



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110891759 A

(43)申请公布日 2020.03.17

(21)申请号 201880047399.5

(22)申请日 2018.07.13

(30)优先权数据

62/538453 2017.07.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/042137 2018.07.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/022974 EN 2019.01.31

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 C·F·J·邓都尔德

N·T·Y·丹格 E·M·库伯什

E·L·李

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

B29C 48/00(2019.01)

C08F 110/02(2006.01)

C08L 23/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

用于低速挤出涂布操作的低密度基于乙烯的聚合物

(57)摘要

聚乙烯均聚物包含以下特性:a)1.0至3.5分克/分钟的熔融指数(I2);b)Mw(abs)与I2关系式: $Mw(abs) \geq A+B(I2)$,其中 $A=3.20 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $B=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟);c)Mw(abs)与I2关系式: $Mw(abs) \leq C+D(I2)$,其中 $C=3.90 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $D=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟)。

1. 一种聚乙烯均聚物,其包含以下特性:
 - a) 1.0至3.5分克/分钟的熔融指数(I₂);
 - b) Mw(abs)与I₂关系式: $Mw(abs) \geq A+B(I_2)$,其中 $A=3.20 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $B=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟);
 - c) Mw(abs)与I₂关系式: $Mw(abs) \leq C+D(I_2)$,其中 $C=3.90 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $D=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟)。
2. 根据权利要求1所述的聚乙烯均聚物,其中所述均聚物另外包含:d) 满足以下关系式的“按聚合物的总重量计并且如通过GPC(abs)所测定的大于 10^6 克/摩尔的分子量的重量分率(w)”: $w \geq I+J(I_2)$,其中 $I=0.065$,并且 $J=-2.00 \times 10^{-3}$ 分钟/分克。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚乙烯均聚物,其中所述均聚物的G'值满足以下关系式: $G' > K+L \cdot \log(I_2)$,其中 $K=155$ Pa,并且 $L=-20$ Pa/log(分克/分钟)。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯均聚物,其中所述均聚物的G'值 ≥ 150 Pa。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯均聚物,其中所述均聚物按所述均聚物的重量计的己烷可提取水平 ≤ 3.0 wt%。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯聚合物,其中所述聚合物的密度为0.916g/cc到0.921g/cc。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯均聚物,其中所述均聚物在包含管状反应器的反应器配置中制备。
8. 一种组合物,其包含根据前述权利要求中任一项所述的聚乙烯均聚物。
9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述组合物在290℃至320℃的温度、8至15g/m²的涂层重量和60至200米/分钟的线速度下的“内缩”值 ≤ 140 mm。
10. 一种制品,其包含由根据权利要求8至9中任一项所述的组合物形成的至少一个组件。

用于低速挤出涂布操作的低密度基于乙烯的聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年7月28日提交的美国临时申请62/538453的权益。

背景技术

[0003] 用于在纸、板、铝等上挤出涂布的树脂典型地在高温条件(例如270°C至350°C)和高速(例如300-800米/分钟)下加工。需要LDPE树脂,其可在较低挤出速度(例如60-300米/分钟)和低至中等涂层重量(例如8-15g/m²)下使用并且仍然产生内缩值良好的涂层。

[0004] 管状树脂产品在以下参考文献中描述:US 9228036、US 9334348、US 9394389、US 2016/0304638和WO 2013/083285。然而,仍然需要新聚乙烯均聚物,其适合于挤出涂层应用并且其可在较低挤出速度(例如60-300米/分钟)和低至中等涂层重量(例如8-15g/m²)下加工并且仍然产生良好的内缩值。另外需要这类均聚物可在高温条件(例如270°C至350°C)下加工。另外需要这类均聚物提供良好的幅材边缘稳定性(稳定的涂层宽度,在涂层幅材的每一侧上具有最大1-2mm的低宽度差异)、低己烷可提取率和良好的剪切稀化。另外需要这类聚合物可在无任何化学改性的情况下,例如在于反应器、分离器、挤出机等中不使用交联剂的情况下、或不使用共混操作的情况下制备。这些需要已经通过以下本发明满足。

发明内容

[0005] 聚乙烯均聚物包含以下特性:

[0006] a) 1.0至3.5分克/分钟的熔融指数(I2);

[0007] b) Mw(abs)与I2关系式: $Mw(abs) \geq A+B(I2)$,其中 $A=3.20 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $B=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟);

[0008] c) Mw(abs)与I2关系式: $Mw(abs) \leq C+D(I2)$,其中 $C=3.90 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $D=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟)。

附图说明

[0009] 图1描绘本发明和比较乙烯均聚物的GPC(LS)图。

具体实施方式

[0010] 聚乙烯均聚物(例如LDPE)包含以下特性:

[0011] a) 1.0至3.5分克/分钟的熔融指数(I2);

[0012] b) Mw(abs)与I2关系式: $Mw(abs) \geq A+B(I2)$,其中 $A=3.20 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $B=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟);

[0013] c) Mw(abs)与I2关系式: $Mw(abs) \leq C+D(I2)$,其中 $C=3.90 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $D=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟)。

[0014] 聚乙烯均聚物可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0015] 在一个实施例中,均聚物另外包含:d) 满足以下关系式的“按聚合物的总重量计并

且如通过GPC (abs) 所测定的大于 10^6 克/摩尔的分子量的重量分率(w) : $w \geq I+J$ (I2), 其中 $I=0.065$, 并且 $J=-2.00 \times 10^{-3}$ 分钟/分克。

[0016] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的熔融指数 (I2) 为1.0至3.2、或1.0至3.0、或1.0至2.8、或1.0至2.6。在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的熔融指数 (I2) 为1.2至3.5、或1.2至3.2、或1.2至3.0、或1.2至2.8、或1.2至2.6。在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的熔融指数 (I2) 为1.5至3.5、或1.5至3.2、或1.5至3.0、或1.5至2.8、或1.5至2.6。

[0017] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的 G' 值满足以下关系式: $G' > K+L \cdot \log(I_2)$, 其中 $K=155\text{Pa}$, 并且 $L=-20\text{Pa}/\log(\text{分克}/\text{分钟})$ 。

[0018] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的 G' 值 $\geq 150\text{Pa}$ 。

[0019] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物按均聚物的重量计的正己烷可提取水平小于或等于(\leq) 3.0wt%、或2.8wt%、或2.6wt%、或2.4wt%、或2.2wt%、或2.0wt%。

