



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113811572 B

(45) 授权公告日 2023.06.23

(21) 申请号 202080034668.1

(22) 申请日 2020.05.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113811572 A

(43) 申请公布日 2021.12.17

(30) 优先权数据
19179927.9 2019.06.13 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/064491 2020.05.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/249388 EN 2020.12.17

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司
地址 意大利米兰

(72) 发明人 C·卡瓦列里 P·马萨里
I·M·V·卡穆拉蒂
R·潘塔莱昂尼 G·科利纳
G·维塔勒 M·凯拉佛尼
B·加迪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 杨思捷

(51) Int.Cl.
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104159965 A, 2014.11.19
WO 2017097579 A1, 2017.06.15
WO 2018202396 A1, 2018.11.08
US 2017145199 A1, 2017.05.25
CN 103890078 A, 2014.06.25
赵唤群, 王素玉, 谷汉进. 低热封温度聚丙烯收缩膜专用料的性能.《塑料工业》.2017, 第45卷(第6期), 127-129.

王红兵, 汪中祥, 惠振京. 双向拉伸聚丙烯薄膜晶点、白点、鱼眼的研究.《安徽化工》.2016, 第42卷(第6期), 53-56.

审查员 马霖

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

基于丙烯的聚合物组合物

(57) 摘要

一种丙烯聚合物组合物, 其包含:a) 15wt%至35wt%的丙烯1-己烯共聚物, 其含有按重量计6.2至8.5%的1-己烯衍生单元, 所述丙烯1-己烯共聚物具有3.5g至8.5g/10min的熔体流动速率; b) 15wt%至35wt%的丙烯1-己烯共聚物, 其含有10.4wt%至14.5wt%的1-己烯衍生单元, 所述丙烯1-己烯共聚物具有3.5至8.5g/10min的熔体流动速率; c) 38wt%至68wt%的丙烯乙烯共聚物, 其含有3.4wt%至5.7wt%的乙烯衍生单元, 所述丙烯乙烯共聚物具有3.5至12.0g/10min的熔体流动速率; a)、b)和c)的量之和为100。

1. 一种丙烯聚合物组合物,其包含:

a) 15 wt%至35 wt%的丙烯1-己烯共聚物,其含有按重量计6.2至8.5%的1-己烯衍生单元,所述丙烯1-己烯共聚物具有3.5g至8.5g/10 min的熔体流动速率MFR,根据ASTM D 1238-13,230°C/2.16kg,即在230°C,2.16kg的负载下测量;

b) 15wt%至35wt%的丙烯1-己烯共聚物,其含有10.4wt%至14.5wt%的1-己烯衍生单元,所述丙烯1-己烯共聚物具有3.5至8.5g/10min的熔体流动速率MFR,根据ASTM D1238-13,230°C/2.16kg,即在230°C,2.16kg的负载下测量;

c) 38wt%至68wt%的丙烯乙烯共聚物,其含有3.4wt%至5.7wt%的乙烯衍生单元,所述丙烯乙烯共聚物具有3.5至12.0g/10 min的熔体流动速率MFR,根据ASTM D 1238-13,230°C/2.16kg,即在230°C,2.16kg的负载下测量;

a)、b)和c)的量之和为100wt%;

其中,

i) 组分a)和b)的1-己烯衍生单元的总量为9.4 wt%至11.6 wt%;

ii) 所述组合物在25°C下的二甲苯可溶物含量为14.2 wt%至19.3 wt%;

iii) 所述组合物的1-己烯衍生单元含量为3.7 wt%至6.4 wt%;

iv) 通过DSC测量的所述组合物的熔点的范围为128°C至135°C;

v) 组分c)在25°C下的二甲苯可溶物含量为3.7 wt%至7.8 wt%。

2. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中组分a)范围为20wt%-31wt%;组分b)范围为20wt%至31wt%;和组分c)范围为42wt%至62wt%。

3. 如权利要求2所述的丙烯聚合物组合物,其中组分a)范围为22wt%至28wt%;组分b)范围为22wt%至28wt%,组分c)范围为45wt%至58wt%。

4. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中组分a)含有6.8wt%至8.1wt%的1-己烯衍生单元。

5. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中组分b)含有11.2wt%至13.9wt%的1-己烯衍生单元。

6. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中组分c)含有3.9wt%至5.1wt%的乙烯衍生单元。

7. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中组分a)+b)的总和在25°C下二甲苯可溶级分中的1-己烯衍生单元含量为18.0wt%与32.0wt%之间。

8. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中所述二甲苯可溶含量在25°C下范围为15.3wt%至18.7wt%。

9. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中所述组合物的1-己烯衍生单元含量为3.9wt%至5.4wt%。

10. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中所述组合物的熔点范围为129°C至133°C。

11. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中组分c)在25°C下的二甲苯可溶物含量范围为4.1wt%至6.8wt%。

12. 如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物,其中组分c)在25°C下的二甲苯可溶级分中的乙烯衍生单元含量为10.0wt%与17.0wt%之间。

13. 一种膜,其包含如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物。
14. 如权利要求13所述的膜,其为流延膜。
15. 如权利要求13所述的膜,其为BOPP膜。

基于丙烯的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含丙烯与1-己烯的共聚物和丙烯与乙烯的共聚物的组合物,其特别适用于制备具有低密封起始温度(SIT)和高结晶温度的膜,特别是双轴取向聚丙烯膜(BOPP)和流延膜。

背景技术

[0002] 丙烯和1-己烯的共聚物是本领域已知的,例如WO 2006/002778涉及具有0.2至5wt%的1-己烯衍生单元的丙烯和1-己烯的共聚物。该共聚物具有单峰型的分子量分布并用于管道系统。

[0003] WO2017/097579涉及包含丙烯与1-己烯的共聚物和丙烯与乙烯的共聚物的组合物,其特别适用于制备具有低密封起始温度(SIT)和高透明度的膜,特别是双轴取向聚丙烯膜(BOPP)和流延膜。获得的密封起始温度仍然不令人满意并且可以更低。

[0004] WO 2018/202396涉及一种丙烯聚合物组合物,其包含:35wt%至65wt%的含有按重量计10.2至13%的1-己烯衍生单元的丙烯1-己烯共聚物和35wt%至65wt%的含有1.5wt%至6.5wt%的乙烯衍生单元的丙烯乙烯共聚物。即使例举的组合物显示出非常低的SIT,二甲苯可溶物含量也是非常高的,并且如对比例中所示,可减少凝胶的数量。

[0005] 申请人发现,通过使用包含丙烯1-己烯共聚物和丙烯乙烯共聚物的组合物,可以生产具有低密封起始温度(SIT)、高结晶温度和低凝胶数的BOPP和流延膜。

发明内容

[0006] 因此,本发明提供了一种丙烯聚合物组合物,其包含:

[0007] a) 15wt%至35wt%的丙烯1-己烯共聚物,其含有按重量计6.2至8.5%的1-己烯衍生单元,所述丙烯1-己烯共聚物具有3.5g至8.5g/10min的熔体流动速率(MFR,根据ASTM D 1238-13,230°C/2.16kg,即在230°C,2.16kg的负载下测量);

[0008] b) 15wt%至35wt%的丙烯1-己烯共聚物,其含有按重量计10.4至14.5%的1-己烯衍生单元,所述丙烯1-己烯共聚物具有3.5g至8.5g/10min的熔体流动速率(MFR,根据ASTM D 1238-13,230°C/2.16kg,即在230°C,2.16kg的负载下测量);

[0009] c) 38wt%至68wt%的丙烯乙烯共聚物,其含有3.4wt%至5.7wt%的乙烯衍生单元,所述丙烯乙烯共聚物具有3.5至12.0g/10min的熔体流动速率(MFR,根据ASTM D 1238-13,230°C/2.16kg,即在230°C,2.16kg的负载下测量);

[0010] a)、b)和c)的量之和为100;

[0011] 其中,

[0012] i) 组分a)和b)的1-己烯衍生单元的总量为9.4wt%至11.6wt%;

[0013] ii) 所述组合物在25°C下的二甲苯可溶物含量为14.2wt%至19.3wt%;

[0014] iii) 所述组合物的1-己烯含量为3.7wt%至6.4wt%;

[0015] iv) 组合物的熔点的范围为128°C至135°C;

[0016] v) 组分c) 在25℃下的二甲苯可溶物含量为3.7wt%至7.8wt%。

具体实施方式

[0017] 本发明提供了一种丙烯聚合物组合物,其包含:

