



(10) 申请公布号 CN 118019771 A

(43) 申请公布日 2024.05.10

(21) 申请号 202280063082.7

泡利·莱斯吉南

(22) 申请日 2022.09.22

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201

(30) 优先权数据

21198617.9 2021.09.23 EP

专利代理师 宋融冰

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.18

(51) Int.Cl.

C08F 210/06 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/076347 2022.09.22

C08J 5/18 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/046824 EN 2023.03.30

(71) 申请人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 乔尔·法瓦兹 王静波

马库斯·加莱特纳

克劳斯·贝恩赖特纳

权利要求书4页 说明书20页

(54) 发明名称

具有改进的光学和密封性能的单相双峰丙
烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物

(57) 摘要

一种单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元
共聚物组合物(PP),包括:a) 40至90重量%的
第一无规三元共聚物部分(PP1),其具有在0.3至
3.0摩尔%范围内的C2含量以及在1.0至5.0摩
尔%范围内的C4含量;以及b) 10至60重量%的
第二无规三元共聚物部分(PP2),其具有3.0至7.0
摩尔%范围内的C2含量以及在2.0至6.0摩尔%
范围内的C4含量,具有:i) 在1.0至4.0摩尔%范
围内的C2含量;ii) 在1.5至4.5摩尔%范围内的
C4含量;iii) 在3.0至10g/10min范围内的MFR₂;
以及iv) 在0.1至1.5摩尔%范围内的2,1-区域缺
陷的含量。

1. 一种单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP),包括:

a) 相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的总重量的40至90重量%的第一无规三元共聚物部分(PP1),其具有在从0.3至3.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的乙烯含量(C2)和在从1.0至5.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的1-丁烯含量(C4);以及

b) 相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的所述总重量的10至60重量%的第二无规三元共聚物部分(PP2),其具有在从3.0至7.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的乙烯含量(C2)和在从2.0至6.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的1-丁烯含量(C4),

其中所述第一无规三元共聚物部分(PP1)和所述第二无规三元共聚物部分(PP2)组合起来构成所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)的所述总重量的至少95重量%,

其中所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)具有以下性能中的每一种:

i) 在从1.0至4.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的乙烯含量(C2);

ii) 在从1.5至4.5摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的1-丁烯含量(C4);

iii) 在从3.0至10g/10min范围内的根据ISO 1133在230°C下在2.16kg负荷下测定的熔体流动速率(MFR₂);和

iv) 在从0.1至1.5摩尔%范围内的通过定量¹³C-NMR光谱分析测定的2,1-区域缺陷的含量。

2. 根据权利要求1所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP),其具有在从1.00至4.00重量%范围内的根据ISO 16152测定的二甲苯冷可溶物含量(XCS)。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP),其具有在从120至140°C范围内的根据DSC分析测定的熔融温度,优选地其中所述熔融温度具有在从50至80J/g范围内的根据DSC分析测定的相关熔化焓。

4. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP),其中

a) 所述第一无规三元共聚物部分(PP1)具有在从1.0至10.0g/10min范围内的根据ISO 1133在230°C下在2.16kg负荷下测定的熔体流动速率(MFR₂),以及

b) 所述第二无规三元共聚物部分(PP2)具有在从1.0至20.0g/10min范围内的根据ISO 1133在230°C下在2.16kg负荷下测定的熔体流动速率(MFR₂),

其中所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)的熔体流动速率(MFR₂)与所述第一无规三元共聚物部分(PP1)的熔体流动速率(MFR₂)均根据ISO 1133在230°C下在2.16kg负荷下测定并以g/10min表示,其比率([MFR(PP)]/[MFR(PP1)])在从0.50至1.50的范围内。

5. 根据前述权利要求1至4中任一项所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP),其中所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)的乙烯含量与所述第一无规三元共聚物部分(PP1)的乙烯含量均通过定量¹³C-NMR光谱法测定并以摩尔%表示,其比率([C2(PP)]/[C2(PP1)])在从1.00至4.00的范围内,和/或