[0020] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的 $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$ 为16.0至23.0、或17.0至22.0、或18.0至21.0。

[0021] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的 $M_w(\text{abs})$ 为280至370kg/mol、或300至350kg/mol、或310至340kg/mol。

[0022] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的密度为0.916至0.921g/cc、或0.916至0.920g/cc、或0.916至0.919g/cc (1cc=1cm³)。

[0023] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物的密度为0.916至0.921g/cc、或0.917至0.920g/cc、或0.918至0.919g/cc (1cc=1cm³)。

[0024] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物在包含管状反应器的反应器配置中制备。在另一实施例中, 管状反应器包含 ≥ 4 、或 ≥ 5 个反应区。

[0025] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物为LDPE。

[0026] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物在高压聚合方法中制备。

[0027] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物在包含管状反应器的反应器配置中制备, 所述管状反应器包含四个反应区。

[0028] 在一个实施例中, 丙醛 (PA) 和丙烯在聚乙烯均聚物的聚合中用作链转移剂。在另一实施例中, 丙醛 (PA) 和丙烯存在于用于使聚乙烯均聚物聚合的反应器配置的每个反应区中。

[0029] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物在包含管状反应器的反应器配置中制备, 所述管状反应器包含至少两个富含乙烯的进料流。

[0030] 在一个实施例中, 聚乙烯均聚物通过自由基、高压聚合制备。

[0031] 组合物包含本文一个或多个实施例的聚乙烯均聚物。

[0032] 在一个实施例中, 组合物另外包含另一种基于乙烯的聚合物, 并且另外为基于乙烯的互聚物, 并且另外为基于乙烯的共聚物。在一个实施例中, 其它基于乙烯的聚合物为基于乙烯的互聚物。

[0033] 在一个实施例中, 组合物在290°C至320°C的温度、8至15g/m²或10至12g/m²的涂层重量和60至200米/分钟或60至150米/分钟或60至100米/分钟的线速度下的“内缩”值 $\leq 140\text{mm}$ 、或 $\leq 130\text{mm}$ 、或 $\leq 125\text{mm}$ 。

[0034] 在一个实施例中, 组合物在290°C至320°C的温度、5至10g/m²或5至8g/m²的涂层重

量和60至200米/分钟或60至150米/分钟或60至100米/分钟的线速度下的“内缩”值 \leq 140mm、或 \leq 130mm、或 \leq 125mm。

[0035] 在一个实施例中,组合物在320℃的温度、12g/m²的涂层重量和100米/分钟的线速度下的“内缩”值 \leq 130mm、或 \leq 120mm、或 \leq 110mm、或 \leq 100mm。

[0036] 制品包含由本文一个或多个实施例的组合物形成的至少一个组件。

[0037] 在一个实施例中,制品为涂层、膜或泡沫。

[0038] 本发明聚乙烯均聚物可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0039] 本发明组合物可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0040] 本发明制品可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0041] 聚合

[0042] 对于高压、自由基引发的聚合方法,已知两种基本类型的反应器。第一类型为具有一个或多个反应区的搅动高压釜容器(高压釜反应器)。第二类型为具有一个或多个反应区的夹套管(管状反应器)。

[0043] 所述方法的每个高压釜和管状反应器区中的压力典型地为100至400兆帕(MPa)、更典型地为120至360MPa,并且甚至更典型地为150至320MPa。所述方法的每个管状反应器区中的聚合温度典型地为100至400℃、更典型地为130至360℃,并且甚至更典型地为140至340℃。

[0044] 所述方法的每个高压釜反应器区中的聚合温度典型地为150至300℃、更典型地为160至290℃,并且甚至更典型地为170至280℃。本领域技术人员理解高压釜中的温度与管状反应器的温度相比显著较低并且差异较小,并且因此在基于高压釜的反应器系统中产生的聚合物中典型地观察到更有利的可提取水平。

[0045] 引发剂

[0046] 本发明的方法为自由基聚合方法。在本发明方法中使用的自由基引发剂的类型不是关键的,但优选地应用的引发剂中的一种应允许在300℃至350℃范围内的高温操作。通常使用的自由基引发剂包括有机过氧化物,如过酸酯、过缩酮、过氧酮、过碳酸酯和环状多官能过氧化物。

[0047] 这些有机过氧基引发剂以常规量,典型地按可聚合单体的重量计0.005至0.2wt%使用。过氧化物典型地以于合适溶剂中(例如于烃溶剂中)的稀释溶液形式注射。

[0048] 其它适合的引发剂包括偶氮二羧酸酯、偶氮二羧酸二腈和1,1,2,2-四甲基乙烷衍生物,以及能够在期望操作温度范围内形成自由基的其它组分。

[0049] 在一个实施例中,引发剂添加到聚合的至少一个反应区,并且其中引发剂的一秒半衰期温度大于255℃,优选地大于260℃。在另一实施例中,这类引发剂在320℃至350℃的峰值聚合温度下使用。在另一实施例中,引发剂包含至少一个并入环结构中的过氧化基团。

[0050] 这类引发剂的实例包括但不限于TRIGONOX 301(3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷)和TRIGONOX 311(3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷),两者均可购自阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel),和可购自优耐德引发剂(United Initiators)的HMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷)。还参见WO 02/14379和WO 01/68723。

[0051] 链转移剂(CTA)

[0052] 链转移剂或调聚剂用于控制聚合方法中的熔融指数(MI或I₂)。链转移涉及增长的

聚合物链的封端,因此限制聚合物材料的最终分子量。链转移剂典型地为氢原子供体,其将与增长的聚合物链反应,终止链的聚合反应,并且引发新聚合物分子的增长。这些试剂可具有多种不同类型,并且可包括饱和烃或不饱和烃、醛、酮和醇。通过控制所选择的链转移剂的浓度,可控制聚合物链的长度,并且因此控制分子量(例如数均分子量 M_n)。聚合物的与 M_n 相关的熔融指数以相同方式进行控制。

[0053] 本发明的方法中使用的链转移剂包括但不限于脂肪族烃,例如戊烷、己烷、环己烷、丙烯、戊烯或己烷;酮,如丙酮、二乙基酮或二戊基酮;醛,如甲醛或乙醛;和饱和脂肪族醇,如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇。