[0018] b) 15wt%至35wt%、优选20wt%至31、更优选地22wt%至28wt%的丙烯1-己烯共聚物,其含有6.2wt%至8.5wt%、优选6.8wt%至8.1wt%、更优选7.1wt%至7.9wt%的1-己烯衍生单元,所述丙烯1-己烯共聚物具有熔体流动速率(MFR,根据ASTM D 1238-13,230℃/2.16kg,即在230℃,负载2.16kg)为3.5至8.5g/10min,优选范围为4.4至8.0g/10min;更优选范围为5.0至7.08.5g/10min;

[0019] b) 15wt%至35wt%、优选20wt%至31、更优选地22wt%至28wt%的丙烯1-己烯共聚物,其含有10.4wt%至14.5wt%、优选11.2wt%至13.9wt%、更优选11.6wt%至13.3wt%的1-己烯衍生单元,所述丙烯1-己烯共聚物具有熔体流动速率(MFR,根据ASTM D 1238-13,230℃/2.16kg,即在230℃,负载2.16kg)为3.5至8.5g/10min,优选范围为4.4至8.0g/10min;更优选范围为5.0至7.08.5g/10min;

[0020] c) 38wt%至68wt%、优选42wt%至62wt%、更优选地45wt%至58wt%的丙烯乙烯共聚物,其含有3.4wt%至5.7wt%、优选3.9wt%至5.1wt%、更优选4.2wt%至4.9wt%的乙烯衍生单元,所述丙烯乙烯共聚物具有熔体流动速率(MFR,根据ASTM D 1238-13,230℃/2.16kg,即在230℃,负载2.16kg)为3.5至8.5g/10min,优选范围为4.4至8.0g/10min;更优选范围为5.0至7.08.5g/10min;

[0021] a)、b)和c)的量之和为100;

[0022] 其中,

[0023] i) 组分a)和b)的1-己烯衍生单元的总量为9.4wt%至11.6wt%;优选9.5wt%至11.5wt%;更优选9.6wt%至10.8wt%;

[0024] ii) 所述组合物在25℃下的二甲苯可溶物含量为14.2wt%至19.3wt%;优选15.3wt%至18.7wt%;更优选16.2wt%至18.1wt%;

[0025] iii) 所述组合物的1-己烯衍生单元含量为3.7wt%至6.4wt%;优选3.9wt%至5.4wt%;更优选4.2wt%至5.2wt%;

[0026] iv) 组合物的熔点的范围为128℃至135℃;优选129℃至133℃;

[0027] v) 组分c) 在25℃下的二甲苯可溶物含量为3.7wt%至7.8wt%;优选4.1wt%至6.8wt%,更优选4.6wt%至6.2wt%。

[0028] 本发明的丙烯1-己烯共聚物仅含有丙烯和1-己烯衍生单元。本发明的丙烯乙烯共聚物仅含有丙烯和乙烯衍生单元。

[0029] 本发明的组合物具有非常低的密封起始温度(SIT),使得该材料可有利地用于生产膜,特别是流延膜或BOPP膜。

[0030] 特别地,对于本发明的组合物,组合物的熔点和SIT之间的差异特别大。相对高的熔点允许聚合物在特别用于获得膜时具有更好的可加工性,同时低SIT值改进膜在密封应用中的用途。

[0031] 优选地,SIT值包括在70℃和85℃之间;优选在72℃和80℃之间。熔点和SIT之差(Tm-SIT)优选为45℃至65℃;优选地在50℃至62℃的范围内。

[0032] 此外,本发明的组合物具有通过DSC测量的特别高的结晶温度,结晶温度优选高于82.0℃;更优选高于83.0℃;优选地,结晶温度低于100.0℃。高结晶温度改善了通过使用本发明的组合物获得的膜的可加工性。

[0033] 本发明的组合物的组分a)+b)还优选地被赋予在25℃下二甲苯可溶级分中包含的1-己烯衍生单元含量为18.0wt%与32.0wt%之间;优选21.0wt与30.0wt%之间。二甲苯可溶级分中共聚单体的高含量改善了组合物的可加工性。

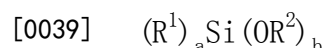
[0034] 本发明的组合物的组分c)优选地被赋予在25℃下二甲苯可溶级分中包含在10.0wt%与17.0wt%之间的乙烯衍生单元含量;优选地在11.0wt%与16.0wt%之间;更优选在13.0wt%与15.0wt%之间。该特征改善了用于获得膜的组合物的可加工性。