所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的1-丁烯含量与所述第一无规三元共聚物部分 (PP1) 的1-丁烯含量均通过定量¹³C-NMR光谱法测定并以摩尔%表示,其比率($[C2(PP)]/[C2(PP1)]$)在从1.00至2.00的范围内。

6. 根据前述权利要求1至5中任一项所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP),包括相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的所述总重量的50至85重量%的所述第一无规三元共聚物部分 (PP1),以及相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的所述总重量的15至50重量%的所述第二无规三元共聚物部分 (PP2),

更优选地包括相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的所述总重量的60至80重量%的所述第一无规三元共聚物部分 (PP1),以及相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的所述总重量的20至40重量%的所述第二无规三元共聚物部分 (PP2)。

7. 根据前述权利要求1至6中任一项所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP),其具有在从88至97°C范围内的根据DSC分析测定的结晶温度。

8. 根据前述权利要求1至7中任一项所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP),其具有以下性能中的一种或多种,优选具有以下性能中的两种:

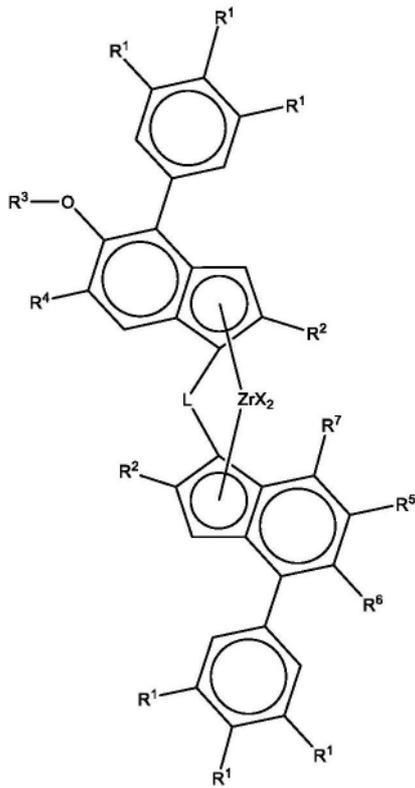
- a) 在从0.00至1.00重量%范围内的根据FDA方法的己烷可溶物部分 ($C6_{FDA}$),以及
- b) 在从0.10至0.70范围内的根据FDA方法的所述己烷可溶物部分 ($C6_{FDA}$) 与根据ISO 16152测定的二甲苯冷可溶物含量 (XCS) 之间的比率 ($[C6_{FDA}]/[XCS]$)。

9. 一种用于生产根据前述权利要求中任一项所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的方法,包括步骤:

- a) 在第一聚合反应器中在单活性中心催化剂存在下聚合丙烯、乙烯和1-丁烯共聚单体单元以产生包括所述第一无规三元共聚物部分 (PP1) 和所述单活性中心催化剂的第一聚合混合物,其中所述第一聚合反应器优选是淤浆反应器,更优选环管反应器;
- b) 将所述第一聚合混合物转移至第二聚合反应器,优选气相反应器;
- c) 在所述第二聚合反应器中在所述单活性中心催化剂存在下聚合丙烯、乙烯和1-丁烯共聚单体单元以产生包括所述第一无规三元共聚物部分 (PP1)、所述第二无规三元共聚物部分 (PP2) 和所述单活性中心催化剂的第二聚合混合物;
- d) 从所述第二聚合反应器中取出所述第二聚合混合物;和
- e) 任选在添加添加剂的情况下配混所述第二聚合混合物以形成所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP)。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述单活性中心催化剂包括:

- (i) 具有通式 (I) 的茂金属络合物



式 (I)

其中每个X独立地是 σ 给体配体,

L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中每个R'独立地为氢原子或任选包含一个或多个来自周期表第14至16族的杂原子或氟原子的 C_1-C_{20} -烃基基团,或任选两个R'基团一起可以形成环,