[0054] 影响熔融指数的另一方式包括在乙烯回收流中积聚并且控制进入的乙烯杂质,如甲烷和乙烷;过氧化物解离产物,如叔丁醇、丙酮等;和或用于稀释引发剂的溶剂组分。这些乙烯杂质、过氧化物解离产物和/或稀释溶剂组分可充当链转移剂。在一个实施例中,丙醛(PA)和丙烯在聚乙烯均聚物的聚合中用作链转移剂。在另一实施例中,丙醛(PA)和丙烯存在于用于使聚乙烯均聚物聚合的反应器配置的每个反应区中。

[0055] 反应区之上和之中的链转移剂分布为加宽分子量分布(MWD)并且增加熔融强度同时保持所有其它工艺条件恒定的重要参数。关于如何使用新鲜乙烯和/或CTA进料分布来影响反应区之上和之中的链转移剂分布的描述,参见国际公布第W02013/059042号。

[0056] 共混物

[0057] 本发明聚乙烯均聚物可与一种或多种其它聚合物共混,所述其它聚合物如但不限于线性低密度聚乙烯(LLDPE);乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物,所述 α -烯烃如但不限于丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、戊烯-1、己烯-1和辛烯-1;高密度聚乙烯(HDPE)。共混物中本发明均聚物的量可大幅变化,但按共混物中聚合物的重量计,其典型地为10至90、或15至85、或20至80重量百分比(wt%)。共混物可用于制备叠层,和/或可用于如膜、挤出涂层、泡沫以及电线和电缆的这类应用。

[0058] 还提供包含本发明聚乙烯均聚物和基于乙烯的聚合物的共混物的组合物,所述基于乙烯的聚合物在一种或多种特性如密度、熔融指数、 $M_w(\text{abs})$ 、 $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$ 、 G' 值和/或正己烷可提取率方面不同于聚乙烯均聚物。

[0059] 添加剂和应用

[0060] 一种或多种添加剂可添加到包含聚乙烯均聚物的组合物中。合适的添加剂包括稳定剂;填充剂,如有机或无机粒子(包括粘土、滑石、二氧化钛、沸石、粉末状金属)、有机或无机纤维(包括碳纤维、氮化硅纤维、钢丝或钢网以及尼龙或聚酯绳索)、纳米大小的粒子、粘土等;增粘剂;和油增量剂,包括石蜡或环烷烃油。

[0061] 本发明组合物可用于多种常规热

[0062] 塑性制造工艺以产生可用的制品,包括挤出涂层;膜;以及模制品,如吹塑模制、注射模制或旋转模制品;泡沫;电线和电缆、纤维以及织造或非织造织物。

[0063] 一些实施例如下。

[0064] 1. 一种聚乙烯均聚物,其包含以下特性:

[0065] a) 1.0至3.5分克/分钟的熔融指数(I₂);

[0066] b) $M_w(\text{abs})$ 与I₂关系式: $M_w(\text{abs}) \geq A+B(I_2)$,其中 $A=3.20 \times 10^5$ 克/摩尔,并且 $B=8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟);

[0067] c) $M_w(\text{abs})$ 与 I_2 关系式: $M_w(\text{abs}) \leq C+D(I_2)$, 其中 $C=3.90 \times 10^5$ 克/摩尔, 并且 $D=-8.00 \times 10^3$ (克/摩尔)/(分克/分钟)。

[0068] 2. 根据以上1所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物另外包含: d) 满足以下关系式的“按聚合物的总重量计并且如通过 GPC (abs) 所测定的大于 10^6 克/摩尔的分子量的重量分率 (w)” : $w \geq I+J(I_2)$, 其中 $I=0.065$, 并且 $J=-2.00 \times 10^{-3}$ 分钟/分克。

[0069] 3. 根据以上1或2所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的 G' 值满足以下关系式: $G' > K+L \cdot \log(I_2)$, 其中 $K=155\text{Pa}$, 并且 $L=-20\text{Pa}/\log(\text{分克/分钟})$ 。

[0070] 4. 根据以上1至3中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的 G' 值 $\geq 150\text{Pa}$ 。

[0071] 5. 根据以上1至4中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的己烷可提取水平按所述均聚物的重量计小于或等于 (\leq) 3.0wt%、或 2.8wt%、或 2.6wt%、或 2.4wt%、或 2.2wt%、或 2.0wt%。

[0072] 6. 根据以上1至5中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的 $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$ 为 16.0 至 22.0。

[0073] 7. 根据以上1至6中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的密度为 0.916 至 0.921g/cc、或 0.916 至 0.920g/cc、或 0.916 至 0.919g/cc。

[0074] 8. 根据以上1至7中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的密度为 0.916 至 0.921g/cc、或 0.917 至 0.920g/cc、或 0.918 至 0.919g/cc。

[0075] 9. 根据以上1至8中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物在包含管状反应器的反应器配置中制备。在另一实施例中, 管状反应器包含 ≥ 4 、或 ≥ 5 个反应区。

[0076] 10. 根据以上1至9中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的熔融指数 (12) 为 1.0 至 3.2、或 1.0 至 3.0、或 1.0 至 2.8、或 1.0 至 2.6。

[0077] 11. 根据以上1至10中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的熔融指数 (12) 为 1.2 至 3.5、或 1.2 至 3.2、或 1.2 至 3.0、或 1.2 至 2.8、或 1.2 至 2.6。

[0078] 12. 根据以上1至11中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的熔融指数 (12) 为 1.5 至 3.5、或 1.5 至 3.2、或 1.5 至 3.0、或 1.5 至 2.8、或 1.5 至 2.6。

[0079] 13. 根据以上1至12中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的 $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$ 为 16.0 至 23.0、或 17.0 至 22.0、或 18.0 至 21.0。

[0080] 14. 根据以上1至13中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的 $M_w(\text{abs})$ 为 280 至 370kg/mol、或 300 至 350kg/mol、或 310 至 340kg/mol。

[0081] 15. 根据以上1至14中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物为 LDPE。

[0082] 16. 根据以上1至15中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物在自由基、高压聚合方法中制备。

[0083] 17. 根据以上16所述的聚乙烯均聚物, 其中丙醛 (PA) 和丙烯在所述聚乙烯均聚物的聚合中用作链转移剂。在另一实施例中, 丙醛 (PA) 和丙烯存在于用于使聚乙烯均聚物聚合的反应器配置的每个反应区中。

[0084] 18. 根据以上1至17中任一项所述的聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物在包含管状反应器的反应器配置中制备, 所述管状反应器包含至少两个富含乙烯的进料流。

