

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480025201.1

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006年10月11日

[11] 公开号 CN 1845952A

[22] 申请日 2004.9.3

[21] 申请号 200480025201.1

[30] 优先权

[32] 2003.9.5 [33] US [31] 60/500,585

[86] 国际申请 PCT/US2004/029124 2004.9.3

[87] 国际公布 WO2005/023912 英 2005.3.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.2

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 T·T·奥斯瓦尔德 J·L·库珀
J·魏因霍尔德 D·T·希列斯彼

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程伟

权利要求书4页 说明书28页 附图7页

[54] 发明名称

用于挤出涂布的改进的树脂组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种组合物，该组合物尤其适合用于挤出涂布。该组合物包括聚合材料，其具有的流变性使得损耗模量(或 G'')与储能模量(或 G')的自然对数 - 自然对数图表的斜率 S 大于 $[0.635 * (\text{熔体指数}) + 13.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$ ，并且其中该聚合材料具有小于 GPC 色谱 0.23 的 CDF RI 部分，其具有超过 85,000g/mol 的分子量，在 1,750,000g/mol 或更大的常规 GPC 分子量下具有超过 0.07 的 CDF LS 部分。当用于挤出涂布时该组合物显示出减小的内弯曲，并且该内弯曲与熔体强度无关，因此便于改进挤出工艺。

1. 一种包括聚合材料的组合物，其具有的流变性使得损耗模量(或 G")的自然对数对储能模量(或 G')的自然对数的图表中通过线性最小二乘回归确定的斜率(或 S)大于 $[0.635 * (\text{熔体指数}) + 13.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$ ，其中该聚合材料具有小于 GPC 色谱的 0.23 的 CDF RI 分数，其具有超过 85,000 g/mol 的分子量，和在 1,750,000 g/mol 或更大的常规 GPC 分子量下其 CDF LS 分数大于 0.07 。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中该聚合材料具有小于约 5 cN 的熔体强度。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中该聚合材料包括 LDPE。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中该聚合材料包括至少两种聚合材料的共混物。
5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中该聚合材料包括线型 PE。
6. 根据权利要求 3 所述的组合物，其中该 LDPE 包括高分子量高度支化的组分，该组分具有大于 10 的 MWD 和大于 3.0 的 M_w (绝对)/ M_w (GPC)比值。
7. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中该 LDPE 在以单相方式操作的、使用低于 35°C 的冷却乙烯进料的高压釜反应器中制造。
8. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中该聚合材料具有大于 10g/10min 的熔体指数。
9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中该聚合材料具有大于约 13g/10min 的熔体指数。

10. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其中该聚合材料具有小于约 100g/10min 的熔体指数。

11. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中该聚合材料具有 Mark -
5 Houwink 图表, 在该图表中在 300,000 到 3,000,000 g/mol 的绝对分子量范围内的斜率小于 0.25。

12. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中值 S 比 $[0.635 * (\text{熔体指数}) + 13.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$ 大至少 1%。

10

13. 根据权利要求 12 所述的组合物, 其中值 S 比 $[0.635 * (\text{熔体指数}) + 13.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$ 大至少 2%。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中该聚合材料具有小于 GPC
15 色谱 0.21 的 CDF RI 分数, 其具有高于 85,000 g/mol 的分子量。

15. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中该聚合材料具有小于 GPC
色谱 0.20 的 CDF RI 分数, 其具有高于 85,000 g/mol 的分子量。

16. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中该聚合材料具有大于 GPC
20 色谱 0.09 的 CDF LS 分数, 其具有高于 1,750,000 g/mol 的分子量。

17. 权利要求 1 所述的组合物在制造平挤薄膜、型材挤出、涂布基
材、挤出层压或挤出涂布基材中的用途。

25

18. 一种用于将聚合材料挤出到基材上的方法, 其改进包括: 使用
聚合材料, 该聚合物具有的流变性使得损耗模量(或 G'')对储能模量(或
 G')的自然对数-自然对数图表中通过线性最小二乘回归确定的斜率(或
S)大于 $[0.635 * (\text{熔体指数}) + 13.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$ 。

30

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中当以 440 ft/min 的线速度
运行时, 观测的内弯曲小于 3 英寸。

20. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中当以 440 ft/min 的线速度运行时, 观测的内弯曲小于 2.5 英寸。

5 21. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中当以 440 ft/min 的线速度运行时, 观测的内弯曲小于 2 英寸。

22. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中预拉伸是至少 1500 ft/min。

10 23. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中该聚合材料具有小于 5 cN 的熔体强度。

24. 一种聚合薄膜层, 该聚合薄膜层具有的流变性使得损耗模量 (或 G'') 对储能模量 (或 G') 的自然对数-自然对数图表中通过线性最小二乘回归确定的斜率 (或 S) 大于 $[0.665 * (\text{熔体指数}) + 14.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$, 其中该聚合材料具有小于 GPC 色谱 0.23 的 CDF RI 分数, 其具有超过 85,000 g/mol 的分子量, 和在 1,750,000 g/mol 或更大的常规 GPC 分子量下其 CDF LS 分数大于 0.07。

20 25. 根据权利要求 24 所述的薄膜层, 其中该层在 1,750,000 g/mol 或更大的常规 GPC 分子量下其 CDF LS 分数大于 0.09。

26. 根据权利要求 24 所述的薄膜层, 其中该薄膜层通过挤出涂布法、挤出层压法或平挤薄膜法制造。

25

27. 一种物质组合物, 其包括:

a. 以组合物重量计约 10 到约 25% 的高压低密度类聚乙烯树脂, 该树脂具有小于约 2 的熔体指数 (I_2)、大于约 10 的分子量分布、大于约 3.0 的 $M_w(\text{绝对}) / M_w(\text{GPC})$ 比值和大于约 $24.1 - 18.0 * \log_{10}(\text{MI})$ 的熔体强度; 和

30

b. 以组合物重量计约 90 到约 75% 的线型 PE, 它具有 0.97 - 0.857 g/cc 的密度和 20-100 的熔体指数 (I_2);

其中该物质组合物的 MI 大于约 10 克/10 分钟。

28. 根据权利要求 27 所述的组合物, 其中组分 a) 具有小于约 1 克/10 分钟的熔体指数(I₂)。

5

29. 根据权利要求 27 所述的组合物, 其中该组合物具有小于约 5cN 的熔体强度。

30. 根据权利要求 27 所述的组合物, 其中组分 (a) 的 Mw(绝对)/
10 Mw(GPC)比值大于 3.2。

31. 根据权利要求 27 所述的组合物, 其中组分 (a) 的 Mw(绝对)/
Mw(GPC)比值大于 3.5。

用于挤出涂布的改进的树脂组合物

5 本发明关于聚乙烯挤出组合物。尤其是，本发明关于在 0.956g/cc 到 0.863 g/cc 的密度范围内的乙烯聚合物挤出组合物，该组合物具有高的预拉伸 (drawdown) 和基本上减小的内弯曲 (neck-in)。本发明还关于生产乙烯聚合物挤出组合物的方法和生产挤出涂布制品的方法、挤出型材形式的制品和挤出平挤薄膜 (extrusion cast film) 形式的制品。

10 众所周知，可以将低密度聚乙烯(LDPE)和线型 PE(此处的定义是指线型和基本上线型的同质和异质聚乙烯共聚物和均聚物) 如异质线型低密度聚乙烯(LLDPE)和超低密度聚乙烯(ULDPE)用于，例如，挤出涂布基材如纸板、纸、和/或聚合的基材；用于制备用于应用如一次性尿布和食品包装的挤出平挤薄膜；用于制备挤出型材如导线和电缆护套，其中所述低密度聚乙烯(LDPE)通过用自由基引发剂高压聚合乙烯生产，所述超低密度聚乙烯(ULDPE)通过用齐格勒-纳塔配位(过渡金属)催化剂在低到中压下将乙烯和 α -烯烃共聚产生。然而，尽管 LDPE 通常显示出优良的挤出加工性能和高的挤出预拉伸率，但是 LDPE 挤出组合物缺乏用于许多应用的足够的抗机械损伤性和韧性。为了挤出涂布 (extrusion coating) 和挤出平挤 (extrusion casting) 目的，通过提供具有高分子量(也就是说，具有小于约 2 g/10min 的熔体指数, I_2)的 LDPE 组合物来改善机械损伤性质的尝试没有效果，因为上述组合物不可避免地具有过高的熔体强度以致不能在高的线速度下成功地预拉伸。

25 当线型 PE 以 ULDPE (超低密度聚乙烯)挤出组合物形式提供改进的抗机械损伤性和韧性性质以及 MDPE (中密度聚乙烯)和 HDPE (高密度聚乙烯)挤出组合物提供改进的阻挡性 (barrier resistance) (例如，抗湿度和油脂渗透)时，这些线型乙烯聚合物显示出了不能接受的高内弯曲和拉伸不稳定性；与纯的 LDPE 相比，它们也显示出相对差的挤出加工性能，该性能是在挤出机中通过电动机负载和反压力测量的。

30 在某些应用中必须用比有可能在常规高压方法中生产的更高密度的树脂来涂布基材。上述应用的实施例是脱膜纸、影印纸的衬背等。

在这些情况下，因为上述树脂受到严重的拉伸不稳定性现象如拉伸共振和边缘-编织和不受欢迎的内弯曲，因此不希望使用适宜密度的纯线型 PE。通过将中等熔体指数高压釜 LDPE 与该高密度线型 PE 共混来部分克服这些不足。这通常将熔体指数为 5 到 10 克/10 分钟的线型 PE 与 20 到 50%的熔体指数为 5 到 8 的 LDPE 进行共混，然而这些共混物遭受比较高的内弯曲和低的预拉伸。大量的 LDPE 也降低该共混物可能的上限密度。反之当要求树脂组合物的密度低于 LDPE 可能的密度时，大量的 LDPE 增加了上述共混物的密度下限。因此，需要提供低内弯曲、高预拉伸和增加的密度上下限的组合物。

