



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105189637 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201480026091. 4

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(22) 申请日 2014. 05. 21

代理人 徐舒

(30) 优先权数据

61/826263 2013. 05. 22 US

(51) Int. Cl.

C08L 23/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/038939 2014. 05. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/190036 EN 2014. 11. 27

(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

T·P·卡里亚拉 O·J·巴比

L·L·考尔多什

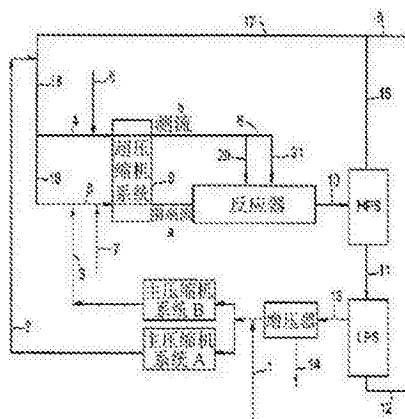
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

含有具有高熔融强度低密度乙烯基聚合物的组合物和由其形成的膜

(57) 摘要

本发明提供一种组合物,其包含以下各物: A) 第一乙烯基聚合物,其由高压自由基聚合方法形成,并且包含以下特性:a)Mw(abs)与I2关系:Mw(abs) < A×[(I2)B],其中A = 5.00×102(kg/mol)/(dg/min)B,并且B = -0.40;和b)MS与I2关系:MS ≥ C×[(I2)D],其中C = 13.5cN/(dg/min)D,并且D = -0.55,c)熔融指数(I2)为大于0.9到2.5g/10min;和B)第二乙烯基聚合物;并且其中所述第二乙烯基聚合物的熔融指数(I2)为0.1到4.0g/10min。



1. 一种组合物,其包含以下各物:
  - A) 第一乙烯基聚合物,其由高压自由基聚合方法形成,并且包含以下特性:
    - a)  $M_w(\text{abs})$  与 I2 关系:  $M_w(\text{abs}) < A \times [(I2)^B]$ , 其中  $A = 5.00 \times 10^2 (\text{kg/mol}) / (\text{dg/min})$ <sup>B</sup>, 并且  $B = -0.40$ ; 和
    - b)  $MS$  与 I2 关系:  $MS \geq C \times [(I2)^D]$ , 其中  $C = 13.5 \text{cN} / (\text{dg/min})^D$ , 并且  $D = -0.55$ ,
    - c) 熔融指数 (I2) 为大于 0.9 到 2.5g/10min; 和
  - B) 第二乙烯基聚合物; 并且其中所述第二乙烯基聚合物的熔融指数 (I2) 为 0.1 到 4.0g/10min。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第一乙烯基聚合物的存在量以第一乙烯基聚合物和所述第二乙烯基聚合物的总重量计为“大于零”到 30 重量%。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物, 其中所述第二乙烯基聚合物为乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物。
4. 根据权利要求 3 所述的组合物, 其中所述乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物为不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述第一乙烯基聚合物的熔融强度 (190°C) 为 10 到 20cN。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述第一乙烯基聚合物的  $G'$  (170°C) 大于或等于 140Pa。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述第一乙烯基聚合物的密度为 0.910 到 0.940g/cc。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述第一乙烯基聚合物为 LDPE。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述第一乙烯基聚合物具有如通过 GPC(abs) 所确定以聚合物的总重量计大于  $10^6 \text{g/mol}$  的分子量的“重量分数 (w), 其满足以下关系:  $w < E \times [(I2)^F]$ , 其中  $E = 0.110 (\text{dg/min})^F$ , 并且  $F = -0.38 (\text{GPC})$ 。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述第一乙烯基聚合物在包含至少一个管状反应器的反应器配置中发生聚合。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中当所述组合物经由吹塑膜方法形成膜时, 最大产出率比由类似组合物形成的类似膜的最大产出率大至少 15%, 但其中所述组合物改含有以所述第一乙烯基聚合物和所述第二乙烯基聚合物的总重量计 100 重量%的所述第二乙烯基聚合物。
12. 一种物品, 其包含至少一种由根据前述权利要求中任一项所述的组合物形成的组分。
13. 一种膜, 将包含至少一个由根据权利要求 1 到 11 中任一项所述的组合物形成的层。
14. 根据权利要求 13 所述的膜, 其中所述膜包含至少两个层。
15. 根据权利要求 13 或权利要求 14 所述的膜, 其中所述膜的 MD 收缩张力大于 5.00psi。

## 含有具有高熔融强度低密度乙烯基聚合物的组合物和由其形成的膜

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求 2013 年 5 月 22 日提交的美国临时申请 61/826, 263 的权益。

### 背景技术

[0003] 吹塑膜生产线典型地在产量方面受气泡稳定性限制。掺合线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 与低密度聚乙烯 (LDPE) 会增加气泡稳定性, 这部分归因于 LDPE 的较高熔融强度。熔融强度的增加部分提供了膜产量的提高。然而, 过高熔融强度可以产生凝胶和不良品质膜, 以及可能限制达到更薄厚度的压延能力。高熔融强度树脂典型地还具有降低的光学特性。因此, 需要含有如管状 LDPE 的乙烯基聚合物的新的组合物, 对于吹塑膜应用具有熔融强度、光学和机械特性的优化平衡。

[0004] 由以 LLDPE 为主的与 LDPE 的掺合物制成的膜的性能和应用将受所选 LLDPE 的流变能力、密度以及结晶度强烈影响。LLDPE 的密度和结晶度可以在广泛范围内变化。由以 LDPE 为主的与 LLDPE 的掺合物制成的膜的性能和应用将受所选 LDPE 的流变能力和分子拓扑强烈影响。

[0005] 掺合物的可加工性在很大程度上由 LDPE 掺合物组分的流变特性确定。与 LLDPE 相比, LDPE 树脂的密度和结晶度仅可以在狭窄范围内变化。此外, 这些狭窄范围在很大程度上由达到 LDPE 的所需分子量分布 (MWD) 和所要流变性能所需的合成条件来确定。对于以 LDPE 为主的掺合物, 密度和结晶度可以或多或少地受 LLDPE 类型和 / 或 LLDPE 的允许含量影响。LLDPE 的允许含量将视所要加工性能而定, 例如气泡稳定性和气泡尺寸。LDPE 掺合物组分的流变特性改进将降低掺合物达到某一加工等级所需的 LDPE 的百分比。此外, LDPE 百分比降低的意思是 LLDPE 掺合物组分对膜性能的贡献可以加强。

[0006] 改进的流变性能可以通过选择具有宽 MWD 和高熔融强度的 LDPE 树脂获得。通常具有极宽 MWD 的 LDPE 树脂使用基于高压釜的反应器系统制成。基于高压釜的反应器系统中的固有滞留时间分布因聚合物分子的不同 (时间) 生长路径而产生宽 MWD。高压釜掺合物组分的高熔融强度通过极宽并且在一些情况下为双峰的 MWD 来实现。高压釜高熔融强度树脂中存在的超高分子量分数使掺合在分子尺度方面变复杂, 可导致所得膜中的凝胶形成, 同时不利地影响膜的光学性能。

[0007] 在典型加工条件下操作的管状反应器在较高转化水平和较低制造成本下操作, 产生比来自高压釜系列的典型宽 MWD 树脂“较不宽 MWD”树脂, 如用于挤压涂布或掺合物中的那些树脂。因此, 必须将更多“较不宽 MWD”管状树脂掺合到 LLDPE 中以达到 LDPE/LLDPE 掺合物的某一加工性能, 或必须选择较低熔融指数目标的 LDPE。较低 MI 目标将不利地影响可加工性, 如增加的加工压力。

[0008] 因此, 仍需要新的含 LDPE 组合物, 其可以增加 LDPE/LLDPE 掺合物的熔融强度和加工性能, 并且其可以按管状方法以低转化成本制造。此外, 需要加工 (最大线速度和或大气泡操作) 和 / 或膜特性 (机械和收缩性能和 / 或光学外观) 发生性能改进的此类组合物。

这需要制成较低熔融指数、高熔融强度以及极宽 MWD 的 LDPE 树脂,但缺乏“宽 MWD”高压釜树脂的超高分子量分数,并且其可以管状方法制成。

[0009] 管状反应器中的均匀滞留时间导致 MWD 更窄,因此极宽 MWD 仅可以在管状反应器中通过应用极不同的聚合条件(例如如国际公开 W02013/078018 中所述)和/或应用支化/交联剂(例如如 US7820776 中所述)来实现。这些管状聚乙烯将具有特定组合物(例如密度)和官能度,如通过所应用的加工条件、支化剂和/或共聚单体的类型和含量来确定。聚合物中的非所需凝胶可以由使用支化或交联剂产生的问题。

[0010] 低密度聚乙烯和掺合物公开于以下各文献中:美国公开 2014/0094583;美国专利 5,741,861;美国专利 7,741,415;美国专利 4,511,609;美国专利 4,705,829;美国公开第 2008/0038533 号;JP61-241339(摘要);JP2005-232227(摘要);和国际公开第 W02010/144784 号、第 W02011/019563 号、第 W0 2010/042390 号、第 W0 2010/144784 号、第 W0 2012/082393 号、第 W0 2006/049783 号、第 W0 2009/114661 号、U. S. 2008/0125553、EP0792318A1 以及 EP 2239283B1。然而,此类聚合物并不提供针对吹塑膜应用的高熔融强度与改进的膜机械特性的优化平衡。因此,如上文所论述,仍然需要具有熔融强度、光学特性、可加工性和产量以及韧性的优化平衡的新的乙烯基聚合物组合物。这些需要和其它需要已经通过以下发明满足。

## 发明内容

[0011] 本发明提供一种组合物,其包含以下各物:

[0012] A) 第一乙烯基聚合物,其由高压自由基聚合方法形成,并且包含以下特性:

[0013] a)  $M_w(\text{abs})$  与 I2 关系:  $M_w(\text{abs}) < A \times [(I_2)^B]$ , 其中  $A = 5.00 \times 10^2 (\text{kg/mol}) / (\text{dg/min})^B$ , 并且  $B = -0.40$ , 和

[0014] b)  $MS$  与 I2 关系:  $MS \geq C \times [(I_2)^D]$ , 其中  $C = 13.5 \text{cN} / (\text{dg/min})^D$ , 并且  $D = -0.55$ ,