每个 R^1 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基基团或 C_{6-20} -芳基基团或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基基团,并且任选两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合至的苯基碳的环的一部分,

每个 R^2 独立地相同或可以不同,并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基基团、 C_{3-8} -环烷基基团、 C_{6-10} -芳基基团,

R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基基团或 C_6-C_{20} -芳基基团,

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团,

R^5 是氢或任选包含一个或多个来自周期表第14至16族的杂原子的脂肪族 C_1-C_{20} -烃基基团;

R^6 是氢或任选包含一个或多个来自周期表第14至16族的杂原子的脂肪族 C_1-C_{20} -烃基基团;或者

R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被n个基团 R^{10} 取代,n为0至4;

每个 R^{10} 相同或不同,并且可以是 C_1-C_{20} -烃基基团,或任选包含一个或多个属于周期表第14至16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基基团;

R^7 是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团或任选被1至3个基团 R^{11} 取代的具有6至20个碳原子的芳基或杂芳基基团,

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团、 C_{7-20} -芳烷基、

C₇₋₂₀-烷芳基基团或C₆₋₂₀-芳基基团或OY基团,其中Y是C₁₋₁₀-烷基基团,

(ii) 包括含硼助催化剂和/或铝氧烷助催化剂的助催化剂体系,以及

(iii) 二氧化硅载体。

11. 根据权利要求1至8中任一项所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP),其中所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)可通过根据权利要求9或权利要求10所述的方法获得。

12. 一种制品、更优选薄膜,包括量为至少75重量%、更优选至少90重量%、最优选至少95重量%的根据权利要求1至8或11中任一项所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)。

13. 根据权利要求12所述的制品,为薄膜、更优选为流延薄膜,具有以下性能中的一种或多种、优选两种:

a) 在从100至115°C范围内的密封起始温度(SIT),以及

b) 在从2.0至5.0N范围内的根据ASTM F1921-12-方法B测定的热粘力。

14. 根据权利要求12或13所述的制品,为薄膜、更优选为流延薄膜,具有在从300至700MPa范围内的根据ISO 527-3测量的纵向(MD)拉伸模量。

15. 根据权利要求12至14中任一项所述的制品,为薄膜、更优选为流延薄膜,具有以下性能中的一种或多种、优选两种:

a) 在从0.0至3.0%范围内的根据ASTM D1003测定的雾度值,以及

b) 在从90至100%范围内的根据ASTM D1003测定的清晰度值。

具有改进的光学和密封性能的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)、包括所述组合物的制品、尤其是薄膜以及生产所述组合物的方法。

背景技术

[0002] 基于聚丙烯(PP)共聚物的流延薄膜的优化是一个多方面的问题。为了优化适合薄膜的材料,人们进行了许多尝试。WO 2002/057342 A1描述了由包括至少0.8重量%、特别是0.8至1.5重量%乙烯的齐格勒-纳塔催化剂衍生的共聚物制成的双轴取向PP(BOPP)薄膜。尽管推测性地提到了PP三元共聚物,但在本例中并未公开此类材料。由PP共聚物制成的流延薄膜表现出不期望的高雾度。WO 2009/019169 A1描述了一种用于提供适用于吹塑薄膜的齐格勒-纳塔催化剂衍生的PP三元共聚物的方法,其包括至少8重量%的总共聚单体,其中共聚单体单元通过使用1,3-二醚内给体催化剂的方法衍生自乙烯和C₄至C₈的 α 烯烃。根据WO 2009/019169A1,当低于2.5重量%的乙烯含量与高于10重量%的1-丁烯-1含量组合时,应当观察到性能的最佳平衡,其中可选地当乙烯含量高于2.5重量%时,1-丁烯含量应低于10重量%。具有1.2重量%的乙烯含量和11.3重量%的1-丁烯,即C₄/C₂(重量/重量)比率为9.4的组合物导致SIT低至107.4°C和0.2%雾度(1mm样板)。然而,这些薄膜具有不可接受的高水平己烷(C6)可提取物,为2.8重量%或更高。US 6,388,040涉及BOPP薄膜,即由具有不同熔融温度的组合物制成的完全不同类型的薄膜。

