匀分支的树脂的对比例 C32 和 C33 进行对比。对比例 C32 是根据 Lai 等人在 US5, 272, 236 和 US5, 272, 272 所披露的方法生产的试验用的基本线性的乙烯聚合物树脂。对比例 C33 是由 Dow Chemical Company 提供的商品名为 Dowlex™ 2500 的模塑级树脂。

表 6

实施例	23	24	25	26	27	28	
第一乙 聚合物类型	基本线性	基本线性	基本线性	基本线性	基本线性	基本线性	
烯聚合物	密度(g/cc)	0.870	0.886	0.870	0.886	0.870	0.865
	I ₂ (g/10min)	30.0	30	30	30	3.0	8.0
	正己烷	100	100	100	100	100	100
	提取物						
	混合物	38	50	34	45	37	38
	百分数(wt%)						
第二乙 聚合物类型	基本	基本	不均匀分	不均匀分	不均匀分	不均匀分	
烯聚合物	线性	线性	支线性	支线性	支线性	支线性	
	密度(g/cc)	0.940	0.940	0.935	0.935	0.941	0.946
	I ₂ (g/10min)	27	27	40	40	58	40
	正己烷	<2	<2	<2	<2	<2	<2

提取物 (%)

混合物 62 50 66 55 63 62

百分数 (wt%)

聚合物

混合物 密度 (g/cc) 0.9133 0.9132 0.9128 0.9136 0.9135 0.9137

第一/第二

聚合物密度差 0.070 0.054 0.065 0.049 0.071 0.073

(g/cc)

I₂ (g/10min) 27.12 24.68 38.85 34.00 19.48 21.82

正己烷 9.32 6.64 10.27 6.27 4.53 16.4

提取物 (%)

NA 表示没法测量。

表 6 续

实施例 C29 C30 C31 C32 C33

第一乙 不均匀分

烯聚合物 聚合物类型 基本线性 支线性 基本线性 基本线性 无

密度 (g/cc) 0.940 0.935 0.886 0.913 NA

I₂ (g/10min) 27 40 30 30 NA

正己烷 <2 <2 100 <2 NA

提取物

	混合物	26	30	32	100	NA
	百分数 (wt%)					
第二乙	聚合物类型	基本线性	基本线性	不均匀分		不均匀分
烯聚合物				支线性	无	支线性
	密度 (g/cc)	0.903	0.9027	0.925	NA	0.9269
	I ₂ (g/10min)	30	30	58	NA	60.08
	正己烷	<2	<2	<2	NA	<2
	提取物 (%)					
	混合物	74	70	68	NA	100
	百分数 (wt%)					
聚合物						
混合物	密度 (g/cc)	0.9137	0.9121	0.9144	0.913	0.927
	第一/第二					
	聚合物密	0.037	0.032	0.039	无	无
	度差 (g/cc)					
	I ₂ (g/10min)	26.24	31.00	45.28	30.00	60.06
	正己烷	2.09	2.42	5.18	<2	<2
	提取物 (%)					

NA 表示没法进行测量。

表 7

实施例	区 1 温度 (实际/设置) (°F) (°C)	区 2 温度 (实际/设置) (°F) (°C)	模头温度 (实际/设置) (°F) (°C)	熔体温度 (°F) (°C)	挤塑机 RPM	挤塑机压力 (psi) (MPa)
23	299/300 (148/149)	309/300 (154/149)	296/300 (147/149)	290/143	190	440/3.0
24	300/300 (149/149)	301/300 (149/149)	301/300 (149/149)	280/138	190	460/3.2
25	300/300 (149/149)	300/300 (149/149)	300/300 (149/149)	290/143	190	395/2.7
26	301/300 (149/149)	301/300 (149/149)	301/300 (149/149)	280/138	190	415/2.9
C29	300/300 (149/149)	301/300 (149/149)	300/300 (149/149)	290/143	190	450/3.1
C30	301/300 (149/149)	300/300 (149/149)	300/300 (149/149)	279/137	190	440/3.0
C31	300/300 (149/149)	301/300 (149/149)	300/300 (149/149)	286/141	190	370/2.6
C33	300/300 (149/149)	301/300 (149/149)	301/300 (149/149)	276/136	190	300/2.1