[0015] c) 熔融指数 (I2) 为大于 0.9 到 2.5g/10min; 和

[0016] B) 第二乙烯基聚合物; 并且

[0017] 其中所述第二乙烯基聚合物的熔融指数 (I2) 为 0.1 到 4.0g/10min。

## 附图说明

[0018] 图 1 为聚合流程的示意图。

[0019] 图 2 描述本文所述的吹塑膜生产线上的最大产量与膜中所用的 LLDPE1 中的 LDPE%。

[0020] 图 3 描述以最大产出率制成的膜上测量的 MD 收缩张力与膜中所用的 LLDPE1 中的 LDPE%。

## 具体实施方式

[0021] 如上文所论述,本发明提供一种包含以下各物的组合物:

[0022] A) 第一乙烯基聚合物,其由高压自由基聚合方法形成,并且包含以下特性:

[0023] a)  $M_w(\text{abs})$  与 I2 关系:  $M_w(\text{abs}) < A \times [(I_2)^B]$ , 其中  $A = 5.00 \times 10^2 (\text{kg/mol}) / (\text{dg/min})^B$ , 并且  $B = -0.40$ , 和

- [0024] b) MS 与 I2 关系 :  $MS \geq C \times [(I2)^D]$ , 其中  $C = 13.5cN / (dg/min)^D$ , 并且  $D = -0.55$ ,
- [0025] c) 熔融指数 (I2) 为大于 0.9 到 2.5g/10min; 和
- [0026] B) 第二乙烯基聚合物; 并且
- [0027] 其中所述第二乙烯基聚合物的熔融指数 (I2) 为 0.1 到 4.0g/10min。
- [0028] 组合物可以包含本文所述的两个或两个以上实施例的组合。
- [0029] 第一乙烯基聚合物可以包含如本文所述的两个或两个以上实施例的组合。
- [0030] 第二乙烯基聚合物可以包含如本文所述的两个或两个以上实施例的组合。
- [0031] 在以上特征 a) 中,  $M_w(ABS)$  通过如本文所述的 GPC 方法 A 确定。
- [0032] 在以上特征 b) 中, 熔融强度 (MS) 在 190°C 下确定; 参见本文所述的测试方法。
- [0033] 在一个实施例中, 第二乙烯基聚合物的熔融指数 (I2) 为 0.2 到 3.5g/10min, 进一步 0.3 到 3.0g/10min, 进一步 0.4 到 2.5g/10min。
- [0034] 在一个实施例中, 第二乙烯基聚合物的密度为 0.870 到 0.969g/cc, 进一步为 0.890 到 0.950g/cc, 进一步为 0.910 到 0.940g/cc, 进一步为 0.915 到 0.930g/cc。
- [0035] 在一个实施例中, 第二乙烯基聚合物的存在量以组合物的重量计为 5 到 95 重量%, 进一步为 10 到 95 重量%, 进一步为 20 到 95 重量%, 进一步为 30 到 95 重量%。
- [0036] 在一个实施例中, 第二乙烯基聚合物的存在量以组合物的重量计为 40 到 95 重量%, 进一步为 50 到 95 重量%, 进一步为 60 到 95 重量%, 进一步为 70 到 95 重量%。
- [0037] 在一个实施例中, 第二乙烯基聚合物为乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物, 并且进一步为共聚物。在另一实施例中, 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物为不均匀支化乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物, 并且进一步为共聚物。适合的  $\alpha$ -烯烃包括 (但不限于) 伸丙基、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-己烯以及 1-辛烯, 并且优选地为伸丙基、1-丁烯、1-己烯以及 1-辛烯。
- [0038] 在一个实施例中, 第二乙烯基聚合物选自乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物、低密度聚乙烯 (LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE) 或其组合。
- [0039] 第二乙烯基聚合物可以包含如本文所述的两个或两个以上实施例的组合。
- [0040] 在一个实施例中, 第一乙烯基聚合物的存在量以第一乙烯基聚合物和第二乙烯基聚合物的总重量计为“大于零”到 30 重量%, 进一步为 1 到 25 重量%, 进一步为 2 到 20 重量%。
- [0041] 在一个实施例中, 第一乙烯基聚合物的存在量以第一乙烯基聚合物和第二乙烯基聚合物的总重量计为大于或等于 20 重量%, 进一步为大于或等于 50 重量%。
- [0042] 在一个实施例中, 第一乙烯基聚合物的存在量以第一乙烯基聚合物和第二乙烯基聚合物的总重量计为 1 到 95 重量%, 进一步为 5 到 95 重量%, 进一步为 10 到 90 重量%。
- [0043] 在一个实施例中, 第一乙烯基聚合物的熔融指数 (I2) 为 0.9g/10min 到 2.2g/10min, 进一步为 0.9g/10min 到 2.0g/10min (ASTM 1238, 2.16kg/190°C)。
- [0044] 在一个实施例中, 第一乙烯基聚合物具有 b)  $M_w(ABS)$  与 I2 关系 :  $M_w(ABS) < A \times [(I2)^B]$ , 其中  $A = 4.25 \times 10^2 (kg/mol) / (dg/min)^B$ , 并且  $B = -0.40$  ( $M_w(ABS)$  通过 GPC 得到)。
- [0045] 在一个实施例中, 第一乙烯基聚合物具有 b)  $M_w(ABS)$  与 I2 关系 :  $M_w(ABS) < A \times [(I2)^B]$ , 其中  $A = 3.50 \times 10^2 (kg/mol) / (dg/min)^B$ , 并且  $B = -0.40$  ( $M_w(ABS)$  通过 GPC 得到)。

[0046] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物具有 c)MS 与 I2 关系:  $MS \geq C \times [(I2)^D]$ , 其中  $C = 14.5 \text{cN}/(\text{dg}/\text{min})^D$ , 并且  $D = -0.55$  (熔融强度 = MS, 190°C)。

[0047] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物具有 c)MS 与 I2 关系:  $MS \geq C \times [(I2)^D]$ , 其中  $C = 15.5 \text{cN}/(\text{dg}/\text{min})^D$ , 并且  $D = -0.55$  (熔融强度 = MS, 190°C)。

[0048] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物的  $G'$  值在 170°C 下大于或等于 140Pa, 进一步为在 170°C 下大于或等于 150Pa, 进一步为在 170°C 下大于或等于 160Pa。

[0049] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物的熔融强度为在 190°C 下大于或等于 9.0cN, 进一步为在 190°C 下大于或等于 12.0cN, 进一步为在 190°C 下大于或等于 15.0cN。

[0050] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物的熔融强度 (190°C) 为 10 到 20cN。

[0051] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物具有如通过 GPC(abs) 确定的以聚合物的总重量计大于  $10^6 \text{g}/\text{mol}$  的分子量的重量分数 (w), 其满足以下关系:  $w < E \times [(I2)^F]$ , 其中  $E = 0.110 (\text{dg}/\text{min})^F$ , 并且  $F = -0.38$  (GPC)。

[0052] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物在至少一个管状反应器中聚合。在另一个实施例中,第一乙烯基聚合物在不包含高压釜反应器的管状反应器系统中聚合。

[0053] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物在包含至少一个管状反应器的反应器配置中聚合。

[0054] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物为 LDPE。

[0055] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物选自聚乙烯均聚物或乙烯基互聚物。

[0056] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物选自聚乙烯均聚物或乙烯基共聚物; 并且其中乙烯基共聚物的共聚单体选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷酯、一氧化碳、丙烯酸、含羧酸共聚单体、离聚物、单烯烃, 或选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷酯、丙烯酸或单烯烃。在另一个实施例中,共聚单体的量存在以共聚物的重量计为 0.5 到 30 重量%共聚单体。

[0057] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物的密度为 0.910 到 0.940g/cc, 进一步为 0.912 到 0.935g/cc, 进一步为 0.914 到 0.930g/cc ( $1 \text{cc} = 1 \text{cm}^3$ )。

[0058] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物的密度为 0.910 到 0.930g/cc, 进一步为 0.912 到 0.925g/cc, 进一步为 0.914 到 0.920g/cc ( $1 \text{cc} = 1 \text{cm}^3$ )。

[0059] 在一个实施例中,第一乙烯基聚合物的密度大于或等于 0.914g/cc, 或大于或等于 0.916g/cc。

[0060] 第一乙烯基聚合物可以包含如本文所述的两个或两个以上实施例的组合。

[0061] 在一个实施例中,当本发明组合物经由吹塑膜方法形成膜时,最大产出率比由类似组合物形成的类似膜的最大产出率大至少 15%, 但其中组合物改含有以第一乙烯基聚合物和述第二乙烯基聚合物的总重量计 100 重量%的第二乙烯基聚合物。

[0062] 本发明的组合物可以包含如本文所述的两个或两个以上实施例的组合。

[0063] 本发明还提供了一种物品,其包含至少一种由本发明组合物形成的组分。

[0064] 在一个实施例中,物品选自涂层、膜、泡沫、层合物、纤维或胶带。在另一实施例中,物品为膜。

[0065] 本发明还提供一种包含至少一个由本发明组合物形成的层的膜。

[0066] 在一个实施例中,膜包含至少两个层。

[0067] 在一个实施例中,膜的 MD 收缩张力大于 5.00psi。

[0068] 本发明的物品可以包含如本文所述的两个或两个以上实施例的组合。

[0069] 本发明的膜可以包含如本文所述的两个或两个以上实施例的组合。

[0070] 聚合

[0071] 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)。方法的每个高压釜和管状反应器区域中的压力典型地为100MPa到400MPa,更典型地为120MPa到360MPa,并且甚至更典型地为150MPa到320MPa。方法的每个管状反应器区域中的聚合温度典型地为100°C到400°C,更典型地为130°C到360°C,并且甚至更典型地为140°C到330°C。

[0072] 方法的每个高压釜反应器区域中的聚合温度典型地为150°C到300°C,更典型地为165°C到290°C,并且甚至更典型地为180°C到280°C。

[0073] 具有宽MWD的第一乙烯基聚合物典型地在包含以下工艺要素中的一者或多者的聚合条件下制成:

[0074] ●降低的操作压力(相对于反应器系统的最大操作压力);

[0075] ●升高的聚合温度:一个或多个高压釜区域和/或一个或多个管状反应器区域在分别超出240°C和290°C的控制或最大峰值温度下操作;