[0003] EP 3192817 A1公开了一种使用交联茂金属化合物提供包括衍生自1-丁烯的单元的三元共聚物的方法。通过该方法生产的三元共聚物具有大量的乙烯和大量的1-丁烯。

[0004] EP 1358252 A1公开了熔融温度为155°C或更高的C3/C2/C4三元共聚物。

[0005] WO 2013/174778公开了由齐格勒-纳塔催化剂制成的C2、C3和C4单体单元的丙烯基三元共聚物。根据WO 2013/174778,SIT被报告为低于110°C,如106°C。然而,在25°C下XCS相对较高,在5至15重量%的范围内,并且所公开的薄膜具有不可接受的高水平的己烷(C6)可提取物(FDA),为1.8或更高。

[0006] 因此,仍然需要PP三元共聚物基流延薄膜,其具有低密封起始温度(例如不大于115°C)、高清晰度(例如至少90%)和特别低的己烷可提取物(FDA)(例如低于1.00重量%)。同时,薄膜应具有良好的热粘性能。

[0007] 本发明解决了这些方面,其基于以下发现:通过利用具有一定含量的2,1-区域缺陷的双峰C3/C2/C4三元共聚物,可以提供低己烷可提取物、高清晰度、良好的加工性能和良好的密封性能的有利组合。

发明内容

[0008] 本发明基于以下发现:具有包括最终组合物和各组成部分的限定的熔体流动速率和共聚单体含量的特定性能的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯三元共聚物具有改进的光学和

密封性能。

[0009] 本发明涉及一种单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP),其包括:

[0010] a) 相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的总重量的40至90重量%的第一无规三元共聚物部分(PP1),具有在从0.3至3.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的乙烯含量(C2)和在从1.0至5.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的1-丁烯含量(C4);以及

[0011] b) 相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的所述总重量的10至60重量%的第二无规三元共聚物部分(PP2),具有在从3.0至7.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的乙烯含量(C2)和在从2.0至6.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的1-丁烯含量(C4),

[0012] 其中所述第一无规三元共聚物部分(PP1)和所述第二无规三元共聚物部分(PP2)组合起来构成所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)的所述总重量的至少95重量%,其中所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)具有以下性能中的每一种:

[0013] i) 在从1.0至4.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的乙烯含量(C2);

[0014] ii) 在从1.5至4.5摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的1-丁烯含量(C4);

[0015] iii) 在从3.0至10g/10min范围内的根据ISO 1133在230°C下在2.16kg负荷下测定的熔体流动速率(MFR₂);

[0016] iv) 在从0.1至1.5摩尔%范围内的通过定量¹³C-NMR光谱分析测定的2,1-区域缺陷的含量。

[0017] 在另外的实施方案中,本申请涉及一种用于生产本发明的单相双峰单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)的方法,其包括步骤:

[0018] a) 在第一聚合反应器中在单活性中心催化剂存在下聚合丙烯、乙烯和1-丁烯共聚单体单元以产生包括所述第一无规三元共聚物部分(PP1)和所述单活性中心催化剂的第一聚合混合物,其中所述第一聚合反应器优选是淤浆反应器,更优选环管反应器;

[0019] b) 将所述第一聚合混合物转移至第二聚合反应器,优选气相反应器;

[0020] c) 在所述第二聚合反应器中在所述单活性中心催化剂存在下聚合丙烯、乙烯和1-丁烯共聚单体单元以产生包括所述第一无规三元共聚物部分(PP1)、所述第二无规三元共聚物部分(PP2)和所述单活性中心催化剂的第二聚合混合物;

