

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 3/22

C08L 23/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97100896.5

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1072240C

[22] 申请日 1997.3.20

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

[21] 申请号 97100896.5

代理人 甘 玲

[30] 优先权

[32] 1996.3.20 [33] US [31] 08/618,756

[73] 专利权人 赫尔克里士公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 丹尼尔·W·克沃谢维奇

[56] 参考文献

EP 441027	1991. 8.14	B29C47/00
US4311807	1982. 1.19	C08J3/22

审查员 周勇毅

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚烯烃应用的母料配制料

[57] 摘要

包括高密度聚乙烯(HDPE)的母料用于制造聚烯烃制品,尤其是膜。在母料中仅使用 HDPE 或与烃树脂和/或聚烯烃一起组合使用,最终得到具有最佳劲度和延性的挤出聚烯烃制品。高密度聚乙烯与烃树脂和聚烯烃一起在母料中的使用会使母料更快固化和更高效地造粒。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1、制造聚丙烯制品的方法，该方法包括提供一种母料，该母料包括 10—90wt%高密度聚乙烯和从聚烯烃和烃树脂中选择的至少一种，母料中的聚烯烃选自由聚丙烯和有至多 20wt%的选自乙烯和 C₄—C₈ 单α-烯烃的单体的聚丙烯聚合物组成的组，所述烃树脂是环和球软化点为 100℃或 100℃以上的脂族相容性树脂；将所述的母料与聚丙烯混合形成聚丙烯共混物，该聚丙烯共混物包括 0.3—4.0wt%的高密度聚乙烯和 0wt%—5wt%的烃树脂；并将共混物挤出形成聚丙烯制品。

2、根据权利要求 1 的方法，其中母料中聚烯烃以占总母料的至多 85wt%的浓度存在。

3、根据权利要求 1 的方法，其中母料中高密度聚乙烯的浓度不超过总母料的 40wt%，除非在母料中烃树脂与高密度聚乙烯的重量比是至少 0.5:1。

4、根据权利要求 1 的方法，其中母料中高密度聚乙烯的浓度不超过总母料的 50wt%，除非在母料中烃树脂与高密度聚乙烯的重量比是至少 0.5:1。

5、根据权利要求 1 的方法，其中母料中高密度聚乙烯的浓度不超过总母料的 60wt%，除非在母料中烃树脂与高密度聚乙烯的重量比是至少 0.5:1。

6、根据权利要求 1 的方法，其中母料包括烃树脂，且烃树脂和高密度聚乙烯在母料中的相对重量比例为 0:1—10:1。

7、根据权利要求 1 的方法，其中母料在与聚烯烃混合形成共混物之前被造粒。

8、根据权利要求 1 的方法，其中母料在与聚烯烃混合形成共混物之前被熔融混合并造粒。

9、根据权利要求 1 的方法，其中母料包括聚烯烃，且母料中的聚烯烃包含具有 2—8 个碳原子的 α—烯烃单体，其前提条件是乙烯聚合物的密度低于

0.930g/cm³。

10、根据权利要求1的方法，其中聚烯烃共混物包括2—25wt%的母料。

11、根据权利要求1的方法，其中聚烯烃共混物包括4—10wt%的母料。

12、根据权利要求1的方法，其中所述的高密度聚乙烯的密度高于0.935g/cm³。

13、根据权利要求1的方法，其中所述的高密度聚乙烯的密度高于0.950g/cm³。

14、根据权利要求1的方法，其中所述的高密度聚乙烯的密度高于0.960g/cm³。

15、根据权利要求1的方法，其中母料包括烃树脂，且该烃树脂是数均分子量为10,000或10,000以下的脂族相容性树脂。

16、根据权利要求1的方法，其中母料包括烃树脂，且该烃树脂是无臭矿物精浊点低于0℃的脂族相容性树脂。

17、根据权利要求1的方法，其中母料包括烃树脂，且该烃树脂是无臭矿物精浊点低于-40℃的脂族相容性树脂。

18、根据权利要求1的方法，其中母料包括烃树脂，且该烃树脂是环和球软化点为100℃或100℃以上的脂族相容性树脂。

19、根据权利要求1的方法，其中母料包括烃树脂和高密度聚乙烯，烃树脂与高密度聚乙烯的重量比例是0.5:1—4:1。

20、根据权利要求1的方法，其中聚烯烃共混物包括2—3.5wt%的烃树脂。

21、用于制造聚丙烯制品的母料，其包括10—90wt%高密度聚乙烯和从聚烯烃和烃树脂中选择的至少一种，而且该母料中的聚烯烃选自由聚丙烯和有至多20wt%的选自乙烯和C₄—C₈单α-烯烃的单体的聚丙烯聚合物组成的组，所述烃

U1·03·09

树脂是环和球软化点为 100°C 或 100°C 以上的脂族相容性树脂；其条件是：该聚丙烯制品包括 0.3-4.0wt% 的高密度聚乙烯和 0wt%—5wt% 的烃树脂。

22、经挤出的聚丙烯制品，其包括聚丙烯和母料，该母料包括 10—90wt% 高密度聚乙烯和从聚烯烃和烃树脂中选择的至少一种，而且所述母料中的聚烯烃选自由聚丙烯和有至多 20wt% 的选自乙烯和 C₄-C₈ 单α-烯烃的单体的聚丙烯聚合物组成的组，所述烃树脂是环和球软化点为 100°C 或 100°C 以上的脂族相容性树脂；其条件是：该聚丙烯制品包括 0.3-4.0wt% 的高密度聚乙烯和 0wt%—5wt% 的烃树脂。

23、根据权利要求 22 的聚丙烯制品，其中制品是膜。

说 明 书

聚烯烃应用的母料配制料

本发明涉及母料和它们用于制备聚烯烃制品，尤其是膜的适应方法。高密度聚乙烯能够单独引入到母料中或与烃树脂和/或聚烯烃一起引入母料中，且当与烃树脂一起使用时会引起母料更快速地固化并能够更高效地造粒(改进混料效率)。这些母料最终得到具有最佳劲度和延性的挤塑聚烯烃制品，如浇铸聚丙烯膜。

聚烯烃是可用于制造各种有价值制品的塑性材料，归因于它们兼备了劲度，延性，阻隔性，耐温性，光学性能，易购买，和低成本。作为半结晶性聚合物，许多这些重要性能如劲度，阻隔性，耐温性和光学性能，取决于聚烯烃以最有效方式和以所需程度结晶的能力。

形成聚烯烃产品的方法紧密地关系到该材料的结晶性能和其最终性能。例如，当聚丙烯被浇铸成膜时，聚合物冷却如此的快，以致于可由“骤冷”方法降低其最终结晶度，因而膜的劲度会相应地降低。浇铸聚丙烯膜一般显示劲度(按拉伸模量测得)为正常 100Kpsi。高度取向的聚丙烯(OPP)膜一般显示出的模量值比浇铸聚丙烯膜的值高 2 - 4 倍，而非取向的厚的模塑制品一般显示出的模量值比浇铸聚丙烯膜正常值高 50 - 100%。同样当制备浇铸膜时，重要的是，聚丙烯熔体快速固化促进高生产率，并且所形成的结晶区不致于有太大的尺寸使膜产生雾度。

其它模塑加工的聚烯烃制品，尤其由热成形、注塑或吹塑制得的薄型产品，也存在类似的限制。需要更快结晶(可允许快速脱模)和更具劲度的产品，以及由小的结晶畴尺寸促进的良好光学性能。

作为改进聚烯烃劲度的一种方法，向聚烯烃如聚丙烯中添加高软化点烃树脂是已知的。烃树脂的组成必须使得它所显示出的玻璃化转变温度(T_g)明显高于聚丙烯的无定形区域的 T_g (大约-10 °C)，且烃树脂必须在聚丙烯中高度相容。据信，烃树脂的作用是用来提高无定形聚丙烯部分的 T_g ，这样做的目的是提高它在 38 °C 以下的温度下的拉伸模量。

上述烃树脂是脆性固体，它在加工聚烯烃时所使用的正常温度下显示出较低的熔体粘度。将烃树脂共混到聚烯烃中的一个有效方法是在共混物最终使用之前用一个单独的混料步骤。在实际的转变步骤中(例如膜浇铸，片材挤出等)很难将烃树脂引入到聚丙烯中，这是因

为烃树脂具有起尘特性和低的熔体粘度。在转变步骤中将烃树脂引入到聚烯烃中的更为有效的方法是将树脂作为树脂与聚烯烃的混合物的一种浓缩形式添加。US 专利 5,213,744 描述了制备由烃树脂和聚烯烃的简单二元混合物组成的浓缩物的方法，并使用这一浓缩物作为将烃树脂以 5wt% – 30wt% 的浓度引入聚烯烃膜配制料中的更有效的措施。