[0076] ●最少三个高压釜和/或管状性质的反应区域;

[0077] ●选择反应区域上CTA的类型和/或分布的以确保宽MWD产物;和/或

[0078] ●任选地使用双功能偶联剂和/或支化剂。

[0079] 本发明的产生具有如本发明中所见的有利特性的聚乙烯均聚物或乙烯基互聚物的高压方法优选地在具有至少三个反应区域的管状反应器中进行。

[0080] 引发剂

[0081] 本发明方法为自由基聚合方法。用于本发明方法的自由基引发剂的类型不至关重要,但优选地所应用的引发剂之一应允许在300°C到350°C范围内高温操作。一般使用的自由基引发剂包括有机过氧化物,如过酸酯、过缩酮、过氧基酮、过碳酸盐以及环状多官能过氧化物。

[0082] 这些有机过氧基引发剂以常规量,典型地以可聚合单体的重量计0.005到0.2重量%进行使用。其它适合的引发剂包括偶氮二羧酸酯、偶氮二羧酸二腈以及1,1,2,2-四甲基乙烷衍生物,以及能够在所需操作温度范围内形成自由基的其它组分。

[0083] 过氧化物典型地以稀释溶液形式注入合适的溶剂(例如烃溶剂)中。在一个实施例中,将引发剂添加到聚合的至少一个反应区域,并且其中引发剂的“一秒半衰期温度”为大于255°C,优选为大于260°C。在另一个实施例中,所述引发剂在320°C到350°C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物基团。

[0084] 此类引发剂的实例包括(但不限于)特里戈诺克斯(TRIGONOX)301(3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷)及特里戈诺克斯311(3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷),其都可购自阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel);以及HMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷),其可购自优耐德引发剂(United Initiators)。还参见国际公开第WO 02/14379号和第WO 01/68723号。

[0085] 链转移剂(CTA)

[0086] 链转移剂或调聚剂用以在聚合方法中控制熔融指数。链转移涉及生长的聚合物链的封端,因此限制聚合材料的最终分子量。链转移剂典型地为将与生长的聚合物链反应并且停止链的聚合反应的氢原子供体。这些试剂可以为许多不同类型,从饱和烃或不饱和烃到醛、酮或醇。通过控制所选链转移剂的浓度,可以控制聚合物链的长度,并且因此控制分子量,例如数量平均分子量  $M_n$ 。以相同方式控制与  $M_n$  有关的聚合物的熔融流动指数 (MFI 或  $I_2$ )。

[0087] 用于本发明方法的链转移剂包括(但不限于)脂肪族和烯族烃,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;以及饱和脂肪族醛醇,如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇。链转移剂还可以为单体链转移剂。举例来说,参见 WO 2012/057975、WO2013/095969 以及 WO2014/003837。

[0088] 在反应区域中可以使用不同 CTA 浓度以获得并且控制所需分子量分布。区别反应区域中的 CTA 浓度的方式尤其包括 WO2013/059042、WO2011/075465 以及 WO2012/044504 中所述的方法。

[0089] 影响熔融指数的另一个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;过氧化物离解产物,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/或稀释溶剂组分可以充当链转移剂。

[0090] 单体和共聚单体

[0091] 如本说明书和权利要求中所使用的术语乙烯互聚物是指乙烯与一种或多种共聚单体的聚合物。适用于本发明乙烯聚合物的共聚单体包括(但不限于)烯系不饱和单体,并且尤其  $C_{3-20}$   $\alpha$ -烯烃、一氧化碳、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯或双功能或更多功能的共聚单体(包括具有两个或两个以上单体基团的单体)。共聚单体典型地还可以在在一定程度上充当链转移剂。那些具有高链转移活性的共聚单体表示为单体 CTA。

[0092] 添加剂

[0093] 本发明组合物可以包含一种或多种添加剂。适合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)、纳米尺寸的粒子、粘土等;增粘剂;油状增量剂,包括石蜡或环烷烃油。本发明组合物可以包含其它聚合物类型。

[0094] 应用

[0095] 本发明聚合物可以用于各种常规热塑性制造工艺中用于产生适用的物品,所述物品包括(但不限于)单层和多层膜;模制品,如吹塑模制、注射模制或旋转模制品;涂层;纤维;以及织物或无纺织物。

[0096] 本发明聚合物可用于多种膜,包括(但不限于)挤出涂层、食品包装、消费者、工业、农业(应用或膜)、层压膜、鲜切制造膜、肉类膜、乳酪膜、糖果膜、透明收缩膜、整理收缩膜、拉伸膜、青贮饲料膜、温室膜、熏蒸膜、内衬膜、拉伸罩、重负荷运送袋、宠物食品、夹层袋、密封层和尿布背层。

[0097] 本发明聚合物还适用于其它直接最终用途应用。本发明聚合物可以用于电线和电缆涂布操作、片材挤出以进行真空成形操作、以及形成模制品,包括使用注射模制、吹塑工艺或旋转模塑工艺。

[0098] 本发明聚合物的其它适合的应用包括弹性膜和纤维;软接触商品,如器具手柄;



垫圈和型材 ;汽车内部零件和型材 ;泡沫商品 ( 开放与封闭单元 ) ;其它热塑性聚合物 ( 如高密度聚乙烯或其它烯烃聚合物 ) 的冲击改性剂 ;盖衬 ;以及地板。

[0099] 定义

[0100] 除非相反地陈述、从上下文暗示或本领域惯用的, 否则所有份数和百分比都以重量计, 并且所有测试方法都为到本发明的提交日为止的现行方法。

[0101] 如本文所用的术语“组合物”是指包含组合物的材料的混合物以及由所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0102] 如所使用的术语“掺合物”或“聚合物掺合物”的意思是两种或两种以上聚合物的均匀物理混合物 ( 即, 无反应)。掺合物可以为可混溶的或可以为不可混溶的 ( 在分子水平不相分离)。掺合物可以为相分离的或可以为不相分离的。掺合物可以含有或可以不含有一种或多种域构型, 如由透射电子光谱法、光散射、x 射线散射以及所属领域中已知的其它方法所确定。掺合物可以通过从宏观层面 ( 例如熔融掺合树脂或混配) 或从微观层面 ( 例如在相同反应器内同步形成或在存在另一聚合物下形成一种聚合物) 以物理方式混合两种或两种以上聚合物来实现。

[0103] 术语“聚合物”是指通过单体 ( 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包涵术语均聚物 ( 其是指仅由一种单体制备的聚合物, 应理解痕量杂质可以并入到聚合物结构中) 和如下文中所定义的术语“互聚物”。痕量杂质可以并入到聚合物中和 / 或内。

[0104] 术语“互聚物”是指通过聚合至少两种不同类型的单体制备的聚合物。通用术语互聚物包括共聚物 ( 其是指由两种不同单体制备的聚合物) 和由两种以上不同类型的单体制备的聚合物。

[0105] 术语“乙烯基聚合物”或“乙烯聚合物”是指以聚合物的重量计包含多数量的聚合乙烯并且任选地可以包含至少一种共聚单体的聚合物。

[0106] 术语“乙烯基互聚物”或“乙烯互聚物”是指以互聚物的重量计其包含多数量的聚合乙烯并且包含至少一种共聚单体的互聚物。

[0107] 术语“乙烯基共聚物”或“乙烯共聚物”是指以共聚物的重量计包含多数量的聚合乙烯和仅一种共聚单体 ( 因此, 仅两种单体类型) 的互聚物。

[0108] 如本文所用的术语“基于高压釜的产物”或“基于高压釜的聚合物”是指在包含至少一个高压釜反应器的反应器系统中制备的聚合物。

[0109] 如本文所用的短语“高压、自由基聚合方法”是指在至少 1000 巴 (100MPa) 的高压下进行的自由基引发聚合。

[0110] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及其派生词并不打算排除任何额外组分、步骤或程序的存在, 无论是否具体地将其公开出来。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”所要求的所有组合物都可以包括任何额外添加剂、佐剂或化合物, 无论聚合或以其它方式。相反, 术语“基本上由..... 组成”从任何随后列举的范畴排除任何其它组分、步骤或程序, 除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外。术语“由..... 组成”排除没有具体叙述或列出的任何组份、步骤或程序。

[0111] 测试方法

[0112] 密度: 根据 ASTM D 1928 制备用于密度测量的样品。聚合物样品在 190 °C 和

30,000psi (207MPa) 下按压三分钟,并且接着在 21°C 和 207MPa 下按压一分钟。在使用 ASTM D792 方法 B 按压样品在一小时内进行测量。

[0113] **熔融指数:**熔融指数或  $I_2$  (或  $I_2$ ) (克/10 分钟或 dg/min) 根据 ASTM D 1238, 条件 190°C /2.16kg 测量。 $I_{10}$ 用 ASTM D 1238, 条件 190°C /10kg 测量。

[0114] **三重检测器凝胶渗透色谱法 (TDGPC):**经设定为 145°C 的阿莱恩斯 (ALLIANCE) GPCV2000 仪器 (沃特斯公司 (Waters Corp.)) 上进行高温 3Det-GPC 分析。GPC 的流动速率为 1mL/min。注入体积为 218.5  $\mu$ L。管柱组由四个 Mixed-A 管柱 (20  $\mu$ m 粒子; 7.5 $\times$ 300mm; 聚合物实验室有限公司 (Polymer Laboratories Ltd)) 组成。

[0115] 通过使用装备有 CH 传感器的来自珀里莫查公司 (PolymerChar) 的 IR4 检测器; 装备有在  $\lambda = 488\text{nm}$  下操作的 30-mW 氩离子激光器的怀亚特技术道恩 (Wyatt Technology Dawn) DSP MALS 检测器 (美国加利福尼亚州圣巴巴拉市的怀亚特技术公司 (Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, CA, USA)); 以及沃特斯三毛细管粘度检测器实现检测。通过测量 TCB 溶剂的散射强度校准 MALS 检测器。通过注入 SRM 1483, 重量平均分子量 ( $M_w$ ) 为 32,100g/mol 并且多分散性 (MWD) 为 1.11 的高密度聚乙烯来进行光电二极管的标准化。使用对于 TCB 中的聚乙烯为 -0.104mL/mg 的比折射率增量 ( $dn/dc$ )。