[0021] d) 从所述第二聚合反应器中取出所述第二聚合混合物;

[0022] e) 任选在添加添加剂的情况下配混所述第二聚合混合物以形成所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)。

[0023] 在最后一个方面,本发明涉及一种制品、更优选为薄膜,其包括量为至少75重量%、更优选至少90重量%、最优选至少95重量%的本发明的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)。

具体实施方式

[0024] 定义

[0025] 除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解相同含义。尽管与本文描述的那些类似或等同的任何方法和材料可以在实践中用于测试本发明,但是本文描述了优选的材料和方法。在描述和要求保护本发明时,以下术语将根据如下定义使用。

[0026] 除非另有明确说明,否则使用术语“一种(a)”、“一个(an)”等是指一个或多个。

[0027] 在下文中,除非另有说明,量以按重量计%(重量%)给出。

[0028] 丙烯均聚物是基本上由丙烯单体单元组成的聚合物。由于杂质,特别是在工业聚合工艺中的杂质,丙烯均聚物可包括最多0.1摩尔%共聚单体单元、优选最多0.05摩尔%共聚单体单元、最优选最多0.01摩尔%共聚单体单元。

[0029] 丙烯无规共聚物是丙烯单体单元和共聚单体单元的共聚物,共聚单体单元优选选自乙烯和 $C_4-C_8\alpha$ -烯烃,其中共聚单体单元无规分布在聚合物链上。丙烯无规共聚物可包括来自碳原子量不同的一种或多种共聚单体的共聚单体单元。

[0030] 丙烯无规三元共聚物是如上所述的无规共聚物,其包括丙烯和两种不同的共聚单体单元,典型地为丙烯、乙烯和 $C_4-C_8\alpha$ -烯烃。

[0031] 由两种共聚物的混合物(例如丙烯/乙烯共聚物与丙烯/1-丁烯共聚物的混合物)制成的假三元共聚物不属于根据本发明的术语“三元共聚物”。假三元共聚物可以通过偶联TREF-IR、偶联TREF-NMR或类似方法来识别。

[0032] 单相丙烯均聚物和单相丙烯无规共聚物(包括单相丙烯无规三元共聚物)的典型特征是仅存在一种玻璃化转变温度。

[0033] 双峰聚合物是具有一种或多种性能的双峰分布的聚合物。双峰无规丙烯三元共聚物典型地就共聚单体含量而言可以是双峰的,或者就分子量而言(如通过第一部分和最终组合物的熔体流动速率所见)可以是双峰的。

[0034] 详细描述

[0035] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)

[0036] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)包括相对于单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的总重量的40至90重量%的第一无规三元共聚物部分(PP1)以及相对于单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的总重量的10至60重量%的第二无规三元共聚物部分(PP2)。

[0037] 更优选地,双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)包括相对于单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的总重量的50至85重量%的第一无规三元共聚物部分(PP1)和相对于单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的总重量的15至50重量%的第二无规三元共聚物部分(PP2)。

[0038] 特别优选的是,单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)包括相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的所述总重量的60至80重量%的所述第一无规三元共聚物部分(PP1),以及相对于所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物的所述总重量的20至40重量%的所述第二无规三元共聚物部分(PP2)。

[0039] 第一无规三元共聚物部分(PP1)和第二无规三元共聚物部分(PP2)组合起来构成单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)的总重量的至少95重量%。

[0040] 除了第一无规三元共聚物部分(PP1)和第二无规三元共聚物部分(PP2)之外,单相

双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 可以包括本领域已知的另外的添加剂；然而，该剩余部分在单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 内应不超过 5.0 重量%，如不超过 3.0 重量%。例如，单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 可以另外包括少量选自抗氧化剂、稳定剂、填料、着色剂、成核剂和抗静电剂组成的组的添加剂 (A)。一般而言，它们可以在单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的配混期间掺入。

[0041] 在单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 包括 α -成核剂的情况下，优选其不含 β -成核剂。 α -成核剂优选选自以下各项组成的组：