[0035] 丙烯聚合物组合物的组分a)、b)和c)通过在催化剂存在下进行的聚合工艺获得,所述催化剂包含以下物质之间的反应产物:

[0036] 包含Ti、Mg、Cl和至少一种电子给体化合物的固体催化剂组分,其特征在于,相对于所述固体催化剂组分的总重量,其含有0.1至50wt%的Bi;外部给体优选为戊二酸的酯,优选戊二酸的烷基酯,如13,3-二丙基戊二酸酯;优选地,戊二酸的酯以与9,9-双(烷氧基甲基)芴的混合物使用,如9,9-双(甲氧基甲基)芴;优选地,戊二酸的酯与9,9-双(烷氧基甲基)芴之间的摩尔比为50:50至90:10;优选地从60:40至80:20;更优选65:35至75:25;烷基为C1-C10烷基,如甲基、乙基丙基;丁基基团;1

[0037] (ii)烷基铝化合物;以及

[0038] (iii)具有以下通式的外部电子给体化合物:



[0040] 其中R¹和R²独立地选自具有1-8个碳原子的烷基或环烷基且a+b=4。

[0041] 优选地,在催化剂组分中,Bi的含量为0.5至40wt%、更优选1至35wt%、特别是2至25wt%,在非常特别的实施方案中为2至20wt%。

[0042] 固体组分的颗粒具有基本上球形的形态和5与150μm之间、优选20至100μm且更优选30至90μm的平均直径。作为具有基本上球形形态的颗粒,是指其中较大轴和较小轴之间的比率等于或低于1.5、优选低于1.3的那些颗粒。

[0043] 通常,Mg的量优选为8-30wt%、更优选10-25wt%。

[0044] 通常,Ti的量为0.5至5wt%、更优选0.7至3wt%。

[0045] Mg/Ti摩尔比优选等于或高于13、优选为14至40、更优选为15至40。相应地,Mg/给体摩尔比优选高于16、更优选高于17、通常为18至50。

[0046] Bi原子优选衍生自一种或多种不具有双碳键的Bi化合物。特别地,Bi化合物可以选自Bi卤化物、Bi碳酸盐、Bi乙酸盐、Bi硝酸盐、Bi氧化物、Bi硫酸盐和Bi硫化物。优选其中Bi具有3⁺价态的化合物。在Bi卤化物中,优选的化合物是Bi的三氯化物和Bi的三溴化物。最优选的Bi化合物是BiCl₃。

[0047] 固体催化剂组分的制备可以根据若干方法进行。

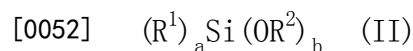
[0048] 根据一种方法,可以通过使式Ti(OR)_{q-y}X_y的钛化合物(其中q是钛的化合价,y是1与q之间的数,优选TiCl₄)与衍生自式MgCl₂·pROH的加合物的氯化镁(其中p是0.1与6之间的数,优选2至3.5,R是具有1-18个碳原子的烃基)反应来制备固体触媒组分。通过混合醇和氯化镁,在加合物的熔融温度(100-130℃)下在搅拌条件下操作,可以制备球形形式的加合

物。然后,将加合物与和加合物不混溶的惰性烃混合,从而产生快速骤冷的乳液,导致加合物以球形颗粒的形式固化。根据该程序制备的球形加合物的实例描述于USP 4,399,054和USP 4,469,648中。所得加合物可以直接与Ti化合物反应,或者它可以预先进行热控制脱醇(80-130°C)以获得其中醇的摩尔数通常低于3、优选0.1与2.5之间的加合物。与Ti化合物的反应可以通过将加合物(脱醇或未脱醇)悬浮在冷TiCl₄(通常0°C)中进行;将混合物加热至80-130°C并在该温度下保持0.5-2小时。用TiCl₄处理可以进行一次或多次。电子给体化合物可以在用TiCl₄处理期间以所需比例加入。

[0049] 有几种方法可用于在催化剂制备中加入一种或多种Bi化合物。根据优选的选择,Bi化合物在其制备过程中直接掺入MgCl₂·pROH加合物中。特别地,Bi化合物可以在加合物制备的初始阶段通过将其与MgCl₂和醇一起混合而加入。或者,可以在乳化步骤之前将其加入到熔融加合物中。引入的Bi的量为0.1至1mol/mol加合物中的Mg。直接结合到MgCl₂·pROH加合物中的优选Bi化合物是Bi卤化物,特别是BiCl₃。