在织物(麻布)和非织物基材的涂布中，往往必须将涂布树脂流过纤维以产生粘着力，因为聚乙烯可能不会通过表面吸引力粘附该基材。一般的基材是聚丙烯。在这些情况中，往往使用高熔体指数 LDPE，因为它具有流过该纤维的能力。不幸地，上述 LDPE 树脂往往显示出网膜不稳定性 (web instabilities)。因此，需要能够成功粘附织物基材的聚乙烯组合物，而同时该聚乙烯组合物在工业生产速度下显示出少许或没有拉伸的不稳定性和低的内弯曲。

在密封剂应用中，如用于软包装和纸板/铝箔/ PE 果汁容器，最好该密封起始温度是低的，同时具有高的热-粘合或热封强度。纯的 LDPE 树脂已经用于这些应用，一般熔体指数为 7 到 15。最近茂金属催化的线型 PE 的引入已经提供了降低的密封起始温度和更高的密封强度。一般将这些线型 PE 树脂与 LDPE 树脂共混以提供相当满意的加工性能参数如改进的内弯曲、降低的拉伸不稳定性和功率消耗，与纯的线型 PE 相比。然而，尽管与纯的 LDPE 相比这些组合物提供了改进的密封性能，但是它们的加工性能基本上是劣等的。(参见 R. W. Halle, D. M. Simpson, "A New Enhanced Polyethylene for Extrusion Coating and Laminating (用于挤出涂布和层压的新改进聚乙烯)", TAPPI 2002 PLACE Conf)因此需要提供接近或超过传统 LDPE 树脂的改进的密封性能和加工性能的树脂组合物。

我们已经发现，通过使用包括 10 到 25%的低熔体指数(一般为 0.2 到 1.0 g/10min) LDPE 和高熔体指数线型 PE 的混合物基本上改善了许多这些不足，其中所述线型 PE 的熔体指数为 20 到 100，优选 30 到 40。

该线型 PE 的密度和类型取决于涂布基材的最终用途。尤其是, 该 LDPE 的特征为具有大于 10 的 MWD 和大于 3.0 的 M_w (绝对)/ M_w (GPC) 比值。

普遍认为, 内弯曲和熔体强度是逆相关的。因此, 在参考文献中如 Kale 等人的 U.S. 专利 5,582,923 和 5,777,155 (在此引入它们全部的内容作为参考), 为了改进物理韧性, 添加线型 PE 得到可挤出性要素的损失如增加的内弯曲。因此在挤出涂布工业, 现行的办法是使用较低熔体指数的 LDPE 在较窄模口宽度和相对低的最大输出速度的设备上进行挤出。上述低熔体指数高压釜 LDPE 树脂提供了低的内弯曲 (小于 2 英寸(每个侧面 1 英寸))和足够的预拉伸速度。将较高熔体指数高压釜 LDPE 装入更快的设备, 该设备一般具有较宽的模口宽度和改进的内部框, 不幸地易于产生更大的内弯曲。因此若干等级的 LDPE 是目前所需要的, 树脂厂商和挤出涂布设备方面都需要复杂产品的处理能力, 另外需要存货储存。因此有利的是提供单一级的树脂, 它同时产生高的预拉伸和低的内弯曲。

目前已经发现, 此类新组合物族破坏了内弯曲和熔体强度之间的传统关系, 这是指可以不依靠聚合物的熔体强度来控制内弯曲。在优选应用中, 这些新组合物显示出低的内弯曲, 低的熔体强度, 低于 5 cN, 并且在本发明的许多有用的情况中, 熔体强度太低以致在 190 摄氏温度的标准温度下不能测量。该线型 PE 的熔体指数可以在 20 到 100g/10min 的范围内变化, 导致熔体强度在 5 到低于 1 cN 的范围内变化, 同时基本上改变了获得的共混物的熔体指数。因此该熔体指数可以在宽的范围变化而基本上不影响该内弯曲性能, 因此有可能提供显示低的内弯曲、高预拉伸和比通常与线型 PE 基挤出涂布树脂有关的更低的功率消耗的组合物。

在本发明优选的操作中, 在大约 440 英尺/分钟的牵引速度下这个内弯曲小于大约二英寸(每侧 1")。在大部分的涂布应用中熔体指数的实际范围是 3 到 30g/10min, 并且本发明的组合物可以包括这个全范围, 然而为了使预拉伸保持在 1200ft/min 以上, 优选的范围是 10 到 30g/10min。最好该挤出涂布设备的最大运行速度不会受到所使用树脂性质的限制。因此所希望的是使用既不显示出拉伸不稳定性又不会在达到

最大线速度之前断裂的树脂。更加所希望的是上述树脂显示出极低的内弯曲，小于 2 英寸。在本发明中提供的树脂显示出低的内弯曲和优良的拉伸稳定性，同时通过选择恰当的熔体指数可以获得所要求的预拉伸能力。一般，该熔体指数为 10 到 20g/10min。本发明进一步的特征是其提供例如熔体指数为 15g/10min 的树脂，该树脂均适合于在具有缓慢输出的老式设备和现代高速设备上挤出，在这两个情况中，该内弯曲都可以小于 2 英寸。

本发明的树脂组合物的特征为它们的流变性。应该相信，为了获得该组合物所观测的内弯曲对熔体指数的独立性，本发明的组合物的流变性是必需的一个要求。该组合物的特征在于具有这样的流变性以致自然对数(损耗模量(或 G''))对自然对数(储能模量(或 G'))的测定斜率(或 S) (通过线性最小二乘回归)大于 $[0.635 * (\text{熔体指数}) + 13.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$ ，其中该熔体指数是该组合物的熔体指数，它根据 ASTM D1238 在 190°C/2.16kg 的条件下测量。

已经发现，所希望的流变性是从包含相对少量的高分子量分子的树脂中获得，所述分子是高度支化的。具有这个结构组分的树脂显示出令人惊讶的低内弯曲和在 10g/10min 以上的熔体指数下高预拉伸的综合性能。因此，本发明的树脂还可以依照它们的结构构造来判别，所述结构构造通过凝胶渗透色谱法测定。本发明的树脂是其中 GPC 色谱百分比分数小于该 GPC 色谱总面积的 23%的那些、其中该 GPC 色谱具有 85,000 以上的分子量，该分子量用差示折光检测器通过凝胶渗透色谱法测定；然而大于 7%光散射总面积出现在常规 GPC 分子量 1,750,000 g/mol 以上，所述光散射总面积源于小角激光散射检测器。更进一步，与在 Mark- Houwink 图表（例如描述于 Wood - Adams, Dealy, deGroot 和 Redwine, "Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behavior of Polyethylene (分子结构在聚乙烯线性粘弹性行为上的影响)", 33 Macromolecules 2000,7489)中表示的梳状对照，该组合物的高分子量部分的支化优选是树枝状的，其中在 300,000 到 3,000,000 的绝对分子量范围，该斜率小于 0.25。

该树脂组合物可以有利地包括材料例如线型 PE 材料和具有高分子量、高度支化组分的 LDPE 的共混物。该组合物还可以包括其它的

聚合材料例如聚丙烯、乙烯-苯乙烯共聚物、高压乙烯共聚物例如乙基乙烯基乙酸酯(EVA)和乙烯丙烯酸等。

在用于生产本发明组合物的优选共混物中线型 PE 可以是本领域已知的任何线型 PE，并且它可以依据所希望的物理性能而变化，如本
5 领域所公知的。

用于生产本发明组合物的优选的 LDPE 具有 2 到 0.2 g/10min 的熔体指数(I2)、分别为 25 到 50 cN 或更大的熔体强度、大于 10 的 M_w / M_n 和大于 3.0 的 M_w (绝对)/ M_w (GPC)比值，其中熔体指数根据 ASTM D1238 在 190°C/2.16kg 的条件下测定，所述 M_w/M_n 根据常规 GPC 测
10 定。优选 LDPE 用下列方法生产：在用低于 35°C 的冷却乙烯进料的高压釜反应器中以具有三或更多区的单相方式运行。该反应器优选在转变点(在两相和单相体系之间的相界)以上在大约 240°C 的平均反应器温度下运行。

本发明的另一个方面是提供通过使用本发明的树脂来改进挤出涂
15 布性能的方法。

图 1 是一系列树脂的损耗模量 G'' 对弹性或储能模量 G' 的自然对数的图表。

图 2 是从根据图 1 中的图表的线性最小二乘回归中获得的直线斜率对熔体指数的图表。

图 3 是适宜的光散射色谱的实例，所述光散射色谱是从 NBS 1476
20 高压低密度聚乙烯标准获得。

图 4 是小角光散射检测器(LS)的累积检测器分数 (cumulative detector fraction) (CDF)对线型聚乙烯当量 GPC MW 的以 10 为底的对数的图表。

图 5 是折光检测器(RI)的累积检测器分数(CDF)对线型聚乙烯当量
25 GPC MW 的以 10 为底的对数的图表。

图 6 是当调节线型 PE 的 MI 时线型 PE 与 2 种不同类型的 LDPE 的共混物的内弯曲性能的图表，该图表显示了本发明优选共混物的内弯曲和 MI 的独立性。