虽然，因添加烃树脂而引起的变硬是需要的，但也可以通过仅仅向总聚烯烃配制料中添加较高水平的烃树脂（一般为 5wt% 或 5wt% 以上）来实现，且即使烃树脂的软化点是 100 °C 或更高，随着烃树脂浓度和软化点的提高，变硬作用也加大。尽管向聚烯烃中添加烃树脂所引起的硬化作用是需要的，但是，添加较高水平的树脂（例如，高于 5wt%）会对延性产生负面影响并导致配制料成本增加。所以，非常希望通过向聚丙烯中添加低于 5wt% 且优选低于 3wt% 的烃树脂来增强聚烯烃劲度。

在进一步讨论之前，下面术语的定义将有助于理解本发明。

母料 – 两种或多种成分的混合物，它使得将这些成分作为共混物形式，而不是作为几种单独的成分形式加入材料中的过程变简单。在本发明情况下，母料被定义为一种或多种成分（添加剂）与聚合物或聚合物混合物按照合适重量比例的共混物，当总配制料最终加入到第二种聚合物时，它与包含母料的聚合物或聚合物混合物相同或者不同，作为一种将添加剂引入第二种聚合物中的手段。

添加剂 – 添加剂一般是被添加到聚合物中的且性质上属于非聚合物的物质，或如果它是聚合物性质的，则它在类型和特性上明显不同于所要添加到的聚合物。在本发明的情况下，添加剂同时指烃树脂和高密度聚乙烯（HDPE），它们最终与聚烯烃共混。在我们的定义中，HDPE 被认为是一种添加剂，虽然它在上下文的母料定义中也可以被认为是聚合物。

聚烯烃共混物 – 从母料与聚烯烃聚合物或聚合物混合物的组合料得到的最终配制料。因此，聚烯烃聚合物或聚合物类（包含母料）被表述为共混聚烯烃。

烃树脂 – 指从来自煤或石化产品的聚合原料得到的、数均分子量 (M_n) 为 10,000 或更低的低分子量树脂产品，树脂产品是从萜烯、松香或其它原料衍生而来的。这一术语不用来指数均分子量为 50,000 或更高的高分子量聚合物产品。

正如以上所讨论的，向聚烯烃如聚丙烯中添加高软化点烃树脂将会提高聚烯烃的无定形

相的玻璃化转变温度 (T_g) 并改进其性能。添加烃树脂的一个效果是更高的劲度。然而，为了获得大的性能改进，烃树脂必须以总聚烯烃共混物的 5wt% 或 5wt% 以上的水平添加。添加较高水平的烃树脂对延性和抗冲击性有不利影响，增加配制料的成本，和减慢聚烯烃的结晶速率。因而希望在较低的烃树脂添加水平下获得烃树脂添加的有益效果。

本发明人已发现，当高密度聚乙烯 (HDPE) 充分地分散到聚烯烃中且各成分高效添加时，向聚烯烃如聚丙烯中添加低水平的高密度聚乙烯 (HDPE) 会加速聚烯烃的结晶速率。显然，在快的冷却条件下，HDPE 结晶比聚烯烃快，当 HDPE 开始结晶时它用作随后的聚烯烃结晶的成核剂。

因此，本发明涉及改性聚烯烃的母料，其中母料是烃树脂和与聚烯烃聚合物混合的高密度聚乙烯 (HDPE) 的组合，或 HDPE 与聚烯烃的二元混合物，或高密度聚乙烯和烃树脂的二元混合物。母料组分应该通过使用常规技术如干混、挤出混合和熔融混合和造粒来充分混合。在另一个实施方案中，通过熔融共混和将母料组分造粒可提供粒料形式的母料。

在挤塑制品之前将 HDPE 和烃树脂添加到聚烯烃聚合物中作为母料会在最终制品中获得有益性能。

另外，本发明人还发现，将低水平的 HDPE 加入到聚烯烃中作为母料，其中没有烃树脂，将使最终产品有所需的性能改进。

在每种情况下，各成分和母料中成分的重量比例应使得它们在制造最终制品的最终的加工步骤中能够充分地混入配制料中。

在本发明的一个实施方案中，用来改性聚烯烃聚合物的母料仅仅包括 10–90wt% 的高密度聚乙烯和烃树脂或还有聚烯烃。聚烯烃能够以总母料的至多 85wt% 的浓度存在并能够是含有包含 2 – 8 个碳原子的单体的任何 α -烯烃聚合物，其中丙烯聚合物是最优选的。聚烯烃可以是密度至多为 0.930g/cm^3 的乙烯聚合物。在另一个实施方案中，聚烯烃是选自聚丙烯和有至多 20wt% 选自由乙烯和 C_4-C_8 单 α -烯烃的单体组成的组的聚丙烯聚合物。

母料中的聚烯烃应该选择类似于共混聚合物的那些，或如果明显不同于共混聚合物，在母料中的存在的水平低使得它以较低的水平 (低于 5wt%) 引入最终共混物中。

烃树脂和高密度聚乙烯可以占总母料的 15–100wt% 的合并浓度存在，以及烃树脂和高密

度聚乙烯在母料中的相对重量比例为 0:1 – 10:1，前提条件是高密度聚乙烯的浓度从不超过总母料的 40wt%，除非在母料中烃树脂与高密度聚乙烯的重量比是至少 0.5:1 或更高。

在母料的另一个实施方案中，高密度聚乙烯的密度高于 0.935g/cm^3 ，熔体指数高于 $1.0\text{g}/10\text{min}$ ，而烃树脂是数均分子量为 10,000 或更低，无臭矿油精 (odorless mineral spirit, OMS) 浊点低于 0 °C 及环和球软化点为 100 °C 或 100 °C 以上 (通过使用 ASTM 28-67 获得) 的脂族相容性树脂 (aliphatic compatible resin)。在另一个母料实施方案中，烃树脂是 OMS 浊点低于 -40 °C 的脂族相容性树脂。

无臭矿油精 (OMS) 浊点是通过以下试验来测定的。将 10wt% 的树脂加入到装有 90wt% 无臭矿油精 (OMS) 的试管中。OMS 是 Shell-Sol 71 (购自 Shell Chemical Company, 休斯顿, 得克萨斯州)。加热含有样品的试管一直到形成透明的溶液为止。随后冷却溶液，一直到观察到溶液变浑浊为止。浑浊的开始被记录为初始浊点。继续冷却溶液，一直到溶液完全变浑浊。最终的浊点是观察到完全浑浊时的温度。

在母料的另一实施方案中，分别地，高密度聚乙烯的密度高于 0.950g/cm^3 ，或密度高于 0.960g/cm^3 且熔体指数大于 $5.0\text{g}/10\text{min}$ ，或大于 $10.0\text{g}/10\text{min}$ 。在另一个母料实施方案中，高密度聚乙烯的密度为 0.950 g/cm^3 或更高且熔体指数为 $10 - 30\text{g}/10\text{min}$ 。

在另一个实施方案中，母料包括烃树脂和高密度聚乙烯，烃树脂与高密度聚乙烯的重量比例为 0.5:1 – 4:1。

在另一个实施方案中，母料组合物包括聚丙烯，例如聚丙烯均聚物作为聚烯烃。

在另一个实施方案中，用于改性聚烯烃聚合物的母料包括 5–10wt% 的高密度聚乙烯，30–60wt% 的烃树脂和 10–45wt% 的聚丙烯。在另一个实施方案中，用于改性聚烯烃聚合物的母料包括 5–25wt% 的高密度聚乙烯，40–60wt% 的烃树脂和 25–45wt% 的聚丙烯。例如，用于改性聚烯烃聚合物的母料可包括 15wt% 的高密度聚乙烯，50wt% 的烃树脂和 35wt% 的聚丙烯。在另一个实施方案中，用于改性聚烯烃聚合物的母料包括 40wt% 的高密度聚乙烯，40wt% 的烃树脂和 20wt% 的聚丙烯。

然而，在另一个实施方案中，用于改性聚烯烃聚合物的母料包括 15–50wt% 的高密度聚乙烯，和 50–85wt% 的聚丙烯。其它的实施方案包括 40–50wt% 的高密度聚乙烯和 50–60wt% 的聚

丙烯。在另一个实施方案中，用于改性聚烯烃聚合物的母料包括 30wt% 高密度聚乙烯和 70wt% 的聚丙烯。

本发明也涉及改性的聚烯烃共混组合物，它是通过使用常规的设备如双螺杆挤出机将上述母料的各成分混入聚烯烃聚合物中得到的。

因此，在本发明的另一个实施方案中，改性的聚烯烃组合物包括聚烯烃，0.3-4.0wt% 的高密度聚乙烯和至多 5wt% 的烃树脂。在改性的聚烯烃组合物中，可以使用各种聚烯烃，例如，含有包含 2 - 8 个碳原子的单 α -烯烃的聚合物，其中丙烯聚合物是优选的。聚烯烃可以是密度低于 0.930g/cm³ 的乙烯聚合物。在一个实施方案中，聚烯烃选自由聚丙烯和有至多 20wt% 选自乙烯和 C₄-C₈ 单 α -烯烃的单体的聚丙烯聚合物组成的组。