[0050] 烷基-Al化合物(ii)优选选自三烷基铝化合物,如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物,如AlEt₂Cl和Al₂Et₃Cl₃,可能以与上述三烷基铝的混合物的形式。Al/Ti比高于1,通常在50与2000之间。

[0051] 外部电子给体化合物(iii)是具有以下通式的硅化合物:



[0053] 其中R¹和R²独立地选自具有1-8个碳原子、任选地包含杂原子的烷基或环烷基,其中a+b=4。

[0054] 式II的硅化合物的有用实例是(叔丁基)₂Si(OCH₃)₂、(环戊基)₂Si(OCH₃)₂、(环己基)(甲基)Si(OCH₃)₂。

[0055] 外部电子给体化合物(c)的用量使得有机铝化合物和所述外电子给体化合物(iii)之间的摩尔比为0.1至200、优选1至100、更优选3至50。

[0056] 聚合工艺可以是连续的或间歇的,其按照已知技术进行,并且在气相中,或在惰性稀释剂存在或不存在下在液相中,或通过混合的液-气技术操作。优选在三个反应器中在气相中进行聚合,对于组合物的每种组分一个反应器。优选在前两个反应器中分别获得组分a)和b),而在第三和最后一个反应器中获得组分c)。

[0057] 聚合反应时间、压力和温度不是关键的,然而如果温度为20至100°C则是最佳的。压力可以是大气压或更高。

[0058] 如前所述,分子量的调节通过使用已知的调节剂、特别是氢来进行。

[0059] 本发明的组合物还可以含有通常用于烯烃聚合物的添加剂,例如成核剂和澄清剂以及加工助剂。

[0060] 本发明的组合物的特征优选在于凝胶数No小于250(>0.1mm);优选小于150。凝胶数表示产品的均匀性:凝胶的数量越低,聚合物的均匀性越高。

[0061] 本发明的丙烯聚合物组合物可有利地用于生产膜。优选流延或BOPP膜单层或多层,其中至少一层包含本发明的组合物。

[0062] 实施例

[0063] 给出以下实施例以说明本发明而非限制目的。

[0064] 通过以下报道的方法测定与实施例的聚合物材料和膜相关的数据。

[0065] 熔融和结晶温度(ISO 11357-2013)

[0066] 通过差示扫描量热法(DSC),根据ISO 11357-20133,在20°C/min的扫描速率下,在冷却和加热下,在5至7mg重量的样品上,在惰性N₂流下测定。使用钢进行仪器校准。

[0067] 熔体流动速率

[0068] 根据ASTMD1238-13,在230°C、2.16kg的负载下测定。

[0069] 在25°C下在二甲苯中的溶解度

[0070] 根据ISO 16 152-2005测量二甲苯可溶物;在溶液体积为250ml的情况下,在25°C下沉淀20分钟,其中10个在搅拌(磁力搅拌器)中的溶液,并在70°下干燥。

[0071] 特性粘度(IV)

[0072] 在四氢萘中在135°C下测定。

[0073] 丙烯/乙烯共聚物的¹³C NMR

[0074] 在配备有冷冻探针的Bruker AV-600光谱仪上获得¹³C NMR光谱,在120°C下以傅立叶变换模式在160.91 MHz下操作。

[0075] S_{ββ}碳的峰(根据“根据”通过¹³C NMR测量的乙烯-丙烯橡胶中的单体序列分布”命名。3.使用反应概率模式”C.J.Carman,R.A.Harrington and C.E.Wilkes, Macromolecules,1977,10,536)在29.9ppm用作内标。在120°C下将样品以8%wt/v的浓度溶解在1,1,2,2-四氯乙烷-d₂中。用90°脉冲,脉冲之间延迟15秒和CPD以除去1H-¹³C偶联来获得每个光谱。使用9000Hz的频谱窗口将512个瞬态存储在32K数据点中。