[0042] (i) 一元羧酸类和多元羧酸类的盐，例如苯甲酸钠或叔丁基苯甲酸铝，和

[0043] (ii) 二亚苳基山梨醇 (例如 1,3:2,4 二亚苳基山梨醇) 和 C_1-C_8 -烷基取代的二亚苳基山梨醇衍生物，例如甲基二亚苳基山梨醇、乙基二亚苳基山梨醇或二甲基二亚苳基山梨醇 (例如 1,3:2,4 二(甲基亚苳基)山梨醇)，或取代的壬糖醇 (nonitol) 衍生物，例如 1,2,3, -三脱氧-4,6:5,7-双-0-[(4-丙基苯基)亚甲基]-壬糖醇，和

[0044] (iii) 磷酸二酯类的盐，例如 2,2'-亚甲基双(4,6,-二叔丁基苯基)磷酸钠或双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸]羟基铝 (aluminium-hydroxy-bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate]，或称为 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基磷酸)碱式铝)，和

[0045] (iv) 乙烯基环烷烃聚合物和乙烯基烷烃聚合物 (如下文详述)，和

[0046] (v) 其混合物。

[0047] 这些添加剂通常是可商购的并且描述于例如 Hans Zweifel 的“Plastic Additives Handbook”，第 871 至 873 页，第 5 版，2001 中。

[0048] 应理解，相对于单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的总重量给出的添加剂 (A) 的含量包括用于将添加剂引入所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的任何载体聚合物，即母料载体聚合物。这种载体聚合物的一个例子是粉末形式的聚丙烯均聚物。

[0049] 在一个特定实施方案中，单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 由第一无规三元共聚物部分 (PP1)、第二无规三元共聚物部分 (PP2) 和任选的添加剂 (A) 组成。

[0050] 第一无规三元共聚物部分 (PP1)

[0051] 第一无规三元共聚物部分 (PP1) 是丙烯、乙烯和 1-丁烯的三元共聚物。

[0052] 第一无规三元共聚物部分 (PP1) 具有在 0.3 至 3.0 摩尔% 范围内、更优选在 0.5 至 2.5 摩尔% 范围内、最优选在 1.0 至 2.0 摩尔% 范围内的通过 ^{13}C -NMR 光谱法测定的乙烯含量 (C2)。

[0053] 第一无规三元共聚物部分 (PP1) 具有在 1.0 至 5.0 摩尔% 范围内、更优选在 1.5 至 4.0 摩尔% 范围内、最优选在 2.0 至 3.0 摩尔% 范围内的通过 ^{13}C -NMR 光谱法测定的 1-丁烯含量 (C4)。

[0054] 第一无规三元共聚物部分 (PP1) 优选具有在 1.0 至 10g/10min 范围内、更优选在 3.0 至 8.0g/10min 范围内、最优选在 5.0 至 7.0g/10min 范围内的根据 ISO 1133 在 230°C 下在 2.16kg 负荷下测定的熔体流动速率 (MFR₂)。

[0055] 第二无规三元共聚物部分 (PP2)

[0056] 第二无规三元共聚物部分 (PP2) 是丙烯、乙烯和1-丁烯的三元共聚物。

[0057] 第二无规三元共聚物部分 (PP2) 具有在3.0至7.0摩尔%范围内、更优选在3.5至6.0摩尔%范围内、最优选在4.0至5.5摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的乙烯含量 (C2)。

[0058] 第二无规三元共聚物部分 (PP2) 具有在2.0至6.0摩尔%范围内、更优选在2.5至5.5摩尔%范围内、最优选在3.0至5.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的1-丁烯含量 (C4)。

[0059] 第二无规三元共聚物部分 (PP2) 优选具有在1.0至20.0g/10min范围内、更优选在3.0至17.0g/10min范围内、最优选在5.0至14.0g/10min范围内的根据ISO 1133在230°C下在2.16kg负荷下测定的熔体流动速率 (MFR₂)。