图 7 是一系列材料的热粘着性强度对温度的图表，该图表显示了
30 通过合适选择线型 PE 组分本发明可能的优良热粘着性性能。

为了本发明的目的，下列术语应具有如下给出的含义：

“牵引 (haul-off)”此处定义为移动基材由此拉伸或伸长熔融聚合物挤出物的速度。

5 “熔体强度”在相关领域中也称为“熔融张力”，其在此处定义和定量为表示在牵引速度下拉伸熔融挤出物所需的作用力（通过配备有应变槽的转鼓施加），在该牵引速度下当它通过如在 ASTM D1238 - E 中所描述的标准塑性计的模口时，在破损率 (breakage rate) 之前的该熔体强度平顶高于其熔点。熔体强度值使用 Gottfert Rheotens 在 190°C 下测定，此处它以厘牛顿(cN)记录。密度根据 ASTM D792 测试。

10 “内弯曲”此处定义为加工制品在模口宽度和挤出物宽度之间的差异。此处记录的内弯曲值在 440 英尺/分钟的牵引速度下、在 600° F (除非另有说明之外)温度下使用配备有宽 30 英寸并定边到 24 英寸的模口且具有 25 密耳模口间隙的 3.5 英寸直径、30:1 L/D Black - Clawson 挤出式涂布机测定，其中在上述牵引速度下在大约 250 磅/hr 的挤出速度下产生 1 密耳的涂层厚度。“预拉伸 (drawdown)”是指在熔融聚合物自模口断裂时的牵引速度（使用相同的设备、挤出速度和温度）或在观察到边缘不稳定性时的速度。

20 此处所使用的术语“聚合物”是指由聚合单体制备的聚合化合物，不管聚合单体是相同类型或不同类型的。从而通用术语聚合物包含术语“均聚物”和“共聚物”，均聚物通常用于表示仅由一种类型的单体制备的聚合物，共聚物是指由两种或更多不同的单体制备的聚合物。

25 该术语“LDPE”也可以指“高压乙烯聚合物”或“高度支化的聚乙烯”并且定义为在高压釜或管式反应器中在高于 14,500 psi (100 MPa)的压力下通过使用自由基引发剂例如过氧化物(参见例如 US 4,599,392，此处引入作为参考)部分或完全均聚合或共聚的聚合物。

术语“线型 PE”定义为任何线型、基本线型或异质的聚乙烯共聚物或均聚物。可以通过任何方法例如气相、液相、或淤浆或其结合生产该线型 PE。该线型 PE 可以由一或多种组分组成，每个组分也是线型 PE。

30 术语分子量分布或“MWD”定义为重均分子量与数均分子量的比值 (M_w/M_n)。 M_w 和 M_n 根据本领域已知的方法使用常规 GPC 测定。

本发明定义了比值 $M_w(\text{绝对}) / M_w(\text{GPC})$ ，其中 $M_w(\text{绝对})$ 是从小角(例如 15 度)下光散射面积以及注射的聚合物质量获得的重均分子量， $M_w(\text{GPC})$ 是从 GPC 校准中获得的重均分子量。校准该光散射检测器以产生如线型聚乙烯均聚物标准例如 NBS 1475 的 GPC 方法的当量重均分子量。

组合物的说明

本发明的主题组合物可以根据它的流变性质和它的分子结构表征，分子结构由多重探测器 GPC 测定。

认为本发明组合物的流变性导致内弯曲对组合物熔体指数的独立性。该组合物的流变性可以根据下列使用动态剪切流变性以独立测量聚合物样本的弹性和粘性反应的方法说明。该测量应该在 190°C 的温度下和 0.1 到 100 1/sec 的频率下使用振荡剪切流变仪例如 Rheometrics RMS-800 进行。然后将这些值的自然对数绘成图表($\ln(G'')$ 对 $\ln(G')$)。

可以对 $\ln(G'')$ 对 $\ln(G')$ 的数据进行线性最小二乘回归，结果形成公式：

$$\ln(G'') = S * (\ln(G')) + G$$

其中 S 是直线的回归斜率，G 是当 G' 的自然对数是零时的 G'' 的自然对数。

已经发现，通过回归测定的 S 尤其是用于量化每个树脂弹性的有用参数。本发明的组合物可以按具有超过 $[0.635 * (\text{熔体指数}) + 13.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$ 的 S 来区分。优选，本发明的组合物超过这个值到大于 1%，更优选大于 1.5%。

这些组合物在挤出涂布中令人吃惊地显示出内弯曲性能，它有效地独立于熔体指数，尤其当该组合物包括至少 13% 的优选的 LDPE。这个独立性不是依靠减少预拉伸而获得的。因此有可能提供具有高熔体指数和高预拉伸而令人吃惊的低内弯曲的树脂。在图 6 中显示了这个独立性，其中将 30 到 3 g/10min 的各种熔体指数的线型 PE 与 15 重量%的任何一种下述材料共混：(a) 具有 MWD 大于 10.0 和 $M_w(\text{绝$

对)/Mw(GPC)>3.0 的 0.47 MI LDPE, 或 (b) 具有 MWD < 10.0 并且约 2.7 的 Mw (绝对的)/ Mw (GPC)的 8.0 MI LDPE。这些共混物的内弯曲在 440 英尺/分钟的速度下测量, 并且将这些值绘成表 6 中的图表。然而, 通过最终组合物的熔体指数来控制预拉伸, 组合物的熔体指数越高, 提供的预拉伸越大。没有观察到在网膜断裂之前该组合物显示出可测量的拉伸共振或边缘编织。

本发明的组合物还可以根据它独特的分子结构表征, 其分子结构通过多重探测器凝胶渗透色谱法(GPC)测量。当使用完全地校准的 GPC 时, 该 GPC 配备有至少小角激光散射检测器(LS)和常规的折光指数(RI) 检测器, 本发明的组合物会显示出下列性质:首先, 具有 85,000 以上的线型当量聚乙烯分子量的 GPC 色谱的百分比分数小于 GPC 色谱总面积的 23%, 该分子量通过具有差示折光检测器的凝胶渗透色谱法测定; 然而大于 7%总光散射面积出现在 1,750,000 g/mol 的常规 GPC 分子量以上, 其中光散射总面积根据小角激光散射检测器测定。优选, 该材料的具有高于 85,000 的分子量的 GPC 色谱百分比分数小于 GPC 色谱总面积的 21%、更优选小于 20%和最优选小于 15%, 该分子量通过具有差示折光检测器的凝胶渗透色谱法测定。优选该材料也具有大于 9%的总光散射面积并且发生在 1,750, 000 g/mol 常规 GPC 分子量之上, 该总光散射面积根据小角激光散射检测器测定。

本发明的组合物可以具有任何熔体强度, 并且令人吃惊地, 考虑到这些树脂所观测的低内弯曲, 熔体强度小于 9cN、更优选小于 5cN 尤其有利。

正如从上述了解到的, 当涂布到基材上时, 可以根据具体的需要处理本发明组合物的物理性能。在本发明优选的共混物中, 例如, 可以选择具体的线型 PE (或线型 PE 与包括其它线型 PE 的其它材料的结合物) 部分以优化所希望的任何特性。例如通常拉伸性能和抗机械损伤性会超过常规的 LDPE。我们还发现热封性能和热粘着性性能优于常规的 LDPE, 显示了较低的起始温度和增加的密封和热粘着性强度。

本领域普通技术人员应该理解, 在转变成加工制品例如薄膜层之后可以稍微改性本发明的组合物。因此本发明的另一个方面是一种聚合薄膜层, 该聚合薄膜层具有的流变性使得损耗模量(或 G'')对储能模

量(或 G')的自然对数-自然对数图表的 S 大于[$0.665 * (\text{熔体指数}) + 14.2$] / [$(\text{熔体指数}) + 16.6$], 并且其中该聚合材料具有小于 GPC 色谱 0.23 的 CDF RI 分数, 其具有超过 85,000 的线型当量聚乙烯分子量, 在 1,750,000 g/mol 或更大的常规 GPC 分子量下具有大于 0.07 的 CDF LS 5 分数。该薄膜层优选可以是 0.1 到 40 密耳。可以有利地将本发明的薄膜层经受处理如火焰或电晕处理和用本领域公知的方法印刷。可以将与薄膜层一起使用的基材进行火焰处理、电晕处理、或为促进粘附而涂布各种底漆。

由于能够提供高熔体指数的树脂, 其中该树脂提供与较低熔体指数 10 数(例如, 5 到 9 g/10min) 的传统 LDPE 有关的内弯曲性能, 本发明优选的共混物显示出与用于挤出涂布和挤出层压应用的传统高压低密度聚乙烯相似的加工性能(如通过电动机负载要求测定的), 尽管大多数组合物包括线型 PE。

可以有利地使用线型 PE 和 LDPE 的共混物获得本发明的组合物, 15 任选包含另外的聚合物例如较少量的聚丙烯。本发明的优选的共混物优选包括至少 70% 的组合物, 以组合物的总重量计, 和可以包括直到 100% 的组合物。该共混物的线型 PE 部分优选包括 70%, 以共混物的重量计。更优选该共混物包括至少 75%、更优选 80 到 85% 的线型 PE。本发明的组合物应该包含不超过 95% 的线型 PE, 但是优选不超过 20 90%、和最优选不超过 85% 的线型 PE。

本发明的组合物还包含至少 5%、优选至少 10、更优选 15 到 20% 的至少一种高压乙烯聚合物组合物或 LDPE, 以组合物的总重量计。优选这个组分是总组合物的不超过 30%、更优选不超过 25%、最优选不超过 20%。很清楚, 线型 PE 和 LDPE 的总量不是必须等于 100%。