在改性聚烯烃共混物的一个实施方案中，高密度聚乙烯的密度高于 0.935g/cm³，熔体指数高于 1.0g/10min。在共混物的另一个实施方案中，分别地，高密度聚乙烯的密度高于 0.950g/cm³，或密度高于 0.960g/cm³ 和熔体指数高于 5.0g/10min，或高于 10.0g/10min。在改性聚烯烃共混物中，高密度聚乙烯的密度为 0.950g/cm² 或更高，熔体指数为 10-30g/10min。

在改性聚烯烃共混组合物的另一个实施方案中，改性的聚烯烃组合物包括 1.5-2.5wt% 的高密度聚乙烯和 2-3.5wt% 的烃树脂，其中聚烯烃包括聚丙烯。

在改性的聚烯烃组合物中，烃树脂可以是 Mn 为 10,000 或更低，无臭矿油精 (OMS) 浊点低于 0 °C 及环和球软化点为 100 °C 或 100 °C 以上的脂族相容性树脂。另外，改性聚烯烃组合物可包括无臭矿油精 (OMS) 浊点低于 -40 °C 的脂族相容性树脂。

在一个实施方案中，改性聚烯烃组合物包括用包含烃树脂和 HDPE 的母料改性的聚丙烯均聚物作为聚烯烃。在一个实施方案中，聚烯烃组合物可通过将 6% 的含有烃树脂和 HDPE 的母料与共混聚烯烃进行混合加以改性。通过添加低水平的烃树脂和 HDPE 对聚烯烃的改性可以获得几种增强的性能。

首先，添加低水平的烃树脂和 HDPE 会使聚烯烃的拉伸模量值比聚烯烃聚合物本身的价值 15 - 70%。更典型地，通过这一改性可获得 20 - 50% 的提高。一般，但不排除，这类配制料可用于浇铸膜，而其中较高的劲度是所需性能。

其次，按照这种方式改变的改性聚烯烃共混物获得了改进的结晶行为，其中共混物从熔体快速固化(结晶)和/或按照不同于未改性聚丙烯的方式固化(结晶)。这一效果在许多制造方法，如生产率和光学性能取决于结晶过程的速度和性质的制膜、吹塑、注塑和片材热成形方法是重要的。所以，改性共混物可用于制造各种制品如膜，纤维，瓶子，模塑制品和片材。

最后，对于改性聚丙烯共混物，烃树脂和 HDPE 改性剂的添加不会损害共混物的光学性能，且在许多情况下改进了光学性能。从这些改性聚丙烯配制料制得的薄型(1-4 密耳厚)浇铸膜显示出优异的清晰度，低浊度值(低于 5%，由 ASTM D-1003 测定)，和 70 - 90% 的高 45° 光泽值(由 ASTM D-2457 测定)。这一最后的效果尤其是未曾预料的。从直觉来看，可以预见到向聚丙烯中添加 HDPE 将会提高雾度和导致表面粗糙和差的光泽。然而，通过引入少量的有效品级的高密度聚乙烯，如果它均匀地分散于本发明的最终聚丙烯共混物中的话，可以保持或增进良好的光学性能。

本发明的附加方面涉及从聚合物共混组合物制造聚烯烃制品的方法和所得到的聚烯烃制品，该方法包括：将上述母料混合入聚烯烃中，然后共混和挤出改性聚烯烃以形成聚烯烃制品。

所以，本发明涉及生产聚烯烃制品的方法，该方法包括提供一种母料，母料包括 10 - 90wt% 高密度聚乙烯和从聚烯烃和烃树脂中选择的至少一种。

聚烯烃可以以占总母料的至多 85wt% 的浓度存在并使用各种聚烯烃，例如包括有 2 - 8 个碳原子的单 α -烯烃单体的聚合物，其中聚丙烯聚合物是优选的。聚烯烃可以是密度至多为 0.930g/cm³ 的乙烯聚合物。在一个实施方案中，聚烯烃选自由聚丙烯和有至多 20wt% 选自乙烯和 C₄-C₈ 单 α -烯烃的单体的聚丙烯聚合物组成的组。

烃树脂和高密度聚乙烯可以以占总母料的 15-100wt% 的浓度存在，且烃树脂和高密度聚乙烯可以在母料中以 0:1 - 10:1 的重量比例存在，只要高密度聚乙烯的浓度不超过总母料混合物的 40wt%，除非在母料中烃树脂与高密度聚乙烯的重量比是至少 0.5:1 或更高。母料可以熔融共混和造粒。母料随后与聚烯烃混合形成聚烯烃共混物，然后挤出形成聚烯烃制品。

在本发明的一个实施方案中，被挤出形成聚烯烃制品的聚烯烃共混物包括 2 - 25wt% 的母料，其中 4 - 10wt% 的母料是优选的，并且另外包括 0.3-4.0wt% 的高密度聚乙烯和至多 5wt%

的烃树脂。在一个实施方案中，聚烯烃共混物包括 6% 的母料。在本发明方法的另一个实施方案中，高密度聚乙烯的密度高于 0.935g/cm^3 ，熔体指数高于 $1.0\text{g}/10\text{min}$ ，并且烃树脂可以是数均分子量为 10,000 或更低，无臭矿油精 (OMS) 浊点低于 0 °C 及环和球软化点为 100 °C 或 100 °C 以上的脂族相容性树脂。

在本发明方法的再一实施方案中，母料包括烃树脂和高密度聚乙烯，烃树脂与高密度聚乙烯的重量比例是 0.5:1 – 4:1。

在本发明方法的再一实施方案中，母料包括 4–10wt% 的聚烯烃共混物，其中 6wt% 是优选的。

在另一方法实施方案中，聚烯烃共混物包括 1.5–2.5wt% 的高密度聚乙烯和 2–3.5wt% 的烃树脂。

在一个本发明方法实施方案中，聚烯烃聚合物包括在母料和最终聚烯烃共混物中的聚丙烯，如聚丙烯均聚物。

在本发明方法的一个实施方案中，母料包括 5–50wt% 的高密度聚乙烯，30–60wt% 的烃树脂和 10–45wt% 的聚丙烯，并且聚烯烃共混物中的聚烯烃包括聚丙烯。在另一个实施方案中，母料包括 15wt% 的高密度聚乙烯，50wt% 的烃树脂和 35wt% 的聚丙烯，并且在聚烯烃共混物中的聚烯烃包括聚丙烯。在另一个实施方案中，母料包括 40wt% 的高密度聚乙烯，40wt% 的烃树脂和 20wt% 的聚丙烯，并且在聚烯烃共混物中的聚烯烃包括聚丙烯。

在本发明方法的另一个实施方案中，母料包括 15–50wt% 的高密度聚乙烯和 50–85wt% 的聚丙烯，并且在聚烯烃共混物中的聚烯烃包括聚丙烯。在另一个实施方案中，母料包括 40 或 50wt% 的高密度聚乙烯和 50 或 60wt% 的聚丙烯。在另一个实施方案中，母料包括 30wt% 的高密度聚乙烯和 70wt% 的聚丙烯，并且在聚烯烃共混物中的聚烯烃包括聚丙烯。

在本发明的另一个实施方案中，聚烯烃制品是根据以上方法制备的。被快速冷却的聚丙烯制品，如浇铸膜，受益于添加剂，该添加剂通过提高膜中的结晶度来增强劲度。光学性能和劲度是重要特性的其它类似模塑制品受益于添加剂，该添加剂对结晶过程有有益的影响并同样地也增强了产品的劲度。因此，可从本发明的组合物和方法中获得好处的聚烯烃制品包括：吹塑聚丙烯产品，可热成形的聚丙烯片材和聚丙烯纤维产品。

在另一个实施方案中，挤出聚烯烃制品是一种膜，该膜包括高密度聚乙烯和从聚烯烃和烃树脂中选择的至少一种。例如，该膜可包括高密度聚乙烯，聚烯烃和烃树脂或高密度聚乙烯和聚丙烯。

膜中的聚烯烃可包括一种聚合物，该聚合物包括有2 - 8个碳原子的单 α -烯烃单体。在另一个实施方案中，聚丙烯包括聚丙烯。

在本发明的第一个方面中，提供了包括聚烯烃和高密度聚乙烯的母料；包括烃树脂和高密度聚乙烯和聚烯烃的母料；以及包括聚烯烃、高密度聚乙烯和烃树脂的混合料的母料，其中母料中各组分的存在量可以有效提高最终的含聚烯烃的制品的劲度。母料配制料可用于聚丙烯的应用中，例如浇铸聚丙烯膜，但不仅限于这一领域。母料必须在加工步骤之前与聚烯烃混合，然后，通过在加工(一般为挤塑)步骤中将母料均化到最终制品中而被均匀地混合到最终制品(例如浇铸膜)中。