[0116] 用分子量在 580 到 7,500,000g/mol 范围内的 20 个狭窄 PS 标准物 (聚合物实验室有限公司) 进行常规 GPC 校准。使用以下等式将聚苯乙烯标准物峰值分子量转化为聚乙烯分子量:

$$[0117] \quad M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B,$$

[0118] 其中  $A = 0.39$ ,  $B = 1$ 。通过使用  $M_w$  为 115,000g/mol 的线性高密度聚乙烯均聚物 (HDPE) 确定 A 的值。还使用 HDPE 参考材料来通过假定 100% 质量回收率和 1.873dL/g 的固有粘度校准 IR 检测器和粘度计。

[0119] 通过将获自以上等式的各别聚乙烯等效校准点的一阶多项式与观察的洗脱体积拟合来获得管柱校准曲线。

[0120] 根据以下等式计算数量、重量以及 z 平均分子量 (GPC):

$$[0121] \quad \overline{Mn} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i/M_i)}, \quad \overline{Mw} = \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i}, \quad \overline{Mz} = \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)},$$

[0122] 其中,  $w_i$  为第 i 种组分的重量分数并且  $M_i$  为第 i 种组分的分子量。分子量分布 (MWD) 表示为重量平均分子量 ( $M_w$ ) 与数目平均分子量 ( $M_n$ ) 的比率。

[0123] 含有 200ppm 的 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚 (德国霍恩布伦默克公司 (Merck, Hohenbrunn, Germany)) 的蒸馏“贝克分析 (Baker Analyzed)”级 1,2,4-三氯苯 (荷兰代芬特尔 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))。

[0124] 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。3Det-GPC 实验的样品浓度为 1.5mg/mL, 并且聚苯乙烯浓度为 0.2mg/

mL。

[0125] MALS 检测器在不同散射角  $\theta$  下测量样品中的聚合物或粒子的散射信号。基本光散射等式（来自 M. 安德森, B. 威特格伦, K. -G. 华伦得, 分析化学 75, 4279 (2003)）(M. Anderson, B. Wittgren, K. -G. Wahlund, Anal. Chem. 75, 4279 (2003)) 可以如下书写：

$$[0126] \quad \sqrt{\frac{Kc}{R_0}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)},$$

[0127] 其中  $R_0$  为超瑞利比 (excess Rayleigh ratio),  $K$  为光学常数, 其尤其取决于特定折射率增量 ( $dn/dc$ ),  $c$  为溶质的浓度,  $M$  为分子量,  $R_g$  为回转半径, 并且  $\lambda$  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 0 角度 (又参见 P. J. 怀亚特, 分析化学学报 272, 1 (1993) (P. J. Wyatt, 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  $(Kc/R_0)^{1/2}$  来进行。分子量可以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 (virial coefficient) 可忽略。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计算固有粘度数。

[0128] 使用阿斯特拉 (ASTRA) 4. 72 (怀亚特技术公司) 软件来从 IR 检测器、粘度计以及 MALS 检测器收集信号并且来进行计算。

[0129] 使用自提及的聚乙烯标准物中之一者或多者获得的光散射常数和 0. 104 的折射率浓度系数  $dn/dc$  获得计算分子量 (例如  $M_w(ABS)$ ) 和分子量分布 (例如  $M_w(ABS)/M_n(ABS)$ )。一般来说, 质量检测器反应和光散射常数应从分子量超过约 50, 000 道尔顿的线性标准物确定。可以使用制造商所描述的方法, 或者通过使用合适线性标准物, 如标准参考物质 (SRM) 1475a、1482a、1483 或 1484a 的公布值实现粘度计校准。假定色谱浓度足够低以消除解决第二维里系数影响 (浓度对分子量的影响)。

[0130] 来自 TD-GPC 的所获得的 MWD(ABS) 曲线由三个特征参数概述:  $M_w(ABS)$ 、 $M_n(ABS)$  以及  $w$ , 其中  $w$  定义为“以聚合物的总重量计并且如通过 GPC(ABS) 确定的大于  $10^6$  g/mol 的分子量的重量分数”。

[0131] 在等式形式中, 如下确定参数。“ $\log M$ ”和“ $dw/d\log M$ ”的表的数值积分典型地用梯形法则进行：

$$[0132] \quad M_w(ABS) = \int_{-\infty}^{\infty} M \frac{dw}{d\log M} d\log M,$$

$$[0133] \quad M_n(ABS) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{M} \frac{dw}{d\log M} d\log M}, \text{ 以及}$$

$$[0134] \quad w = \int_6^{\infty} \frac{dw}{d\log M} d\log M.$$

[0135] 流变  $G'$

[0136] 从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 克树脂放置于模具中, 并且将第二片铝箔放置在树脂和模具上方。第二背板然后放置在铝箔顶部上。总集合放置到压缩模制压机中, 其在以下条件下进行: 在 10 巴压力下在  $150^\circ\text{C}$  下 3min, 随后在 150 巴下在  $150^\circ\text{C}$  下 1min, 随后在 150 巴下“1. 5min”淬灭冷却到室温。25mm 圆盘从压缩模制板中冲压自。这一圆盘的厚度为大

约 2.0mm。

[0137] 在氮气环境中在 170°C 和 10% 的应变下进行确定  $G'$  的流变能力测量。冲压圆盘放置在位于 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“25mm”平行板的间隙缓慢减少到 1.65mm。接着使样品在这些条件下保持恰好 5 分钟。接着打开烘箱,围绕板边缘小心地削减过量样品,并且关闭烘箱。样品的储存模量和损耗模量经由小幅度振荡剪切根据 100 到 0.1rad/s (当能够获得低于 500Pa 的  $G''$  值时在 0.1rad/s 下) 或 100 到 0.01rad/s 的降低频率扫描来测量。对于每一频率扫描,使用每十个频率 10 点 (对数间隔)。

[0138] 数据在对数-对数尺度上绘制 ( $G'$  (Y 轴) 相对于  $G''$  (X 轴))。Y 轴标度覆盖 10 到 1000Pa 的范围,而 X 轴标度覆盖 100 到 1000Pa 的范围。使用奥切斯特拉托尔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)。使用拟合等式  $Y = C1 + C2 \ln(x)$  将数据与对数多项式模型拟合。使用奥切斯特拉托尔软件,通过内插法确定  $G''$  等于 500Pa 的  $G'$ 。

[0139] 在一些情况下,从 150°C 和 190°C 的测试温度确定  $G'$  (在 500Pa 的  $G''$  下)。在 170°C 下的值为由线性内插从在这两种温度下的值计算。

#### [0140] 熔融强度

[0141] 在连接到高特福流变测试仪 (Göettfert Rheotester) 2000 毛细管流变仪的高特福拉伸流变仪 (Göettfert Rheotens) 71.97 (高特福有限公司 (Göettfert Inc.); 南卡罗莱纳州石山 (Rock Hill, SC)) 上进行熔体强度测量。将聚合物熔融物以平的进入角 (180 度) 挤出通过毛细管模,其中毛细管直径为 2.0mm 并且纵横比 (毛细管长度 / 毛细管直径) 为 15。

[0142] 使样品在 190°C 下平衡 10 分钟之后,活塞以 0.265 毫米 / 秒的恒定活塞速度运作。标准测试温度为 190°C。将样品单轴拉伸到位于模下方 100mm 处的一组加速轧缝,其加速度为 2.4 毫米 / 秒<sup>2</sup>。随轧辊的卷绕速度变化记录拉力。熔融强度报告为在链断裂前的平线区力 (cN)。在熔融强度测量中使用以下条件:柱塞速度 = 0.265mm/s; 轮盘加速度 = 2.4mm/s<sup>2</sup>; 毛细管直径 = 2.0mm; 毛细管长度 = 30mm; 并且机筒直径 = 12mm。

#### [0143] 核磁共振 (<sup>13</sup>C NMR)

[0144] 样品通过将含有 0.025M Cr (AcAc)<sub>3</sub> 的大约“3g 的四氯乙烷-d<sub>2</sub>/邻二氯苯的 50/50 混合物”添加到 10mm NMR 管中的“0.25 到 0.40g 聚合物样品”中来制备。通过将打开的管在氮气环境中放置至少 45 分钟来从样品中去除氧气。接着通过使用加热块和热风枪将所述管和其内含物加热到 150°C 来使样品溶解并且均质化。肉眼检查每一个溶解的样品以确保均质性。在即将分析之前充分混合样品,并且在插入到加热的 NMR 样品固持器中之前不允许其冷却。

[0145] 所有数据皆使用布鲁克 (Bruker) 400MHz 光谱仪收集。数据使用六秒脉冲重复延迟、90 度翻转角以及反向门控去偶在 125°C 的样品温度下获取。所有测量都是在锁定模式下对非自旋样品进行。使样品热平衡七分钟,之后获取数据。<sup>13</sup>C NMR 化学位移内部参考 30.0ppm 的 EEE 三合物。C<sub>6+</sub> 值为 LDPE 中 C<sub>6+</sub> 分支的直接量度,其中长分支不与链末端区分。32.2ppm 峰表示从所有链或六个或六个以上碳的分支的末端起的第三个碳,其用于确定 C<sub>6+</sub> 值。

[0146] 核磁共振 (<sup>1</sup>H NMR)

[0147] 样品制备

[0148] 样品通过将约 130mg 样品添加到诺雷尔 (NORELL) 1001-7 10mm NMR 管中的具有 0.001M Cr(AcAc)<sub>3</sub>的“3.25g 的 50/50 (以重量计) 四氯乙烷-d<sub>2</sub>/全氯乙烯”中来制备。通过经由插入到管中的移液管使 N<sub>2</sub> 鼓泡通过溶剂持续大约五分钟来吹扫样品以防止氧化。每根管加盖,用特富龙 (TEFLON) 胶带密封,并且接着在室温下浸泡,过夜,以促进样品溶解。样品在储存期间、在制备之前和之后保持在 N<sub>2</sub> 净化箱中以使暴露于 O<sub>2</sub> 减到最少。将样品加热并且在 115°C 下涡旋以确保均质性。