[0085] 19. 一种组合物, 其包含根据以上1至18中任一项所述的聚乙烯均聚物。

[0086] 20. 根据以上19所述的组合物, 其中所述组合物在 290°C 至 320°C 的温度、8 至 15g/

m²或10至12g/m²的涂层重量和60至200米/分钟或60至150米/分钟或60至100米/分钟的线速度下的“内缩”值≤140mm、或≤130mm、或≤125mm。

[0087] 21. 根据以上19或20所述的组合物,其中所述组合物在290℃至320℃的温度、5至10g/m²或5至8g/m²的涂层重量和60至200米/分钟或60至150米/分钟或60至100米/分钟的线速度下的“内缩”值≤140mm、或≤130mm、或≤125mm。

[0088] 22. 根据以上19至21中任一项所述的组合物,其中所述组合物在320℃的温度、12g/m²的涂层重量和100米/分钟的线速度下的“内缩”值≤130mm、或≤120mm、或≤110mm、或≤100mm。

[0089] 23. 根据以上19至22中任一项所述的组合物,其另外包含另一种基于乙烯的聚合物,并且另外为基于乙烯的互聚物,并且另外为基于乙烯的共聚物。

[0090] 24. 一种制品,其包含由根据以上19至23中任一项所述的组合物形成的至少一个组件。

[0091] 25. 根据以上24所述的制品,其中所述制品为涂层、膜或泡沫。

[0092] 定义

[0093] 除非相反地陈述、由上下文暗示或在本领域惯用,否则所有份数和百分比都按重量计,并且所有测试方法都是截至本公开的提交日期的最新测试方法。

[0094] 如本文所用,术语“组合物”是指包含组合物的材料以及由组合物的材料形成的反应产物和分解产物的混合物。

[0095] 如所使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”意指两种或更多种聚合物的均匀物理混合物(即,无反应)。共混物可为或可不为可混溶的(在分子水平不相分离)。共混物可为或可不为相分离的。共混物可含有或可不含有一种或多种结构域配置,如由透射电子光谱法、光散射、x射线散射和本领域中已知的其它方法所测定。共混物可通过在宏观水平(例如,熔融共混树脂或混配)或微观水平(例如,在同一反应器内同时形成)上物理混合两种或更多种聚合物来实现。

[0096] 术语“聚合物”是指通过使单体(无论具有相同或不同类型)聚合来制备的化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语均聚物(其是指仅由一种类型单体制备的聚合物,应了解痕量杂质可并入聚合物结构中)和如下文中所定义的术语“互聚物”。痕量杂质可并入聚合物之中和/或之内。

[0097] 术语“互聚物”是指通过使至少两种不同类型的单体聚合来制备的聚合物。通用术语互聚物包括共聚物(其是指由两种不同的单体制备的聚合物),和由多于两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0098] 术语“聚乙烯均聚物”是指仅由乙烯制备的聚合物,应理解可将痕量杂质并入聚合物结构中。举例来说,根据乙烯的典型规格,低痕量炔属组分(聚合物中少于20mol ppm)可存在于乙烯进料中(例如,乙烯供应中乙炔最多为5mol ppm)。

[0099] 术语“基于乙烯的聚合物”是指按聚合物的重量计包含50wt%或大部分量的聚合乙烯并且任选地可包含至少一种共聚单体的聚合物。

[0100] 术语“基于乙烯的互聚物”是指按互聚物的重量计包含50wt%或大部分量的聚合乙烯并且包含至少一种共聚单体的互聚物。

[0101] 术语“基于乙烯的共聚物”是指按共聚物的重量计包含50wt%或大部分量的聚合

乙烯和仅一种共聚单体(因此,仅两种单体类型)的共聚物。

[0102] 如本文所用,术语“高压聚合方法”是指在至少1000巴(100MPa)的高压下实行的自由基聚合方法。

[0103] 如本文所用,术语“富含乙烯的进料流”是指到反应器系统的进料流,并且按在进料流中所有组分的摩尔量计,其含有大部分量的乙烯。任选地,多种链转移剂中的一种、共聚单体、其它方法组分(例如润滑油、溶剂等)和/或杂质(例如引发剂降解产物)可存在于进料流中。

[0104] 如本文所用,术语“反应器配置”是指用于使聚合物聚合的一个或多个反应器,和任选地一个或多个反应器预加热器,以及一个或多个乙烯进料冷却装置。这类反应器包括但不限于一个或多个高压釜反应器、一个或多个管状反应器和高压釜和管状反应器的组合。

[0105] 术语“反应区”是指容器,例如反应器或容器的一部分,其中聚合反应通过添加自由基或者解离成自由基和/或产生自由基的组分而引发。示例性容器或反应器包括但不限于高压釜和管状反应器。反应介质可通过流动穿过围绕反应区的夹套的传热介质加热和/或冷却。

[0106] 术语“包含”、“包括”、“具有”和其衍生词并不旨在排除任何附加组分、步骤或程序的存在,无论是否具体地公开所述组分、步骤或程序。为了避免任何疑问,除非相反地陈述,否则通过使用术语“包含”要求保护的所有组合物可包括任何附加添加剂、佐剂或化合物,无论是聚合的还是其它的。相比之下,术语“主要由……组成”从任何随后列举的范围排除除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外的任何其它组分、步骤或程序。术语“由……组成”排除未具体叙述或列出的任何组分、步骤或程序。

[0107] 测试方法

[0108] 密度:根据ASTM D 1928来制备用于密度测量的样品。将聚合物样品在190°C和30,000psi下按压三分钟,并且然后在21°C和207MPa下按压一分钟。使用ASTM D792方法B在样品压制的一小时内进行测量。

[0109] 熔融指数:根据ASTM D 1238、条件190°C/2.16kg测量熔融指数或h(克/10分钟或分克/分钟)。I₁₀用ASTM D 1238、条件190°C/10kg测量。

[0110] 光散射凝胶渗透色谱法(LS-GPC, GPC(abs)):

[0111] 三检测器凝胶渗透色谱法(TD-GPC):在设定在145°C下的ALLIANCE GPCV2000仪器(沃特斯公司(Waters Corp.))上进行高温TD-GPC分析。GPC的流速为1毫升每分钟(毫升/分钟)。注射体积为218.5微升(μL)。柱组由四个Mixed-A柱(20微米(μm)粒子;7.5×300mm;聚合物实验室有限公司(Polymer Laboratories Ltd))组成。