本发明实施例 23-28 和对比例 C29-C31 和 C33 均是使用装有往复式螺杆和六个模腔的 ASTM plaque 模具的 DeMag 注塑机于 200 °C 进行注塑的, 以生产出 6 × 1/2 × 1/8 英寸 (15.2 × 1.3 × 0.3 厘米) 的挠曲棒。虽然本发明实施例和对比例的聚合物混合物的熔体指数低于 Dowlex™2500 树脂 (对比例 C33), 但所有这些聚合物混合物均显示出良好的成型性能, 如良好的流动性和模具填充能力以及短的循环时间。表 8 列出了注塑部件的物理性能。挠曲模量是根据 ASTM D790 测试方法进行测定的。

表 8

实施例	熔体指数 (g/10min)	I_{10}/I_2	密度 (g/cc)	挠曲模量 (psi) (MPa)
23	27.12	6.29	0.9133	22,921/158
24	24.68	6.46	0.9132	20,430/141
25	38.85	7.07	0.9128	19,354/133
26	34.00	7.02	0.9136	20,821/144
27	19.48	7.69	0.9135	23,711/163
28	21.82	6.75	0.9137	24,486/169
C29	26.24	6.45	0.9137	17,210/119
C30	31.00	6.49	0.9121	17,249/119
C31	45.28	6.94	0.9144	19,770/136
C32	30.00	ND	0.9130	17,259/119
C33	60.08	6.85	0.9269	36,101/249

ND 表示没进行测量。

正如所预计的, 由于与对比例 C33 的密度 (0.927g/cc) 相比这些混合物的最终密度较低 (0.913g/cc), 因此, 由各种聚合物混合物制得的注塑挠性棒的挠曲模量明显低于 (32-52%) 高密度 LLDPE 树脂 (对比例 C33)。

另外, 就低频微波辐射还对注塑部件耐热性进行测试。为了进行耐微波测试, 使用上述的 DeMag 模塑机, 在 200 °C 将本发明实施例 23-28 和对比例 C29-C33 注塑成 3 英寸 (7.6 厘米) 直径、125 密耳 (0.3 厘米) 厚的圆形盘, 并使之冷却至室温。通过将该盘置于 2 英寸 (5.1 厘米) 直径、12 盎司 (354cc) 的耐微波聚乙烯容器上面并填充约 6 盎司 (177cc) 市售的通心面酱汁, 即 Ragu® chunky garden style 通心面酱汁而分别对这些盘进行测试。然后, 将每个盘和容器置于最高温度设置的 General Electric Spacesaver® 微波炉中保持 5 分钟。GES pacesaver 微波是典型的低频微波装置。在微波中保持 5 分钟后, 取出该盘, 使其冷却至室温, 然后用冷的流动的自来水进行清洗。在清洗期间, 小心地使盘的长度方向与自来水的液流方向平行。通过将盘放置于水平面上并测量从水平面至翘曲顶点 (最高点) 的距离而以翘曲厘

米数来测量每个盘的变形量。表 9 示出了微波耐热性或抗翘曲性的数据。

为了进一步确定这些新颖混合物的耐热性,另外还进行了受热下垂性能的试验。使用上述的 DeMag 模塑机制备注塑的挠性棒。通过将棒的边缘紧密地放置于橡胶印章的油墨垫上并将其构形印在平坦的纸页上而记录(印刷)各棒的边缘构形。在记录好边缘构形后,将五个棒固定在带有竖直的且相距为 3 厘米的五个弹簧夹的金属齿条上。将棒装入各自的弹簧夹(每个夹子一根棒)中,1/4 英寸的棒长(0.54 厘米)在夹子的爪内而余下的 5-3/4 英寸(14.6 厘米)悬挂着,没有任何妨碍或支承。然后将带有悬挂挠性棒的齿条置于 100 °C 的 Blue M 强制对流烘箱中为时 10 分钟。10 分钟后,从烘箱中取出齿条并让其冷却至室温。然后再次用油墨垫对每个棒边缘上油墨,并且在邻近其先前构形印痕处的纸上盖印。第二次印刷以如下方式进行,即将被夹住的棒的一端与先前的边缘痕对准。接着,根据显示出的两次印痕,以毫米测量并记录边缘印痕的内表面之间的最大距离。图 5 图解说明了对于受热下垂检测中棒印痕的排放方式。对于实施例而言,对五根棒的每一根重复进行该测量,取平均值并记录为受热下垂性能。另外,也在表 9 中概述了各种材料的受热下垂性能。本发明实施例 23-28 均显示出良好的耐受热下垂性,其中认为较低的受热下垂值具有改善的耐热性能。令人惊奇的是,虽然本发明实施例 23-28 具有相对低的挠曲模量(如表 8 所述),表 9 表明了这些新颖混合物具有优异的耐热性