适合用作母料中的添加剂的烃树脂是从松香、萜烯或烃原料得到的、环和球(R & B)软化点为70 °C或70 °C以上的脂族相容性产品。这些烃树脂的数均分子量(Mn)，由气相渗透法测量，低于聚烯烃的分子量。合适的烃树脂的具有数均分子量低于10,000，其中Mn低于5,000的烃树脂是优选的，例如至少500 - 2000Mn的烃树脂。烃树脂包括无臭矿油精(OMS)浊点低于0 °C，但优选低于-40 °C，和R & B软化点为100 °C或100 °C以上的脂族相容性树脂，其中软化点为120 °C或更高的全部氢化的萜烯或烃树脂是优选的，且R & B软化点在135 °C和160 °C之间的那些是最优选的。烃树脂的例子包括REGALITE® R-125树脂，REGALREZ® 1139树脂，和REGALREZ® 1128树脂，它们是氢化的树脂，R & B软化点高于120 °C，它们全部可从Hercules Incorporated购到。

用于这些应用的烃树脂是完全氢化的烃树脂，R & B软化点高于135 °C。例如，REGALREZ®树脂烃树脂(购自Hercules Incorporated)是低分子量氢化烃树脂，它显示出高的Tg(约90 °C)并与脂族聚合物高度相容。具有低分子量、脂族相容性和高软化点的其它类似的烃树脂也能够以类似效率使用，例如描述在USS, 213, 744中的那些烃树脂。

当用于母料时，烃树脂据信用作“稀释剂”，它使两种不类似的聚合物相容。烃树脂也可用来降低聚合物母料的熔体粘度，它改进了将母料各成分完全分散到最终共混物中的能力。当添加到聚丙烯中时，烃树脂与聚烯烃的无定形相结合并提高聚烯烃无定形相的Tg，并

最终提高其模量。

适合用作母料的添加剂的高密度聚乙烯是密度高于 0.935g/cm^3 的那些。优选地，密度应该高于 0.950g/cm^3 ，其中最优秀的 HDPE 的密度为 0.960g/cm^3 或更高。随着密度的提高，HDPE 的结晶度%也增加，因此，密度是 HDPE 引发结晶的能力的粗略量度。

HDPE 的效率取决于 HDPE 在最终聚烯烃共混物中的完全和极其精细地分散的分布状况。结果，HDPE 的效率取决于 HDPE 在母料中的分散程度，以及与母料在将 HDPE 分散在聚烯烃共混物中的效率有关。

为了有效地分散在母料配制料中，HDPE 的分子量 (M_w) 应该适当的低。熔体指数 (MI) (ASTM D-1238， $190\text{ }^\circ\text{C}$ 和 2.16kg 负载) 是相对分子量和流动性的良好指数。在该应用中有效的 HDPE 品级应该具有 MI 高于 $1.0\text{g}/10\text{min}$ ，并优选高于 $5.0\text{g}/10\text{min}$ 。最优秀的是 MI 高于 $10\text{g}/10\text{min}$ 的 HDPE 品级。例如，有效品级 HDPE 是 MI 值在 $10 - 30\text{g}/10\text{min}$ 之间 ($190\text{ }^\circ\text{C}$, 2.16kg) 和密度为 0.950g/cm^3 或更高的品级。具有较低 M_w 和较高流动性的 HDPE 是需要的，因为两种因素使得它更易将 HDPE 分散在处于更细小和更多的畴中的聚烯烃中。然而，如果 MI 太高，熔体流动性过高并阻止 HDPE 高效地分散于聚烯烃中。具有最大密度的 HDPE 显示出最快和最完全的结晶性能。对结晶有强烈倾向的 HDPE 是需要的。用于本发明的高效 HDPE 是 ALATHON H6611 聚合物 (购自 Lyondell Petrochemical Company)，它具有 MI 为 $11.0\text{g}/10\text{min}$ ，和密度为 0.965g/cm^3 。

虽然不想受特殊机理的限制，但是可以相信，HDPE 在母料配制料中的作用是改进聚烯烃，尤其均聚丙烯的结晶行为。HDPE 不是用作体积掺合成分，它在普通应用中的作用更像是成核剂 - 一种加速结晶速率和改变材料的结晶行为的试剂，甚至是当使用量非常小的时候。

理想的母料组合物含有一定的添加剂浓度，足以引入足够量的高密度聚乙烯聚合物连同烃树脂和/或聚烯烃，以获得具有所需增强性能的共混组合物。在母料配制料中高软化点烃树脂和 HDPE 都被认为是活性成分或添加剂。母料中活性成分的浓度可以是 $5\text{wt\%} - 100\text{wt\%}$ 。活性成分的一个范围是 $50\text{wt\%} - 100\text{wt\%}$ 。所以在一个实施方案中，添加剂在母料中的存在量为 $15-80\text{wt\%}$ ，而聚烯烃是 $20-85\text{wt\%}$ 。在另一个实施方案中，添加剂的存在量为 $15-100\text{wt\%}$ ，而母料中聚烯烃的量是 $0 - 85\text{wt\%}$ 。在另一实施方案中，母料中添加剂的存在量为 80wt\% ，

而聚烯烃中的母料水平是 20wt%。

欲获得所需性能改进的烃树脂和 HDPE 的可接受的重量比例是从烃树脂/HDPE 重量比例 0/1(没有添加树脂, 100% HDPE 作为活性剂)至重量比例 10/1。一个组成范围是烃树脂/HDPE 重量比例在 0.5/1 – 4/1。在母料配制料中, HDPE 的浓度从超过总混合物的 40wt%, 除非烃树脂/HDPE 的重量比是 0.5:1 或更高。

在母料配制料中, 能够使用各种聚烯烃, 例如包括含 2 – 8 个碳原子的单 α -烯烃单体的聚合物, 其中聚丙烯聚合物是优选的。聚烯烃可以是密度低于 0.930g/cm³的乙烯聚合物。在另一个实施方案中, 聚烯烃选自由聚丙烯和有至多 20wt% 选自乙烯和 C₄-C₈ 单 α -烯烃的单体的聚丙烯聚合物组成的组。所以, 聚烯烃聚合物可以包括 C₂-C₈ 烯烃的均聚物或两种或多种 C₂-C₈ 烯烃的共聚物, 烯烃包括但不限于丙烯、丁烯-1、己烯和 4-甲基戊烯-1。本发明也使用乙烯和丙烯的无规共聚物, 如等规丙烯-乙烯共聚物, 根据 ASTM D 1505 在 23 °C 下测得的密度为 0.85–0.92g/cm³ 和根据 ASTM D 1238(条件在 230 °C 和 2.16kg) 测定的熔体流动指数为 2 – 15g/10min。聚丙烯共聚物可以用催化剂如 AlCl₃ 和 TiCl₄, 使用常规的聚合方法来合成。满足以上定义的聚烯烃描述在 US 5,213,744 中。母料中聚烯烃比例按类似于将要向其中添加熔体共混物的聚合物来选择, 或如果明显不同, 在母料中的存在量应该使得它在聚合物制品中的存在量低于 5wt%。

对于膜应用所使用的母料配制料, 各种品级的聚丙烯聚合物是优选的, 例如高分子量立构规整半结晶性聚丙烯。如果需要更显刚性的浇铸聚丙烯膜, 使用聚丙烯均聚物是最优选的。熔体流动速率(MFR)(230 °C, 2.16kg 负载)为 0.5–50g/10min 的聚丙烯能够用于本发明, 在 2–10g/10min 之间是优选的, 而 MFR 在 2.0–5.0g/10min 之间是最优选的。

母料的熔体流动速率(MFR)和聚烯烃共混聚合物的 MFR 有助于确定母料分布进入聚烯烃的效率。如果聚烯烃共混聚合物显示出低的 MFR, 则母料将最好地分布, 如果它也显示 MFR 一般在聚烯烃聚合物的这一值的 2 – 20 倍之间的话。如果共混聚合物具有较高的 MFR, 那么 MFR 高于前一种情况的母料配制料是需要的, 也即相对于聚烯烃聚合物的 MFR 的 2 – 20 倍, 它将与母料混合。

本发明的母料配制料能够用来制备各种各样的仅含有高密度聚乙烯或还含有烃树脂的聚烯烃共混组合物, 该组合物显示出增强的机械和光学性能。这些聚烯烃组合物尤其可用于

浇铸膜应用。

聚烯烃共混物应该引入必要的添加剂，母料添加量在 2 - 25wt% 之间，4 - 10wt% 是优选和在 4 - 8wt% 之间是最优选的。

在最终聚合物配制料中聚烯烃共混聚合物包括任何品级的聚合物或以上对于母料所描述的聚合物的共混物，它能够被存在于母料中的改性剂（例如烃树脂和 HDPE）改变到所规定的程度。例如，在用于制造挤出产品（例如膜）的最终共混物中使用的聚烯烃可以从就适用于母料而列举的上述那些聚烯烃中选择一种。虽然在母料中使用的聚烯烃和在共混物中使用的聚烯烃可以完全不同，但优选的是它们相同。在一个实施方案中，本发明涉及包括聚丙烯聚合物的最终聚合物配制料，该聚丙烯聚合物已通过添加仅含有低水平的 HDPE 或还含有烃树脂的母料加以改性。所得到的聚烯烃共混物显示出改进的性能，这是与单独的聚烯烃聚合物的性能相比而言的。在另一个实施方案中，配制料包含通过熔融共混低水平的烃树脂和 HDPE 而加以改性的聚丙烯。最终的共混物显示出下述性能中的任何一种或全部：A) 模量值，比未改性的聚丙烯聚合物的值高 15-70%，B) 优异的结晶行为，和 C) 与未改性的聚丙烯可比的或比它更好的雾度值。