[0112] 通过使用配备有CH-传感器的来自珀里莫查公司(PolymerChAR)的IR4检测器;配备有在λ=488nm下操作的30兆瓦(mW)氩离子激光的怀雅特技术(Wyatt Technology) Dawn DSP多角度光散射(MALS)检测器(美国加利福尼亚州圣巴巴拉的怀雅特技术公司(Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, CA, USA));和沃特斯三毛细管粘度检测器来实现检测。通过测量1,2,4-三氯苯(TCB)溶剂的散射强度来校准MALS检测器。通过注射SRM 1483即重量平均分子量(Mw)为32,100并且多分散性(分子量分布)为1.11的高密度聚乙烯(HDPE)对光电二极管进行标准化。使用对于TCB中的聚乙烯为0.104mL/mg的比折射率增量(dn/dc)。

[0113] 用分子量在580-7,500,000g/mol范围内的20个窄聚苯乙烯(PS)标准物(聚合物实验室有限公司)进行常规GPC校准。聚苯乙烯标准物峰值分子量使用以下方程式转化为聚乙烯分子量: $M_{\text{聚乙烯}} = A * (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$,其中 $A = 0.39$,并且 $B = 1$ 。通过使用 M_w 为115,000g/mol的线性高密度聚乙烯均聚物(HDPE)来确定A的值。还使用HDPE参考材料通过假定100%质量回收率和1.873dL/g的固有粘度来校准IR检测器和粘度计。

[0114] 含有200ppm的2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(德国霍恩布伦的默克公司(Merck, Hohenbrunn, Germany))的蒸馏“贝克分析(Baker Analyzed)”级TCB(荷兰代芬特尔的J.T. 贝克(J.T. Baker, Deventer, The Netherlands))用作用于样品制备以及3Det-GPC实验的溶剂。HDPE SRM 1483获自美国国家标准与技术研究所(U.S. National Institute of Standards and Technology)(美国马里兰州盖瑟斯堡(Gaithersburg, MD, USA))。

[0115] 通过在160°C下在轻轻搅拌下溶解样品三小时来制备LDPE溶液。在相同条件下溶解PS标准物30分钟。样品浓度为1.5mg/mL,并且聚苯乙烯浓度为0.2mg/mL。MALS检测器在不同散射角(θ)下测量样品中的聚合物或粒子的散射信号。基本光散射方程式(来自M. Anderson、B. Wittgren、K.-G. Wahlund,《分析化学(Anal. Chem.)》75,4279(2003))可写成如下:

$$[0116] \quad \sqrt{\frac{Kc}{R_\theta}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)},$$

[0117] 其中 R_θ 为超瑞利比, K 为光学常数,其尤其取决于比折射率增量(dn/dc), c 为溶质的浓度, M 为分子量, R_g 为回转半径,并且 λ 为入射光的波长。从光散射数据计算分子量和回转半径需要外推到零角度(还参见P. J. Wyatt,《分析化学学报(Anal. Chim. Acta)》272,1(1993))。这通过在所谓的德拜图(Debye plot)中绘制随 $\sin^2(\theta/2)$ 变化的 $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ 来进行。分子量可从纵坐标的截距计算,并且回转半径从曲线的初始斜率计算。假定第二维里系数为可忽略的。通过获取在每个洗脱片下的比粘度与浓度的比率从粘度与浓度检测器信号两者计算固有粘度数目。

[0118] 使用ASTRA4.72(怀雅特技术公司)软件来从IR检测器、粘度计和MALS检测器收集信号并且来进行计算。

[0119] 使用来源于所提及的一种或多种聚乙烯标准物的光散射常数以及0.104的折射率浓度系数 dn/dc ,获得计算分子量,例如绝对重均分子量 $M_w(\text{abs})$ 和绝对分子量分布(例如, $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$)。通常,质量检测器响应和光散射常数应由分子量超过约50,000道尔顿的线性标准物测定。可使用由制造商所描述的方法,或替代地通过使用合适线性标准物,如标准参考材料(SRM)1475a、1482a、1483或1484a的公布值来完成粘度计校准。假设色谱浓度足够低以消除考虑第二维里系数的影响(浓度对分子量的影响)。

[0120] 用三种特征参数概述从TD-GPC获得的MWD(abs)曲线:绝对重均分子量 $M_w(\text{abs})$;绝对数均分子量 $M_n(\text{abs})$;和 w ,其中 w 被定义为“按聚合物的总重量计并且如通过GPC(abs)所测定的大于 1×10^6 克/摩尔的分子量的重量分率”。

[0121] 在方程式形式中,如下测定参数。从“ $\log M$ ”和“ $dw/d\log M$ ”的表的数值积分典型地用梯形法则进行:

$$[0122] \quad Mw(\text{abs}) = S_{-\infty}^{\infty} M - \epsilon^{\wedge} d\log M,$$

$$[0123] \quad Mn(abs) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{M} \frac{dw}{dlogM} dlogM}, \text{和}$$

$$[0124] \quad w = \int_{\log(1 \times 10^6)}^{\infty} \frac{dw}{dlogM} dlogM。$$

[0125] 流变G'

[0126] 由压缩模制板制备用于G'测量的样品。将一片铝箔放置在背板上,并且将模板或模具放置在背板顶部上。将大约12克树脂放置在模具中,并且将第二片铝箔放置在树脂和模具上方。然后将第二背板置于铝箔顶部上。将总集合放到压缩模制压机中,所述压缩模制压机在以下条件下运行:在10巴压力下在150°C下运行3分钟,接着在150巴下在150°C下运行1分钟,接着在150巴下运行“1.5分钟”淬灭冷却到室温。从压缩模制板中冲压出25mm圆盘。此圆盘的厚度为大约2.0mm。

[0127] 在氮气环境中在170°C和10%的应变下进行确定G'的流变性测量。将冲压出的圆盘放置在位于ARES-1 (Rheometrics SC) 流变仪烘箱中的两个“25mm”平行板之间,所述烘箱在170°C下预加热至少30分钟,并且将“25mm”平行板的间隙缓慢减小到1.65mm。然后允许样品在这些条件下保持恰好5分钟。随后打开烘箱,围绕板边缘小心地削减过量样品,并且关闭烘箱。根据100至0.1弧度/秒(当能够在0.1弧度/秒下获得低于500Pa的G''值时)或100至0.01弧度/秒的降低的频率扫描,经由小振幅振荡剪切来测量样品的储能模量和损耗模量。对于每个频率扫描,使用每十个频率10点(对数间隔)。