[0076] 谱的分配、三元组分布和组成的评估根据Kakugo(“用δ-三氯化钛-氯化二乙基铝制备的乙烯-丙烯共聚物中单体序列分布的碳-¹³NMR测定”M.Kakugo,Y.Naito,K.Mizunuma and T.Miyatake,Macromolecules,1982,15,1150)使用以下等式作出:

$$[0077] \quad PPP=100T_{\beta\beta}/S \quad PPE=100T_{\beta\delta}/S \quad EPE=100T_{\delta\delta}/S$$

$$[0078] \quad PEP=100S_{\beta\beta}/S \quad PEE=100S_{\beta\delta}/S \quad EEE=100(0.25S_{\gamma\delta}+0.5S_{\delta\delta})/S$$

$$[0079] \quad S=T_{\beta\beta}+T_{\beta\delta}+T_{\delta\delta}+S_{\beta\beta}+S_{\beta\delta}+0.25S_{\gamma\delta}+0.5S_{\delta\delta}$$

[0080] 乙烯含量的摩尔百分比使用以下等式进行评估:

$$[0081] \quad E\% \text{ mol} = 100 * [PEP+PEE+EEE] \text{ 使用以下等式评估乙烯含量的重量百分比:}$$

$$* E\% \text{ mol} * MW_E$$

$$[0082] \quad E\% \text{ wt.} = \frac{E\% \text{ mol} * MW_E + P\% \text{ mol} * MW_P}{E\% \text{ mol} * MW_E + P\% \text{ mol} * MW_P}$$

$$E\% \text{ mol} * MW_E + P\% \text{ mol} * MW_P$$

[0083] 其中P%mol是丙烯含量的摩尔百分比,而MW_E和MW_P分别是乙烯和丙烯的分子量。

[0084] 反应竞聚率r₁r₂的乘积根据Carman(C.J.Carman,R.A.Harrington and C.E.Wilkes,Macromolecules,1977;10,536)为:

$$[0085] \quad r_1 r_2 = 1 + \left(\frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right) - \left(\frac{P}{E} + 1 \right) \left(\frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right)^{0.5}$$

[0086] 丙烯序列的立构规整度由PPP mm T_{ββ} (28.90-29.65ppm)和总T_{ββ} (29.80-28.37ppm)的比率计算为mm含量。

[0087] 1-己烯和乙烯含量:

[0088] 通过三元共聚物的¹³C-NMR光谱测定:

[0089] NMR分析。在120℃下以傅里叶变换模式在150.91MHz下操作的AV-600光谱仪上获得¹³C NMR光谱。丙烯CH的峰用作28.83处的内标。使用以下参数获得¹³C NMR光谱:

[0090] 光谱宽度(SW) 60ppm

[0091] 光谱中心(O1) 30ppm

[0092] 去耦序列WALTZ 65_64p1

[0093] 脉冲程序⁽¹⁾ ZGPG

[0094] 脉冲长度(P1) ⁽²⁾ \90°

[0095] 总点数(TD) 32K

[0096] 弛豫延迟⁽²⁾ 15s

[0097] 瞬变次数⁽³⁾ 1500

[0098] 1-己烯和乙烯的总量(摩尔百分比)使用以下关系由二单元组计算:

[0099] $[P] = PP + 0.5PH + 0.5PE$

[0100] $[H] = HH + 0.5PH$

[0101] $[E] = EE + 0.5PE$

[0102] 丙烯/1-己烯/乙烯共聚物的¹³C NMR谱的归属已根据下表计算:

[0103]

面积	化学位移	归属	序列
1	46.93-46.00	S _{aa}	PP
2	44.50-43.82	S _{aa}	PH
3	41.34-4.23	S _{aa}	HH
4	38.00-37.40	S _{aγ} +S _{aδ}	PE
5	35.70-35.0	4B ₄	H
6	35.00-34.53	S _{aγ} +S _{aδ}	HE
7	33.7533.20	CH	H
8	33.24	T _{δδ}	EPE
9	30.92	T _{βδ}	PPE
10	30.76	S _{γγ}	XEEX
11	30.35	S _{γδ}	XEEE
12	29.95	S _{δδ}	EEE
13	29.35	3B ₄	H
14	28.94-28.38	CH	P
15	27.43-27.27	S _{βδ}	XEE
16	24.67-24.53	S _{ββ}	XEX
17	23.44-23.35	2B ₄	H
18	21.80-19.90	CH ₃	P
19	14.22	CH ₃	H

[0104] 通过使用式 $C6_{tot} = C6_a x W_a + C6_b x W_b$ 由组合物的1-己烯总含量计算组分b的1-己烯含量,其中C6为1-己烯含量,Wa和Wb为组分a和b的量。

