



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103890078 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201280046202.9

路易吉·雷斯科尼

(22)申请日 2012.10.31

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务
所(普通合伙) 11413

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103890078 A

代理人 王庆艳 刘继富

(43)申请公布日 2014.06.25

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

11187284.2 2011.10.31 EP

C08L 23/10(2006.01)

C08L 23/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.21

(56)对比文件

WO 2011131639 A1, 2011.10.27,

CN 101233185 A, 2008.07.30,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/071528 2012.10.31

US 2010249329 A1, 2010.09.30,

EP 2014714 A1, 2009.01.14,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/064522 EN 2013.05.10

EP 0936247 A1, 1999.08.18,

WO 2011064131 A1, 2011.06.03,

CN 101501110 A, 2009.08.05,

(73)专利权人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

审查员 杜超

(72)发明人 克里斯廷·赖歇尔特

权利要求书5页 说明书20页

(54)发明名称

具有改善的SIT和熔融点之间平衡的聚丙烯
共混物

(57)摘要

一种包含丙烯共聚物组合物和低结晶聚合物的聚合物复合材料,其中,所述丙烯共聚物组合物具有2.5重量%到10重量%的共聚单体含量,所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,所述低结晶聚合物具有低于120℃的熔融温度,其中进一步地,所述聚合物复合材料具有(i)至少140℃的熔融温度,和(ii)不大于110℃的热封起始温度(SIT)。

1. 一种聚合物复合材料,其包含
 - (a) 丙烯共聚物组合物P,所述丙烯共聚物组合物P包含
 - (a1) 具有低于4.0重量%的共聚单体含量的聚丙烯A,所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,和
 - (a2) 具有4.0重量%到20.0重量%的共聚单体含量的丙烯共聚物B,所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,
 - (b) 具有低于120°C的熔融温度的低结晶聚合物C,其中所述低结晶聚合物C具有不大于40%的结晶度,
 - 其中
 - (i) 所述聚丙烯A与所述丙烯共聚物B的重量比在20/80到80/20的范围内,且
 - (i i) 基于所述聚合物复合材料的总量,所述聚合物复合材料包含5重量%到50重量%的低结晶聚合物C,
 - (i i i) 所述低结晶聚合物C具有比所述聚丙烯A和所述丙烯共聚物B低的结晶度和/或低的熔融温度,并且
 - (i v) 所述低结晶聚合物C是乙烯丙烯共聚物。
 2. 根据权利要求1所述的聚合物复合材料,其中包含所述聚丙烯A和所述丙烯共聚物B的丙烯共聚物组合物P具有
 - (a) 比所述低结晶聚合物C高的熔融温度和/或
 - (b) 至少2.5重量%的共聚单体含量,所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃。
 3. 根据权利要求1或2所述的聚合物复合材料,其中包含所述聚丙烯A和所述丙烯共聚物B的丙烯共聚物组合物P具有
 - (a) 根据ISO 1133在230°C所测量的在1.0克/10分钟到50.0克/10分钟范围内的熔体流动速率MFR₂,和/或
 - (b) 大于130°C的熔融温度,和/或
 - (c) 根据ISO 6427在23°C所确定的低于15重量%的二甲苯可溶物含量XCS。
 4. 一种聚合物复合材料,其包含
 - (a) 具有在2.5重量%到10重量%范围内的共聚单体含量的丙烯共聚物组合物P,所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,和
 - (b) 具有低于120°C的熔融温度的低结晶聚合物C,其中所述低结晶聚合物C具有不大于40%的结晶度,
 - 其中,所述聚合物复合材料具有
 - (i) 至少140°C的熔融温度,
 - (i i) 不大于110°C的热封起始温度SIT,
 - (i i i) 基于所述聚合物复合材料的总量,所述聚合物复合材料包含5重量%到50重量%的低结晶聚合物C,和
 - (i v) 所述低结晶聚合物C是乙烯丙烯共聚物。

5. 根据权利要求4所述的聚合物复合材料,其中所述丙烯共聚物组合P具有

- (a) 共聚单体含量低于4.0重量%的聚丙烯A,所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,和
- (b) 共聚单体含量为4.0重量%到20.0重量%的丙烯共聚物B,所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,

其中,所述聚丙烯A与所述丙烯共聚物B的重量比在20/80到80/20的范围内。

6. 根据权利要求1、2、4和5中任一项所述的聚合物复合材料,其中所述丙烯共聚物组合P具有

- (a) 比所述低结晶聚合物C高的熔融温度

和/或

- (b) 至少2.5重量%的共聚单体含量,所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃。

7. 根据权利要求1、2、4和5中任一项所述的聚合物复合材料,其中所述丙烯共聚物组合P具有

- (a) 根据ISO 1133在230°C所测量的在1.0克/10分钟到50.0克/10分钟范围内的熔体流动速率MFR₂,

和/或

- (b) 大于130°C的熔融温度,

和/或

- (c) 根据ISO 6427在23°C所确定的低于15重量%的二甲苯可溶物含量XCS。

8. 根据权利要求1、2和5中任一项所述的聚合物复合材料,其中所述聚合物复合材料具有

- (a) 不大于110°C的热封起始温度SIT,

和/或

- (b) 至少3.0N的热黏力,

和/或

- (c) 满足式I'

$T_m - SIT \geq 30^\circ\text{C}$ 式I'

其中

SIT为以摄氏度°C给出的所述聚合物复合材料的热封起始温度SIT,

T_m为以摄氏度°C给出的所述聚合物复合材料的熔融温度。

9. 根据权利要求1、2和5中任一项所述的聚合物复合材料,其中所述聚丙烯A

- (a) 为丙烯均聚物,

和/或

- (b) 具有根据ISO 1133在230°C所测量的不大于15.0克/10分钟的熔体流动速率MFR₂,

和/或

- (c) 具有低于2.0重量%的二甲苯可溶物含量XCS。

10. 根据权利要求1、2和5中任一项所述的聚合物复合材料,其中所述丙烯共聚物B

- (a) 包含1-己烯作为共聚单体,

和/或

- (b) 具有根据ISO 1133在230°C所测量的大于4克/10分钟的熔体流动速率MFR₂。

11. 根据权利要求1、2、4和5中任一项所述的聚合物复合材料,其中所述低结晶聚合物C具有不大于60J/g的熔融热 H_f 。

12. 根据权利要求1、2、4和5中任一项所述的聚合物复合材料,其中所述低结晶聚合物C的乙烯含量在7重量%到20重量%的范围内。

13. 根据权利要求1、2、4和5中任一项所述的聚合物复合材料,其中所述低结晶聚合物C具有

(a) 根据ISO 1133在230℃所测量的在1克/10分钟到40克/10分钟范围内的熔体流动速率MFR₂,

和/或

(b) 低于910kg/m³的密度。

14. 一种膜,其包含根据权利要求1到13中任一项所述的聚合物复合材料。

15. 一种包含涂层的挤出涂覆基材,所述涂层包含根据权利要求1到13中任一项所述的聚合物复合材料。

16. 一种用于制备根据权利要求1到13中任一项所述的聚合物复合材料的方法,其中

(a) 以包括至少两个串联连接的反应器的序列聚合方法制备包含聚丙烯A和丙烯共聚物B的丙烯共聚物组合物P,其中所述方法包括以下步骤

(A) 在为浆料反应器SR的第一反应器R-1中,使丙烯聚合,或者使丙烯和至少一种C₅到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得聚丙烯A,

(B) 将所述聚丙烯A转移到为气相反应器GPR-1的第二反应器R-2中,

(C) 在所述第二反应器R-2中并在所述第一聚丙烯A的存在下,使丙烯和至少一种C₅到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得丙烯共聚物B,所述聚丙烯A和所述丙烯共聚物B形成丙烯共聚物组合物P,

其中

在所述第一反应器R-1和所述第二反应器R-2中,在固体催化剂体系SCS存在下进行聚合,所述固体催化剂体系SCS包含

式I的过渡金属化合物

(Cp)₂R_nMX₂ 式I

其中

“M”为锆Zr或铪Hf,

每个“X”独立地为单价阴离子 σ -配体,

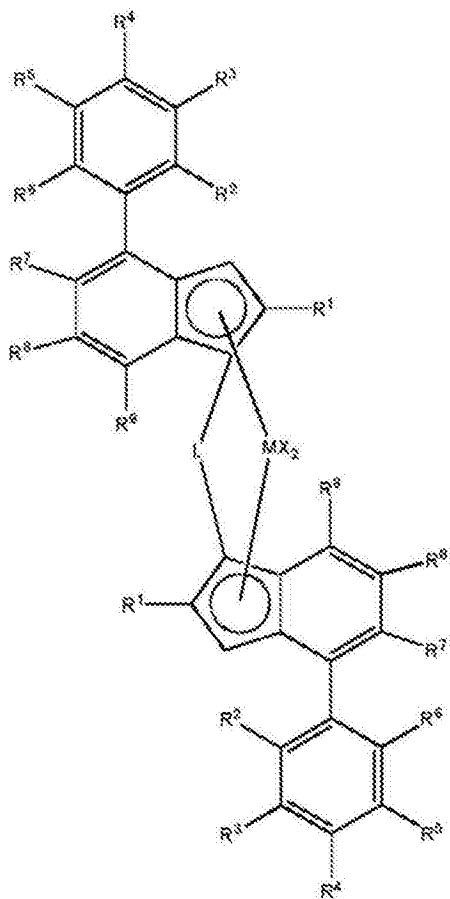
每个“Cp”为独立地选自未取代的环戊二烯基、未取代的茚基、未取代的四氢茚基、未取代的芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的四氢茚基和取代的芴基的有机配体L,所述有机配体L与过渡金属M配位,