聚丙烯均聚物可由上述添加剂最有效地改性并在本发明浇铸膜应用中是优选的。在浇铸膜中，MFR 为 2-10g/10min (230 °C, 2.16kg) 的聚丙烯均聚物是优选的。在浇铸膜应用中使用的聚丙烯均聚物的典型 MFR，在本发明中特别要求的，正常是 7g/10min。在烃树脂添加量为 5wt% 或 5wt% 以上时，烃树脂将对延性和冲击性能有负面影响。因为这后一限制，优选地是，烃树脂能够以占最终聚丙烯共混物的 0 - 5wt% 的烃水平，但优选以 2 - 3.5wt% 的水平被引入到最终聚烯烃（例如聚丙烯）配制料中。

尽管已经知道添加到聚烯烃（优选聚丙烯）中的高软化点烃树脂能够提高聚烯烃的模量，本发明人发现，将低水平的 HDPE 和低水平的烃树脂混合甚至是使聚烯烃如聚丙烯变硬的更有效途径。在研究这一情况的同时，惊奇地发现，将低水平的单独 HDPE 加入到聚烯烃中也能够显著使聚烯烃变硬。事实上十分惊奇的是，以上给定的那么少量的 HDPE 添加到聚烯烃中将会在聚烯烃的机械性能上获得显著的改进，正如下面的实施例所说明的：当向聚丙烯中添加 0.7-3wt% 的 HDPE（更优选 1.5-2.5wt% HDPE）时，会使材料的拉伸模量提高 20 - 50%。低 HDPE 添加量因而是优选的，因为在较高的 HDPE 用量下聚烯烃性能的提高受到损失和/或观察到因存在 HDPE 而引起的负面影响。

在本发明的一个实施方案中， HDPE 能够以 0.3-4.0wt%的量引入到改性聚丙烯配制料中，其中 HDPE 的添加量为 0.7-3.0wt%是优选的而 HDPE 添加量为 1.5-2.5wt%是最优选的。在较低的 HDPE 量(例如低于 0.3wt%)下，即使当分散良好，也很难再现性地改进聚丙烯配制料的机械性能。在较高量(高于约 4wt%)下， HDPE 的畴尺寸随着添加量的增加而增加，引起雾度的提高和延性的下降。

因此，另一实施方案涉及向聚丙烯聚合物中引入 2.0-3.5wt%的高软化点烃树脂，与所需少量的 HDPE 一起引入， HDPE 优选以 0.7-3.0wt%的量添加。此外，聚丙烯聚合物的性能可通过将少量的 HDPE 混合入聚丙烯中，典型地在 0.7-3.0wt%之间的量，得以显著的提高，此时没有使用烃树脂。

本发明将通过下面的实施例来进一步加以说明。

实施例 1 - 3

在对比实施例 1 和 1B 中，通过使用布拉本德(BRABENDER) D-6 型双螺杆挤出机将包含 REGALREZ® 1139 烃树脂(由 Hercules Incorporated 生产) 和 HIMONT PD-403 聚丙烯均聚物(从 Himont Incorporated 获得)的 50/50 混合物进行混合，该挤出机包括两个在大约 100rpm 下运转的反转啮合双螺杆。挤出机进料口的温度是大约 150 °C 和挤出机注嘴的温度是大约 220 °C。挤出机在喂料不足的状态下运转，为的是最大程度提高在挤出机中的停留时间。在这些条件下，样品在挤出机中混合大约 2 - 5 分钟，以便在造粒之前完全熔融和均化两组分。

在实施例 2 中， REGALREZ® 1139 烃树脂(50%)与购自 Exxon Chemical 的 PD 403 聚丙烯(35%)和购自 Lyondell 的 ALATHON M6210 HDPE(15%)的混合物进行干混，然后熔融均化，并按照实施例 1 中的同样方法用双螺杆挤出机造粒。

在实施例 3 中， PD 403 聚丙烯和 ALATHON M-6210 HDPE 的 70/30 混合物同样按照实施例 1 和 2 中方法进行混料。在实施例 1B 中，母料根据实施例 1 的方法来制造，只是所使用的聚丙烯是 ESCORENE 4292 聚丙烯，它是由 Exxon Chemical 生产的 2.0 MFR 品级的聚丙烯。

在实施例 1 - 3 中所述的每一种产品最终作为线材被挤塑到 2 英尺长的水浴中，在造粒之前使熔体固化。应该指出的是，在实施例 1 中高水平的 REGALREZ® 1139 烃树脂减慢了结晶/固化过程，使得一直到离开冷却浴 40 秒后为止，线材也没有足够的硬度来利索地切断。

在实施例 2 中， HDPE 的存在加速了固化过程，使得线材呈刚性并能够在离开冷却浴 20 秒后能够利索地切断。在实施例 3 中不含有烃树脂，线材有足够的硬度，在离开冷却浴后能够立即切粒。

实施例	RR 1139 树脂含量	HDPE 含量	线材速度 (英尺/秒)	所需线材长度 (冷却浴-造粒机)	所需的固化时间 (造粒机-冷却浴)
1, 1B (对比)	50%	-	15	10 英尺	40 秒
2	50%	15% M6210	15	5 英尺	20 秒
3	50%	30% M6210	15	0 英尺	0 秒

对比实施例 1 和 1B 中，缓慢的固化速度使得很难高效地将这一混合物转化成粒料形式。在实施例 2 中因添加 ALATHON M-6210 HDPE 而引起的较快的固化速度使得该过程更高效。

实施例 4 - 7

在实施例 4 中，浇铸膜样品是通过使用 3/4" 布拉本德 (Brabender) 单螺杆挤出机，将 ESCORENE 4193 浇铸膜级聚丙烯 (购自 Exxon Chemical Corporation, MFR 为 7.5g/10min) 通过 6" 宽的膜口模挤出而制备的。熔化聚合物被浇铸到用 40 °C 水冷却的金属冷辊上，然后通过调节相对于聚合物挤出速度的浇铸辊表面速度拉伸至 1.5 密耳的厚度。

在实施例 5 中，在与用来制备实施例 4 的膜的相同条件下，将 ESCORENE 4193 PP 和实施例 1 中 6% 的 REGALREZ® 1139 浓缩物的 94/6 混合物挤出成 1.5 密耳厚的浇铸膜。在这一实施例和后面的实施例中，添加剂自浓缩物混入聚丙烯基料中是在膜挤出过程中完成的。

在实施例 6 中，制得类似的膜，其中在与实施例 4 和 5 中相同的条件下将含有实施例 2 中的 6% 的 [REGALREZ 1139 + HDPE] 浓缩物的混合料挤出成膜。

在实施例 7 中，在与前面实施例相同的条件下制备浇铸膜，其中使用了 ESCORENE 4193 与实施例 3 的浓缩物的 94/6 混合物。测量实施例 4 - 7 的每一个膜样品的拉伸性能，列于下表。

实施例	添加剂	% RR-1139	% HDPE	雾度 (%)	屈服应力 (Kpsi)		拉伸模量 (Kpsi) MD/TD
					MD/TD	(Kpsi)	
4 (对比)	-	-	-	5.7	3.04/3.13	102/114	
5 (对比)	6%, 1	3	-	5.7	3.40/3.07	129/121	
6	6%, 2	3	0.9	8.2	3.63/3.49	135/135	
7	6%, 3	-	1.8	-	HDPE 凝胶	HDPE 凝胶	

含有 REGALREZ 1139 烃树脂的实施例 5 的膜比不含有烃树脂添加剂的实施例 4 中制造的膜显示出更高的劲度(拉伸模量)和更高的 MD 屈服应力，除了 REGALREZ 1139 以外还含有少量 ALATHON M-6210 HDPE 的实施例 6 中的对比膜比不含有 HDPE 的实施例 5 中的膜显示出甚至更高的屈服应力和模量值。根据实施例 7 中制造的膜质量很差，因为来自实施例 3 的母料的 HDPE 在聚丙烯基料中的分散性太差。该膜质量差并在反方向上显示出较差的延性。

在实施例 6 中，少量的 HDPE 的存在提高 REGALREZ 1139 烃树脂在提高浇铸膜劲度上的效率。 HDPE 本身不具有所需效果，因为在膜浇铸步骤中它不能均匀地分散在聚丙烯中。