[0105] 密封起始温度(SIT)

[0106] 膜样品的制备

[0107] 通过在单螺杆Collin挤出机(螺杆的长度/直径比为1:25)中以7m/min的膜拉伸速度和210-250℃的熔融温度挤出各测试组合物来制备厚度为50μm的一些膜。将每个所得膜叠加在1000μm厚的丙烯均聚物膜上,所述丙烯均聚物膜具有97wt%的二甲苯不溶性分数和2g/10min的MFRL。将叠加的膜在Carver压机中在200℃下在9000kg负载下彼此粘结,将其保持5分钟。用Karo 4Brueckener膜拉伸机在160℃下将所得层合物纵向和横向(即双轴)拉伸6倍,由此获得20μm厚的膜(18μm均聚物+2μm测试)。

[0108] SIT的测定

[0109] 从BOPP膜的中心切割6cm宽和35cm长的膜条,将膜与由PP均聚物制成的BOPP膜叠加。用型号为HSG-ETK745的Brugger Feinmechanik Sealer密封机沿2cm侧之一密封叠加的样品。在0.14MPa (20psi)的压力下密封时间为5秒。起始密封温度比测试组合物的熔融温度低约10℃。将密封条切成6个15mm宽的试样,其长度足以在拉伸试验机夹具中要求保护。测试密封强度和测力传感器容量100N,横向速度100mm/min和夹持距离50mm。结果表示为最大密封强度(N)的平均值。使其冷却,然后将其未密封的端部连接到Instron机器上,在此以50mm/min的牵引速度测试它们。

[0110] 然后通过如下改变温度重复测试:

[0111] 如果密封强度<1.5N,则增加温度

[0112] 如果密封强度>1.5N,则降低温度

[0113] 如果密封强度接近目标选择步长1℃,如果强度远离目标选择步长2℃,则必须逐步调整温度变化。

[0114] 目标密封强度(SIT)定义为达到密封强度高于或等于1.5N时的最低温度

[0115] 凝胶数(鱼眼计数)

[0116] 每m²的凝胶数的测定是通过视觉检测由投影仪投影到具有放大比例的白色壁图上的样品膜的凝胶数来进行的。在挤出后至少30分钟(模头温度在250℃至290℃的范围内,冷却辊温度为20℃)从流延膜上切下130×7.5cm的膜片。如上所述制备流延膜。

[0117] 对相同膜的5个不同片进行计数,最终数由表达式 $No = A/S$ 给出,其中No是每m²的凝胶数,A是在5个膜片上计数的凝胶数,S是所检查的5个膜片的以m²计的总表面。在最大延伸点处测量不规则形状的凝胶。

[0118] 共聚物的制备

[0119] 催化剂体系

[0120] 球形加合物的制备步骤

[0121] 根据W098/44009的对比例5中描述的方法制备微球状MgCl₂·pC₂H₅OH加合物,不同之处在于在进料油之前加入粉末形式的BiCl₃和相对于镁3mol%的量。

[0122] 固体催化剂组分的制备步骤

[0123] 在室温下在氮气气氛下向配备有机械搅拌器、冷却器和温度计的500ml圆底烧瓶中引入300ml TiCl₄。冷却至0℃后,边搅拌边加入9.0g球形加合物(如上所述制备),然后将3,3-二丙基戊二酸二乙酯顺序加入烧瓶中。带电荷的内部给体的量满足Mg/给体摩尔比为13。将温度升至100℃并保持2小时。此后,停止搅拌,使固体产物沉降并在100℃下虹吸出上清液。

[0124] 在虹吸之后,添加新鲜 TiCl_4 和用于产生13的Mg/二醚摩尔比的量的9,9-双(甲氧基甲基)芴。然后将混合物在 120°C 下加热并在搅拌下在该温度下保持1小时。再次停止搅拌,使固体沉降并虹吸出上清液。将固体用无水己烷在低至 60°C 的温度梯度中洗涤六次,并在室温下洗涤一次。然后将获得的固体在真空下干燥并分析。

[0125] 催化剂体系和预聚合处理

[0126] 在将其引入聚合反应器之前,使上述固体催化剂组分与作为外部供体的三乙基铝(TEAL)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)在 15°C 下接触约6分钟。