[0149] 数据获取参数

[0150] 在装备有布鲁克双 DUL 高温低温探针的布鲁克阿万斯 (Bruker AVANCE) 400MHz 光谱仪上并且在 120°C 的样品温度下执行 <sup>1</sup>H NMR。进行两种实验以获得光谱,一种定量总聚合物质子的对照光谱,和一种双预饱和实验,其抑制密集聚合物主链峰,并且使高敏感性光谱能够定量末端基团。对照在 ZG 脉冲、4 次扫描、SWH 10,000Hz、AQ 1.64s、D1 14s 下进行。双预饱和实验在修改的脉冲序列、TD 32768、100 次扫描、DS 4、SWH 10,000Hz、AQ 1.64s、D1 1s、D13 13s 下进行。

[0151] 数据分析 -<sup>1</sup>H NMR 计算

[0152] 将来自 TCE-d<sub>2</sub> 中残余 <sup>1</sup>H 的信号 (在 6.0ppm 下) 积分,并且设定为 100 的值,并且将从 3 到 -0.5ppm 的积分用作对照实验中来自整个聚合物的信号。对于预饱和实验,又将 TCE 信号设定为 100,并且获得不饱和 (在约 5.40 到 5.60ppm 的次亚乙烯基、在约 5.16 到 5.35ppm 的三取代、在约 4.95 到 5.15ppm 的乙烯基以及在约 4.70 到 4.90ppm 的亚乙烯基) 的相应积分。

[0153] 在预饱和实验光谱中,将顺式和反式次亚乙烯基、三取代、乙烯基以及亚乙烯基的区域积分。将来自对照实验的整个聚合物的积分除以二,获得表示 X 千个碳的值 (即,如果聚合物积分 = 28,000,那么这表示 14,000 个碳,且 X = 14)。

[0154] 不饱和基团积分除以贡献所述积分的质子的对应数目,表示每 X 千个碳的每种类型的不饱和摩尔数。每种类型的不饱和的摩尔数除以 X,则得到每 1,000 摩尔碳的不饱和基团摩尔数。

[0155] 膜测试

[0156] 对如实验部分中所描述的膜测量以下物理特性。使用 Measuretech 仪器测量膜厚度。

[0157] 总 (总体) 浊度和内部浊度:内部浊度和总浊度根据 ASTM D 1003-07 测量。内部浊度使用矿物油 (1-2 茶匙) 经由折射率匹配获得,所述矿物油作为涂层涂覆在膜的每一表面上。使用 Hazegard Plus (BYK-加特纳美国 (BYK-Gardner USA); 马里兰州哥伦比亚 (Columbia, MD)) 进行测试。对于每一测试,检查五个样品,并且报告平均值。样品尺寸为“6 英寸 × 6 英寸”。

[0158] 45° 光泽度:ASTM D2457-08 (五个膜样品的平均值;每一样品“10 英寸 × 10 英寸”)。

[0159] 透明度:ASTM D1746-09 (五个膜样品的平均值;每一样品“10 英寸 × 10 英寸”)。

[0160] 2% 正割模数 -MD (纵向) 和 CD (横向):ASTM D882-10 (每一方向上五个膜样品的

平均值;每一样品“1 英寸 ×6 英寸”)。

[0161] MD 和 CD 埃尔门多夫撕裂强度 (Elmendorf Tear Strength):ASTM D1922-09(每一方向上 15 个膜样品的平均值;每一样品“3 英寸 ×2.5 英寸”半月形)。

[0162] MD 和 CD 拉伸强度:ASTM D882-10(每一方向上五个膜样品的平均值;每一样品“1 英寸 ×6 英寸”)。

[0163] 落镖冲击强度:ASTM D1709-09(最低 20 落以实现 50%失败;通常十个“10 英寸 ×36 英寸”带)。

[0164] 穿孔强度:穿孔强度在具有 SINTECH TESTWORKS 软件版本 3.10 的英斯特朗 (INSTRON) 型号 4201 上测量。样本大小为“6 英寸 ×6 英寸”,且进行四次测量以确定平均穿孔强度值。将膜在膜制造之后调节 40 小时,且在 ASTM 控制的实验室 (23℃和 50%相对湿度) 中调节至少 24 小时。“1001b”测力计与带有 4 英寸直径的圆形样本固持器一起使用。穿孔探针为最大行进长度为“7.5 英寸”的“1/2 英寸直径”抛光不锈钢球 (在 2.5”棒上)。

[0165] 不存在标距,且使探针尽可能地靠近但不触碰到样本。通过升高探针来设定探针直到其触碰到样本。接着逐渐降低探针,直到其不触碰样本。接着将十字头设定于零点。考虑最大行进距离,距离将为大约 0.10 英寸。十字头速度为 10 英寸 / 分钟。测量样本中间的厚度。使用膜厚度、十字头行进的距离以及峰值载荷,通过软件确定穿孔强度。在每一样本之后,使用“KIM-WIPE”清洁穿孔探针。

[0166] 收缩张力:收缩张力根据 Y. 吉恩 (Y. Jin), T. 埃梅尔-达维道克 (T. Hermel-Davidock), T. 卡里亚拉 (T. Karjala), M. 戴米尔斯 (M. Demirors), J. 王 (J. Wang), E. 莱瓦 (E. Leyva) 以及 D. 艾伦 (D. Allen),“低收缩力膜的收缩力测量 (Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films)”, SPE ANTEC 会议记录 (SPE ANTEC Proceedings), 第 1264 页 (2008) 中描述的方法测量。膜样品的收缩张力通过在具有膜固定件的 RSA-III 动态机械分析仪 (TA 仪器;特拉华州纽卡斯尔 (New Castle, DE)) 上进行的温度匀变测试测量。在纵向 (MD) 或横向 (CD) 上从膜样品模切“12.7mm 宽”和“63.5mm 长”的膜样本以用于测试。膜厚度通过三丰 (Mitutoyo) Absolute 数字指示器 (型号 C112CEXB) 测量。这一指示物具有 12.7mm 的最大测量范围,且分辨率为 0.001mm。使用每一膜样本上不同位置的三个厚度测量值的平均值和样本的宽度计算膜的横截面积 (A),其中用于收缩膜测试的膜样本的“A = 宽度 × 厚度”。使用来自 TA 仪器的标准膜张力固定件进行测量。RSA-III 的烘箱在 25℃下平衡至少 30 分钟,之后将间隙和轴向力调零。初始间隙设定为 20mm。接着将膜样本连接到上部与下部固定件上。典型地 MD 的测量仅需要一层膜。由于 CD 方向上的收缩张力典型地较低,故将两层或四层膜堆叠在一起以用于每一测量以改进信噪比。在此情况下,膜厚度为所有层的总和。在这一工作中,单层用于 MD 方向,且两层用于 CD 方向。在膜达到 25℃的初始温度之后,人工地略微升高或降低上部固定件以获得 -1.0g 的轴向力。这是确保在测试起点不出现膜的皱曲或过度拉伸。接着开始测试。在整个测量期间维持恒定固定件间隙。

[0167] 温度匀变以 90℃ / 分钟的速率开始,从 25℃到 80℃,接着以 20℃ / 分钟的速率,从 80℃到 160℃。在 80℃到 160℃的匀变期间,当膜收缩时,根据温度记录收缩力 (通过测力传感器测量) 以用于进一步分析。将“峰值力”与“收缩力峰开始之前的基线值”之间的

差视为膜的收缩力 (F)。膜的收缩张力为膜的收缩力 (F) 与初始横截面积 (A) 的比率。

[0168] 对于 MD 收缩张力, 测试三个膜样品, 并且报告平均值。

[0169] 对于 CD 收缩张力, 测试三个膜样品并且报告平均值。

[0170] 实验

[0171] 第一乙烯基聚合物

[0172] 实例 IE1

[0173] 在具有三个反应区域的管状反应器中进行聚合。在每个反应区域中, 通过使加压水循环通过反应器的护套来将这种水用于冷却和 / 或加热反应介质。入口压力为 2100 巴, 并且整个管状反应器系统上的压降为约 300 巴。每个反应区域具有一个入口和一个出口。每个入口流由来自先前反应区域的出口流和 / 或添加的以乙烯为主的馈料流组成。根据规格供应乙烯, 其允许乙烯中有痕量 (最大 5mol ppm) 的乙炔。未转化的乙烯和反应器出口中的其它气态组分通过高压和低压回收系统来回收, 并且根据图 1 中显示的流程通过增压器、主和超 (次) 压缩机系统压缩并且分布。有机过氧化物馈入到每个反应区域 (参见表 1)。丙酮用作链转移剂, 并且其存在于源自低压和高压回收流 (13 和 15) 以及新近注入的 CTA 补充流 7 和 / 或流 6 的每个反应区域入口。在 2.0g/10min 的熔融指数下制造聚合物。

[0174] 在反应区域 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。在反应区域 1 的出口处, 通过注入新鲜的冷以乙烯为主的馈料流 (20) 进一步冷却反应介质, 并且通过馈入有机过氧化物再引发反应。第二反应区域的末端重复这一过程在使得能够在第三反应区域中进一步聚合。在约 230-250°C 的熔融温度下使用“单螺旋”挤压机系统挤压聚合物并且粒化 (每克约 30 个颗粒)。以乙烯为主的馈料流 (9 : 20 : 21) 与三个反应区域的重量比为 1.00 : 0.77 : 0.23。R2 和 R3 值各为 2.22。R 价值根据国际公开 WO 2013/059042 (2012 年 10 月 10 日提交的国际专利申请 PCT/US12/059469) 计算。Rn (n = 反应区域数目, n > 1) 为“馈入到第一反应区域 (RZ1) 的新鲜乙烯的质量分数”与“馈入到第 n 反应区域 (RZn) 的新鲜乙烯的质量分数”的比率 (Rn = RZ1/RZn)。第一、第二和第三反应区域的内部方法速度分别为大约 12.5、9 和 11m/sec。在这一本发明实例中, CTA 补充流 7 和 6 的重量比为 1.1。在表 2 和 3 中可以发现额外信息。

[0175] 实例 IE2

[0176] 如上文所论述在具有三个反应区域的管状反应器中进行聚合, 不同之处在于将主压缩器的两个排出流 (2 和 3) 传送到反应器前端馈料流 5。以乙烯为主的馈料流 (9 : 20 : 21) 与三个反应区域的重量比为 1.00 : 0.75 : 0.25。在 1.5g/10min 的熔融指数下制造聚合物。R2 和 R3 值各接近无穷大 ( $\infty$ )。在这一本发明实例中, CTA 补充流 7 和 6 的重量比为 0.09。在表 2 和 3 中可以发现额外信息。CTA 为丙醛 (PA)。