实施例 8 - 13

在实施例 8(对比)中，用购自 Exxon Corporation 的、标称 MFR 为 2.0g/10min 的 Escorene 4292 聚丙烯制造浇铸膜。按实施例 4 中的操作程序，使用 40 °C 水冷却的浇铸辊，只是浇铸辊的速度和挤出速度加以调节以产生 3 密耳厚的膜来制造膜。

在实施例 9(对比)中，根据实施例 8 中的操作程序来制造浇铸膜样品，只是聚合物原料是 ESCORENE 4292 聚丙烯与实施例 1 的母料混合的 94/6 混合物，使得最终的膜含有 3% REGALREZ 1139 烃树脂。

在实施例 10 中，按照与前面实施例中相同的方法来制造膜，只是聚合物原料是 ESCORENE 4292 聚丙烯和实施例 2 中所述母料的 94/6 混合物，使得最终的膜含有 3% REGALREZ 1139

和 0.9% ALATHON M6210 HDPE。

这些膜的拉伸性能在纵向和横向都测定，结果列于下表。通过比较数值，可以看出实施例 10 中 HDPE 的存在同时提高了浇铸膜的拉伸模量和屈服强度，这是与未改性的聚丙烯膜（实施例 8）和含有 REGALREZ 1139 但不含有 HDPE 的膜（实施例 9）相比而言的。

在实施例 11（对比）中，浇铸聚丙烯膜是按照与实施例 8 中相同的方法来制备的，只是浇铸辊速度被提高以减少膜厚度至 1.5 密耳。

在实施例 12（对比）中，按照与实施例 11 中相同的方法来制备 1.5 密耳厚的浇铸膜，只是聚合物组成与实施例 9 中的聚合物相同，膜含有 3% 的 REGALREZ 1139。

同样在实施例 13 中，通过使用在实施例 10 中所使用的聚合物共混物来制备类似的 1.5 密耳厚的膜，其中最终的膜含有 3% REGALREZ 1139 和 0.9% ALATHON M6210 HDPE。

所制备的膜的拉伸性能列于下表。将实施例 8 与 13 对比，薄型膜的拉伸模量没有提高到与通过添加 REGALREZ 1139 树脂或添加该树脂与 ALATHON M6210 HDPE 的混合物所制备的较厚膜的模量相同的程度。实施例 12 与 13 比较，说明了 HDPE 与 REGALREZ 1139 树脂一起添加对拉伸模量没有附加作用。

实施例	添加剂	膜厚度	%	%	拉伸模量	屈服应力
			RR-1139	HDPE	(Kpsi) MD/TD	(Kpsi) MD/TD
8(对比)	-	3.2 密耳	-	-	112/112	3.02/2.88
9(对比)	6%, 1	3.3 密耳	3	-	117/120	2.89/2.79
10	6%, 2	3.0 密耳	3	0.9	141/128	3.39/3.11
11(对比)	-	1.5 密耳	-	-	98/99	2.75/2.67
12(对比)	6%, 1	1.6 密耳	3	-	103/107	2.73/2.66
13	6%, 2	1.7 密耳	3	0.9	108/110	2.67/2.64

将所述实施例 8 与 13 进行比较，可以看出，对于每一种聚合物组合物，降低膜厚会降低最终膜的拉伸模量。因为膜厚度减少，聚合物熔体冷却更快并强迫结晶在较低的温度下发

生。这一作用影响聚合物结晶的能力，导致薄型浇铸膜中较低的模量值。

应该指出的是，对于同时含有 REGALREZ 1139 烃树脂和 ALATHON M6210 HDPE 的膜所观察到的较高模量值仅仅能够在兼顾膜厚和浇铸辊温度的有限条件下获得。降低膜厚或降低浇铸辊温度都损害聚合物从熔体结晶的能力，并且两种条件都大大降低了少量的 ALATHON M6210 HDPE 在改进浇铸聚丙烯膜的机械性能上的效率。将 HDPE 和烃树脂一起加入到浇铸聚丙烯膜配制料中的协同效果似乎与膜浇铸步骤中 HDPE 对聚丙烯结晶的作用有关。这一作用并不能通过向配制料中开始就添加少量的 HDPE 来实现。所需效果受到所添加的 HDPE 的类型、HDPE 在聚合物熔体中的分散度和膜浇铸步骤中结晶条件的制约。非常希望使用 [烃树脂 + HDPE] 母料配制料，它不象实施例 2 的配制料对膜浇铸条件那样敏感。

实施例 14 - 17

在实施例 14 中，将由 [50% REGALREZ 1139 烃树脂 + 15% ALATHON M6611 HDPE (Lyonde11) + 35% ESCORENE 4292 PP] 组成的共混物熔融混合，并按照与实施例 1 和 2 中的浓缩物产物相同的方法挤出成粒料形式。

在实施例 15 中，制备类似的浓缩物共混物，只是 ALATHON H5121 是以 15% 的量添加的 HDPE 型。

实施例 16 是含有 12.5% 与 ALATHON H5234 HDPE 类似的母料，而在实施例 17 中母料含有 12.5% ALATHON H5618 HDPE。由实施例 14 - 17 代表的共混物比由实施例 1 代表的没有 HDPE 的共混物有更快的挤出线材固化速度，且两者可以更高效地造粒。这两种类型的 HDPE 是注塑级的聚合物，且不同于实施例 2 中的 M6210 品级，如下所述。

实施例	REGALREZ 1139 含量	HDPE 含量	HDPE 熔体指数 (ASTM D1238)	HDPE 密度 (g/cm ³)
2	50%	15% ALATHON M6210	1.0	0.962
14	50%	15% ALATHON M6611	11.0	0.966
15	50%	15% ALATHON H5121	12.0	0.951
16	50%	12.5% ALATHON H5234	34.0	0.952
17	50%	12.5% ALATHON H5618	18.0	0.956

M6210 级是较高的 M_w 挤出级 HDPE。较高的 M_w 会对聚合物均匀分散在共混物中的能力有不利的影响，并在制造薄型浇铸膜时在快速冷却条件下减慢分散的 HDPE 在这一共混物中的结晶速度。

实施例 18 - 25

在实施例 18 (对比) 中，按照与实施例 4 - 7 中的膜相同的方法，通过将熔体浇铸在由 50 °C 水冷却的浇铸辊上，由 ESCORENE 4292 聚丙烯来制备 2 密耳厚的浇铸膜。

在所述实施例 19 (对比) 中，按照与实施例 18 相同的方法，由 ESCORENE 4292 PP 与 7% 的在实施例 1B 中所述的 50% REGALREZ 1139 烃树脂浓缩物的共混物制备膜。

在实施例 20 中，根据实施例 18，由 ESCORENE 4292 PP 与 7% 的在实施例 14 的母料(含有 50% REGALREZ 1139 + 15% ALATHON H661 HDPE)来制备浇铸 PP 膜。

在实施例 21 中，从 ESCORENE 4292 PP 与 7% 的实施例 15 的含有 50% REGALREZ 1139 + 15% ALATHON H5112 HDPE 的母料的共混物来制备类似的膜。测量这些浇铸膜的拉伸性能，列于下表。应该指出的是，含有 REGALREZ 1139 烃树脂的膜显示出显著的高拉伸模量，而除了 REGALREZ 1139 烃树脂外还含有 ALATHON H6611 或 H5112 HDPE 的母料制得的膜显示出甚至更高的模量值和更高的拉伸屈服应力值。

在实施例 22 - 25 中，按照与实施例 18 - 21 的膜相同的方法来制备浇铸膜，只是浇铸辊冷却用水是 40 °C，而不是 50 °C。测量这些膜的拉伸性能列在下表中与前面的实施例的值比较。较低的浇铸辊温度会引起处理过的熔体在较低的温度下结晶并降低其最终结晶度。与实施例 22 - 25 中比较，这一作用进而会引起较低的拉伸模量和屈服应力值。在实施例 24 中，除了 3.5% REGALREZ 1139 还含有 ALATHON H6611 HDPE，浇铸膜保持最高模量和屈服应力值，而实施例 25 的膜，含有 ALATHON H5112 HDPE，显示出稍低的值。含有 3.5% REGALREZ 1139 但没有添加 HDPE 的对比实施例 23 的膜与另外还含有 HDPE 的膜相比，在拉伸模量和屈服应力上显示了相对于从 100% ESCORENE 4292 PP (对比实施例 22) 制备的膜而言的较小的提高。在前面这些实施例中，REGALREZ 1139 的添加使浇铸聚丙烯膜变硬，而另外还含有 1.05% HDPE 的膜甚至更硬。HDPE 的影响更象是在膜浇铸步骤中对聚丙烯结晶的协同效应。ALATHON H6611，高度结晶的 HDPE (密度 0.966)，在这一应用中尤其高效。