[0127] 然后通过将在将催化剂体系引入聚合反应器之前将其在 20°C 下保持在液体丙烯中的悬浮液中约20分钟来使催化剂体系经受预聚合。

[0128] 聚合

[0129] 丙烯1-己烯共聚物(组分(a))是通过将预聚合的催化剂体系、氢(用作分子量调节剂)、丙烯和1-己烯以气态的连续和恒定流进料到第一气相聚合反应器中来生产的。在第一反应器中制备的聚丙烯共聚物以连续流排出,并以连续流与定量恒定的气态氢气、1-己烯和丙烯流一起引入第二气相聚合反应器中。

[0130] 在第二反应器中产生的聚丙烯共聚物以连续流排出,并且在清除未反应的单体之后,以连续流与气态的定量恒定的氢气流、1-己烯流和丙烯流一起引入第三气相聚合反应器中。

[0131] 聚合条件报告于表1中。

[0132] 表1

		实施例 1
催化剂进料	g/h	14.3
TEAL/固体催化剂组分重量比	g/g	4
TEAL/D 供体重量比	g/g	10
预聚合		
温度		20
停留时间		34
第一气相反应器		
聚合温度	°C	75
MFR	g/10min	5.4
压力	巴	15
H2/C3	mol/mol	0.0035
[0133] C6/C6+C3	mol/mol	0.135
分离式第一反应器 (量 A)	wt%	24
第二气相反应器		
聚合温度	°C	75
压力	巴	15
MFR*	g/10min	6.1
H2/C3	mol/mol	0.035
C6/C6+C3	mol/mol	0.194
分离式第二反应器 (量 B)	wt%	26
第三气相反应器		
聚合温度	°C	65
压力	巴	14
MFR*	g/10min	6.2
H2/C3	mol/mol	0.051
C2/C2+C3	mol/mol	0.032
[0134] 分离式第三反应器 (量 C)	wt%	50

[0135] C3=丙烯;C6=1-己烯;C2=乙烯;H2=氢气

[0136] 根据表1获得的聚合物添加有0.05%Irg.1010;0.1%Irg.168和0.05%流延,然后造粒。组合物的特征报道于表2中。

[0137] 表2

		实施例 1	对比例 2	对比例 3
组分 a)				
MFR	g/10'	5.4	4.2**	4.4
分离式	wt%	24	54	60
C6-含量	wt%	7.3	10.9	7.4
25°C二甲苯可溶	Wt%	18.1	35.9*	18.0
组分 b)				
MFR	gr/10'	6.8**	-	-
C6 含量	wt%	12.2*	-	-
分离式		26	-	-
25°C二甲苯可溶性 (a + b)	Wt%	28.1	-	
C6 Xs 级分	Wt%	25.4	-	
组分 c)				
MFR	gr/10'	5.5**	5.4	7.8
C2 含量	Wt%	4.7*	5.0	4.6
25°C二甲苯可溶	Wt%	6.0	9.6	7.0
C2 Xs 级分	Wt%	15	--	-
组合物				
MFR 总	g/10'	5.8	4.7	5.5**
25°C二甲苯可溶	wt%	17.1	23.8	13.1
Tm	°C	131.3	130.3	134.4
Tc	°C	85.9	81.9	-
C6 总	wt%	4.9		
BOPP膜上的SIT (RDM)	°C	75	75	98
Tm-sit	°C	56.3	55.3	36.4

[0138]

[0139]	Tm-Tc	°C	45.4	48.4	-
	凝胶≥0.1mm	nr/m ²	100	760	-

[0140] C3=丙烯;C6=1-己烯;C2乙烯;

[0141] *通过使用公式 $\log MFR_{总} = X_a \log MFR_a + X_b \log MFR_b$ 计算;

[0142] **通过使用通式 $Y_{tot} = X_a Y_a + X_b Y_b$ 计算,其中Y是共聚单体含量,X_a和X_b是占比(X_a+X_b=1)。

[0143] 对比例2是WO 2018/202396的实施例4

[0144] 对比例3是WO 2017/097579的实施例4

[0145] 根据表2的结果,使用根据本发明的组合物获得较高的T_m-SIT和较低的T_m-T_c,即使所有组合物的熔点基本上相同。SIT比对比例3低,即使与对比例2相同,但对比例2另外具有高几乎两倍的二甲苯可溶级分。