[0177] 综上所述, 为了获得具有高熔融强度的典型地与低或较低熔融强度组分一起适用作膜组合物中的掺合组分的管状树脂, 例如如上文所论述, 需要小心选择并且平衡聚合条件。重要方法参数包括最大聚合温度、入口反应器压力、转化水平以及链转移剂的类型、含量以及分布。

[0178] 表 1 : 引发剂

[0179]

引发剂	缩写
过氧基-2-乙基己酸叔丁酯	TBPO
二叔丁基过氧化物	DTBP
3,6,9-三乙基 3,6,9-三甲基 1,4,7-过氧壬烷	TETMP

[0180] 表 2:压力和温度条件(第一乙烯基聚合物)

[0181]

LDPE	入口压力/ 巴	起始温度 /°C	再起始温度 第二区域/°C	再起始温度 第三区域/°C	第 1 峰值 温度/°C	第 2 峰值 温度/°C	第 3 峰值 温度/°C
IE1	2100	140	159	241	331	326	311
IE2	2100	140	163	248	336	330	309

[0182] 表 3:额外信息(第一乙烯基聚合物)

[0183]

LDPE	过氧化物	CTA	I2dg/min <sup>1</sup>	R2 和 R3 值*	乙烯转化%
IE1	TBPO/DTBP/TETMP	丙酮	2.0	2.16	33.4
IE2	TBPO/DTBP/TETMP	PA	1.5	∞	32.3

[0184] \*当 R2 和 R3 为 2.16 时,使用图 1 中的流程。在 IE2 中,主压缩机系统 A 与 B(物流 2 和 3)传送到物流 4 中。

[0185] 聚合物特性显示于以下表 4 和 5 中。

[0186] 表 4:聚合物特性(LDPE)

[0187]

LDPE	类型*	I2 (dg/min)	Density (g/cc)	Mw(abs) (kg/mol) <sub>t</sub>	Mw(abs) /Mn(abs) ) <sub>t</sub>	熔融 强度 (cN)	G' (Pa) At 170 °C	MW 在 1×10 <sup>6</sup> g/mo l 以 上的 分数 <sub>t</sub>	Mw(abs)/ Mw(GPC) ) <sub>t</sub>
PG7004* *	CE、 AC	4.1	0.9215	321	22.6	9.1	146	0.08 0	2.61
LDPE 770G**	CE、 AC	2.3	0.918	433	26.2	14.8	183	0.10 6	2.99
LD410E* *	CE、	2.0	0.9242	121	6.7	6.3	89 <sup>s</sup>	0.00 9	1.50

[0188]



	tub								
LD450E*	CE、 tub	2.0	0.9231	130	7.8	7.7	113 <sup>s</sup>	0.01 4	1.52
LDPE 640I**	CE、 AC	2.3	0.9191	151	12.9	8.4	79	0.02 0	1.55
LDPE 621I**	CE、 AC	2.3	0.9191	511	34.2	13.3	159	0.13 8	2.49
AGILITY 1021**	CE、 tub	1.6	0.9191	190	14.4	8.1	116	0.02 3	1.94
AGILITY 1001**	CE、 tub	0.64	0.9206	204	15.6	11.3	139	0.03 2	1.81
IE1	IE、 tub	2.0	0.9193	196	14.3	12.5	153	0.03 7	1.80
IE2	IE、 tub	1.5	0.9172	243	17.9	19.2	179	0.05 7	1.82

[0189] \*CE:比较聚合物;IE:第一乙烯基聚合物;AC:基于高压釜的;tub:管状。\*\*可购自陶氏化学公司的市售聚合物。s)“170°C数据”从150°C和190°C数据内插。t):这个表中的所有MWD度量获自GPC。

[0190] 表5:聚合物特性(LDPE)

[0191]

LDPE	I2 (dg/min)	Mw(abs) (kg/mol) <sup>t</sup>	熔融强 度(cN)	M在1.10 <sup>6</sup> g/mol 以上的分数 <sup>t</sup>	A×[(I2) <sup>B</sup> ] (kg/mol) <sup>a</sup>	C×[(I2) <sup>D</sup> ] (cN) <sup>b</sup>
PG7004	4.1	321	9.1	0.080	284	6.2
770G	2.3	433	14.8	0.106	358	8.5
LD410E	2.0	121	6.3	0.009	379	9.2
LD450E	2.0	130	7.7	0.014	379	9.2
LDPE 640I	2.3	151	8.4	0.020	358	8.5
LDPE 621I	2.3	511	13.3	0.138	358	8.5
AGILITY 1021	1.6	190	8.1	0.023	414	10.4
AGILITY 1001	0.64	204	11.3	0.032	613	17.9
IE1	2	196	12.5	0.037	379	9.2
IE2	1.5	243	19.2	0.057	425	10.8

[0192] a)  $M_w(\text{abs}) < A \times [(I_2)^B]$ , 其中  $A = 5.00 \times 10^2 (\text{kg/mol}) / (\text{dg/min})^B$  并且  $B = -0.40 [M_w(\text{abs}), \text{GPC}]$ 。b)  $MS \geq C \times [(I_2)^D]$ , 其中  $C = 13.5 \text{cN} / (\text{dg/min})^D$  并且  $D = -0.55$  熔融强度 = MS, 190°C ]。

[0193] t):这个表中的所有MWD度量获自GPC。

[0194] 表6含有如通过<sup>13</sup>C NMR测量的每1000C的分支数。这些LDPE聚合物含有戊基或C5分支,其不含于实质上线性聚乙烯(例如阿菲尼提聚烯烃塑性体(AFFINITY Polyolefin Plastomer))或齐格勒纳塔(Ziegler-Natta)催化的LLDPE(如道莱克斯聚乙烯树脂(DOWLEX Polyethylene Resin))(两者都由陶氏化学公司生产)中。表6中所示的每一LDPE(IE1和IE2)每1000个碳原子含有大于或等于2.0个戊基(分支)。表7含有根据<sup>1</sup>H

NMR 的不饱和结果。

[0195] 表 6 :根据本发明实例和比较实例的  $^{13}\text{C}$  NMR 的支化结果 (每 1000C 分支数)

[0196]

	C1	1,3 二乙基分支	季碳上的 C2	C4	C5	C6+
IE1	ND	5.11	1.49	6.65	2.04	3.92
IE2	ND	5.54	2.13	7.93	2.66	4.65
阿菲尼提 PL 1880	ND	ND	ND	ND	ND	19.5*
道莱克斯 2045G	ND	ND	ND	ND	ND	11.4*

[0197] ND = 未检测到。

[0198] \* 道莱克斯和阿菲尼提样品的 C6+ 列的值仅表示来自辛烯的 C6 分支,并且不包括链末端。

[0199] 表 7 :根据  $^1\text{H}$  NMR 的不饱和结果

[0200]

	乙烯基 /1000C	顺式和反式 /1000C	三取代 /1000C	亚乙烯基 /1000C	总不饱和 /1000C
IE1	0.059	0.060	0.115	0.259	0.493
IE2	0.068	0.057	0.136	0.295	0.554
阿菲尼提 PL 1880	0.040	0.064	0.123	0.043	0.270
道莱克斯 2045G	0.283	0.049	0.042	0.055	0.430

[0201] 配制品

[0202] 用不同 LDPE 和一种 LLDPE (LLDPE1 (DOWLEX 2045G)) 制得吹塑膜,并且测量物理特性。LLDPE1 具有 1.0 的熔融指数 (MI 或 I2) 和 0.920g/cc 的密度。以 LDPE 和 LLDPE1 的重量计,以 10 重量%、20 重量%以及 80 重量%的相应 LDPE 制得膜。

[0203] 每一配制品经 MAGUIRE 重力掺合器混配。向每一配制品中添加聚合物加工助剂 (PPA) 泰乐玛 FX-5920A (DYNAMAR FX-5920A)。PPA 以配制品的总重量计按 1 重量%的母体混合物添加。PPA 母体混合物 (英杰尼亚 AC-01-01 (INGENIAAC-01-01), 购自英杰尼亚聚合物 (Ingenia Polymers)) 含有 8 重量%的泰乐玛 FX-5920A 于聚乙烯载剂中。这相当于 800ppm PPA 于聚合物中。

[0204] LLDPE1 也用作以最大产量制得的膜中的 LLDPE。经由 90 重量%道莱克斯 2045G 和 10 重量% LDPE 以及 80 重量%道莱克斯 2045G 和 20 重量% LDPE 制成的样品确定最大产量。

[0205] 产生吹塑膜

[0206] 单层吹塑膜用聚乙烯“戴维斯标准屏障 II 螺杆 (Davis Standard Barrier II screw)”在“8 英寸模”上制得。使用通过空气环进行的外部冷却和内部鼓泡冷却。用于产生每一吹塑膜的总体吹塑薄膜参数展示在表 8 中。当聚合物通过模挤出时,温度为最接近于丸粒料斗 (桶 1) 的温度,并且呈递增次序。膜在 250 磅/小时的标准速率下运作。

[0207] 表 8 :膜的吹塑膜制造条件

[0208]

吹胀比 (BUR)	2.5
标称膜厚度	2.0
模口间隙 (密耳)	70
空气温度 (°F)	45
温度分布 (°F)	
桶 1	375
桶 2	420
桶 3	390
桶 4	375
桶 5	375
筛选温度	450
适配器	450
区块	450
下部模	450
内部模	450
上部模	450

[0209] 产生用于确定吹塑膜最大产出率的膜

[0210] 膜样品以经控制速率和以最大速率制得。经控制速率为 250 磅 / 小时，其等于 10.0 磅 / 小时 / 英寸模周长的特定产出率。用于最大产出试验的模直径为 8 英寸模，以使得对于受控速率来说，作为一实例，下文展示在“磅 / 小时”与“磅 / 小时 / 英寸”模周长之间的转换。类似地，此类等式可以用于其它速率，如最大速率，通过在以下等式中代入最大速率以确定“磅 / 小时 / 英寸”模周长来实现。