表 9

实施例	微波翘曲变形 (cm)	受热下垂 (cm)
23	0.16±0.03	1.43±0.14
24	0.54±0.05	2.61±0.27
25	0.73±0.13	2.06±0.14
26	0.65±0.13	3.14±0.20
27	ND	1.62±0.29
28	ND	1.29±0.01
C29	0.84±0.05	4.59±0.31
C30	0.85±0.04	5.40±0.22
C31	0.70±0.09	3.22±0.25
C32	ND	3.84±0.19
C33	0.83±0.12	1.13±0.19

ND 表示没进行测量。

通过差示扫描量热法 (DSC) 测量若干实施例和对比例于高温 (100 和 110 °C) 时的残余结晶度。在图 6 中基本定量表征了聚合物混合物和单一反应器树脂在 100 °C 以上的残余部分。根据第一次加热测量而测取残余结晶度百分数并根据下面的公式计算:

残余结晶度百分数 = (熔化热 ÷ 292J/cc) × 100 °C 或 110 °C 以上面积的百分数

在表 10 和 11 中示出了不同的聚合物混合物和单一反应器聚合物的 DSC 数据, 并在图 1 中图解进行说明。通过使用上述 Cricket Graph 软件, 已确定本发明的混合物具有下面公式确定的残余结晶度百分数 PRC:

$$PRC \geq 6.4363 \times 10^4 (\rho) - 3.4701 \times 10^4 (\rho)^2 - 2.9808 \times 10^4,$$

式中, ρ 为聚合物混合物的密度 (克/立方厘米)。

应指出的是, 表 10 中的实施例 9 的聚合物混合物与表 6 中表示为对比例 C9 的相同。由于实施例 9 的残余结晶度百分数符合刚提到的公式, 并认为该混合物可用于制备本发明的模塑制品, 因此, 认为实施例 9 是本发明的一部分。如关于密封层的上述讨论, 该混合物对于本发明的薄膜和涂层而

言,不是优选的.

表 10

实施例	100 ℃ 以上的残余结晶度百分数	110 ℃ 以上的残余结晶度百分数
5	1.8	0.3
6	8.2	5.9
7	37.8	31.7
9	37.2	32.5
23	33.3	29.8
24	28.2	24.7
25	28.9	22.9
26	27.2	17.4
27	30.2	24.8
28	32.9	29.3
C29	20.4	16.5
C30	14.5	10.0
C31	21.6	14.6
C33	32.7	22.1

表 11

不均匀的线性乙烯聚合物

对比例	密度(g/cc)	熔体指数(g/10min)	残余结晶度百分数(100 °C)	残余结晶度百分数 (110 °C)
C12	0.912	1.0	19.3	7.4
C14	0.935	1.1	42.3	33.7
C15	0.920	1.0	27.5	18.3
C16	0.905	0.8	15.2	10.4
C33	0.927	60.1	32.7	22.1