25 认为优选的高压乙烯聚合物组合物的分子结构与最终组合物的内弯曲和流变性能有关。不受理论的束缚, 认为用于本发明的优选共混物的 LDPE 部分可以提供高分子量、高度支化的结构, 这个结构导致流变性和分子结构的独特结合。应该理解, 无论如何高分子量高度支化的部分不必来自高压低密度树脂, 其它的方法例如在 WO02/074816 30 中所描述的方法可以适用。

用于本发明的优选的 LDPE 具有 0.2 到 2g / 10min 的熔体指数(I₂)。

更优选该熔体指数大于 0.25，最优选大于 0.3g /10min。该熔体指数优选小于 2，更优选小于 1，和最优选小于 0.7g / 10 min。LDPE 的熔体强度优选大于 24.1 - 18.0 * log 10 (MI)或者 25 cN 或更大，更优选 30 cN 或更大，最优选 40 cN 或更大。因为实际的原因，该熔体强度优选小于 100 cN。优选的 LDPE 还具有大于 10，优选大于 12 的由常规 GPC 测定的 M_w/M_n ，和大于 3.0，优选大于 3.2 和最优选大于 3.5 的 M_w (绝对)/ M_w (GPC)比值。

可以在以具有三个或更多个区的单相方式运行的、采用低于 35°C 的冷却乙烯进料的高压釜反应器中生产上述 LDPE。该反应器优选在转变点（在两相和单相体系之间的相界）以上在大约 240°C 的平均反应器温度下运行。

本发明的组合物还可以包括 LDPE/ LDPE 共混物，其中一种 LDPE 树脂具有相对较高的熔体指数，而另一种具有较低的熔体指数并且是更高度支化。具有较高的熔体指数的组分可以从管式反应器中获得，而混合物的较低 MI、较高支化的组分可以在单独的挤出步骤中添加或使用并联管式/高压釜反应器与专门方法结合以控制每个反应器的熔体指数，例如在再循环流中回收调聚物、或者将新鲜的乙烯添加到该高压釜(AC)反应器或任何本领域公知的其它方法。

合适的用于制备本发明挤出组合物的高压乙烯聚合物组合物包括低密度聚乙烯(均聚物)、与至少一种 α -烯烃例如丁烯共聚的乙烯、和与至少一种 α, β -烯键式不饱和共聚单体例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯共聚的乙烯。合适的用于制备有用的高压乙烯共聚物组合物的方法描述于 McKinney 等人的 US 专利 4,599,392 中。

虽然认为高压乙烯均聚物和共聚物均可用于本发明，通常优选均聚物聚乙烯。

线型 PE

在配制本发明优选组合物的共混物中可以使用任何种类的线型 PE。这包括：在 U.S.专利 5,272, 236、U. S.专利 5,278, 272、U. S.专利 5,582, 923 和 US 专利 5,733, 155 中进一步定义的基本线型乙烯聚合物；均匀支化的线型乙烯聚合物组合物，如在 U. S.专利 No.3,645,992 中所

述的那些；不均匀支化乙烯聚合物，如根据在 U. S. 专利 No. 4,076, 698 中公开的方法制备的那些；和/或其共混物（例如在 US 3,914, 342 或 US 5, 854,045 所公开的那些）。该线型 PE 可以通过气体相、液相或者淤浆聚合法或者其结合的方法并使用本领域已知的任何种类的反应器
5 或反应器结构来生产。

当用于本发明时，线型 PE 优选具有 20 g/10 min 或更大，更优选大于 25 g/10min 和最优选至少 30 g/10min 的熔体指数。线型 PE 的熔体指数可以高达 1000 g/10 min, 优选 500 或更少，最优选小于 50 g/10 min。

10 聚合物挤出组合物的制备

用于生产本发明聚合物挤出组合物的优选共混物可以通过任何本领域已知的合适方法制备，包括转鼓干燥共混、称量送料、溶剂共混、通过化合或侧-杆挤出熔体混合等和其结合。令人吃惊地，考虑到在低熔体指数的 LDPE 组分和较高的熔体指数组分之间的熔体指数差异，
15 线型 PE 或 LDPE，这些共混物不需要特殊的混合方法来防止凝胶。用 30: 1 单螺旋挤出的干混混合物提供了所获得的具有最小未混合凝胶的薄膜层。

还可以将本发明的挤出组合物与其它的聚合物材料例如聚丙烯；高压乙烯共聚物例如乙烯乙烯基乙酸酯(EVA)、乙烯丙烯酸乙酯(EEA)、
20 和乙烯丙烯酸(EAA)等；乙烯-苯乙烯共聚体共混，只要保持必要的流变性和通过多重探测器 GPC 测定的分子结构。该组合物可用于制备单层或多层制品和结构，例如，作为密封剂、粘合剂或连接层。可以将另一种聚合物材料与本发明的组合物共混以改变加工、膜强度、热封、或粘合特性，如本领域一般已知的。

25 可以以化学和/或物理的改性形式使用优选组合物的 LDPE 和线型 PE 部分以制备本发明的组合物。上述的改性可以使用任何已知的技术完成，诸如，例如，通过离子聚合（ionomerization）和挤出接枝。

本发明的乙烯聚合物挤出组合物中还可以包括添加剂例如抗氧化剂(例如，受阻酚型例如由 Ciba Geigy 提供的 Irganox®1010 或
30 Irganox®1076)、亚磷酸盐(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、填料,加入的程度是只要它们不影响申请人发现的高预拉伸和基本上降低的内弯曲。在需要强粘合的挤出涂布应用中,本发明组合物优选不包含或只有限制量的抗氧化剂,因为这些化合物可能影响对基材的粘合。然而,具有高含量抗氧化剂的组合物可以使用本领域已知的方法如基材的电晕和火焰处理和通过增加树脂挤出温度来粘附。由本发明组合物制成的或使用本发明组合物的制品还可以包含添加剂以提高防粘连和摩擦系数特性,包括但不限于,未经处理的和处理的二氧化硅、滑石、碳酸钙、和粘土;以及伯、仲和取代的脂肪酸酰胺;冷却辊脱模剂;硅氧烷涂层等。还可以添加其它的添加剂以提供抗雾化特性,例如透明的平挤薄膜的抗雾化特性,例如在 Niemann 的 US 专利 4,486,552 中所描述的。还可以加入其他的添加剂,例如单独或与乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物或其它的功能聚合物结合的季铵化合物以增强本发明涂层、型材和薄膜的抗静电特性并允许例如包装或制造电子敏感性商品。还可以添加其它的功能聚合物如马来酞接枝的聚乙烯以提高粘着力、尤其对极性基材的粘着力。

包括本发明组合物的多层结构可以通过任何已知的方法制备,包括共挤出、层压和其结合。此外,可以在共挤出操作中使用本发明的组合物,其中较高的预拉伸材料用来基本上“负载”一或多种较低的预拉伸材料。尤其是,本发明的组合物非常适合于负载较低预拉伸的材料。

本发明的乙烯聚合物挤出组合物无论单层或多层结构,可用于生产如本领域公知的挤出涂层、挤出型材和挤出平挤薄膜。当本发明的组合物用作涂层目的或用于多层结构、基材或邻接的可以是极性或非极性的材料层,包括例如,而不是限于,纸制品、金属、陶瓷、玻璃和各种的聚合物、尤其其它的聚烯烃、和其结合。对挤出型材来说,可以潜在地将各种制品加工成,包括但不限于,冷藏库垫圈、导线和电缆外壳、线缆涂料、医疗盆和水管线路,其中该组合物的物理性能适合于该目的。由本发明的组合物制成的或具有本发明组合物的挤出平挤薄膜还可以潜在地用于食品包装和工业的拉伸包装应用。

30

实施例

在实施例中使用的所有树脂的说明如表 1 所示。

表 1 (部分1)

树脂	描述	共聚单体	MI (g/10 min)	密度 (g/cc)	I ₁₀ /I ₂	Irganox 1010	Irganox 1076	Irgaphos 168
A	线型聚乙烯	无	5	0.96	8	200	0	1600
B	线型聚乙烯	无	10	0.96	NM	0	0	0
C	高压 LDPE	无	0.47	0.92	NM	300	0	0
E	基本线型乙烯 共聚物	辛烯	3	0.90	8	0	500	0
F	基本线型乙烯 共聚物	辛烯	30	0.90	7	0	500	0
G	基本线型乙烯 共聚物	辛烯	6	0.90	8	0	500	0
H	高压 LDPE	无	8	0.918	NM	0	0	0
I	线型乙烯共聚 物	辛烯	6	0.92	7.6	200	0	0
J	线型乙烯共聚 物	辛烯	25	0.92	NM	0	0	0
K	基本线型乙烯 共聚物	辛烯	30	0.90	7	0	0	0
L	线型乙烯共聚 物	丁烯	20	0.92	NM	NM	NM	0

M	基本线型乙 烯共聚物	辛烯	25	NM	NM	NM	NM	0
N	高压 LDPE	无	0.22	0.92	NM	0	0	0
O	高压 LDPE	无	2	0.92	NM	0	350	0
P	高压 LDPE	无	7	0.92	NM	0	500	0
Q	线型乙 烯共 聚物	己烷	26.8	0.9129	5.8			
R	线型乙 烯共 聚物	丁烯	27.2	0.920	5.4			
S	线型乙 烯共 聚物	丁烯	31.6	0.916				
T	线型乙 烯共 聚物	丙烯	31.7	0.917				
U	高压 LDPE	无	12	0.918	NM			
V	线型乙 烯共 聚物	己烯	12	0.912	NM			
W	高压 LDPE	无	8	0.918	NM	0	0	0
X	线型乙 烯共 聚物	辛烯	5.63					
Y	高压 LDPE	无	4.15	0.924	NM	0	0	0
Z	线型乙 烯共 聚物	辛烯	30	0.900	7	0	500	0