“R”为连接所述有机配体L的桥连基,

“n”为1或2,和

(b) 使所述丙烯共聚物组合物P与低结晶聚合物C混合,从而获得所述聚合物复合材料。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述式I的过渡金属化合物为式II的有机锆化合物



式 II

其中

M为锆Zr，

X为以 σ -键键合到金属“M”的配体，

R¹彼此相同或不同，并选自线性饱和的C₁到C₂₀的烃基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烃基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基和C₇到C₂₀的芳基烷基，

R²到R⁶彼此相同或不同，并选自氢、线性饱和的C₁到C₂₀的烃基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烃基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基和C₇到C₂₀的芳基烷基，

R⁷和R⁸彼此相同或不同，并选自氢、线性饱和的C₁到C₂₀的烃基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烃基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基、C₇到C₂₀的芳基烷基、SiR¹⁰₃、GeR¹⁰₃、OR¹⁰、SR¹⁰和NR¹⁰₂，

其中

R¹⁰选自线性饱和的C₁到C₂₀的烃基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烃基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基和C₇到C₂₀的芳基烷基，

和/或

R⁹彼此相同或不同，并选自氢、线性饱和的C₁到C₂₀的烃基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化饱和的C₁到C₂₀的烃基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烃基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、

C₇到C₂₀的烷基芳基、C₇到C₂₀的芳基烷基、OR¹⁰和SR¹⁰,

其中

R¹⁰如上限定

L为桥连两个茚基配体的二价基团。

具有改善的SIT和熔点之间平衡的聚丙烯共混物

[0001] 本发明涉及一种新的聚合物复合材料、其制造以及用途。

[0002] 聚丙烯适合于许多应用。例如,聚丙烯适合于密封性能起重要作用的领域,如食品包装工业。与聚合物类型无关,聚合物最好必须满足所有期望的最终性能,另外必须可以容易地加工,即必须耐受压力。然而,最终性能和加工性能通常以冲突的方式起作用。

[0003] 在许多情况下,在待密封的表面之间形成的密封在其仍然是温热时置于荷载下。这意味着聚丙烯的热黏性能对于确保甚至在冷却之前形成牢固的密封是重要的。但是不仅热黏强度应该相当高,而且热封起始温度应该相当低。通过在较低的温度下操作,有待密封的物品不暴露于高温的好处。因为产生和维持较低的温度当然更便宜,所以还有经济的优点。

[0004] 在包装工业中的另一问题是光学性能,即包装材料应该具有良好的光学性能。

[0005] 因此,本发明的一个目的是提供一种具有高的热黏强度和低的热封起始温度(SIT)的聚合物复合材料。另外,期望聚合物复合材料具有相当高的熔点以避免黏性问题,并具有良好的光学性能。

[0006] 本发明的一个发现是提供一种聚合物复合材料,其包含三种不同的聚合物,具有相当低共聚单体含量的聚丙烯(A)、具有比聚丙烯(A)高的共聚单体含量的丙烯共聚物(B)和具有比聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)低的结晶度的低结晶聚合物(C)。

[0007] 因此,在第一实施方案中,本发明涉及一种聚合物复合材料,其包含

[0008] (a) 具有低于4.0重量%的共聚单体含量的聚丙烯(A),所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,和

[0009] (b) 具有4.0重量%到20.0重量%的共聚单体含量的丙烯共聚物(B),所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,

[0010] (c) 具有低于120°C的熔融温度的低结晶聚合物(C),

[0011] 其中进一步地

[0012] (i) 聚丙烯(A)与丙烯共聚物(B)的重量比[(A)/(B)]在20/80到80/20的范围内,优选地在30/70到70/30的范围内,和

[0013] (ii) 优选地,基于聚合物复合材料的总量,聚合物复合材料包含5重量%到50重量%、更优选7重量%到40重量%的低结晶聚合物(C)。

[0014] 本发明的复合材料优选地通过使包含聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)的混合物(M)与低结晶聚合物(C)混合,优选熔体混合来获得。

[0015] 因此,本发明还可以被描述为一种聚合物复合材料(第二实施方案),所述聚合物复合材料包含:

[0016] (a) 丙烯共聚物组合物(P),所述丙烯共聚物组合物(P)包含

[0017] (a1) 具有低于4.0重量%的共聚单体含量的聚丙烯(A),所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,和

[0018] (a2) 具有4.0重量%到20.0重量%的共聚单体含量的丙烯共聚物(B),所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,

[0019] 和

[0020] (b) 具有低于120°C的熔融温度的低结晶聚合物(C)，

[0021] 其中进一步地

[0022] (i) 聚丙烯(A)与丙烯共聚物(B)的重量比[(A)/(B)]在20/80到80/20的范围内,优选地在30/70到70/30的范围内,和

[0023] (ii) 优选地,基于聚合物复合材料的总量,聚合物复合材料包含5重量%到50重量%、更优选7重量%到40重量%的低结晶聚合物(C)。

[0024] 优选地,聚合物复合材料的第二实施方案的丙烯共聚物组合物(P)与低结晶聚合物(C)的重量比[(P)/(C)]为95/5到50/50,更优选93/7到60/40。

[0025] 已经出人意料地发现,这种聚合物复合材料一方面具有低的热封起始温度(SIT),而且另一方面具有相当高的熔融温度和高的热黏力。另外,光学性能增强到本技术领域中所使用聚丙烯的现有技术水平。

[0026] 因此,本发明还包括一种聚合物复合材料(第三实施方案),其包含:

[0027] (a) 具有在2.5重量%到10重量%范围内的共聚单体含量的丙烯共聚物组合物(P),所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,和

[0028] (b) 具有低于120°C的熔融温度的低结晶聚合物(C),

[0029] 其中进一步地,所述聚合物复合材料具有

[0030] (i) 至少140°C的熔融温度,和

[0031] (ii) 不大于110°C的热封起始温度(SIT)。

[0032] 优选地,第三实施方案的聚合物复合材料的丙烯共聚物组合物(P)具有

[0033] (a1) 具有低于4.0重量%的共聚单体含量的聚丙烯(A),所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,和

[0034] (a2) 具有4.0重量%到20.0重量%的共聚单体含量的丙烯共聚物(B),所述共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,

[0035] 其中进一步地,聚丙烯(A)与丙烯共聚物(B)的重量比[(A)/(B)]在20/80到80/20的范围内,优选地在30/70到70/30的范围内。

[0036] 优选地,聚合物复合材料的第三实施方案的丙烯共聚物组合物(P)与低结晶聚合物(C)的重量比[(P)/(C)]为95/5到50/50,更优选93/7到60/40。

[0037] 因此应了解,基于聚合物复合材料的总量,第三实施方案的聚合物复合材料包含5重量%到50重量%、更优选7重量%到40重量%的低结晶聚合物(C)。

[0038] 以下一起更详细地限定本发明(第一、第二和第三实施方案)。

[0039] 如以上所提及的,术语“混合物(M)”和“丙烯共聚物组合物(P)”是同义词。混合物(M)和丙烯共聚物组合物(P)各自优选地包含聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)。在一个优选的实施方案中,聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)为混合物(M)和丙烯共聚物组合物(P)各自仅有的聚合物组分。尤其优选地,聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)形成一个单一的相。

[0040] 术语“聚合物复合材料”应该表示复合材料包含不同的聚合物,即丙烯共聚物组合物(P)也就是聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B),以及低结晶聚合物(C)。在一个优选的实施方案中,丙烯共聚物组合物(P)和低结晶聚合物(C)为聚合物复合材料仅有的聚合物组分。使不同的聚合物,即丙烯共聚物组合物(P)和低结晶聚合物(C)混合,优选熔体混合,从而获得本

发明的聚合物复合材料。

[0041] 优选地,低结晶聚合物(C)不与丙烯共聚物组合物(P),即聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)混溶,从而形成分散在丙烯共聚物组合物(P)中的单独的相。不同的相例如通过高分辨显微镜,如电子显微镜或原子力显微镜,或者通过动态机械热分析(DMTA)是可看到的。

[0042] 本发明的聚合物复合材料的特征在于相当高的熔融温度。因此应了解,本发明的聚合物复合材料具有大于130.0°C、更优选至少135°C、仍更优选至少140°C、还更优选至少145°C的熔融温度。因此特别应了解,聚合物复合材料的熔融温度在大于130°C到165°C的范围内,更优选在135°C到163°C的范围内,仍更优选在140°C到163°C的范围内,如在145°C到163°C的范围内。

[0043] 此外应了解,本发明的聚合物复合材料具有至少88°C、更优选至少90°C的结晶温度。因此,聚合物复合材料优选地具有在88°C到110°C范围内、更优选在90°C到105°C范围内的结晶温度。

[0044] 本发明的聚合物复合材料另一突出特征为其相当低的热封起始温度(SIT)。因此,优选地,本发明的聚合物复合材料具有不大于115°C、更优选不大于110°C、仍更优选不大于108°C、还更优选在90°C到115°C范围内、仍更优选在90°C到110°C范围内、如在90°C到108°C范围内的热封起始温度(SIT)。

[0045] 如以上所提及的,不仅热封起始温度(SIT)应该相当低,而且熔融温度应该相当高。因此,熔融温度和热封起始温度(SIT)的差应该相当大。因此,优选地,聚合物复合材料满足式(I),更优选式(Ia),仍更优选式(Ib),