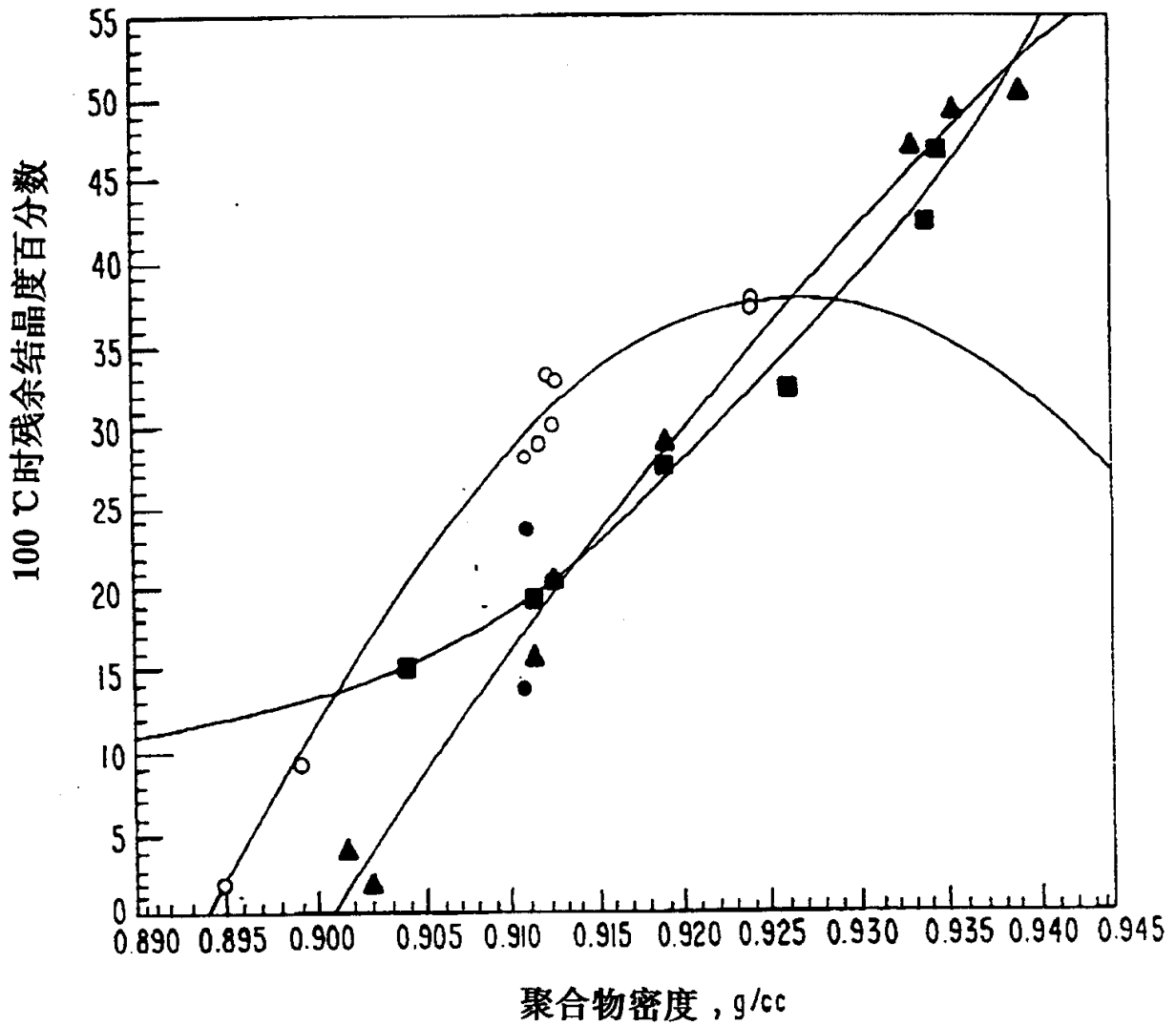
基本线性的乙烯聚合物

对比例	密度(g/cc)	熔体指数(g/10min)	残余结晶度(100 °C)百分数	残余结晶度百分数 (110 °C)
C13	0.920	1.0	29.1	15.0
C32	0.913	29.3	15.8	0.3
C34	0.903	30.0	1.9	0
C35	0.940	27.0	50.4	44.5
C36	0.902	3.6	4.1	0
C37	0.934	2.6	46.9	41.0
C38	0.937	2.2	49.1	43.6

另外,图 1 还示出,具有 0.900-0.930g/cc、特别是 0.903-0.928g/cc 密度的本发明的聚合物混合物显示出了明显高于具有基本相同密度的单一反应器、非混合的聚合物在 100 °C 时的残余结晶度百分数。与密度从 0.903-0.928g/cc 具有基本相同密度的线性乙烯聚合物相比,本发明实施例 7、23、25-28 的残余结晶度百分数至少要高 17.5%,实施例 23、25-28 至少要高 35%,而实施例 23 和 28 至少要高 50%。与低密度时基本上是无晶形的基本线性的乙烯聚合物相比,本发明实施例 7、23、25-28 都显示出极高的残余结晶度百分数。