AA	高压 LDPE	无	0.38	0.9205				
BB	线型乙 烯共 聚物	辛烯	25	0.917	NM	0	0	0
B1	80%F/20%C							
B2	40%F/60%H							

表 1 (部分 2)

树脂	PEPQ	DHT-4A	芥酸酰胺 (Erucamide)	方法	催化剂
A				溶液	齐格勒-纳塔
B	0	0	0	溶液	齐格勒-纳塔
C	0	0	0	高压釜	自由基
D				高压釜	自由基
E	1200	0	0	溶液	受限几何
F	800	0	600	溶液	受限几何
G	800	0	0	溶液	受限几何
H	0	0	0	高压釜	自由基
I		750	0	溶液	齐格勒-纳塔
J	0	0	0	溶液	齐格勒-纳塔
K	0	0	0	溶液	受限几何
L	NM	NM	NM	气相	齐格勒-纳塔
M	NM	NM	NM	溶液	受限几何/齐格勒-纳塔
N	0	0	0	管式	自由基
O	0	0	0	管式	自由基
P	0	0	0	管式	自由基
Q				气相	受限几何
R				气相	受限几何
S				气相	齐格勒-纳塔/TMA活化剂
T				气相	齐格勒-纳塔

U				高压釜	自由基
V				气相	受限几何
W				高压釜	自由基
X					齐格勒-纳塔
Y				高压釜	自由基
Z	800	0	600	溶液	受限几何
AA				高压釜	自由基
BB	0	0	0	溶液	齐格勒-纳塔

流变性测定

- 为了说明用于测定聚合物流变性的合适方法，制备树脂 A、B、
- 5 C、D、E、B1 和 B2 的样本。然后使用 Rheometrics RMS800 振荡剪切流变仪测定这些组合物每个的损耗模量 G'' 和弹性或储能模量 G' 。将树脂 B1、树脂 D 和树脂 A 获得的值记录在表 2 中，这些值自然对数的图表(与另外树脂的图表一起)显示于图 1 中。

树脂 B1: 共混组合物 14.7 MI, 0.9127 g/cc				
S = .7606, G = 3.431				
Freq	G'	G''	ln G'	ln G''
rad/s	dyn/cm ²	dyn/cm ²		
0.1	51.2707	711.76	3.937119	6.567741
0.15849	100.718	1101.21	4.612325	7.004165
0.25119	190.409	1696.52	5.249174	7.436334
0.39811	351.206	2591.23	5.861373	7.859888
0.63096	631.134	3921.32	6.447518	8.274184
1	1096.95	5888.39	7.000289	8.680738
1.58489	1862.58	8773.37	7.529718	9.079476
2.51189	3083.53	12952.7	8.03383	9.46906
3.98107	5011.2	18971.9	8.519431	9.850714
6.30957	8007.38	27555.7	8.988119	10.22396
10	12603.8	39747.5	9.441754	10.5903
15.8489	19593.4	56902	9.882948	10.94909
25.1189	30172.2	80901.4	10.31468	11.30099
39.8107	45941.2	1.14E+05	10.73512	11.64308
63.0957	69399.6	1.59E+05	11.14764	11.9759
100	1.04E+05	2.19E+05	11.55445	12.29628

树脂 D: LDPE 4.15 MI, 0.924 g/cc				
S = .7281, G = 3.256				
Freq	G'	G''	ln G'	ln G''
rad/s	dyn/cm ²	dyn/cm ²		
0.1	938.84	4103.7	6.844645	8.319644
0.1585	1678.3	6.00E+03	7.425537	8.699715
0.2512	2886.8	8.57E+03	7.967904	9.055895
0.3981	4.73E+03	1.20E+04	8.461955	9.392662
0.631	7.49E+03	1.66E+04	8.921511	9.717158
1	1.15E+04	2.24E+04	9.350102	10.01682
1.585	1.70E+04	2.99E+04	9.740969	10.30561
2.512	2.46E+04	3.94E+04	10.1105	10.58152
3.9813	3.48E+04	5.11E+04	10.45737	10.84154
6.3101	4.84E+04	6.55E+04	10.78726	11.08981
10.001	6.61E+04	8.31E+04	11.09892	11.3278
15.85	8.89E+04	1.04E+05	11.39527	11.55215
25.121	1.18E+05	1.30E+05	11.67844	11.77529
39.813	1.54E+05	1.59E+05	11.94471	11.97666
63.101	1.99E+05	1.94E+05	12.20106	12.17561
100	2.53E+05	2.34E+05	12.44114	12.36308

树脂 A: HDPE 5.162 MI, 0.9625 g/cc				
S = .7174, G= 4.16				
Freq	G'	G''	ln G'	ln G''
rad/s	dyn/cm2	dyn/cm2		
0.1	123.62	2180.5	4.817212	7.687309
0.1585	234.09	3272	5.455706	8.093157
0.2512	462.24	5074.2	6.136084	8.531924
0.3981	852.31	7.80E+03	6.74795	8.961481
0.631	1524.4	1.20E+04	7.329356	9.392662
1	2689.6	1.82E+04	7.897148	9.809177
1.585	4795.4	2.75E+04	8.475412	10.22194
2.512	8.26E+03	4.11E+04	9.019737	10.62376
3.9813	1.42E+04	6.09E+04	9.560997	11.01699
6.3101	2.41E+04	8.93E+04	10.08997	11.39976
10.001	4.00E+04	1.30E+05	10.59663	11.77529
15.85	6.54E+04	1.85E+05	11.08828	12.12811
25.121	1.05E+05	2.60E+05	11.56172	12.46844
39.813	1.65E+05	3.59E+05	12.0137	12.79108
63.101	2.54E+05	4.86E+05	12.44509	13.09396
100	3.81E+05	6.43E+05	12.85055	13.3739

可以对每个树脂的 $\ln(G'')$ 对 $\ln(G')$ 数据进行线性最小二乘回归, 结果形成公式: $\ln(G'') = (S) * (\ln(G')) + G$; 其中 S 是直线的回归斜率, G 是当 G' 的自然对数是零时的 G'' 的自然对数。

然后将这些斜率值绘成对比熔体指数的图表。这些值如图 2 所示。

- 5 由公式 $S = [0.635 * (\text{熔体指数}) + 13.2] / [(\text{熔体指数}) + 16.6]$ 形成的线也显示在该图表上, 斜率低于这个线的那些组合物不在本发明的范围内。

分子结构的测定

为了测定各种聚合物组合物的分子结构, 使用下列方法:

- 10 由 Waters (Millford, MA) 150C 高温色谱仪组成色谱系统, 该色谱仪配备有 Precision Detectors (Amherst, MA) 2-角激光散射检测器型号 2040。使用该光散射检测器的 15 -度角来计算分子量。使用 Viscotek (Houston, TX) TriSEC 软件版本 3 和 4-通道 Viscotek Data Manager DM400 进行数据收集。该体系具有购自 Polymer Laboratories
- 15 (Shropshire, UK) 的在线溶剂脱气装置。

- 在 140°C 下操作圆盘传送带室 (carousel compartment), 和在 150°C 下操作柱室。使用的柱是 7 Polymer Laboratories 20-微米 混合的-A LS 柱。使用的溶剂是 1,2,4 三氯苯。以 0.1 克聚合物在 50 毫升溶剂中的浓度制备样品。色谱溶剂和样品制备溶剂包含 200 ppm 的丁基化羟基甲
- 20 苯 (BHT)。两个溶剂源用氮冲洗。在 160 摄氏温度下轻轻搅拌聚乙烯样本 4 小时。使用的注射体积是 200 微升, 流速是 1.0 毫升/分钟。

- GPC 柱设置的校准用具有分子量 580 到 8,400,000 的 18 窄分子量分布聚苯乙烯标准进行, 并且它排列在 5“鸡尾酒 (cocktail)”混合物中, 其在单独的分子量之间具有至少十倍的差别。该标准购自 Polymer
- 25 Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000, 以在 50 毫升溶剂中 0.025 克来制备该聚苯乙烯标准; 对于分子量小于 1,000,000, 以在 50 毫升溶剂中 0.05 克来制备该聚苯乙烯标准。将该聚苯乙烯标准在 80 摄氏温度溶解并和缓地搅拌 30 分钟。首先运行窄标准混合物并按照渐减的最高分子量组分的次序以最小化降解。使用下
- 30 列公式 (如描写于 Williams 和 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)) 将聚苯乙烯标准峰值分子量变为聚乙烯分

子量:

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

- 5 其中 M 是分子量, A 是值 0.41, B 等于 1.0。四阶多项式用来使各自的聚乙烯-当量适合校准点。

用二十烷(它通过在 50 毫升 TCB 中的 0.04 g 并且和缓地搅拌溶解 20 分钟制备)进行 GPC 柱设置的总平皿计数。根据下列公式测量 200 微升注射液的平皿计数和对称:

10

$$\text{平皿计数} = 5.54 * (\text{在峰顶点的 RV} / (\text{在 } 1/2 \text{ 高度的峰宽度}))^2$$

其中 RV 是以毫升的保留体积, 峰宽度以毫升为单位。

- 15 对称 = (在 1/10 高度的后峰宽度 - 在峰顶点的 RV) / (在峰顶点的 RV - 在 1/10 高度的前峰宽度)