[0060] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的性能

[0061] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 具有在3.0至10.0g/10min范围内、更优选在4.0至9.0g/10min范围内、最优选在5.0至8.0g/10min范围内的根据ISO 1133在230°C下在2.16kg负荷下测定的熔体流动速率 (MFR₂)。

[0062] 如前所述,单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 就分子量而言 (如熔体流动速率值所示) 可以是双峰的。因此,优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的熔体流动速率 (MFR₂) 与第一无规三元共聚物部分 (PP1) 的熔体流动速率 (MFR₂) 均根据ISO 1133在230°C下在2.16kg负荷下测定并以g/10min表示,其比率 ([MFR (PP)]/[MFR (PP1)]) 优选在0.50至1.50范围内、更优选在0.80至1.30范围内、最优选在1.00至1.20范围内。

[0063] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 具有在1.0至4.0摩尔%范围内、更优选在1.5至3.7摩尔%范围内、最优选在2.0至3.5摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的乙烯含量 (C2)。

[0064] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 就共聚单体含量而言是双峰的,即就乙烯含量、1-丁烯含量或两者而言是双峰的。因此,第一无规三元共聚物部分的乙烯含量C2 (PP1) 不同于第二无规三元共聚物部分的乙烯含量C2 (PP2),和/或第一无规三元共聚物部分的1-丁烯含量C4 (PP1) 不同于第二无规三元共聚物部分的1-丁烯含量C4 (PP2)。

[0065] 如前所述,单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 就乙烯含量而言可以是双峰的。因此,优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的乙烯含量与第一无规三元共聚物部分 (PP1) 的乙烯含量均通过定量¹³C-NMR光谱法测定并以摩尔%表示,其比率 ([C2 (PP)]/[C2 (PP1)]) 在1.00至4.00范围内、更优选在1.10至3.00范围内、最优选在1.20至2.50范围内。

[0066] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 具有在2.0至6.0摩尔%范围内、更优选为2.5至5.5摩尔%范围内、最优选在3.0至5.0摩尔%范围内的通过¹³C-NMR光谱法测定的1-丁烯含量 (C4)。

[0067] 如前所述,单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 就1-丁烯含量而言可以是双峰的。因此,优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的

1-丁烯含量与第一无规三元共聚物部分 (PP1) 的1-丁烯含量均通过定量¹³C-NMR光谱法测定并以摩尔%表示,其比率 ($[C2(PP)]/[C2(PP1)]$) 在1.00至2.00范围内、更优选在1.05至1.50范围内、最优选在1.10到1.30范围内。

[0068] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 中2,1-区域缺陷的存在表明无规丙烯共聚物 (R-PP) 已在单活性中心催化剂 (SSC) 存在下聚合。

[0069] 因此还优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 已经在单活性中心催化剂 (SSC)、更优选茂金属催化剂的存在下聚合。

[0070] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 还具有在0.10至1.50摩尔%范围内、更优选在0.15至1.00摩尔%范围内、最优选在0.20至0.80摩尔%范围内的通过定量¹³C-NMR光谱分析测定的2,1-区域缺陷含量。2,1-区域缺陷含量可能取决于共聚单体的量,较高量的共聚单体通常与较低的2,1-区域缺陷含量相关联。

[0071] 2,1-区域缺陷含量也可能取决于聚合温度,较高的温度通常与较低的2,1-区域缺陷含量相关联。

[0072] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 优选具有在1.00至4.00重量%范围内、更优选在1.5至3.5重量%范围内、最优选在1.80至3.00重量%范围内的根据ISO 16152测定的二甲苯冷可溶物含量 (XCS)。

[0073] 单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 优选具有在0.00至1.00重量%范围内、更优选在0.00至0.80重量%范围内、最优选在0.00至0.70重量%范围内的根据FDA方法 ($C6_{FDA}$) 的己烷可溶物部分。