[0128] 在对数-对数标度下绘制数据(G' (Y轴) 对比G'' (X轴))。Y轴标度覆盖10至1000Pa的范围,而X轴标度覆盖100至1000Pa的范围。使用Orchestrator软件选择区域中的数据,其中G''在200与800Pa之间(或使用至少4个数据点)。使用拟合方程式 $Y=C1+C2 \ln(x)$ 将数据与对数多项式模型拟合。使用Orchestrator软件,通过内插法确定G''等于500Pa下的G'。

[0129] 针对己烷可提取率的标准方法

[0130] 将聚合物球粒(来自聚合、粒化工艺而无另外的改性,大约2.2克球粒按压成膜)在Carver压机中,在3.0-4.0密耳的厚度下按压。将球粒在190°C、3,000lbf下按压三分钟,并且然后在190°C、40,000lbf下按压三分钟。佩戴无残留手套(PIP*CleanTeam*棉菜尔(Cotton Lisle)检查手套,零件号:97-501),以便使膜不被操作员手上的残余油污染。将膜切成“1英寸×1英寸”方形并且称重。使用足够膜样品,使得每次提取使用2.5g的膜样品。然后将膜在含有约1000ml己烷的己烷容器中,在热水浴中在“49.5±0.5°C”下提取两小时。

[0131] 所用己烷为异构己烷混合物(例如,己烷(Optima),费舍尔化学(Fisher Chemical),用于HPLC的高纯度移动相和/或用于GC应用的提取溶剂,通过GC最少99.9%)。在两小时之后,将膜移出,在干净的己烷中冲洗,起初用氮气干燥并且然后在完全真空的真空烘箱(80±5°C)(ISOTEMP真空烘箱,型号281A,在大约30英寸Hg下)中另外干燥两小时。然后将膜放置在干燥器中,并且使其冷却到室温最少一小时。然后将膜再称重,并且计算由于在己烷中提取所致质量损失的量。

[0132] 实验

[0133] 本发明实例(IE1)

[0134] 在具有四个反应区和两个基于乙烯的进料流的管状反应器中进行聚合。在每个反应区中,通过使加压水循环逆流通过反应器的夹套来将此水用于冷却和/或加热反应介质。

入口压力为2250巴。乙烯通量为约45吨/小时。每个反应区具有一个入口和一个出口。每个入口流由来自前一个反应区的出口流和/或添加的富含乙烯的进料流组成。根据规格供应乙烯,所述规格允许乙烯中有痕量(最大5mol ppm)的乙炔。因此,按基于乙烯的聚合物中单体单元的总摩尔数计,聚合物中并入乙炔的最大潜在量小于或等于16mol ppm。反应器出口中的未经转化的乙烯和其它气态组分通过高压和低压回收而回收,并且通过增压机(主和超(副)压缩机)压缩。有机过氧化物(参见表1)进料到每个反应区中。对于每个聚合,丙醛(PA)和丙烯两者用作链转移剂,并且存在于每个反应区中。富含乙烯的反应器进料流含有平均浓度的所应用链转移剂。

[0135] 在反应区1中达到第一峰值温度(最大温度)之后,反应介质借助于加压水冷却。在反应区1的出口处,通过注射新鲜的冷的富含乙烯的进料流另外冷却反应介质,所述进料流含有有机过氧化物以用于再引发。在第二反应区的末端,为了使得能够在第三反应区中另外聚合,进料有机过氧化物。有机过氧化物通常以低和高温引发剂体系的混合物应用,以便通过最低温度引发剂类别开始和/或加速温度发展,而控制温度,其分别为高压釜反应区的最高区温度和管状反应器区的最高峰值温度,由如表1中所示的最高温度引发剂类别(最高半衰期温度)控制和确定。在第三反应区的末端重复此工艺,以使得能够在第四反应区中另外聚合。在约230-250°C的熔融温度下使用单螺杆挤出机设计,将聚合物挤出并且粒化(约30个球粒/克)。在四个反应区中的富含乙烯的进料流的重量比为X:(1.00-X):0.00:0.00,其中X为总富含乙烯的进料流的重量分率,X在表3中指定为“到前部的乙烯/wt%”。对于第1、第2、第3和第4反应区,内部工艺速度分别为大约16.5、12、12和12米/秒。在表2和3中可发现附加信息。

[0136] 表1:用于IE1的引发剂

引发剂	缩写	半衰期温度/°C		
		0.1/小时	1/小时	10/小时
过氧化新戊酸叔丁酯	TBPIV	94	75	57
过氧乙酸叔丁酯	TPA	139	119	100
过氧基-2-乙基己酸叔丁酯	TBPO	113	91	72
二叔丁基过氧化物	DTBP	164	141	121

[0138] 表2:用于IE1的压力和温度条件

	类型	入口压力/巴	起始温度/°C	再引发温度第2区/°C	再引发温度第3区/°C	再引发温度第4区/°C	第1峰值温度/°C	第2峰值温度/°C	第3峰值温度/°C	第4峰值温度/°C
IE1	本发明	2250	147	193	267	262	320	320	310	303

[0140] 表3:IE1的附加信息

	补充流重量比PA/正丁烷	到前部的乙烯/wt%
IE1	2.3	55

[0142] 聚合物特性在表4和5中示出。

[0143] 表4:聚合物特性

LDPE	类型**	I ₂ (分克/分钟)	密度 (g/cc)	Mw(abs) (kg/mol)	Mw(abs)/ Mn(abs)	在 G'' = 500 Pa 下 的 G' (Pa)	己烷 可提取率 (wt%)	wle6 (-)
PT7007* ^t	CE, AC	7.5	0.9174	355	26.1	129	1.9	0.097
[0144] LDPE 450E* ^t	CE, tub	2.0	0.9231	130	7.8	113	<1.5	0.014
AGILITY LDPE EC7000* ^t	CE, tub	3.9	0.9177	260	22.4	140	3.0	0.051
IE1 ^u	IE, tub	2.2 ± 0.1	0.9184 ± 0.0004	327 ± 10	19.0 ± 1.1	159 ± 7	2.8 ± 0.1	0.069 ± 0.005