[0046] $T_m - SIT \geq 30^\circ\text{C}$ (I),

[0047] $T_m - SIT \geq 35^\circ\text{C}$ (Ia),

[0048] $T_m - SIT \geq 40^\circ\text{C}$ (Ib),

[0049] 其中

[0050] T_m 为以摄氏度[°C]给出的聚合物复合材料的熔融温度,

[0051] SIT为以摄氏度[°C]给出的聚合物复合材料的热封起始温度(SIT)。

[0052] 在另一个实施方案中,聚合物复合材料满足式(Ic),更优选式(Id),

[0053] $60^\circ\text{C} \geq T_m - SIT \geq 30^\circ\text{C}$ (Ic),

[0054] $55^\circ\text{C} \geq T_m - SIT \geq 40^\circ\text{C}$ (Id),

[0055] 其中

[0056] T_m 是以摄氏度[°C]给出的聚合物复合材料的熔融温度,

[0057] SIT是以摄氏度[°C]给出的聚合物复合材料的热封起始温度(SIT)。

[0058] 另外地或可替代地,本发明的聚合物复合材料可以通过其热黏力来限定。因此,在一个具体的实施方案中,聚合物复合材料具有至少3.0N、更优选至少3.5N、仍更优选至少4.0N的热黏力。优选的范围为3.0N到5.5N或3.5N到5.0N,如4.0N到4.9N。

[0059] 聚合物复合材料的熔体流动速率 MFR_2 (230°C)可以在宽的范围内。因此,在一个优选的实施方案中,聚合物复合材料具有至少1.0克/10分钟、更优选至少2克/10分钟、仍更优选在1.0克/10分钟到50.0克/10分钟范围内、还更优选在2克/10分钟到30.0克/10分钟范围内、如在3克/10分钟到15.0克/10分钟范围内的熔体流动速率 MFR_2 (230°C)。

[0060] 本发明的聚合物复合材料的二甲苯冷可溶物部分(XCS)优选地不大于55重量%,更

优选不大于45重量%。因此,优选地,聚合物复合材料具有在5重量%到55重量%范围内、更优选在7重量%到45重量%范围内的二甲苯冷可溶物部分(XCS)。

[0061] 如以上所提及的,聚合物复合材料优选地包含三种不同的聚合物,即聚丙烯(A)、丙烯共聚物(B)和低结晶聚合物(C)。在一个优选的实施方案中,本发明的聚合物复合材料仅包含聚丙烯(A)、丙烯共聚物(B)和低结晶聚合物(C)作为聚合物组分。根据三种聚合物的用词,明显地它们是不同的聚合物。例如,聚丙烯(A)具有比丙烯共聚物(B)低的共聚单体含量。另外,低结晶聚合物(C)的特征在于低的结晶度,而聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)为半结晶聚合物。聚合物是结晶的还是非晶的一个指标是其熔融温度。因此,低结晶聚合物(C)具有比聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)的混合物(M),即共聚物组合物(P)低的熔融温度。

[0062] 如果各个组分(A)、(B)和(C)以特定的量存在,则获得极好的结果。

[0063] 因此,优选地,

[0064] (ii) 聚丙烯(A)与丙烯共聚物(B)的重量比在20/80到80/20的范围内,优选在30/70到70/30的范围内,更优选30/70到50/50,且

[0065] (iii) 丙烯共聚物组合物(P)与低结晶聚合物(C)的重量比[(P)/(C)]为95/5到50/50,更优选93/7到60/40。

[0066] 在一个优选的实施方案中,基于聚合物复合材料,优选地基于聚丙烯(A)、丙烯共聚物(B)和低结晶聚合物(C)的总量,聚合物复合材料包含

[0067] (a) 15重量%到40重量%、优选20重量%到40重量%、更优选地25重量%到35重量%的聚丙烯(A)

[0068] (b) 35重量%到70重量%、优选50重量%到70重量%、更优选地55重量%到65重量%的丙烯共聚物(B)

[0069] (c) 5重量%到50重量%,优选7重量%到40重量%的低结晶聚合物(C)。

[0070] 根据本发明的聚合物复合材料优选地通过使丙烯共聚物组合物(P)、即聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)与低结晶聚合物(C)(熔体)混合来获得。在混合期间,还可以添加合适的添加剂。对于混合,可以使用常规混配或共混装置,例如Banbury混合器、双辊橡胶磨机、Buss共捏合机或双螺杆挤出机。从挤出机回收的聚合物复合材料通常是丸粒形式的。

[0071] 以下会更详细地描述各个聚合物。

[0072] 丙烯共聚物组合物(P)

[0073] 如以上所提及的,聚合物复合材料优选地通过使包含聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)的混合物(M),即丙烯共聚物组合物(P)与低结晶聚合物(C)混合,例如熔体混合来获得。因此,以下提供关于包含聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)的混合物(M),即丙烯共聚物组合物(P)更详细的信息。

[0074] 优选地,丙烯共聚物组合物(P)包含两个部分,即聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B),优选地由这两个部分构成。另外,聚丙烯(A)优选为贫共聚单体部分,而丙烯共聚物(B)为富共聚单体部分。

[0075] 根据本发明的“共聚单体”是不同于丙烯的可聚合单元,优选 α -烯烃。

[0076] 因此应了解,聚丙烯(A)具有低于4.0重量%、更优选不大于2.5重量%、还更优选不大于1.0重量%的共聚单体含量。因此,聚丙烯(A)可以是丙烯共聚物(C-A)或丙烯均聚物(H-A),优选丙烯均聚物(H-A)。

[0077] 本发明中所使用的表述均聚物涉及由至少99.5重量%、更优选至少99.8重量%的丙烯单元构成的聚丙烯。在一个优选的实施方案中,丙烯均聚物中仅可检测到丙烯单元。

[0078] 如果聚丙烯(A)为丙烯共聚物(C-A),则共聚单体含量在0.2重量%到4.0重量%的范围内,优选在0.2重量%到2.5重量%的范围内,更优选在0.5重量%到1.0重量%的范围内。更优选地,丙烯共聚物(C-A)为无规丙烯共聚物。丙烯共聚物(C-A)的共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,更优选地,丙烯共聚物(C-A)的共聚单体选自线性C₅到C₁₂的 α -烯烃,仍更优选地,丙烯共聚物(C-A)的共聚单体为1-己烯和/或1-辛烯。丙烯共聚物(C-A)可以含有多于一种类型的共聚单体。因此,本发明的丙烯共聚物(C-A)可以含有一种、两种或三种不同的共聚单体。然而,优选地,丙烯共聚物(C-A)仅含有一种类型的共聚单体。优选地,丙烯共聚物(C-A)除了丙烯之外仅包含1-己烯和/或1-辛烯。在一个尤其优选的实施方案中,丙烯共聚物(C-A)的共聚单体仅为1-己烯。

[0079] 因此,在一个优选的实施方案中,丙烯共聚物(C-A)为仅丙烯和1-己烯的丙烯共聚物,其中1-己烯含量在0.2重量%到4.0重量%的范围内,优选在0.2重量%到2.5重量%的范围内,更优选在0.5重量%到1.0重量%的范围内。

[0080] 丙烯共聚物(B)优选地具有比聚丙烯(A)高的共聚单体含量。因此,丙烯共聚物(B)具有4.0重量%到20.0重量%、优选4.0重量%到10.0重量%的共聚单体含量。

[0081] 更优选地,丙烯共聚物(B)为无规丙烯共聚物。

[0082] 丙烯共聚物(B)的共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,更优选地,丙烯共聚物(B)的共聚单体选自线性C₅到C₁₂的 α -烯烃,仍更优选地,丙烯共聚物(B)的共聚单体为1-己烯和/或1-辛烯。丙烯共聚物(B)可以含有多于一种类型的共聚单体。因此,本发明的丙烯共聚物(B)可以含有一种、两种或三种不同的共聚单体。然而,优选地,丙烯共聚物(B)仅含有一种类型的共聚单体。优选地,丙烯共聚物(B)除了丙烯之外仅包含1-己烯和/或1-辛烯。在一个尤其优选的实施方案中,丙烯共聚物(B)的共聚单体仅为1-己烯。

[0083] 因此,在一个优选的实施方案中,丙烯共聚物(B)为仅丙烯和1-己烯的丙烯共聚物,其中1-己烯含量在4.0重量%到10.0重量%的范围内。

[0084] 特别优选地,丙烯共聚物(C-A)和丙烯共聚物(B)的共聚单体是相同的。因此,在一个优选的实施方案中,本发明的丙烯共聚物组合物(P)包含,优选地仅包含丙烯共聚物(C-A)和丙烯共聚物(B),在两种聚合物中共聚单体都仅为1-己烯。

[0085] 在一个尤其优选的实施方案中,本发明的丙烯共聚物组合物(P)包含,优选地仅包含丙烯均聚物(H-A)和丙烯共聚物(B),其中丙烯共聚物(B)的共聚单体选自C₅的 α -烯烃、C₆的 α -烯烃、C₇的 α -烯烃、C₈的 α -烯烃、C₉的 α -烯烃、C₁₀的 α -烯烃、C₁₁的 α -烯烃、C₁₂的 α -烯烃,优选地丙烯共聚物(B)的共聚单体为1-己烯和/或1-辛烯,更优选地丙烯共聚物(B)的共聚单体仅为1-己烯。

[0086] 考虑到关于聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)所提供的信息,优选地,根据本发明的丙烯共聚物组合物(P)应该具有至少2.5重量%、更优选至少2.8重量%、仍更优选至少3.0重量%的共聚单体含量。然而,根据本发明的丙烯共聚物组合物(P)应该不包含弹性体组分。因此,优选地,根据本发明的丙烯共聚物组合物(P)具有2.5重量%到10重量%、更优选在2.5重量%到7重量%范围内、仍更优选在2.8重量%到6重量%范围内、如在3.0重量%到6重量%范围内的共聚单体含量。