实施例	添加剂	浇铸温度	膜尺寸 (m1)	%	%	雾度 (%)	模量 (Kpsi) MD/TD	屈服应力 (Kpsi) MD/TD
				RR-1139	HDPE			
18 (对比)	-	50 °C	1.9	-	-	7.8	106/112	2.98/3.00
19 (对比)	7%, 1B	50 °C	2.0	3.5	-	6.9	127/125	3.19/3.07
20	7%, 14	50 °C	1.6	3.5	1.05	5.9	133/138	3.42/3.48
21	7%, 15	50 °C	1.9	3.5	1.05	5.5	136/134	3.46/3.38
22 (对比)	-	40 °C	2.0	-	-	4.3	100/98	2.76/2.64
23 (对比)	7%, 1B	40 °C	1.9	3.5	-	2.4	113/115	2.53/2.80
24	7%, 14	40 °C	2.0	3.5	1.05	2.5	133/133	3.34/3.21
25	7%, 15	40 °C	2.0	3.5	1.05	2.6	120/120	3.10/3.08

实施例 26 - 33

在实施例 26 - 29 中, 根据实施例 18 - 21 的操作程序来制备浇铸 PP 膜, 只是使用 Amoco 82-6721Y 聚丙烯且浇铸辊的水温为 35 °C。

在实施例 30 - 33 中, 根据前面四个实施例制备浇铸 PP 膜, 只是浇铸辊的水温提高到 42 °C, 该 82-6721Y 聚丙烯是由 Amoco 公司制造用于浇铸 PP 膜应用中的 7.5g/10min MFR 品级。对这些膜所测得的性能列于下表中。

实施例	添加剂	浇铸温度	膜尺寸 (m1)	%	%	雾度/ 光泽 (%)	模量 (Kpsi) MD/TD	屈服应力 (Kpsi) MD/TD
				RR-1139	HDPE			
26 (对比)	-	35 °C	1.9	-	-	3.8/77	112/111	2.83/2.83
27 (对比)	7%, 1B	35 °C	1.8	3.5	-	3.0/80	115/124	2.92/2.97
28	7%, 14	35 °C	1.8	3.5	1.05	5.1/81	144/143	3.36/3.38
29	7%, 15	35 °C	1.8	3.5	1.05	4.6/82	137/138	3.21/3.27
30 (对比)	-	42 °C	2.0	-	-	6.1/71	113/111	2.93/2.93
31 (对比)	7%, 1B	42 °C	2.0	3.5	-	5.7/70	124/126	3.06/3.11
32	7%, 14	42 °C	1.7	3.5	1.05	4.6/81	151/148	3.62/3.59
33	7%, 15	42 °C	1.7	3.5	1.05	4.8/79	139/140	3.43/3.36

只含有 REGALREZ 1139 添加剂的浇铸 PP 膜显示出稍高的屈服应力和模量值，而另外还含有 1.05% HDPE 的膜显示出明显更高的值。密度为 0.966 的 ALATHON H6611 品级 HDPE 与 REGALREZ 1139 烃树脂结合在使浇铸 PP 膜变硬方面尤其有效。

实施例 34 - 43

在实施例 34(对比)中，按照类似于实施例 26 的方式由 Amoco 82-6721Y 聚丙烯制备浇铸 PP 膜，只是浇铸辊的水温设定在 28 °C。

在实施例 35(对比)中，按照实施例 34 的方式来制备膜，只是 7% 的实施例 1B 的 REGALREZ 1139 母料与聚丙烯共混。

在实施例 36 中，按照类似于前面实施例的方法来制备膜，其中所添加的母料如实施例 14 中所述，除了 REGALREZ 1139 以外还含有 ALATHON H6611 HDPE。

在实施例 37 中，按照类似于前面实施例的方法来制备膜，其中所添加的母料如实施例 16 中所述，除了 REGALREZ 1139 以外还含有 12.5% 的 ALATHON H5234 HDPE。

在实施例 38 中，按照类似于前面实施例的方法来制备膜，其中所添加的母料如实施例 17 中所述，除了 REGALREZ 1139 以外还含有 12.5% 的 ALATHON H5618 HDPE。

在实施例 39 - 43 中，按照实施例 34 - 38 中同样的方法来制备浇铸 PP 膜，只是浇铸辊的冷却水温度提高到 50 °C。在这些实施例中所制备的膜的性能列于下表。

实施例	添加剂	浇铸 温度	膜 尺寸 (m1)	% RR-1139	% HDPE	雾度/ 光泽 (%)	模量 (Kpsi) MD/TD	屈服应力 (Kpsi) MD/TD
34 (对比)	-	28 °C	1.3	-	-	1.2/85	102/105	2.69/2.58
35 (对比)	7%, 1B	28 °C	1.7	3.5	-	0.9/90	124/121	3.08/3.01
36	7%, 14	28 °C	1.7	3.5	1.05	4.4/81	134/130	3.29/3.20
37	7%, 17	28 °C	1.5	3.5	1.05	3.4/79	132/137	3.30/3.27
38	7%, 18	28 °C	1.5	3.5	1.05	3.2/82	126/132	3.14/3.06
39 (对比)	-	50 °C	1.5	-	-	10.5/44	124/125	3.17/3.16
40 (对比)	7%, 1B	50 °C	1.9	3.5	-	13.0/60	135/137	3.34/3.26
41	7%, 14	50 °C	1.7	3.5	1.05	4.2/79	179/169	4.16/4.05
42	7%, 17	50 °C	1.5	3.5	1.05	3.3/83	158/158	3.82/3.66
43	7%, 18	50 °C	1.5	3.5	1.05	3.8/79	175/165	4.09/3.89

正如以上实施例所指出的，通过丙烯配制料中添加 REGALREZ 1139 烃树脂会提高由混合物制得浇铸 PP 膜的劲度，并且通过引入少量的 HDPE 甚至会进一步协同提高浇铸 PP 膜的劲度。在实施例 34 - 43 中，使用了各种品级的 HDPE 来改性浇铸 PP 膜的机械性能，在膜浇铸条件下有良好的效果。HDPE 原料是低分子量的注塑级，这使得它们更容易分散在聚丙烯的配制料中，并使材料在快速冷却的条件下更易结晶。重要的是，HDPE 被引入到烃树脂母料中能够改性浇铸聚丙烯膜的性能，甚至当薄膜厚度是薄型或浇铸温度是在典型的膜浇铸条件下限时。

实施例 44 - 46

在实施例 44 中，由 40% REGALREZ 1139 烃树脂 + 20% ALATHON H6611 HDPE + 40% ESCORENE 4292 PP 组成的 REGALREZ 1139 母料配制料被熔融共混并按照实施例 14 - 17 中所述方法进行造粒。

在实施例 45 中，制得含有 40% REGALREZ 1139 烃树脂 + 40% ALATHON H6611 HDPE + 20% ESCORENE 4292 PP 组成的类似母料。

在实施例 46 中，按照与实施例 45 和 46 类似的方法，通过让 30% ALATHON H6611 HDPE 和 70% ESCORENE 4292 PP 混合来制备母料。

应该指出的是，含有较多量的烃树脂的母料配制料固化缓慢，归因于含有无定形树脂的共混物的较缓慢的结晶速度。同样应该指出的是，向这些烃树脂母料配制料中添加 HDPE 会使熔融共混物更快地固化和变硬，使含有 HDPE 的母料在混料过程中更高效地造粒。这一作用与 HDPE 对烃树脂母料配制料的结晶速度的作用有关。在聚丙烯中几种 REGALREZ 1139 和 HDPE 母料配制料的结晶性能可通过差示扫描量热法 (DSC) 来测量，其中聚合物共混物以 25 °C/min 的速度从熔体冷却至室温，由这一方法测量结晶总热量和峰值结晶温度。有或没有附加的 HDPE 的几种 REGALREZ 1139 母料配制料的 DSC 结晶特性列于下表。

实施例	REGALREZ 1139 含量(%)	HDPE 含量	结晶热 (焦耳/克)	峰值结晶温度 (℃)
ALATHON H6611	-	100%	192.8	105.5
ALATHON HS112	-	100%	141.5	106.8
Escorene 4292 PP	-	-	80.7	102.4
1(对比)	50	-	42.3	91.8
14	50	15%	59.9	97.9
15	50	15%	54.8	92.7
-	40	-	49.6	95.2
45	40	40%	92.6	112.6
-	40	60%	110.8	110.8

与聚丙烯相比， HDPE 显示出较高的结晶热和较快的结晶速度。较快的结晶速度可由以下情况来表示：与 PP 相比，冷却温度稍低于在 HDPE 中结晶所需要的聚合物峰值熔点。在 REGALREZ 1139 母料中，除了 REGALREZ 1139 烃树脂以外还含有 HDPE 的那些配制料同时显示出较高的结晶温度和较高的结晶热。两种作用都导致较快的速度， HDPE 改性的烃树脂母料在该速度下结晶至可使材料高效造粒的劲度值。