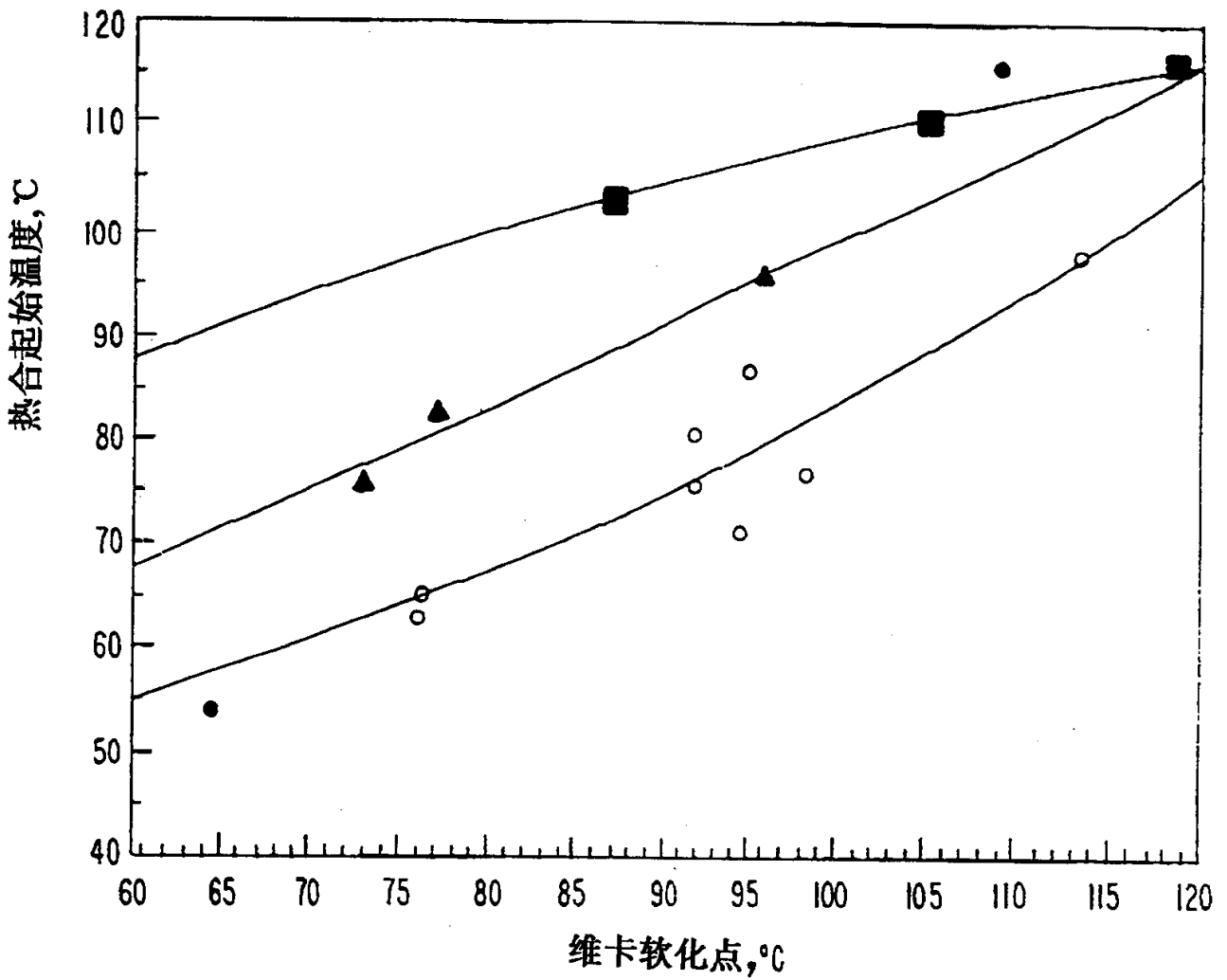
尽管较高结晶度可以说明实施例改善的耐热性和/或较高的维卡软化点,但完全不能预期的是,这些较高结晶度的材料还显示出较低的挠曲模量或较低的热合和热粘性起始温度。