[0087] 丙烯共聚物组合物(P)的共聚单体分别与用于聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)的相同。因此,优选地,丙烯共聚物组合物(P)的共聚单体为C₅到C₁₂的 α -烯烃,例如1-己烯和/或1-辛烯。本发明的丙烯共聚物组合物(P)可以含有多于一种类型的共聚单体。因此,本发明的丙烯共聚物组合物(P)可以含有一种、两种或三种不同的共聚单体,共聚单体选自线性C₅到C₁₂的 α -烯烃。然而,优选地,丙烯共聚物组合物(P)仅含有一种类型的共聚单体。优选地,丙烯共聚物组合物(P)除了丙烯之外仅包含1-己烯和/或1-辛烯。在一个尤其优选的实施方案中,丙烯共聚物组合物(P)的共聚单体仅为1-己烯。

[0088] 根据本发明的丙烯共聚物组合物(P)以及丙烯共聚物(C-A)和丙烯共聚物(B)优选为无规丙烯共聚物。术语“无规共聚物”应该优选地根据IUPAC(Pure Appl.Chem.,卷号68,8,第1591到1595页,1996)进行理解。

[0089] 优选地,共聚单体二单元组,如1-己烯二单元组的摩尔浓度符合以下关系式

$$[0090] \quad [HH] < [H]^2$$

[0091] 其中

[0092] [HH]为聚合物中相邻共聚单体单元,如相邻1-己烯单元的摩尔分数,和

[0093] [H]为聚合物中总的共聚单体单元,如总的1-己烯单元的摩尔分数。

[0094] 优选地,如下文详细限定的丙烯共聚物组合物(P)以及聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)是全同立构的。因此应了解,丙烯共聚物组合物(P)、聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)具有相当高的全同立构三单元组浓度,即高于90%,更优选高于92%,仍更优选高于93%,还更优选高于95%,如高于99%。

[0095] 聚丙烯(A)优选为高分子量部分,而丙烯共聚物(B)为低分子量部分。

[0096] 因此应了解,聚丙烯(A)具有不大于15克/10分钟、更优选不大于10克/10分钟、仍更优选不大于8克/10分钟、还更优选在1克/10分钟到15克/10分钟范围内、如2克/10分钟到10克/10分钟的熔体流动速率MFR₂(230°C)。

[0097] 由于低的熔体流动速率指示高的分子量,因此优选地,聚丙烯(A)具有至少150千克/摩尔、更优选至少180千克/摩尔、仍更优选至少200千克/摩尔、还更优选在150千克/摩尔到400千克/摩尔范围内、如在200千克/摩尔到300千克/摩尔范围内的重均分子量(M_w)。

[0098] 在另一方面,丙烯共聚物(B)优选地具有比聚丙烯(A)高的熔体流动速率。因此,优选地,丙烯共聚物(B)具有根据ISO1133所测量的大于4克/10分钟、更优选大于8克/10分钟、仍更优选大于12.0克/10分钟、还更优选在大于4克/10分钟到200克/10分钟范围内、如8克/10分钟到100.0克/10分钟的熔体流动速率MFR₂(230°C)。

[0099] 因此应了解,丙烯共聚物(B)具有低于250千克/摩尔、仍更优选低于220千克/摩尔、还更优选低于200千克/摩尔、如在100千克/摩尔到200千克/摩尔范围内的重均分子量(M_w)。

[0100] 丙烯共聚物组合物(P)的总的熔体流动速率,即根据ISO1133所测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)优选为至少1克/10分钟,更优选至少2克/10分钟、仍更优选在1.0克/10分钟到50.0克/10分钟的范围内,还更优选在2克/10分钟到30.0克/10分钟的范围内,如在3.0克/10分钟到25.0克/10分钟的范围内。

[0101] 优选地,丙烯共聚物组合物(P)具有100千克/摩尔到700千克/摩尔、更优选150千克/摩尔到500千克/摩尔的重均分子量(M_w)。

[0102] 丙烯共聚物组合物(P)的数均分子量(M_n)优选地在20千克/摩尔到200千克/摩尔的范围内,更优选30千克/摩尔到150千克/摩尔。

[0103] 在一个具体的实施方案中,聚丙烯(A)优选地具有低于2.0重量%、更优选低于1.5重量%、仍更优选在0重量%到2.0重量%范围内、还更优选在0重量%到1.5重量%范围内的二甲苯冷可溶物(XCS)含量。特别优选地,聚丙烯(A)具有比丙烯共聚物组合物(P)低的二甲苯冷可溶物(XCS)含量。

[0104] 丙烯共聚物组合物(P)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量优选为低于15重量%,更优选低于10重量%,还更优选等于或低于5重量%,仍更优选低于3重量%,如低于2重量%。因此,特别应了解,本发明的丙烯共聚物组合物(P)具有在0.5重量%到15重量%范围内、更优选在0.5重量%到10重量%范围内、还更优选在0.5重量%到5重量%范围内的二甲苯冷可溶物(XCS)含量。

[0105] 丙烯共聚物组合物(P)的另一特征为其相当高的熔融点。因此应了解,丙烯共聚物组合物(P)具有大于130.0°C、更优选至少135°C、仍更优选至少140°C、还更优选至少145°C的熔融温度。因此特别应了解,丙烯共聚物组合物(P)的熔融温度在大于130°C到165°C的范围内,更优选在135°C到163°C的范围内,仍更优选在140°C到163°C的范围内,如在145°C到163°C的范围内。

[0106] 此外应了解,丙烯共聚物组合物(P)具有至少90°C、更优选至少95°C的结晶温度。因此,丙烯共聚物组合物(P)优选地具有在90°C到115°C范围内、更优选在95°C到112°C范围内的结晶温度。

[0107] 特别地,丙烯共聚物组合物(P)在茂金属催化剂的存在下,特别是在下文所详细限定的茂金属催化剂的存在下可获得,优选获得。因此,特别地,丙烯共聚物组合物(P)通过包括至少两个串联连接的反应器的序列聚合方法可获得,优选获得,其中所述方法包括以下步骤

[0108] (A) 在为浆料反应器(SR),优选环式反应器(LR)的第一反应器(R-1)中,使丙烯和任选地至少一种 C_5 到 C_{12} 的 α -烯烃,优选1-己烯聚合,获得聚丙烯(A),

[0109] (B) 将第一反应器的所述聚丙烯(A)和未反应的共聚单体转移到为气相反应器(GPR-1)的第二反应器(R-2)中,

[0110] (C) 将丙烯和至少一种 C_4 到 C_{10} 的 α -烯烃进料到所述第二反应器(R-2),

[0111] (D) 在所述第二反应器(R-2)中并在所述聚丙烯(A)的存在下,使丙烯和至少一种 C_5 到 C_{12} 的 α -烯烃聚合,获得丙烯共聚物(B),所述聚丙烯(A)和所述丙烯共聚物(B)形成丙烯共聚物组合物(P),

[0112] 其中进一步地

[0113] 在所述第一反应器(R-1)和第二反应器(R-2)中,在固体催化剂体系(SCS)存在下进行聚合,所述固体催化剂体系(SCS)包含

[0114] (i) 式(I)的过渡金属化合物

[0115] $R_n(Cp')_2MX_2$ (I)

[0116] 其中

[0117] “M”为锆(Zr)或铪(Hf),

[0118] 每个“X”独立地为单价阴离子 σ -配体,

[0119] 每个“Cp'”为独立地选自取代的环戊二烯基、取代的茛基、取代的四氢茛基、和取代的和未取代的茛基的环戊二烯基型有机配体,所述有机配体与过渡金属(M)配位,

[0120] “R”为连接所述有机配体(Cp')的二价桥连基,

[0121] “n”为1或2,优选1,和

[0122] (ii) 任选地包含周期表(IUPAC)第13族的元素(E)的助催化剂(Co),优选包含Al的化合物的助催化剂(Co)。

[0123] 关于丙烯共聚物组合物(P)、聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)的定义,参考上文给出的定义。

[0124] 术语“序列聚合方法”表示丙烯共聚物组合物(P)是在至少两个串联连接的反应器中制备的。因此,本方法的决定性方面是在两个不同的反应器中制备丙烯共聚物组合物(P)。因此,本方法至少包括第一反应器(R-1)和第二反应器(R-2)。在一个具体的实施方案中,本方法由两个聚合反应器(R-1)和(R-2)构成。术语“聚合反应器”应当表示发生主要聚合之处。因此,如果方法由两个聚合反应器构成,则该定义不排除整个方法包括例如预聚合反应器中的预聚合步骤的选择。术语“由……构成”在主要聚合反应器方面仅是封闭形式。

[0125] 第一反应器(R-1)优选为浆料反应器(SR),并可以是以本体或浆料操作的任意连续的或简单搅拌的间歇釜式反应器或环式反应器。本体表示在包含至少60%(wt/wt)、优选100%单体的反应介质中的聚合。根据本发明,浆料反应器(SR)优选为(本体)环式反应器(LR)。

[0126] 第二反应器(R-2)和任意后续反应器优选为气相反应器(GPR)。这类气相反应器(GPR)可以是任何机械搅拌的反应器或流化床反应器。优选地,气相反应器(GPR)包括具有至少0.2m/秒的气体速度的机械搅拌流化床反应器。因此应了解,气相反应器为优选地具有机械搅拌器的流化床型反应器。

[0127] 各个反应器中的条件(温度、压力、反应时间、单体进料)取决于在本领域技术人员知识内的期望的产品。如上文已经表明的,第一反应器(R-1)优选为浆料反应器(SR),如环式反应器(LR),而第二反应器(R-2)优选为气相反应器(GPR-1)。如果存在的话,后续反应器也优选为气相反应器(GPR)。

[0128] 优选的多阶段方法是“环式-气相”方法,例如由丹麦的Borealis A/S所开发的(被称为BORSTAR®技术),例如在专利文献中,如在EP0887379或在W092/12182中所描述的。