[0211] 特定产出 = (250 磅 / 小时) / (8 英寸 × π) = 10 磅 / 小时 / 英寸的模周长

[0212] 给定样品的最大产出率通过将产出率增加到气泡稳定性成为限制因素的程度来确定。维持两种样品（标准速率和最大速率）的挤压机概况，然而最大速率样品的熔融温度更高，这是归因于在较高电动机速度 (rpm, 转 / 分钟) 情况下增加的剪切速率。最大产出速率下的气泡稳定性通过使气泡达到不能保持安放在空气环中的程度来确定。在那一程度下，速率降低到气泡再安放（最大产出速率）在空气环中，并且接着收集样品。对气泡的冷却通过调节空气环并维持气泡来调节。这一方法确定最大产出率，同时维持气泡稳定性。

[0213] 膜结果概述于表 9-13 中。表 9 展示标准速率下的膜结果，膜 1 号为 100% LLDPE1，并且膜 2-7 号为 90% LLDPE1/10% LDPE。含有 10% IE2 的膜 2 号展示低总浊度和内部浊度、高穿孔强度、高正割模量以及高 MD 收缩张力的优势。这些特性对于多种具有优良光学特性、机械特性以及收缩特性的所需特性的膜十分重要。这一 LDPE 能够下调或降低膜厚度，同时仍保持优良机械特性。

[0214] 表 10 展示最大速率下的膜结果，膜 8 号为 100% LLDPE1，并且膜 9-14 号为 90% LLDPE1/10% LDPE。这一表展示 IE2 的极重要优势，当添加甚至低含量 (10%) 的 LLDPE 时吹制膜产出得以改进。在 10% LDPE 下，IE2 的吹塑膜产出高于表 10 中所示的其它 LDPE 中的任一者，甚至具有更低熔融指数的那些树脂 (AGILITY 1001) 和宽分子量分布的高压釜树脂 (如 LDPE 6211)。既定 LDPE 的最大产出的增加 % 示于表 10 中，其如下计算：

[0215] 与参考物 LDPE 相比归因于 IE2 的产量增加% =  $(\frac{\text{与 IE2 的掺合物最大产量} - \text{与参考物 LDPE 的掺合物最大产量}}{\text{与参考物 LDPE 的掺合物最大产量}}) \times 100$ 。

[0216] 与参考物 LDPE 的掺合物最大产量

[0217] 4-11%的这些相当大的差异为新的,并且将在较大吹塑膜管线上转化为可以产生吹塑膜的可能更多的差异和大的速度增加,从而致使产生者成本节约。另外,维持优良光学特性、穿孔强度、模量以及收缩张力的关键膜特性优势。

[0218] 表 11 含有以标准速率制成的 80% LLDPE1/20% LDPE 的膜 15-20 号的将 20% LDPE 添加到 LLDPE1 中的结果,并且表 12 含有以最大速率制成的 80% LLDPE1/20% LDPE 的膜的将 20% LDPE 添加到 LLDPE1 中的结果。这些结果一般展示优良膜特性,特别强调高收缩张力和高吹塑膜产出率。这一级别的 MD 收缩张力与标准速率下的许多较低熔融指数 (0.64) 树脂 (AGILITY 1001) 类似,并且高于具有其它 LDPEs 的其它掺合物。在最大产量下,收缩张力结果差别甚至更大,远高于其它膜中的任一者。表 12 中的在 20% LDPE 含量下的最大产量极新,为 11-19%,高于其它 LDPE (包括高压釜树脂和较低熔融指数树脂) 所见的产量。此类大产量增加转换器极其需要,从而允许高得多的产生速率。

[0219] 表 13 展示在标准速率下制成的 20% LLDPE1/80% LDPE 的以 LDPE 为主的膜 27-32 号的结果。这些结果展示优良膜特性外加极高收缩张力。尽管对于 20% LLDPE1/80% LDPE 膜不运作最大速率,但根据在 10% LDPE 和 20% LDPE 下的结果,预期 IE2 对于这一 LDPE 含量下的产量还是有利的。

[0220] 图 2 展示 0%、10%以及 20% LDPE 下的于 LLDPE1 中的不同 LDPE 的最大产量,和相比于所有其它 LDPE, IE2 的差别和优势。图 3 展示 0%、10%以及 20% LDPE 的于 LLDPE1 中的不同 LDPE 在最大产量下制成的膜的 MD 收缩张力,和相比于所有其它 LDPE, IE2 的差别和优势。

[0221] 表 9: 以 250 磅/小时的标准速率以 2 密耳制成的 100% LLDPE1; 和 90% LLDPE1/10% LDPE 膜 1-7 号的膜特性 (8" 模)

[0222]

膜	1	2	3	4	5	6	7
组分 1 (第一聚合物)	-	IE2	LDPE 6211	AGILIT Y 1021	LDPE 640I	LDPE 450E	AGILIT Y 1001
组分 1 重量%	-	10	10	10	10	10	10
组分 1 熔融指数	-	1.5	2.3	1.6	2.3	1.9	0.64
组分 2 (第二聚合物)	LLDP E1	LLDP E1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDP E1	LLDP E1	LLDPE 1
组分 2 重量%	100	90	90	90	90	90	90
吹塑膜速率		Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
浊度 (%)	14.6	8.4	8.7	8.4	9.5	9.4	7.7
内部浊度 (%)	5.5	3.7	4.4	4.1	4.6	4.4	3.6
45 度光泽度 (%)	49.7	67.6	70.2	69.1	66.5	66.2	70.6
透明度 (%)	97.9	98.2	98.4	99.4	99.0	99.3	99.3
MD 撕裂 (g)	876	599	737	675	690	772	678
CD 撕裂 (g)	943	1,074	1,175	1,244	1,188	1,300	949
Normalized MD Tear (g/mil)	463	310	370	342	360	374	331
标准化的 CD 撕裂(克/密耳)	479	559	601	646	644	641	489
落锤冲击 (g)	373	292	319	295	289	304	325
穿孔强度 (ft-lbf/in <sup>3</sup> )	292	256	249	236	253	230	247
2% MD 正割模量 (kpsi)	32.2	33.6	32.0	31.3	31.2	32.7	32.6
2% CD 正割模量 (kpsi)	36.1	36.0	37.9	35.4	34.7	34.5	34.9
MD 收缩张力 (psi)	2.68	6.76	5.27	4.62	5.49	5.35	5.01
CD 收缩张力 (psi)	0.42	0.25	0.45	0.52	0.65	0.72	0.61
厚度 (密耳)	1.93	1.93	1.87	1.89	1.82	1.88	1.95
冰冻线高度 (英寸)	39	38	38	38	38	38	38
熔融温度 (°F)	447	442	442	442	443	444	443
产出速率 (磅/小时)	247	251	248	250	249	254	251
产出速率 (磅/小时/英寸)	9.8	10.0	9.9	9.9	9.9	10.1	10.0
筛选压力 (psi)	3,290	3,420	3,260	3,290	3,330	3,410	3,410

[0223] 表 10 :以最大比率以 2 密耳制成的 100% LLDPE1 ;和 90% LLDPE1/10% LDPE 膜 8-14 号的膜特性 (8" 模)

[0224]

膜	8	9	10	11	12	13	14
组分 1 (第一聚合物)	-	IE2	LDPE 6211	AGILI TY 1021	LDPE 640I	LDPE 450E	AGILI TY 1001
组分 1 重量%	-	10	10	10	10	10	10
组分 1 熔融指数	-	1.5	2.3	1.6	2.3	1.9	0.64
组分 2 (第二聚合物)	LLDP E1	LLDP E1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDP E1	LLDP E1	LLDPE 1
组分 2 重量%	100	90	90	90	90	90	90
吹塑膜速率		Max	Max	Max	Max	Max	Max

[0225]

浊度 (%)	19.5	10.0	10.9	10.7	13.7	11.0	8.6
内部浊度 (%)	6.0	3.9	4.9	4.7	5.0	4.6	3.5
45 度光泽度 (%)	37.6	60.7	61.4	61.3	50.7	60.2	66.0
透明度 (%)	96.6	97.9	98.3	99.1	98.3	99.1	99.2
MD 撕裂 (g)	956	704	803	817	767	796	796
CD 撕裂 (g)	999	1,222	1,280	1,405	1,315	1,064	1,059
标准化的 MD 撕裂 (克/密耳)	482	313	387	381	363	385	390
标准化的 CD 撕裂 (克/密耳)	491	547	623	645	630	507	504
落锤冲击 (g)	370	301	328	346	310	325	292
穿孔强度 (ft-lbf/in <sup>2</sup> )	277	246	237	257	228	234	275
2% MD 正割模量 (kpsi)	33.2	32.9	31.8	32.6	32.2	32.7	32.0
2% CD 正割模量 (kpsi)	37.9	36.1	37.2	34.0	35.3	36.3	35.6
MD 收缩张力 (psi)	2.26	6.20	4.19	4.79	4.63	3.93	4.66
CD 收缩张力 (psi)	0.67	0.40	0.73	0.69	0.57	0.50	0.42
厚度 (密耳)	2.00	1.94	1.98	2.06	1.98	2.06	1.99
冰冻线高度 (英寸)	63	82	72	75	72	72	68
熔融温度 (°F)	457	464	463	461	461	459	463
产出速率 (磅/小时)	331	426	409	402	383	377	407
既定 LDPE 的最大速率 IE2 的增加%			4	6	11	13	5
LLDPE1 的最大速率的增加%		29	24	21	16	14	23
产出速率 (磅/小时/英寸)	13.2	17.0	16.3	16.0	15.2	15.0	16.2
筛选压力 (psi)	3,920	4,250	4,260	4,160	4,010	3,900	4,270

[0226] 表 11 :以 250 磅/小时的标准速率以 2 密耳制成的 80% LLDPE1/20% LDPE 膜 15-20 号的膜特性 (8" 模具)

[0227]

膜	15	16	17	18	19	20
组分 1 (第一聚合物)	IE2	LDPE 621I	AGILIT Y 1021	LDPE 640I	LDPE 450E	AGILIT Y 1001
组分 1 重量%	20	20	20	20	20	20
组分 1 熔融指数	1.5	2.3	1.6	2.3	1.9	0.64
组分 2 (第二聚合物)	LLDPE 1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE1
组分 2 重量%	80	80	80	80	80	80
吹塑膜速率	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
浊度 (%)	8.3	8.0	7.5	7.8	7.0	6.7
内部浊度 (%)	3.5	4.1	4.3	4.6	4.0	3.2
45 度光泽度 (%)	67.4	73.0	75.1	75.2	78.0	73.8
透明度 (%)	95.2	97.2	99.2	99.2	99.2	98.7
MD 撕裂 (g)	426	472	462	465	453	393
CD 撕裂 (g)	1,149	1,025	1,209	1,251	1,339	1,195
标准化的 MD 撕裂 (克/密耳)	213	246	236	236	229	209
标准化的 CD 撕裂 (克/密耳)	566	523	603	631	691	611
落锤冲击 (g)	220	259	235	253	217	259