图 1



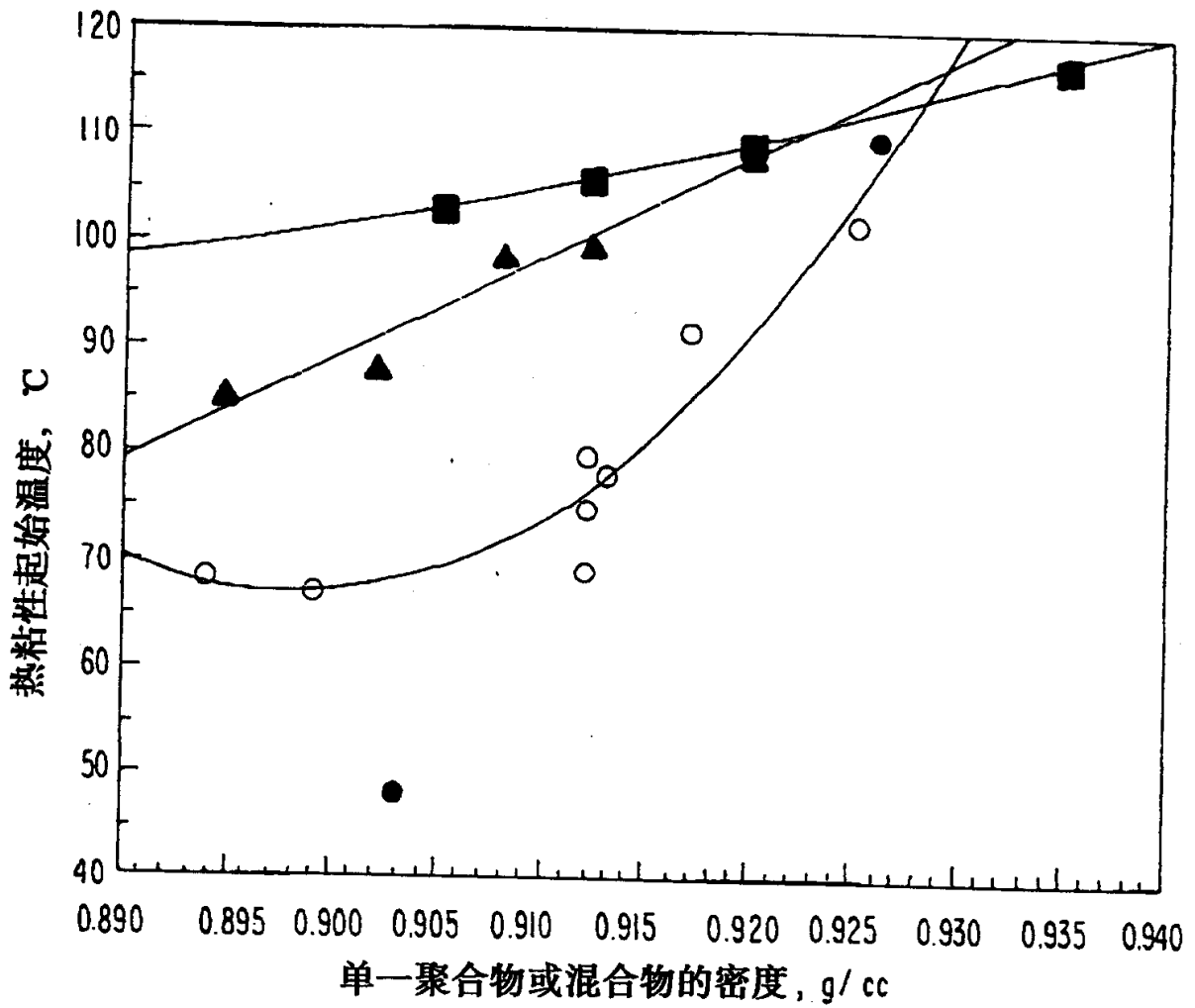
- 线性乙烯聚合物
- ▲ 基本线性的乙烯聚合物
- 本发明混合物的实施例 5,6,7,9,23,25,26,27,28
- 对比例 C11, C29, C30