[0129] 多峰聚合物可以根据例如在W092/12182、EP0887379和W098/58976中所描述的几种方法制备。这些文件的内容通过引用包含在本文中。

[0130] 优选地,在本发明的用于制备如上文所限定的丙烯共聚物组合物(P)的方法中,步骤(A)的第一反应器(R-1),即浆料反应器(SR),如环式反应器(LR)的条件可以为如下:

[0131] -温度在40°C到110°C的范围内,优选在60°C和100°C之间,在70°C到90°C之间,

[0132] -压力在20巴到80巴的范围内,优选在40巴到70巴之间,

[0133] -可以添加氢用于以本身已知的方式控制摩尔质量。

[0134] 然后,将来自步骤(A)的反应混合物转移到第二反应器(R-2),即气相反应器(GPR-1),即转移到步骤(C),由此步骤(C)中的条件优选为如下:

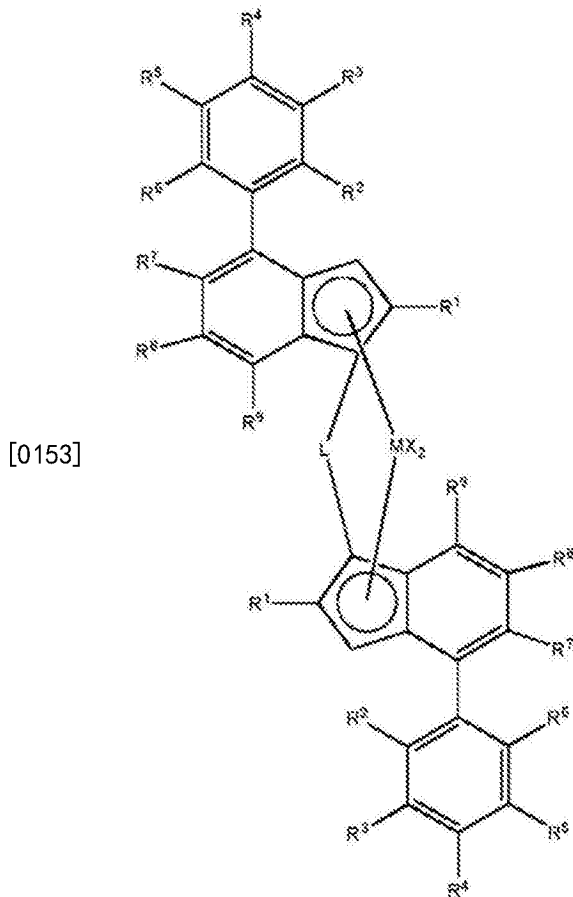
[0135] -温度在50°C到130°C的范围内,优选在60°C和100°C之间,

- [0136] -压力在5巴到50巴的范围内,优选在15巴到40巴之间,
- [0137] -可以添加氢用于以本身已知的方式控制摩尔质量。
- [0138] 在两个反应器区域中停留时间可以不同。
- [0139] 在用于制备丙烯共聚物组合物(P)的方法的一个实施方案中,本体反应器,例如环式反应器中的停留时间在0.1小时到2.5小时的范围内,例如0.2小时到1.5小时,气相反应器中的停留时间一般会为0.2小时到6.0小时,例如0.5小时到4.0小时。
- [0140] 根据需要,可以在第一反应器(R-1)中,即在浆料反应器(SR)中,如在环式反应器(LR)中在超临界条件下以已知的方式,和/或在气相反应器(GPR-1)中以冷凝模式进行聚合。
- [0141] 如果存在的话,其他气相反应器(GPR)中的条件与第二反应器(R-2)的相似。
- [0142] 本方法还可以包括在第一反应器(R-1)中的聚合之前的预聚合。预聚合可以在第一反应器(R-1)中进行,然而优选地,预聚合发生在单独的反应器,即所谓的预聚合反应器中。
- [0143] 在一个具体的实施方案中,固体催化剂体系(SCS)具有根据ASTM4641所测量的小于 1.40ml/g 的孔隙率,和/或根据ASTM D3663所测量的低于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
- [0144] 优选地,固体催化剂体系(SCS)具有低于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、还更优选低于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、最优选低于为最低检测限的 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。根据本发明的表面积根据ASTM D3663(N₂)进行测量。
- [0145] 可替代地或另外地,应了解,固体催化剂体系(SCS)具有小于 1.30ml/g 、更优选小于 1.00ml/g 的孔隙率。孔隙率已经根据ASTM4641(N₂)进行测量。在另一个优选的实施方案中,当使用根据ASTM4641(N₂)应用的方法测定时,检测不出孔隙率。
- [0146] 此外,固体催化剂体系(SCS)一般具有不大于 $500\mu\text{m}$ 、即优选在 $2\mu\text{m}$ 到 $500\mu\text{m}$ 范围内、更优选 $5\mu\text{m}$ 到 $200\mu\text{m}$ 的平均粒径。特别优选地,平均粒径低于 $80\mu\text{m}$,仍更优选低于 $70\mu\text{m}$ 。平均粒径的优选范围为 $5\mu\text{m}$ 到 $70\mu\text{m}$,或者甚至 $10\mu\text{m}$ 到 $60\mu\text{m}$ 。
- [0147] 如上所述,过渡金属(M)为锆(Zr)或铪(Hf),优选锆(Zr)。
- [0148] 术语“ σ -配体”在整个说明书中以已知的方式理解,即通过 σ 键键合到金属的基团。因此,阴离子配体“X”可以独立地为卤素,或者选自R'、OR'、SiR'₃、OSiR'₃、OSO₂CF₃、OCOR'、SR'、NR'₂或PR'₂基团,其中R'独立地为氢、线性或支化的环状或非环状的C₁到C₂₀的烷基、C₂到C₂₀的烯基、C₂到C₂₀的炔基、C₃到C₁₂的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的芳基烷基、C₇到C₂₀的烷基芳基、C₈到C₂₀的芳基烯基,其中R'基团可以任选地含有一个或更多个属于第14族到第16族的杂原子。在一个优选的实施方案中,阴离子配体“X”是相同的,并且是卤素如Cl,或者甲基或苄基。
- [0149] 一种优选的单价阴离子配体是卤素,特别是氯(Cl)。
- [0150] 取代的环戊二烯基型配体可以具有一个或更多个取代基,所述取代基选自卤素、烃基(例如C₁到C₂₀的烷基、C₂到C₂₀的烯基、C₂到C₂₀的炔基、C₃到C₂₀的环烷基(如C₁到C₂₀的烷基取代的C₅到C₂₀的环烷基)、C₆到C₂₀的芳基、C₁到C₂₀的烷基取代的C₅到C₂₀的环烷基(其中环烷基残基被C₁到C₂₀的烷基取代)、C₇到C₂₀的芳基烷基、C₃到C₁₂的环烷基(其在环部分含有1、2、3或4个杂原子)、C₆到C₂₀的杂芳基、C₁到C₂₀的卤代烷基、-SiR''₃、-SR''、-PR''₂或-NR''₂,每个R''独立地为氢或烃基(例如C₁到C₂₀的烷基、C₁到C₂₀的烯基、C₂到C₂₀的炔基、C₃到C₁₂的环烷基或C₆到C₂₀的芳基),或例如在-NR''₂的情况下,两个取代基R''可以与其中它们所连接到的氮原子

一起形成环,例如五元或六元环。

[0151] 另外,式(I)的“R”优选为1到4个原子的桥,这类原子独立地为碳(C)、硅(Si)、锗(Ge)或氧(O)原子,由此每一桥原子可以独立地带有取代基,例如C₁到C₂₀的烷基、三(C₁到C₂₀的烷基)硅烷基、三(C₁到C₂₀的烷基)硅氧基,更优选地“R”为一个原子的桥,例如-SiR''''₂-,其中R''''独立地为C₁到C₂₀的烷基、C₂到C₂₀的烯基、C₂到C₂₀的炔基、C₃到C₁₂的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、烷基芳基或芳基烷基、或者三(C₁到C₂₀的烷基)硅烷基残基,例如三甲基硅烷基-,或者两个R''''可以是包含Si桥原子的环体系的一部分。

[0152] 在一个优选的实施方案中,过渡金属化合物具有式(II)



[0154] 其中

[0155] M为锆(Zr)或铪(Hf),优选锆(Zr),

[0156] X为以σ-键键合到金属“M”的配体,优选如上文关于式(I)所限定的那些,

[0157] 优选氯(Cl)或甲基(CH₃),特别优选氯(Cl),

[0158] R¹彼此相同或不同,优选相同,并选自线性饱和的C₁到C₂₀的烷基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烷基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基和C₇到C₂₀的芳基烷基,任选地含有一个或更多个周期表(IUPAC)第14族到第16族的杂原子,

[0159] 优选地彼此相同或不同,优选相同,并且为C₁到C₁₀的线性或支化的烷基,更优选地彼此相同或不同,优选相同,并且为C₁到C₆的线性或支化的烷基,

[0160] R²到R⁶彼此相同或不同,并选自氢、线性饱和的C₁到C₂₀的烷基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烷基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到

C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基和C₇到C₂₀的芳基烷基,任选地含有一个或更多个周期表(IUPAC)第14族到第16族的杂原子,

[0161] 优选地彼此相同或不同,并且是C₁到C₁₀的线性或支化烷基,更优选地彼此相同或不同,并且是C₁到C₆的线性或支化烷基,

[0162] R⁷和R⁸彼此相同或不同,并选自氢、线性饱和的C₁到C₂₀的烷基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烷基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基、C₇到C₂₀的芳基烷基,任选地含有一个或更多个周期表(IUPAC)第14族到第16族的杂原子、SiR¹⁰₃、GeR¹⁰₃、OR¹⁰、SR¹⁰和NR¹⁰₂,