[0228]

穿孔强度 (ft-lbf/in <sup>3</sup> )	205	213	200	218	209	220
2% MD 正割模量 (kpsi)	27.4	28.7	29.1	27.9	28.9	28.8
2% CD 正割模量 (kpsi)	31.1	31.6	30.5	31.3	31.6	32.1
MD 收缩张力 (psi)	7.91	6.32	6.35	6.37	6.50	8.64
CD 收缩张力 (psi)	0.44	0.67	0.41	0.67	0.25	0.46
厚度 (密耳)	1.99	1.89	1.90	1.91	1.93	1.89
冰冻线高度 (英寸)	38	38	38	38	38	38
熔融温度 (°F)	443	442	442	443	445	444
产出速率 (磅/小时)	252	250	249	252	251	254
产出速率 (磅/小时/英寸)	10.0	9.9	9.9	10.0	10.0	10.1
筛选压力 (psi)	3,410	3,230	3,250	3,380	3,190	3,440

[0229] 表 12 :以最大速率下以 2 密耳 80%制成的 LLDPE1/20% LDPE 膜 21-26 号的膜特性 (8" 模)

[0230]

膜	21	22	23	24	25	26
组分 1 (第一聚合物)	IE2	LDPE 621I	AGILIT Y 1021	LDPE 640I	LDPE 450E	AGILIT Y 1001
组分 1 重量%	20	20	20	20	20	20
组分 1 熔融指数	1.5	2.3	1.6	2.3	1.9	0.64
组分 2 (第二聚合物)	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1
组分 2 重量%	80	80	80	80	80	80
吹塑膜速率	Max	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
浊度 (%)	10.9	9.2	8.0	10.5	8.2	8.8
内部浊度 (%)	4.3	4.3	4.1	5.2	4.3	3.6
45 度光泽度 (%)	57.5	67.8	71.8	64.4	71.7	65.2
透明度 (%)	95.4	97.0	99.0	98.8	99.2	98.4
MD 撕裂 (g)	504	544	516	524	523	508
CD 撕裂 (g)	1,271	1,154	1,300	1,324	1,348	1,128
标准化的 MD 撕裂 (克/密耳)	246	260	261	246	253	259
标准化的 CD 撕裂 (克/密耳)	607	552	665	657	674	548
落锤冲击 (g)	241	247	235	262	235	283
穿孔强度 (ft-lbf/in <sup>3</sup> )	199	209	217	208	212	220
2% MD 正割模量 (kpsi)	27.4	28.7	28.7	27.5	29.5	29.4
2% CD 正割模量 (kpsi)	30.3	33.3	31.1	30.8	31.2	31.6
MD 收缩张力 (psi)	9.58	5.15	7.19	4.48	5.65	6.54
CD 收缩张力 (psi)	0.51	0.62	0.54	0.67	0.46	0.47
厚度 (密耳)	1.98	2.02	2.00	1.99	2.02	2.05
冰冻线高度 (英寸)	80	78	71	74	73	71
熔融温度 (°F)	470	463	460	463	461	466
产出速率 (磅/小时)	483	420	405	427	410	437
既定 LDPE 的最大速率 IE2 的增加%		15	19	13	18	11
LLDPE1 的最大速率的增加%	46	27	22	29	24	32

[0231]

产出速率 (磅/小时/英寸)	19.2	16.7	16.1	17.0	16.3	17.4
筛选压力 (psi)	4,390	4,080	4,030	4,270	3,960	4,390

[0232] 表 13 :以 250 磅 / 小时的标准速率以 2 密耳制得的 20% LLDPE1/80% LDPE 膜 27-32 号的膜特性 (8" 模具)

[0233]

膜	27	28	29	30	31	32
组分 1 (第一聚合物)	IE2	LDPE 621I	AGILIT Y 1021	LDPE 640I	LDPE 450E	AGILIT Y 1001
组分 1 重量%	80	80	80	80	80	80
组分 1 熔融指数	1.5	2.3	1.6	2.3	1.9	0.64
组分 2 (第二聚合物)	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE1
组分 2 重量%	20	20	20	20	20	20
吹塑膜速率	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
浊度 (%)	12.4	13.7	7.6	6.2	7.3	8.8
内部浊度 (%)	2.4	2.8	3.4	4.5	5.0	2.6
45 度光泽度 (%)	47.3	44.4	71.4	84.4	77.3	61.8
透明度 (%)	80.8	82.3	94.6	97.9	97.1	91.6
MD 撕裂 (g)	279	168	407	334	444	301
CD 撕裂 (g)	329	322	482	524	489	439
标准化的 MD 撕裂 (克/密耳)	143	88	215	174	234	160
标准化的 CD 撕裂 (克/密耳)	161	162	248	263	246	223
落锤冲击 (g)	136	136	121	124	91	193
穿孔强度 (ft-lbf/in <sup>3</sup> )	65	60	73	82	70	81
2% MD 正割模量 (kpsi)	26.3	25.3	27.1	26.5	29.4	27.6
2% CD 正割模量 (kpsi)	29.8	30.1	28.3	28.9	32.6	32.1
MD 收缩张力 (psi)	24.16	21.91	15.91	10.18	13.50	30.89
CD 收缩张力 (psi)	0.35	0.67	0.36	0.32	0.31	0.52
厚度 (密耳)	1.95	1.86	1.91	1.92	1.93	1.92
冰冻线高度 (英寸)	38	38	38	38	38	38
熔融温度 (°F)	433	432	432	433	433	438
产出速率 (磅/小时)	251	247	250	249	251	251
产出速率 (磅/小时/英寸)	10.0	9.8	9.9	9.9	10.0	10.0
筛选压力 (psi)	1,990	1,970	1,960	2,010	1,990	2,430



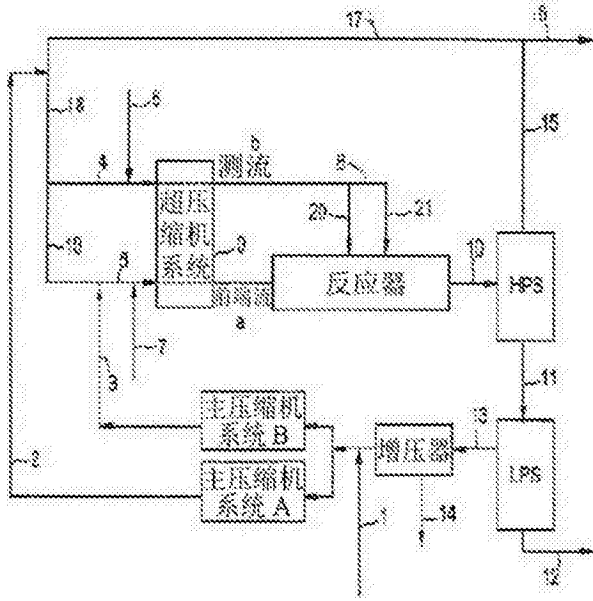


图 1

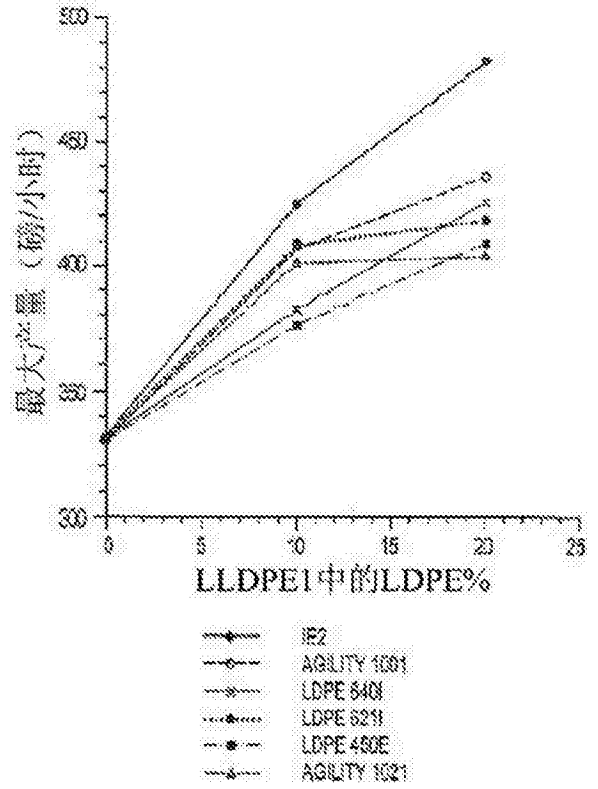


图 2

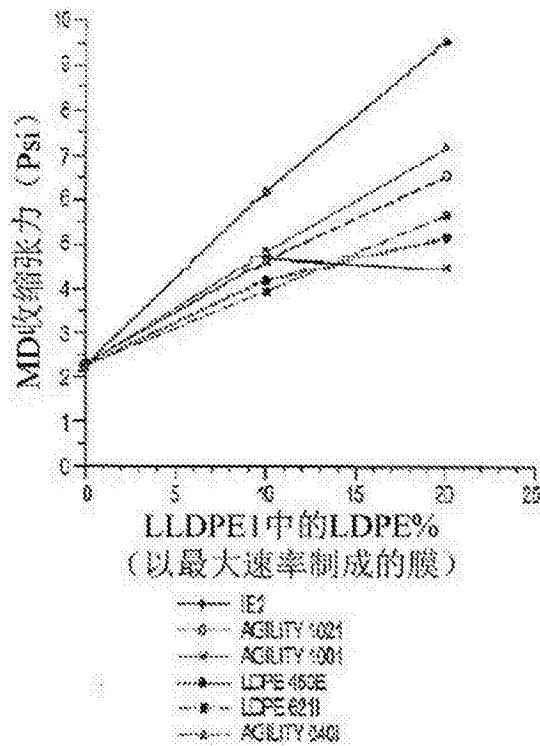


图 3