[0145] *比较聚合物**CE:比较例;IE:本发明实例;AC:基于高压釜的;tub:管状的。

[0146] t) 可购自陶氏化学公司。u) 记录的三个样品的平均值 ± SD。

[0147] 表5: 聚合物特性

LDPE	I ₂ (分克/分钟)	wle6 (-)	G' (Pa)	己烷 可提取率 (wt%)	Mw(abs) (kg/mol)	[A + B*(I ₂) ^a (Kg/mol)	[C + D*(I ₂) ^b (kg/mol)	[I + J*I ₂] ^c	[K + L*log(I ₂)] ^d
[0148] LDPE PT7007	7.5	0.097	129	1.9	355	260	330	0.050	138
LDPE 450E	2.0	0.014	113	<1.5	130	304	374	0.061	149
AGILITY LDPE EC7000	3.9	0.051	140	3.0	260	289	359	0.057	144
IE1	2.2	0.069	159	2.8	327	302	372	0.061	149

[0149] a) $M_w \geq A + B(I_2)$, 其中 $A = 3.2 \times 10^5 \text{ g/mol}$, 并且 $B = -8.00 \times 10^3 \text{ (克/摩尔) / (分克/分钟)}$ 。

[0150] b) $M_w \leq C + D(I_2)$, 其中 $C = 3.9 \times 10^5 \text{ g/mol}$, 并且 $D = -8.00 \times 10^3 \text{ (克/摩尔) / (分克/分钟)}$ 。

[0151] c) $w > I + J * I_2$, 其中 $I = 0.065$, 并且 J 为 $-2.00 \times 10^{-3} \text{ 分钟/分克}$ 。

[0152] d) $G' > K + L * \log(I_2)$, 其中 $K = 155 \text{ Pa}$, 并且 $L = -20 \text{ Pa/log(分克/分钟)}$ 。

[0153] 本发明实例具有优异的聚合物特性平衡。以高分子量获得低可提取率和高弹性 G' , 高于大多数管状等级, 但低于高压釜 LDPE。

[0154] 比较例 PT7007 为高压釜 LDPE。与本发明样品相比, 它具有低可提取率, 但是具有显著较高的分子量和较低的 G' 水平。

[0155] 比较例 LDPE 450E 为具有较低 G' 值的管状树脂。其为相对较宽的管状 LDPE 材料, 用于较高的熔融强度应用, 但不适合于低内缩挤出涂层应用。

[0156] 比较例 AGILITY EC7000 为具有高 G' 值的管状树脂, 但是与本发明材料相比缺少一些较高分子量部分, 并且因此与本发明实例相比, 在低涂布速度下示出一些较高内缩。

[0157] 图1示出比较例和本发明实例的MWD。

[0158] 本发明聚合物的高 G' 对挤出涂层和其它强流应用(如吹塑和铸造膜和发泡)有好处。挤出涂层和相关应用需要宽MWD。本发明聚合物的低可提取率对高品质加工有好处, 例如降低挤出操作中的烟雾形成, 并且与食品接触应用相关。

[0159] 挤出涂层

[0160] 单层挤出涂层在以下条件表示的设定温度曲线下进行: 温度设置1: 挤出机-200

℃/250℃/280℃/320℃/320℃/320℃;法兰/适配器/管道-320℃(6个区);和模头-320℃×10个区;温度设置2:挤出机-200℃/250℃/280℃/290℃/290℃/290℃;法兰/适配器/管道-290℃(6个区);和模头-290℃×10个区

[0161] LDPE树脂以8g/m²、10g/m²、12g/m²、15g/m²和25g/m²的量(涂层重量)在具有32的长度与直径(L/D)比的“3.5英寸”直径螺杆上挤出到70g/m²牛皮纸上熔融压力和熔融温度用放置在适配器中的热电偶记录。熔体通过Davis Standard/Er-We-Pa弯曲唇缘减珠模头510A系列递送,标称设定为0.7mm的模头间隙。将熔体竖直熔融拉伸和应用到移动基材上在250mm的气隙和15mm的辊隙偏移下朝向压力辊进行。熔体应用到层合机辊隙中的移动基材上,其为压力辊与接触具有无泽面光洁度并且维持在15℃至20℃的温度下的“水冷式”冷却辊的橡胶表面层的接触点。气隙被定义为在模唇与层合机辊隙之间的竖直距离。辊隙偏移被定义为模唇位置相对于层合机辊隙的水平偏移。

[0162] 60米/分钟、80米/分钟、100米/分钟、150米/分钟和250米/分钟的不同线速度被用于测定在8g/m²、10g/m²、12g/m²和15g/m²的涂层重量下的“内缩”。对于“牵伸”测定,在15g/m²的起始涂层重量和100米/分钟的起始线速度下,使用变化(逐渐增加)的线速度。“牵伸”被定义为在发生幅材破裂之前可达到的最大线速度。“内缩”为在固定线速度(60米/分钟、80米/分钟、100米/分钟、150米/分钟和250米/分钟)下在幅材的最终宽度与模头宽度之间的差异。较低“内缩”和较高“牵伸”两者均为非常期望的。较低“内缩”指示幅材的较好尺寸稳定性,这又提供对涂布到基材上的较好控制。较高“牵伸”指示较高的线速度,这又意指较好的生产率。结果在表6和7中示出。

[0163] 表6:在320℃和各种线速度下测试树脂的内缩(mm)

LDPE		EC 1	EC A	EC B	EC C
		IE1	DOW LDPE PT 7007	AGILITY EC 7000	DOW LDPE 450E
涂层重量 (g/m ²)	线速度 (米/分钟)	内缩 (mm)	内缩 (mm)	内缩 (mm)	内缩 (mm)
15	60	111	114	181	
15	80	110	114	173	259
15	100	110	113	169	255
15	150	112	106	157	234
15	250	111	100	146	203
12	60	96	135	166	281
12	80	96	110	156	253
12	100	96	110	150	240
12	150	104	107	124	222
12	250	105	104	143	202
10	60	105	102	149	
10	80	102	102	149	
10	100	102	102	163	
10	150	102	98	157	
10	250	106	94	137	
8	60	116	121	201	
8	150	111	99	146	292
8	250	105	95	137	237

[0165] 表7:在290℃和320℃下EC 1、EC A、EC B的内缩(mm)和牵伸(米/分钟)