图 2



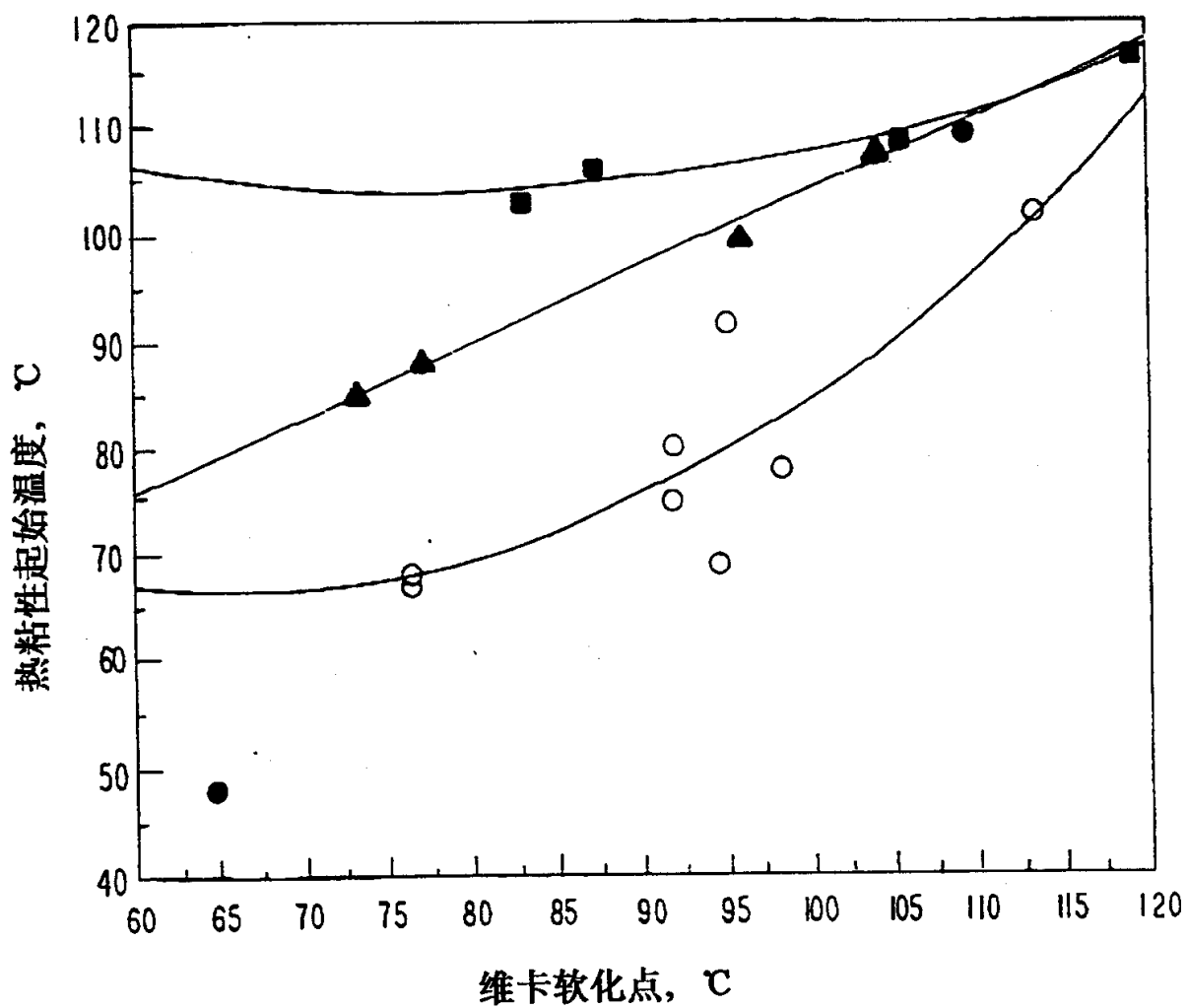
- 不均匀的线性聚合物
- △ 基本线性的聚合物
- 本发明混合物的实施例 1 - 8
- 对比混合物 C9, C10

图 3



- 不均匀的线性聚合物
- ▲ 基本线性的聚合物
- 本发明混合物的实施例 1 - 8
- 对比混合物 C9, C10

图 4



- 不均匀的线性聚合物
- ▲ 基本线性的聚合物
- 本发明的混合物的实施例 1 - 8
- 对比混合物 C9, C10

图 5



图 6