实施例 46 - 54

在实施例 47(对比)中，根据实施例 4 - 7 中所使用的操作程序，由 Amoco 10-6711 浇铸膜级聚丙烯(7.5g/10min, MFR)制备浇铸膜样品。在本实施例中，在膜制备过程中浇铸辊的冷却水温度设定在 40 ℃。

在实施例 48 中，用与实施例 47 同样的方法来制备膜，只是将 6%的实施例 44 中的母料添加到 Amoco 10-6711 PP 中。

在实施例 49 中，按照与前面两个实施例中同样的方法来制备浇铸膜，只是将 6%的实施

例 45 的母料材料添加到聚丙烯中。

在实施例 50 中，按照与前面三个实施例同样的方法来制备浇铸膜，只是添加 6% 的实施例 46 的母料。

在实施例 51 - 54 中，按照与实施例 47 - 50 的膜的相同方法来制备浇铸聚丙烯膜，只是所使用的聚丙烯品级是 ESCORENE 4292。这些膜样品的组成和拉伸性能列于下表。

实施例	添加剂	PP 类型	膜 尺寸 (ml)	RR- 1139 (%)	% HDPE	雾度/ 光泽 (%)	模量 (Kpsi) MD/TD	屈服应力 (Kpsi) MD/TD
47 (对比)	-	Amoco 10-6711	1.5	-	-	4.3/76	108/110	2.82/2.93
48	6%, 44	Amoco 10-6711	1.5	2.4	1.2	5.4/78	122/122	3.18/3.21
49	6%, 45	Amoco 10-6711	1.5	2.4	2.4	4.4/78	147/159	3.84/4.05
50	6%, 46	Amoco 10-6711	1.5	-	1.8	6.1/77	110/115	3.00/3.03
51 (对比)	-	Escorene 4292	1.5	-	-	3.6/73	105/99	2.87/2.79
52	6%, 44	Escorene 4292	1.6	2.4	1.2	2.6/85	129/136	3.38/3.41
53	6%, 45	Escorene 4292	1.5	2.4	2.4	2.7/83	118/134	3.27/3.39
54	6%, 46	Escorene 4292	1.5	-	1.8	3.0/76	134/129	3.65/3.49

在浇铸膜级 Amoco 10-6711 聚丙烯中，以等于 REGALREZ 1139 烃树脂和 ALATHON H6611 HDPE 的量添加到浇铸 PP 膜组合物中的实施例 45 的母料在提高膜的劲度上最有效。在低 MFR ESCORENE 4292 聚合物中，含有 H6611 HDPE 但不含有烃树脂的实施例 46 的母料与 [REGALREZ 1139 + HDPE] 母料一样在提高浇铸 PP 膜的模量上有效。

在这些和前面所有的实施例中，烃树脂和 HDPE 在膜浇铸方法的聚合物挤出过程中共混入聚丙烯聚合物中。为了获得对所需机械性能之作用，烃树脂和 HDPE 都必须合适分散在母料中，在母料和聚丙烯聚合物之间存在令人满意的粘度匹配，以使得在膜挤出过程中母料组分能够令人满意地分散在聚丙烯聚合物中。为此，与 [烃树脂 + HDPE] 母料的 MFR 一样，HDPE 聚合物的分子量或 MFR 是一个重要因素。对比前面表中的实施例结果，应该指出，添加含有 H6611 HDPE 但不含有 REGALREZ 1139 烃树脂的母料在提高较低 MFR ESCORENE 4292 聚合物（实施例 54）的劲度方面要比较高 MFR Amoco 聚合物（实施例 50）的相同母料更有效。在较高 MFR Amoco 聚合物中，含有 REGALREZ 1139 烃树脂和 HDPE 的母料组合物对提高劲度最有效（实施例 48 和 49），含有 H6611 HDPE 但不含有 REGALREZ 1139 烃树脂的母料仅稍稍有效（实施例 50）。在这些实施例中，烃树脂显著提高母料配制料的 MFR。这些作用是重要的，因为在母料最终效率上的重要因素是在母料和被改性聚丙烯聚合物之间有合适的粘度匹配，这影响着添加剂在膜中的最终分布。

用少量的 HDPE 改性的浇铸 PP 膜的增强劲度归因于较快结晶的 HDPE，进而加速改性配制料中 PP 的结晶速度。当浇铸膜时，冷却速度非常快，聚合物被骤冷至足够低的温度以在获得所需要的结晶度之前阻止进一步结晶。较快的结晶会在最终浇铸 PP 膜中引起较高的结晶度和较高的模量。用本发明的 [烃树脂 + HDPE] 母料改性的聚丙烯配制料的结晶性能可通过差示扫描量热法 (DSC) 来测量。由 DSC 来分析几种改性的 PP 配制料，其中材料以 25 °C/min 的速度从熔体冷却至室温，同时测量结晶总热量和峰值结晶温度。用有或没有附加的 REGALREZ 1139 烃树脂的 ALATHON H6611 HDPE 改性的几种 PP 配制料的结晶性能列于下表。

实施例	聚丙烯类型	REGALREZ 1139 含量(%)	HDPE 含量	结晶热 (焦耳/克)	峰值结晶温度 (℃)
47	Amoco 10-6711	-	-	88.4	107.6
49	Amoco 10-6711	2.4	2.4%	90.0	112.1
50	Amoco 10-6711	-	1.8%	91.6	111.4
51	Escorene 4292	-	-	76.6	108.0
53	Escorene 4292	2.4	2.4%	82.0	112.9
54	Escorene 4292	-	1.8%	82.6	112.1

正常情况，以与所添加的无定形树脂相同的百分用量向聚丙烯中添加烃树脂会降低峰值结晶温度并减少结晶热。在上表所列的实施例中，含有 ALATHON H6611 HDPE 的烃树脂改性配制料同时显示出较高的结晶热和较高的峰值结晶温度。同样只用 H6611 HDPE 改性的聚丙烯配制料也显示出相同的效果。这一效果可以在浇铸 PP 膜中有利地形成，而最终结晶度强烈地受到在膜浇铸过程中快速冷却的影响。

实施例 55 - 58

在实施例 55 中，从 HD642H 聚丙烯 - 由 Borealis (哥本哈根，丹麦) 生产的浇铸膜级聚合物 - 制备浇铸聚丙烯膜。根据实施例 4 的操作程序来浇铸膜，其中聚合物被挤出到表面温度为 50 °C 的冷辊上，并调节浇铸速度以使所产生的浇铸膜正常 1.5 密耳厚。在实施例 56 中，按照与实施例 55 类似的方法来制备膜，只是聚合物原料含有 7% 的 REGALREZ 1139 烃树脂/聚丙烯浓缩物 (根据实施例 1B 制备的)，只是在共混物中 REGALREZ 1139 的浓度从 50% 减少到 40%。在实施例 57 中，按照前面两个实施例相同的方法来制备浇铸 PP 膜，只是 7% 的实施例 44 的母料与 Borealis 聚合物共混。在实施例 58 中，制备一种类似的膜，其中 7% 的实施例 45 的母料与 Borealis 聚合物共混。

测量这些浇铸膜的拉伸性能和阻隔性能。每一种膜的组成及其相应的特性列于下表进行比较。

	实施例 55	实施例 56	实施例 57	实施例 58
BOREALIS HD642H PP	100	97.2	95.8	94.4
REGALREZ 1139 树脂	-	2.8	2.8	2.8
ALATHON H6611 HDPE	-	-	1.4	2.8
MB 类型	-	实施例 1B	实施例 44	实施例 45
拉伸模量, Kpsi, MD/TD	109/108	126/126	146/150	154/159
屈服应力, Kpsi, MD/TD	3.07/3.05	3.24/3.22	3.81/4.06	3.92/4.07
雾度 (%)	9.4	6.6	5.1	4.4
45°光泽 (%)	58	66	70	73
水汽透过率 (g-mil/m ² -天), 100°F, 90%RH	9.86	9.08	7.10	6.77
O ₂ 透过率θ 23 °C, (cc-mil/m ² -天-大气压)	8840	8630	6700	6730

用另外含有 HDPE 的烃树脂母料复合物制备的实施例 57 和 58 显示的拉伸模量和屈服强度明显高于不含烃树脂的聚丙烯膜，而且明显高于含有 2.8% REGALREZ 1139 但不含 HDPE 的膜的值。通过使用实施例 44 和 45 的母料所制得的膜(向该膜引入 HDPE 和 REGALREZ 1139)比没有 HDPE 的对比膜显示出明显更好的水汽和氧阻隔性能。本发明的新型配制料提供了一种改进聚丙烯膜的阻隔性能的方式。

尽管已结合某些优选的实施方案描述了本发明以使本发明的各个方面被完全理解和认识，但并无意将本发明限制于这些特定的实施方案。相反，是想要覆盖可包括在由权利要求所定义的本发明范围内的所有变化形式、改进形式和等同形式。