[0163] 其中

[0164] R¹⁰选自线性饱和的C₁到C₂₀的烷基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烷基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基和C₇到C₂₀的芳基烷基,任选地含有一个或更多个周期表(IUPAC)第14族到第16族的杂原子,

[0165] 和/或

[0166] R⁷和R⁸任选地是连同它们所连接到的茛基碳的C₄到C₂₀碳环体系,优选为C₅环的一部分,任选地一个碳原子可以被氮、硫或氧原子替代,

[0167] R⁹彼此相同或不同,并选自氢、线性饱和的C₁到C₂₀的烷基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烷基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基、C₇到C₂₀的芳基烷基、OR¹⁰和SR¹⁰,

[0168] 优选地,R⁹彼此相同或不同,并且是H或CH₃,

[0169] 其中

[0170] R¹⁰如上限定,

[0171] L是桥连两个茛基配体的二价基团,优选为C₂R¹¹₄单元或SiR¹¹₂或GeR¹¹₂,其中,

[0172] R¹¹选自H、线性饱和的C₁到C₂₀的烷基、线性不饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化饱和的C₁到C₂₀的烷基、支化不饱和的C₁到C₂₀的烷基、C₃到C₂₀的环烷基、C₆到C₂₀的芳基、C₇到C₂₀的烷基芳基或C₇到C₂₀的芳基烷基,任选地含有一个或更多个周期表(IUPAC)第14族到第16族的杂原子,

[0173] 优选为Si(CH₃)₂、SiCH₃C₆H₁₁或SiPh₂,

[0174] 其中,C₆H₁₁为环己基。

[0175] 优选地,式(II)的过渡金属化合物是C₂-对称的或准C₂-对称的。关于对称的定义,参考Resconi等的Chemical Reviews,2000,第100卷,第4期,1263以及本文所引用的参考文献。

[0176] 优选地,残基R¹彼此相同或不同,更优选相同,并选自线性饱和的C₁到C₁₀的烷基、线性不饱和的C₁到C₁₀的烷基、支化饱和的C₁到C₁₀的烷基、支化不饱和的C₁到C₁₀的烷基和C₇到C₁₂的芳基烷基。甚至更优选地,残基R¹彼此相同或不同,更优选相同,并选自线性饱和的C₁到C₆的烷基、线性不饱和的C₁到C₆的烷基、支化饱和的C₁到C₆的烷基、支化不饱和的C₁到C₆的烷基和C₇到C₁₀的芳基烷基。还更优选地,残基R¹彼此相同或不同,更优选相同,并选自线性饱和的C₁到C₄的烷基,例如甲基或乙基。

[0177] 优选地,残基R²到R⁶彼此相同或不同,并且为线性饱和的C₁到C₄的烷基或支化饱和

的C₁到C₄的烷基。甚至更优选地,残基R²到R⁶彼此相同或不同,更优选相同,并选自甲基、乙基、异丙基和叔丁基。

[0178] 优选地,R⁷和R⁸彼此相同或不同,并选自氢和甲基,或者它们是包含它们所连接到的两个茛基环碳的5-亚甲基环的一部分。在另一个优选的实施方案中,R⁷选自OCH₃和OC₂H₅,R⁸为叔丁基。

[0179] 在一个优选的实施方案中,过渡金属化合物为rac-甲基(环己基)硅烷二基二(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茛基)二氯化锆。

[0180] 在第二优选实施方案中,过渡金属化合物为rac-二甲基硅烷二基二(2-甲基-4-苯基-1,5,6,7-四氢-s-茛-1-基)二氯化锆。

[0181] 在第三优选实施方案中,过渡金属化合物为rac-二甲基硅烷二基二(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茛基)二氯化锆。

[0182] 作为进一步的要求,根据本发明的固体催化剂体系(SCS)必须包含助催化剂(Co),其包含周期表(IUPAC)第13族的元素(E),例如助催化剂(Co)包含Al的化合物。

[0183] 这种助催化剂(Co)的实例为有机铝化合物,例如铝氧烷化合物。

[0184] 这类铝的化合物,优选铝氧烷可以用作助催化剂(Co)中仅有的化合物,或者与其他助催化剂化合物一起使用。因此,除了Al的化合物,即铝氧烷之外,还可以使用形成助催化剂化合物的其他阳离子复合物,如硼化合物。所述助催化剂为可商购获得的,或可以根据现有技术文献进行制备。然而优选地,在固体催化剂体系的制备中,仅采用铝的化合物作为助催化剂(Co)。

[0185] 特别优选的助催化剂(Co)为铝氧烷,特别是C₁到C₁₀的烷基铝氧烷,最特别地为甲基铝氧烷(MAO)。

[0186] 优选地,固体催化剂体系(SCS)的式(I)的有机锆化合物和助催化剂(Co)占固体催化剂体系的至少70重量%、更优选至少80重量%、甚至更优选至少90重量%、甚至还优选至少95重量%的。因此应了解,固体催化剂体系的特征在于事实上其为自负载的,即其不包含任何催化惰性的载体材料,例如二氧化硅、氧化铝或MgCl₂或者多孔聚合物材料(其否则通常用于多相催化剂体系中),即催化剂不负载在外部载体或承载材料上。因此,固体催化剂体系(SCS)是自负载的,而且其具有相当小的表面积。

[0187] 在一个实施方案中,固体金属催化剂体系(SCS)是通过乳液固化技术获得的,所述乳液固化技术的基本原理在W003/051934中描述。该文件通过引用完整地包含在此。

[0188] 因此,固体催化剂体系(SCS)优选为固体催化剂颗粒的形式,可通过包括以下步骤的方法获得

[0189] a) 制备一种或更多种催化剂组分的溶液;

[0190] b) 在第二溶剂中分散所述溶液以形成乳液,其中所述一种或更多种催化剂组分以分散相的液滴存在,

[0191] c) 固化所述分散相以将所述液滴转变为固体颗粒,任选地回收所述颗粒以获得所述催化剂。

[0192] 优选地第一溶剂,更优选地第一有机溶剂用于形成所述溶液。仍更优选地,有机溶剂选自线性烷烃、环状烷烃、芳香烃和含卤烃。

[0193] 此外,形成连续相的第二溶剂为催化剂组分的惰性溶剂。第二溶剂可以是至少在

分散步骤期间的条件(如温度)下与催化剂组分的溶液不混溶的。术语“与催化剂溶液不混溶的”表示第二溶剂(连续相)是与分散相溶液完全不混溶或部分不混溶的,即不完全混溶的。

[0194] 优选地,不混溶的溶剂包括氟化有机溶剂和/或其官能化衍生物,仍更优选地,不混溶的溶剂包括半氟化、高氟化或全氟化的烃和/或其官能化衍生物。特别优选地,所述不混溶的溶剂包括全氟代烃或其官能化衍生物,优选C₃到C₃₀的全氟烷烃、全氟烯烃或全氟环烷烃,更优选C₄到C₁₀的全氟烷烃、全氟烯烃或全氟环烷烃,特别优选全氟己烷、全氟庚烷、全氟辛烷或者全氟(甲基环己烷)或全氟(1,3-二甲基环己烷)或其混合物。

[0195] 此外,优选地,包含所述连续相和所述分散相的乳液是如本领域已知的双相或多相体系。乳化剂可以用于形成和稳定乳液。乳液体系形成之后,所述催化剂由所述溶液中的催化剂组分原位形成。

[0196] 基本上,乳化剂可以是有助于乳液形成和/或稳定并且对催化剂的催化活性没有任何副作用的任何合适的试剂。乳化剂可以是例如基于任选地用杂原子间断的烃的表面活性剂,优选任选地具有官能团的卤代烃,优选如本领域已知的半氟化、高氟化或全氟化的烃。或者,乳化剂可以在乳液制备期间例如通过使表面活性剂前体与催化剂溶液的化合物反应来制备。所述表面活性剂前体可以是具有至少一个官能团的卤代烃,例如高氟化的C_{1-n}(合适地C₄₋₃₀或C₅₋₁₅)醇(例如高氟化的庚醇、辛醇或壬醇)、氧化物(例如环氧丙烷)或丙烯酸酯,其例如与助催化剂组分,如铝氧烷反应以形成“实际的”表面活性剂。

[0197] 基本上,任何固化方法均可以用于由分散的液滴形成固体颗粒。根据一个优选的实施方案,通过温度变化处理进行固化。因此,使乳液经历最高10°C/分钟、优选0.5°C/分钟到6°C/分钟、更优选1°C/分钟到5°C/分钟的逐渐温度变化。甚至更优选地,使乳液在小于10秒、优选小于6秒内经历大于40°C、优选大于50°C的温度变化。

[0198] 对于其他细节、连续和分散相体系的实施方案和实施例、乳液形成方法、乳化剂和固化方法,参考例如上文引用的国际专利申请W003/051934。

[0199] 制备步骤的全部或部分可以以连续的方式完成。参考W02006/069733,其描述通过乳液/固化方法制备的固体催化剂类型的这种连续或半连续的制备方法的原理。

[0200] 上述催化剂组分根据W001/48034中所描述的方法进行制备。

[0201] 低结晶聚合物(C)

[0202] 与聚丙烯(A)和丙烯共聚物(B)不同,低结晶聚合物(C)的特征在于相当低的结晶度。低结晶聚合物(C)具有相当低的熔融温度。因此,根据本发明的低结晶聚合物(C)具有低于120°C、优选低于110°C、更优选低于100°C、仍更优选在25°C到低于120°C范围内、还更优选在35°C到110°C范围内、仍还更优选在50°C到100°C范围内的熔融温度。