其中 RV 是以毫升为单位的保留体积, 峰宽度以毫升为单位。

- 20 用于测定多检测器偏移量 (offset) 的系统化方法按照 Balke, Mourey 等人 (Mourey 和 Balke, *Chromatography Polym. Chpt 12*, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym. Chpt 13*, (1992)) 所公布方式进行, 使用内部软件优化由 Dow broad 聚苯乙烯 1683 产生的双检测器 log MW 到由窄标准校准曲线产生的窄标准柱校准。按照 Zimm (Zimm, B. H. J. *Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) 和 Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions* (来自聚合物溶液的经典光散射), Elsevier, Oxford, NY (1987)) 公开的方式获得该分子量数据。从样品折射指数面积和折射指数检测器校准中获得用于测定分子量所使用的全部注射浓度, 折射指数检测器校准来自 115,000 分子量的线型聚乙烯均聚物。假设色谱的浓度足够低以除去出现的第二维里系数影响(对分子量有影响的浓度)。
- 30

为了随时间监测偏差, 它可以包含洗脱部分 (由色谱的改变所引起) 和流速部分 (由泵改变所引起), 一般后期洗脱的窄峰值用作“标识峰

值”。因此以在脱气色谱系统溶剂和洗脱样本之间的空气峰值失调 (mismatch) 为基准对一个聚苯乙烯鸡尾酒混合物设立流速标识。这个流速标识用来通过校准空气峰值而线性地校正所有样本的流速。然后假定标识峰值的时间的任何改变与在流速和色谱的斜率中的线性位移有关系。

为了便于获得流动标识峰值的保留体积(RV)测量值的最高准确度,最小二乘拟合途径用来使流动标识浓度色谱的峰值适合二次方程。然后使用该二次方程的第一个导数求出实际峰值位置。在以流动标识峰值为基准校准体系之后,用公式 1 计算有效的流速(如校准斜率的测量值)。在高温 SEC 体系中,可以使用抗氧化剂失调峰值或空气峰值(如果将流动相充分脱气)作为有效的流动标识。有效流速标识的主要特征如下:流动标识应该是单分散的。该流动标识应该洗脱接近于总的柱渗透体积。流动标识不应该影响样品的色谱的积分窗。

公式 1 有效流速=流速标称*流动标识校准/观测的流动标识

优选的柱设置为具有 20 微米的颗粒大小和“混合的”孔隙度以充分分离适合于所要求的最高分子量分数。

通过对 NBS 1476 高压低密度聚乙烯标准观察小角(小于 20 度)的在线光散射检测器来验证合适的柱分离和合适的剪切速率。合适的光散射色谱应该出现具有如图 3 所示的大约当量峰值高度的双峰(很高的 MW 峰值和中等的分子量峰值)。通过示范在小于 LS 峰值高度一半的两个峰值之间的波谷高度应该有合适的分离。用于色谱系统的平皿计数(以如上所述的二十烷为基准)应该大于 32,000, 对称性应该在 1.00 和 1.12 之间。

通过下列步骤完成用于折光计(“CDF RI”)和光散射检测器(“CDF LS”)的累积检测器分数(CDF)的计算:

- 1) 根据在样品之间的空气峰值与一致的窄标准鸡尾酒混合物的空气峰值的相对保留体积比值, 线性流动校正该色谱。
- 2) 相对于如校准部分所描写的折光计, 校正光散射检测器偏移量。
- 3) 减去来自光散射和折光计色谱的基线并设定积分窗以确定积分

光散射色谱中所有低分子量保留体积范围，它可以由折光计色谱观测。

4) 对基于聚苯乙烯校准曲线的每个数据部分计算分子量，如校准部分所述的，所述聚苯乙烯校准曲线用聚苯乙烯修正到聚乙烯换算系数(0.41)。

- 5) 依照下列公式对每个数据部分 (i) 从高到低的分子量 (低到高的保留体积) 计算基于减去基线的峰值高度 (H) 的每个色谱(CDF RI 和 CDF LS)的累积检测器分数(CDF):

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

其中 i 是在最低 RV 指数和最高 RV 指数之间。

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

- 使用这个 GPC 方法，对下列共混物进行分析：包括 90%树脂 F 和 10%树脂 C 的共混物；包括 50% 树脂 F 和 50%树脂 C 的共混物；和包括 80%树脂 G 和 20%树脂 N 的共混物。这些材料的图表在图 4 和图 5 中所示。这些图还显示了 CDF RI 图表的 85,000 MW 的对数和 CDF LS 图表的 1,750, 000 MW 的对数。从这些线中可以清楚地知道，80% 树脂 G 和 20 %树脂 N 的共混物没有满足本发明的 CDF LS 标准，并且 80%树脂 G 和 20 %树脂 N 的共混物和包括 50%树脂 F 和 50%树脂 C 的共混物都没有满足本发明的 CDF RI 标准。

- 为了证明内弯曲性能随着熔体强度变化，制备一系列包括线型 PE 和 LDPE 共混物的组合物。具体的树脂和用量在表 3 中显示。表 3 还提供了全部共混物的熔体强度、全部共混物的熔体指数、当在 440 英尺/分钟下和大约 250 lbs/hr 的挤出速度下(其中在 880ft/min 下可获得)运行时观测到的内弯曲、预拉伸(“+”表明没有达到的预拉伸极限)、根据如上所述的用于未挤出树脂的流变性的方法测定的斜率 S、和来自

GPC 的 CDF RI (表示为高于 85,000 MW 的分数)和 CDF LS (表示为高于 1,750,000MW 的分数)。该表同时记录了在挤出之后薄膜层上获得的 S 的一些确定值。为了获得挤出树脂,可以将挤出树脂与涂布基材分离或更方便地直接挤出到合适的金属板上。这个后者方法可以优选在充分的挤出速度(例如 250 lbs / hr)下在把模口放置在用于涂布操作的基材上之前进行。

结果清楚地显示了本发明树脂在挤出涂布应用方面的优越性。尤其是,比较实施例 17 表明了设计成用于挤出涂布的高压釜 LDPE 树脂具有与优选的本发明组合物类似的熔体指数,但是它没有提供同等的低内弯曲值。比较实施例 18 表明具有低于优选的线型 PE 的熔体指数的茂金属气相树脂的共混物显示出显著较高的内弯曲(还记录了这个共混物要求较高的电动机负载),其中优选的线型 PE 具有熔体指数为 8 的 LDPE。

表 3 (部分 1)

Ex.	线型 PE	L D P E	% 线型 PE	% LDP E	共混物 的MI	树脂斜 率 S	挤出物 斜率 S	挤出物 MI	CDF RI	CDF LS
1a	F	C	100	0	n/a	0.643				
1b	F	C	90	10	22.17	0.706			0.132	0.121
1c	F	C	85	15	18.7	0.729			0.143	0.123
1d (在 616°F 挤出)	F	C	80	20	14.67	0.761	0.811	8.57	0.172	0.125
1e (在 630°F 挤出)	F	C	80	20			0.854	10.35		
1f	F	C	50	50	3.73	0.801			0.277	0.141
1g	F	C	40	60	2.57	0.803			0.314	0.146
1h	F	C	25	75	1.29	0.799			0.369	0.153
1i	F	C	15	85	0.75	0.793			0.406	0.158
2a	E	C	100	0	n/a	0.699				
2b	E	C	90	10	2.21	0.746			0.313	0.101
2c	E	C	85	15	1.97	0.763			0.321	0.118
3a	F	H	90	10	27.5	0.646			0.117	0.025
3b	F	H	85	15	25.59	0.649			0.127	0.031
3c	F	H	80	20	24.67	0.666			0.138	0.034
3d	F	H	50	50	16.03	0.694			0.202	0.045
3e	F	H	40	60	13.95	0.697			0.224	0.046
3f	F	H	25	75	11.41	0.711			0.256	0.048
3g	F	H	15	85	9.78	0.713			0.277	0.049
3h	F	H	100	0	n/a	0.643				
4a	E	H	0	100	n/a	0.699				
4b	E	H	90	10	2.90	0.717			0.299	0.042
4c	E	H	85	15	2.63	0.722			0.300	0.045
4d	E	H	80	20	2.68	0.728			0.301	0.046
4e	E	H	50	50	3.34	0.743			0.304	0.049
4f	E	H	40	60	3.88	0.738			0.305	0.049
4g	E	H	25	75	4.79	0.735			0.306	0.049
4h	E	H	15	85	5.70	0.728			0.308	0.049
5	G	N	80	20	3.22	0.796			0.148	0.027
6	G	O	60	40	3.39	0.717				
7	G	P	50	50	5.52	0.673			0.147	0.039
8	I		100	0			0.820	2.48		
9a (在 630°F 挤出)	K	C	80	20			0.836	7.465	0.172	0.125

9b (在 640°F 挤出)	K	C	80	20			0.813	11.12	0.172	0.125
9c	K	C	80	20					0.172	0.125
10	M	C	85	15			0.875			
11a	L	C	100	0	20					
11b	L	C	90	10	13.7					
11c	L	C	80	20	9.4					
12a	J	C	100	0	25					
12b	J	C	90	10	17				0.134	0.122
12c	J	C	85	15	14				0.152	0.135
12d	J	C	80	20	11				0.169	0.143
12e	J	C	75	25	9				0.187	0.148
12f	J	C	70	30	7.6				0.204	0.152
13	Q	C	82.5	17.5	15.48	0.774	0.835	13.7	0.157	0.096
14	R	C	82.5	17.5	14.54	0.788	0.812	11.6	0.169	0.102
15	S	C	80	20	13.13	0.744	0.800	7.708		
16	T	C	80	20	13.69	0.746	0.923	5.849		
17	-	U	0	100	11.19	0.729			0.284	0.057
18	V	W	80	20	11		0.787	5.92		
19	X	Y	83	17	5.5	0.705 6				
20	Z	A A	85	15			0.720	14.4		
21	BB	C	85	15			0.804			