样品-树脂	涂层重量 (g/m ²)	线速度 (米/ 分钟)	温度 (°C)	内缩(mm)	牵伸 15 g/m ² (米/分钟)
EC 1	25	100	290	100	
EC 1	25	300	290	110	
EC 1			290		130
EC 1	25	100	320	112	
EC 1	25	300	320	112	
EC 1			320		240
EC A	25	100	290	97	
EC A	25	300	290	103	
EC A			290		247
EC A	25	100	320	119	
EC A	25	300	320	119	
EC A			320		400
EC B	25	100	290	127	
EC B	25	300	290	124	
EC B			290		250
EC B	25	100	320	160	
EC B	25	300	320	129	
EC B			320		429

[0167] 表6示出LDPE树脂在各种涂层重量和线速度条件下的“内缩”值,其为挤出涂层工艺的关键参数。基于高压釜的DOW LDPE PT 7007 (EC A) 具有低的“内缩”,并且商业上应用于挤出涂层应用中。AGILITY EC 7000 (EC B) 为基于管状的树脂,其被设计用于挤出涂层应用,并且商业上应用于挤出涂层中。典型地难以用管状LDPE实现低“内缩”。当考虑比较例DOW LDPE 450E (EC C) (被设计用于膜应用的管状LDPE) 时,表6示出比基于高压釜的比较样品EC A以及比较样品EC B (基于管状的挤出涂层树脂) 高的“内缩”。与基于高压釜的DOW LDPE PT 7007样品EC A相比,样品EC B AGILITY EC 7000示出较高的“内缩”。在60米/分钟至250米/分钟的较低挤出涂布线速度以及10g/m²至15g/m²之间的低涂层重量下,此差异较大。相比之下,本发明EC 1 (IE1) (基于管状的挤出涂层树脂) 在60米/分钟至250米/分钟的低线速度以及8g/m²、10g/m²、12g/m²和15g/m²的低涂层重量下示出显著改进(较低)“内缩”。如表7中所示,在100和300米/分钟的线速度下对于25g/m²的涂层重量用本发明样品EC 1进行相同观察。最终“内缩”结果等于基于高压釜的基准DOW LDPE PT 7007 (EC A)。与基于高压釜的实例相比,本发明实例甚至在较低的M_w(abs) 下也提供良好的挤出涂层。而且,与EC B (基于管状的AGILITY EC 7000) 相比,观察到本发明实例具有显著更好的幅材边缘稳定性,并且等于作为基于高压釜的参考的“DOW LDPE PT 7007”EC A样品。与高压釜工艺相比,本发明实例可在管状反应器列上进行,具有改进的转化水平和较低的能量输入。此外,本发明聚合物使得有可能在一个管状反应器列上产生高透明度膜和挤出涂层。对于高透明度膜应用,凝胶水平应极低。为了实现低凝胶水平,在聚合物的形成中典型地不期望交联剂和/或具有交联能力的共聚单体。已经发现,本发明基于乙烯的聚合物具有改进的弹性和涂层性能,而没有过量存在的高分子量级分。12、M_w(abs) 和G'的组合在中等M_w(abs) 下提供高弹性。

[0168] 尽管本发明已经相当详细地描述于前述实例中,但此细节为出于说明的目的,并且不应理解为限制本发明,如以下权利要求书中所描述。

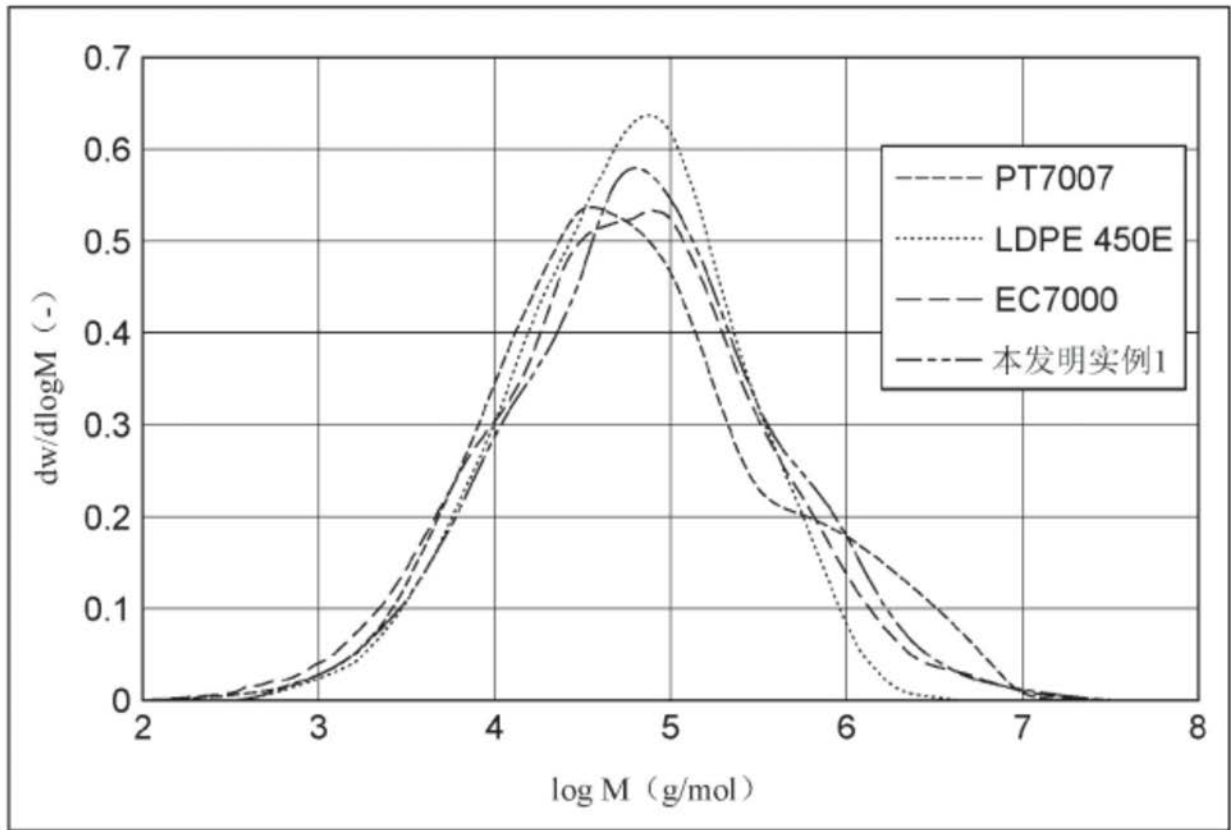


图1