[0203] 另外,低结晶聚合物(C)优选地具有如通过其熔融焓(由DSC)所测量的不大于40%、更优选在5%到40%范围内、还更优选在5%到35%范围内、仍更优选在5%到30%范围内、仍还更优选在5%到25%范围内的结晶度。

[0204] 在一个优选的实施方案中,低结晶聚合物(C)具有低的熔融热(H_f)。因此,优选地,低结晶聚合物(C)具有不大于60J/g、更优选不大于50J/g、仍更优选在5J/g到60J/g范围内、还更优选在5J/g到50J/g范围内、仍还更优选在10J/g到50J/g范围内的低的熔融热(H_f)。

[0205] 此外,低结晶聚合物(C)优选地具有低于920kg/m³、更优选低于910kg/m³、仍更优选

在800kg/m³到920kg/m³范围内、还更优选在850kg/m³到910kg/m³范围内、最优选在850kg/m³到890kg/m³范围内的密度。

[0206] 在一个优选的实施方案中,低结晶聚合物(C)具有在0.5克/10分钟到50克/10分钟范围内的熔体流动速率MFR₂(230℃)。更优选地,低结晶聚合物(C)具有在1克/10分钟到40克/10分钟范围内、更优选1克/10分钟到30克/10分钟范围内的熔体流动速率MFR₂(230℃)。

[0207] 低结晶聚合物(C)可以是任何聚烯烃,如聚丙烯或聚丁烯或极低密度聚乙烯(VLDPE)。优选地,低结晶聚合物(C)为聚丙烯,即丙烯共聚物,如丙烯与乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃的共聚物。因此,在一个优选的实施方案中,低结晶聚合物(C)为包含丙烯单体单元和共聚单体单元的丙烯共聚物,所述共聚单体单元选自乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯,优选地共聚单体选自1-辛烯和乙烯,尤其优选乙烯。优选地,共聚单体含量,例如乙烯含量为6重量%到等于或低于25重量%,更优选7重量%到20重量%,如7.0重量%到17.0重量%。

[0208] 优选地,根据本发明的低结晶聚合物(C)已经在茂金属催化剂的存在下制备。

[0209] 根据本发明的低结晶聚合物(C)在本领域中是已知的。典型的商品为Exxon Mobil的Vistamaxx聚丙烯等级、Dow的Versify聚丙烯等级、Mitsui的Tafmer聚丙烯和VLDPE等级以及Mitsui的TafmerBL聚丁烯等级和Basell的Koattro聚丁烯等级。在一个优选的实施方案中,低结晶聚合物(C)为Exxon Mobil的Vistamaxx等级。

[0210] 添加剂

[0211] 聚合物复合材料可以含有本领域已知的添加剂,如抗氧化剂、成核剂、滑爽剂和抗静电剂。一般地,复合材料可以含有不大于7重量%、还更优选不大于5重量%、如不大于2.5重量%的本文所提及的添加剂。

[0212] 制品

[0213] 此外,本发明还涉及通过如本文所限定的聚合物复合材料的常规挤出涂覆来制造挤出涂覆基材。

[0214] 根据本发明的膜可以以常规方式,例如通过流延膜技术或挤出吹塑膜技术来获得。如果要拉伸膜,即双轴取向聚丙烯膜,则其优选如下制造:首先,通过挤出丸粒形式的聚合物复合材料来制备流延膜。所制备的流延膜一般可以具有50 μ m到100 μ m的厚度,如用于进一步的膜拉伸。之后,可以由大量流延膜片来制作一叠流延膜以获得特定的层叠厚度,例如700 μ m到1000 μ m。拉伸温度一般设置为稍低于熔融点的温度,例如低于熔融点2℃到4℃,在机器方向和横向方向上以特定的拉伸比拉伸膜。

[0215] 挤出涂覆方法可以采用常规挤出涂覆技术来实施。因此,将由上文所限定的聚合方法获得的聚合物复合材料,一般以丸粒的形式,任选地含有添加剂地进料到挤出装置。聚合物熔体优选地从挤出机通过平模到达待涂覆的基材。由于模唇和钳口之间的距离,熔融的塑料在空气中氧化一小段时间,通常导致涂层和基材之间改善的黏附。在冷却辊上冷却经涂覆的基材,之后将其转到切边机并卷起。线的宽度可以在例如500mm到1500mm,例如800mm到1100mm之间,线速度最高为1000m/分钟,例如300m/分钟到800m/分钟。聚合物熔体的温度一般在275℃和330℃之间。本发明的聚合物复合材料可以挤出到基材上作为单层涂层或作为共挤出中的一层。在这些情况中的任一情况下,能够以其本身使用聚合物复合材料或使聚合物复合材料与其他聚合物共混。共混可以发生在后反应器处理中,或就在涂覆

方法中的挤出之前。然而,优选地,仅挤出涂覆如本发明所限定的聚合物复合材料。在多层挤出涂覆中,其他层可以包含具有期望的性能和加工性的任何聚合物树脂。这类聚合物的实例包括:屏障层PA(聚酰胺)和乙烯-乙烯乙酸酯(EVA);乙烯的极性共聚物,例如乙烯和乙烯醇的共聚物(EVOH)或乙烯和丙烯酸酯单体的共聚物;胶黏剂层,例如离聚物、乙烯和丙烯酸乙酯的共聚物等;用于刚性的HDPE;在高压方法中制备的LDPE树脂;在齐格勒-铬或茂金属催化剂的存在下通过使乙烯和 α -烯烃共聚单体聚合制得的LLDPE树脂;和MDPE树脂。

[0216] 因此,本发明优选地涉及包含基材和挤出涂覆在所述基材上的至少一个如在本发明中所限定的聚合物复合材料的层的挤出涂覆基材。

[0217] 此外,本发明还涉及本发明制品作为包装材料,特别是作为用于食品和/或医疗用品的包装材料的用途。

[0218] 以下通过实施例来说明本发明。

实施例

[0219] A. 测量方法

[0220] 除非另外限定,否则以下术语和测定方法的定义适用于本发明的以上一般描述以及以下的实施例。

[0221] 计算丙烯共聚物(B)的共聚单体含量:

$$[0222] \quad \frac{C(P) - w(A) \times C(A)}{w(B)} = C(B)$$

[0223] 其中

[0224] w(A)为聚丙烯(A)的重量分数[重量%],

[0225] w(B)为丙烯共聚物(B)的重量分数[重量%],

[0226] C(A)为聚丙烯(A)的共聚单体含量[重量%],

[0227] C(P)为丙烯共聚物组合物(P)的共聚单体含量[重量%],

[0228] C(B)为计算得到的丙烯共聚物(B)的共聚单体含量[重量%]。

[0229] 计算丙烯共聚物(B)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量:

$$[0230] \quad \frac{XS(P) - w(A) \times XS(A)}{w(B)} = XS(B)$$

[0231] 其中

[0232] w(A)为聚丙烯(A)的重量分数[重量%],

[0233] w(B)为丙烯共聚物(B)的重量分数[重量%],

[0234] XS(A)为聚丙烯(A)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%],

[0235] XS(P)为丙烯共聚物组合物(P)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%],

[0236] XS(B)为计算得到的丙烯共聚物(B)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%]。

[0237] 计算丙烯共聚物(B)的熔体流动速率MFR₂(230°C):

$$[0238] \quad MFR(B) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(P)) - w(A) \times \log(MFR(A))}{w(B)} \right]}$$

- [0239] 其中
- [0240] $w(A)$ 为聚丙烯 (A) 的重量分数 [重量%],
- [0241] $w(B)$ 为丙烯共聚物 (B) 的重量分数 [重量%],
- [0242] MFR (A) 为根据 ISO1133 所测量的聚丙烯 (A) 的熔体流动速率 MFR₂ (230°C) [克/10分钟],
- [0243] MFR (P) 为根据 ISO1133 所测量的丙烯共聚物组合物 (P) 的熔体流动速率 MFR₂ (230°C) [克/10分钟],
- [0244] MFR (B) 为计算得到的丙烯共聚物 (B) 的熔体流动速率 MFR₂ (230°C) [克/10分钟]。
- [0245] 通过 NMR 波谱法的微观结构的定量
- [0246] 定量的核磁共振 (NMR) 波谱法用于定量全同立构规整度、区域规整度和聚合物的共聚单体含量。
- [0247] 定量的 ¹³C {¹H} NMR 谱使用对于 ¹H 和 ¹³C 分别在 500.13 MHz 和 125.76 MHz 运行的 Bruker Advance III 500 NMR 波谱仪在熔融状态记录。所有谱图在 180°C 使用氮气用于所有气动的条件下用 ¹³C 优化的 7 mm 魔角旋转 (MAS) 探头记录。将约 200 mg 的物质装入到 7 mm 外径的氧化锆 MAS 转子中并以 4 kHz 旋转。采用标准单脉冲激发, 其利用在短循环延迟的 NOE (如在 Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004, 37, 813 和在 Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 382 中所描述的) 和 RS-HEPT 去耦方案 (如在 Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239 和在 Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007, 45, S1, S198 中所描述的)。每个谱图获取总计 1024 个 (1k) 瞬态。
- [0248] 对定量的 ¹³C {¹H} NMR 谱进行处理、积分, 并从积分中确定相关的定量性质。所有化学位移内部地参照在 21.85 ppm 处的甲基全同立构五单元组 (mmmm)。
- [0249] 如在 Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 443 和在 Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 1997, 30, 6251 中所描述的, 立构规整度分布通过 ¹³C {¹H} 谱中甲基区域的积分来定量, 校正与一级 (1,2) 插入丙烯立体序列不相关的任何信号。
- [0250] 观察对应于区域缺陷的特征信号 (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253)。区域缺陷对立构规整度分布定量的影响通过从特定的立体序列积分减去代表性的区域缺陷积分来校正。
- [0251] 全同立构规整度以三单元组水平来确定, 并报告为全同立构三单元组相对于全部三单元组序列的百分比:
- [0252] $mm\% = (mm / (mm + mr + rr)) \times 100$
- [0253] 观察对应于 1-己烯并入的特征信号, 根据下式以聚合物中 1-己烯的摩尔百分比, H (摩尔%) 来计算 1-己烯含量:
- [0254] $[H] = H_{tot} / (P_{tot} + H_{tot})$
- [0255] 其中:
- [0256] $H_{tot} = I(\alpha B_4) / 2 + I(\alpha\alpha B_4) \times 2$
- [0257] 其中, $I(\alpha B_4)$ 是在 44.1 ppm 处的 αB_4 位点的积分, 其确定并入 PPHPP 序列的单独的 1-