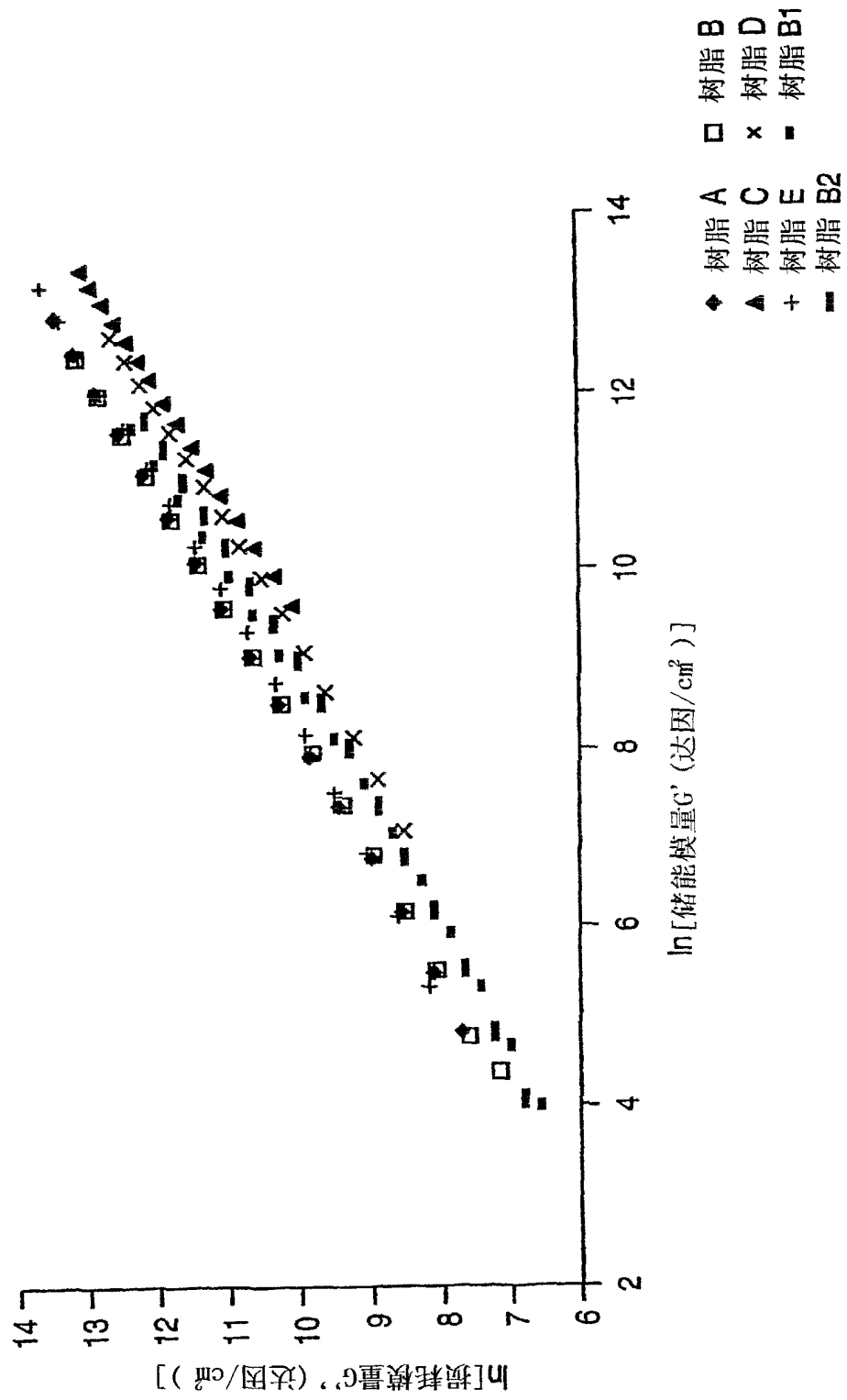
表 3 (部分 2)

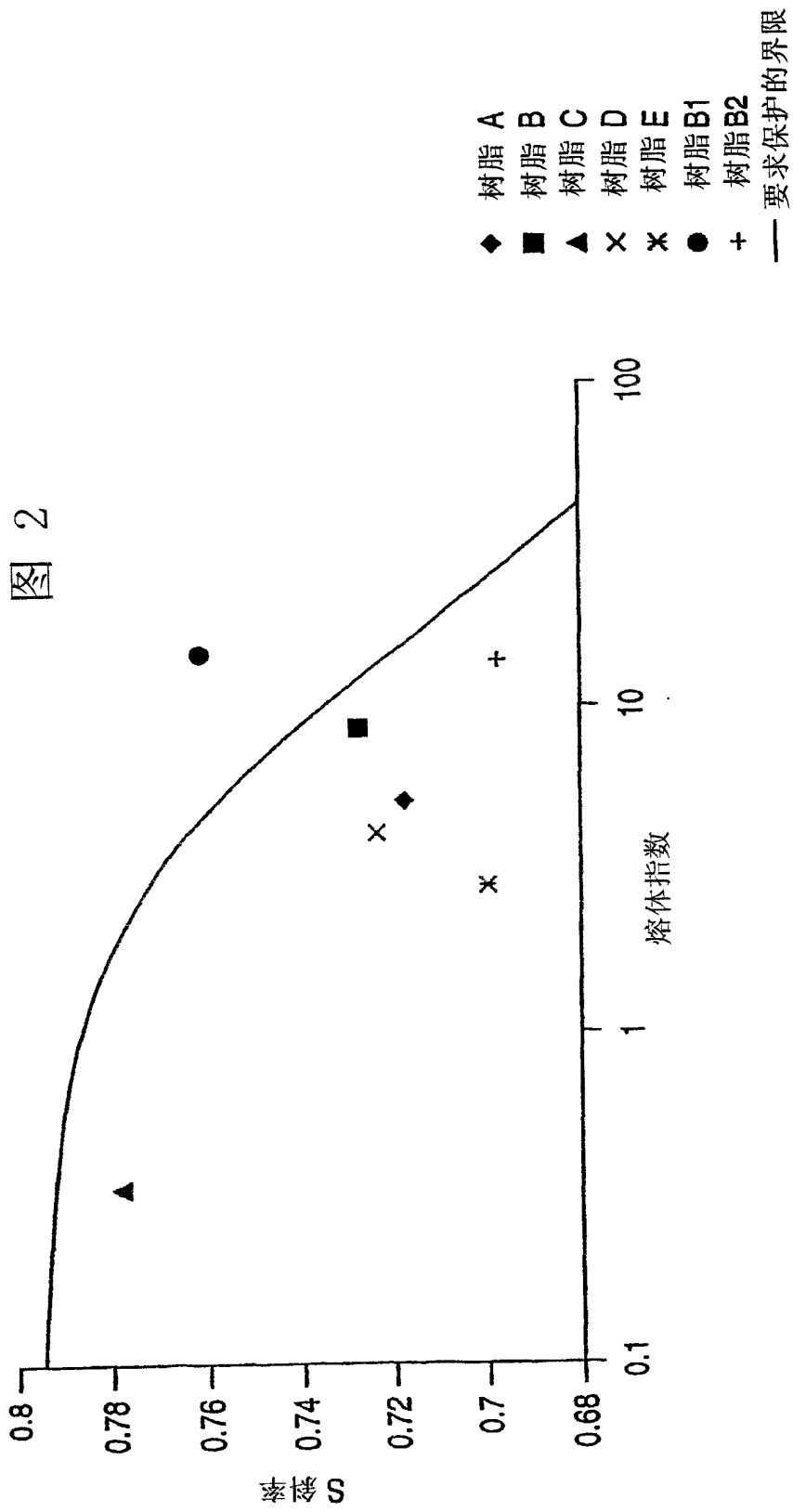
实施例	共混物的 熔体强度	440 内弯曲	880 内弯曲	预拉伸	挤出温度 (°F)
1a	0.5	8.25	n/a	850 (边缘编织)	598
1b	1	3.5	2.875	1500+	590
1c	2.7	2.5	2	1500+	580
1d	3.5	2	1.875	1500+	616
1e	3.5	2.25	1.75	1500+	630
1f	15	1.25	n/a	658	597
1g	16.8	n/a	n/a	350	605
1h	22.7	n/a	n/a	320	611
1i	27.5	n/a	n/a	251	615
2a	2	7	n/a	550 (拉伸共振)	615
2b	7.3	3.375	3.58	1220	611
2c	10	2.5	n/a	700	611
3a	0.25	8.125	9	950 (边缘编织) 1100 (拉伸共振)	597
3b	0.5	7.75	6.75	1500+	598
3c	1	7.625	5.75	1500+	598
3d	2.1	4	2.625	1500+	602
3e	4.5	3.125	2.25	1500+	604
3f	5.7	2.375	1.875	1500+	604
3g	6.5	2	1.5	1500+	601
3h	6.5	1.5	1.25	1300	608
4a	6.5	1.5	1.25	1300	608
4b	4	5.125	4.875	1500+	616
4c	5	4.375	4.125	1500	604
4d	5.82	3.75	3.5	1500+	606
4e	9.7	2.375	2.5	1300	607
4f	10.4	2.25	2	1250	605
4g	9.7	2	1.875	1100	601
4h	9.4	1.75	1.5	1100	588
5	6.1	4	3.75	1500+	
6	4.5	5.25	4.625	1500+	
7	2.7	7	6.75	1500+	
8	n/a	7	n/a	575(拉伸共振)	

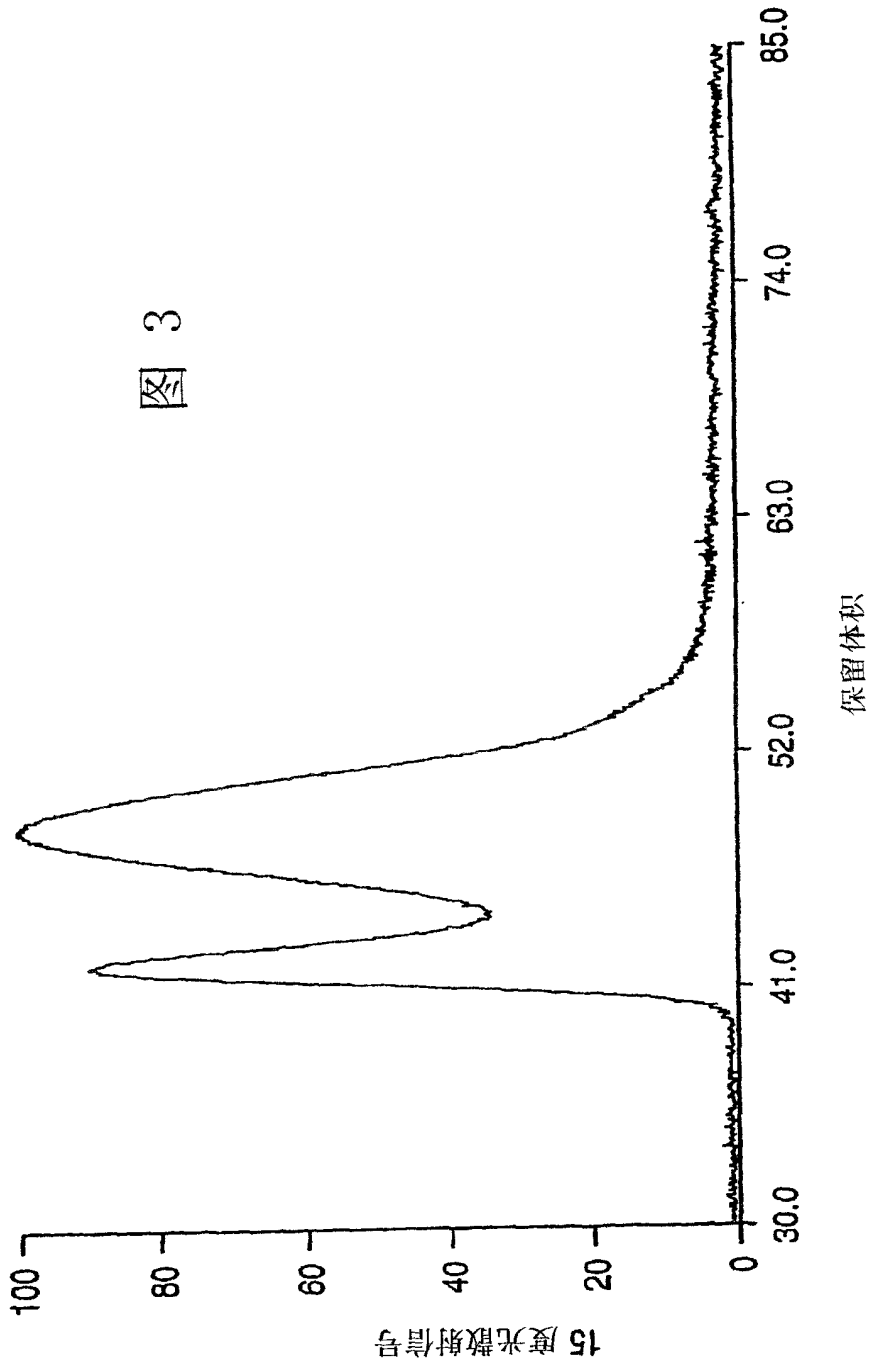
9a	n/a	1.875	n/a	n/a	630
9b	n/a	2	n/a	n/a	640
9c	n/a	1.75	n/a	n/a	
10	n/a	2.125	n/a	1450	
11a	n/a	8.125	9.25	740 边缘编织	
11b	n/a	2.625	2.5	1500+	
11c	n/a	1.625	n/a	740	
12a	n/a	8.75	10.125	1550 拉伸共振	
12b	n/a	4.25	3.25	2150	
12c	n/a	2.5	2.25	1800	
12d	n/a	2.375	2.125	1507	
12e	n/a	1.875	1.625	1410	
12f	n/a	1.75	1.625	1080	
13	3.5	2.5	n/a	1500+	
14	3.3	2.375	n/a	1500+	
15	n/a	2.25	2	1249	
16	n/a	2	n/a	1380	
17	n/a	3.125	2.375	1500+	
18	n/a	3.625	3.125	1500+	
19	n/a	4.125	4.125	1500+	
20	n/a	8.625	7.5	1500+	
21	n/a	2.5	2.25	1800	

在更进一步的实施例中，将聚合物在 615°F (324°C) 下涂布到 1 密耳牛皮纸上，切成 1 英寸宽的带，然后使用购自 J & B Instruments 的 Hot Tack 试验机测量热粘着性强度。使样品经受 0.275 N/mm² 的压力，密封时间 0.5 秒，然后允许冷却 0.1 秒。剥落速度设置在 200 毫米/秒。所得的数据提供在下图 7 中。该数据显示了本发明这个方面的优越性，尤其当与常规的 LDPE 挤出涂布树脂相比，本发明的组合物具有超过广泛温度范围的更高的热粘着性强度。

图 1

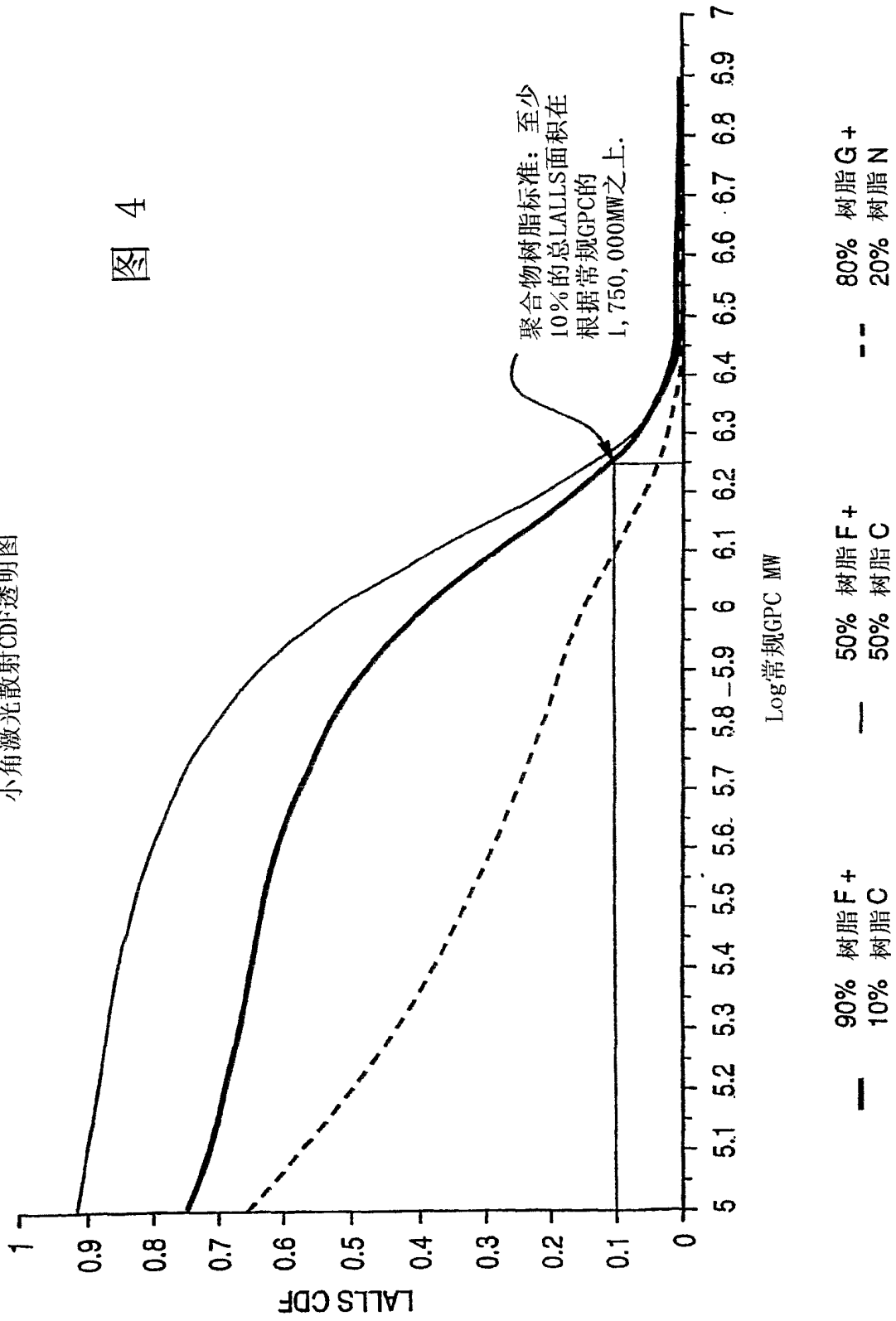






小角激光散射CDF透明图

图 4



折光计CDF透明图