己烯, I ($\alpha\alpha B_4$) 是在41.6ppm处的 $\alpha\alpha B_4$ 位点的积分,其确定在PPHPP序列中连续并入的1-己烯。

[0258] P_{tot} =在甲基区域所有CH₃面积的积分,其具有用于对在该区域未考虑的其他丙烯单元的低估和由于在该区域发现的其他位点引起的高估的校正。

[0259] H (摩尔%) = $100 \times [H]$

[0260] 然后其利用以下关系式转换为重量%

[0261] H (重量%) = $(100 \times H \text{ 摩尔} \% \times 84.16) / (H \text{ 摩尔} \% \times 84.16 + (100 - H \text{ 摩尔} \%) \times 42.08)$

[0262] 由在单独的 (PPHP) 和连续的 (PPHPP) 并入的共聚单体序列中存在的己烯的含量之间的关系提出统计分布:

[0263] $[HH] < [H]^2$

[0264] 低结晶聚合物 (C) 的共聚单体含量根据ASTM D3900来确定

[0265] 二甲苯冷可溶物含量 (XCS, 重量%) 根据ISO16152; 第一版; 2005-07-01在25°C下确定。

[0266] M_w, M_n

[0267] M_w/M_n 根据以下方法通过凝胶渗透色谱 (GPC) 进行测量:

[0268] 重均分子量 (M_w)、数均分子量 (M_n) 和分子量分布 ($MWD=M_w/M_n$) 用基于ISO16014-1:2003和ISO16014-4:2003的方法测量。配备有折光率检测器和在线黏度计的Waters Alliance GPCV2000仪器采用TosoHaas的3xTSK-凝胶柱 (GMXL-HT) 和1,2,4-三氯苯 (TCB, 用200mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定) 作为溶剂在145°C以恒定流速1mL/分钟使用。每次分析注入216.5 μ L样品溶液。柱组用具有在0.5千克/摩尔到11500千克/摩尔范围内的19个窄MWD聚苯乙烯 (PS) 标准物和一组充分表征过的宽聚丙烯标准物的相对标度进行校准。通过将5mg到10mg聚合物溶解到10mL (在160°C) 经稳定的TCB (与流动相相同) 中并在进样到GPC仪器中之前连续摇动下保持3个小时来制备所有样品。

[0269] 密度根据ISO1183-1-方法A (2004) 进行测量。样品制备通过根据ISO1872-2:2007的压塑法来完成。

[0270] MFR_2 (230°C) 根据ISO1133 (230°C, 2.16kg载荷) 进行测量。

[0271] 熔融温度 T_m 、结晶温度 T_{cr} 和结晶度用Mettler TA820差示扫描量热仪 (DSC) 用3 \pm 0.5 mg样品进行测量。结晶曲线和熔融曲线都在30°C和225°C之间10°C/分钟的冷却和加热扫描过程中获得。熔融温度和结晶温度取为吸热曲线和放热曲线的峰值。结晶度通过与完美结晶聚丙烯的熔融热,即209 J/g (ISO 11357-3) 比较来计算。

[0272] 雾度根据ASTM D 1003-07在按照EN ISO 1873-2注塑的60 \times 60 \times 2mm³的板材上采用200°C的熔体温度来确定。

[0273] 透明度和清晰度根据ASTM D1003-00在按照EN ISO 1873-2注塑的60 \times 60 \times 2 mm³的板材上采用200°C的熔体温度来确定。

[0274] 密封起始温度 (SIT):

[0275] 该方法确定聚合物膜的密封温度范围 (密封范围)。密封温度范围为其中可以根据下文给出的条件密封膜的温度范围。

[0276] 下限 (热封起始温度 (SIT)) 为达到 $>1N$ 的密封强度的密封温度。当膜黏到密封装置上时,达到上限 (密封终止温度 (SET))。

[0277] 密封范围在DTC热黏测试仪Mode152-F/201上用厚度25 μm 的膜采用以下另外的参数来确定:

[0278] 试样宽度:25 mm

[0279] 密封压力:0.66 N/ mm^2

[0280] 密封时间:1秒

[0281] 冷却时间:30秒

[0282] 剥离速度:42 mm/秒

[0283] 开始温度:80 $^{\circ}\text{C}$

[0284] 终止温度:150 $^{\circ}\text{C}$

[0285] 试样在每一密封条温度下密封层(SL)到密封层(SL)地进行密封,密封强度(力)在每一步骤进行确定。SIT和SET的所有值在实施例中所使用的多层膜,如三层膜上进行测量。如果其中SIT和SET涉及丙烯共聚物组合物(P)或密封层(SL)本身,则SIT和SET分别在厚度为100 μm 的丙烯共聚物组合物(P)的单层流延膜和密封层(SL)上进行测量,如在申请10 160631.7号和申请10 160 611.9号中所述的。

[0286] 热黏力:

[0287] 热黏力在DTC热黏测试仪Model 52-F/201上用厚度25 μm 的膜采用以下另外的参数来确定:

[0288] 试样宽度:25mm

[0289] 密封压力:1.2N/ mm^2

[0290] 密封时间:0.5秒

[0291] 冷却时间:0.2秒

[0292] 剥离速度:200 mm/秒

[0293] 开始温度:90 $^{\circ}\text{C}$

[0294] 终止温度:140 $^{\circ}\text{C}$

[0295] 确定并报告最大热黏力,即力/温度图的最大值。

[0296] B. 实施例

[0297] 表1的丙烯共聚物组合物(P)和丙烯均聚物已经在Borstar PP中试装置中用两步聚合方法制备,在本体相环式反应器中开始,然后在气相反应器中聚合,通过适当的氢和共聚单体进料改变分子量以及己烯含量。聚合方法中所使用的催化剂是如WO 2010/052263A1的实施例10中所描述的茂金属催化剂。

[0298] 表1: 实施例的制备

[0299]

		H-PP	R-PP
环式			
温度	[$^{\circ}\text{C}$]	75	70
MFR ₂	[克/10分钟]	2.2	4.4
C6	[重量%]	0.0	0.0
XCS	[重量%]	0.6	0.7
GPR			

温度	[°C]	85	85
MFR ₂	[克/10分钟]	13.7	15.5
C6	[重量%]	0.0	5.8
XCS	[重量%]	1.4	1.8
分配 环式/GPR	[%]	40/60	34/66
最终			
C6	[重量%]	0.0	3.8
XCS	[重量%]	1.1	1.4
MFR ₂	[克/10分钟]	6.6	10.0
Mw	[千克/摩尔]	220	211
Tm	[°C]	151.5	149
Tc	[°C]	109	101

[0300] R-PP为丙烯共聚物组合物(P)

[0301] H-PP为丙烯均聚物

[0302] 环式限定聚丙烯(A)

[0303] GPR限定丙烯共聚物(B)

[0304] 最终限定丙烯共聚物(P)

[0305] C6为1-己烯含量

[0306] 表2: 聚合物复合材料

[0307]

		CE 1	CE 2	E 1	IE 2	IE 3	IE 4
H-PP	[重量%]	-	85	-	-	-	-
R-PP	[重量%]	100	-	92.5	85	92.5	85
V-1	[重量%]	-	-	7.5	15	-	-
V-2	[重量%]	-	15	-	-	7.5	15

[0308] V-1为具有8.3克/10分钟的MFR₂(230°C)、79°C的熔融温度、39.0 J/g的熔融热和8.5重量%的乙烯含量的Exxon Mobil的商品化乙烯丙烯共聚物VISTAMAXX 3980FL

[0309] V-2具有3.0克/10分钟的MFR₂(230°C)和16.0重量%的乙烯含量的Exxon Mobil的商品化乙烯丙烯共聚物VISTAMAXX 6102

[0310] 表3: 聚合物复合材料的性能

[0311]

		CE 1	CE 2	CE 3	IE 1	IE 2	IE 3	IE 4
MFR ₂	[克/10分钟]	10.0	6.5	6.0	9.9	9.7	9.0	8.7
XCS	[重量%]	1.4	14.2	4.0	11.1	16.0	8.4	13.8
Tm	[°C]	149	149	131	148	148	148	148
Tc	[°C]	101.2	111.7	89.5	99.7	98.3	100.6	100.1
SIT	[°C]	109	122	106	106	104	105	104
Tm-SIT	[°C]	40	27	25	42	44	43	44

HTF	[N]	3.8	2.6	2.2	4.4	4.5	4.1	3.6
T	[%]	90	67	90	90	90	81	73
H	[%]	84	94	74	80	78	87	96
C	[%]	79	47	36	85	88	84	75

[0312] CE3为Borealis AG的商品化乙烯-丁烯丙烯共聚物TD215BF

[0313] T_m为熔融温度

[0314] T_c为结晶温度

[0315] SIT为热封起始温度

[0316] T_m-SIT 为T_m和SIT的差

[0317] HTF为热黏力

[0318] T为透明度

[0319] H为雾度

[0320] C为清晰度