[0074] 进一步优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的根据FDA方法 ($C6_{FDA}$) 的己烷可溶物部分与根据ISO 16152测定的二甲苯冷可溶物含量 (XCS) 之间的比率 ($[C6_{FDA}]/[XCS]$) 在0.10至0.70范围内、更优选在0.15至0.50范围内、最优选在0.20至0.40范围内。

[0075] 由于单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 不是包括弹性体橡胶层的多相体系,因此双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 优选不具有低于-30℃的玻璃化转变温度、更优选不具有低于-25℃的玻璃化转变温度、最优选不具有低于-20℃的玻璃化转变温度。

[0076] 优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 具有在120至140℃范围内、更优选在125至135℃范围内、最优选在127至133℃范围内的根据DSC分析测定的熔融温度。

[0077] 优选该熔融温度具有在50至80J/g范围内、更优选在60至77J/g范围内、最优选在65至75J/g范围内的根据DSC分析测定的相关熔化焓。

[0078] 还优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 具有在88至97℃范围内、更优选在89至96℃范围内、最优选在90至95℃范围内的根据DSC分析测定的结晶温度。

[0079] 优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 具有在从单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 生产的50 μ m流延薄膜上测定的典型地用于表征薄膜的多种性能中的至少一种。

[0080] 因此,优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 具有在100至

115℃范围内、更优选在101至110℃范围内、最优选在102至108℃范围内的在50μm流延薄膜样品上测量的密封起始温度(SIT)。

[0081] 优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)具有在2.0至5.0N范围内、更优选在2.5至4.5N范围内、最优选在3.0至4.0N范围内的根据ASTM F1921-12-方法B在50μm流延薄膜样品上测定的热粘力。

[0082] 还优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)具有在300至700MPa范围内、更优选在400至650MPa范围内、最优选在450至600MPa范围内的根据ISO 527-3在50μm流延薄膜样品上测量的纵向(MD)拉伸模量。

[0083] 进一步优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)具有在0.0至3.0%范围内、更优选在0.0至2.5%范围内、最优选在0.0至2.0%范围内的根据ASTM D1003在50μm流延薄膜样品上测定的雾度值。

[0084] 优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)具有在90至100%范围内、更优选在92至100%范围内、最优选在94至100%范围内的根据ASTM D1003在50μm流延薄膜样品上测定的清晰度值。

[0085] 方法

[0086] 本发明进一步涉及一种用于生产根据本发明的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)的方法。

[0087] 所述方法包括步骤：

[0088] a) 在第一聚合反应器(R1)中在单活性中心催化剂存在下聚合丙烯、乙烯和1-丁烯共聚单体单元以产生包括所述第一无规三元共聚物部分(PP1)和所述单活性中心催化剂的第一聚合混合物,其中所述第一聚合反应器(R1)优选是淤浆反应器(SR),更优选环管反应器(LR);

[0089] b) 将所述第一聚合混合物转移至第二聚合反应器(R2),优选气相反应器(GPR);

[0090] c) 在所述第二聚合反应器(R2)中在所述单活性中心催化剂存在下聚合丙烯、乙烯和1-丁烯共聚单体单元以产生包括所述第一无规三元共聚物部分(PP1)、所述第二无规三元共聚物部分(PP2)和所述单活性中心催化剂的第二聚合混合物;

[0091] d) 从所述第二聚合反应器(R2)中取出所述第二聚合混合物;和

[0092] e) 任选在添加添加剂的情况下配混所述第二聚合混合物以形成所述单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)。

[0093] 优选第一聚合反应器(R1)中的操作温度在62至85℃的范围内、更优选在65至82℃的范围内、还更优选在67至80℃的范围内。

[0094] 作为前一段的替代或补充,优选第二聚合反应器(R2)中的操作温度在75至95℃的范围内、更优选在78至92℃的范围内。

[0095] 典型地,第一聚合反应器(R1)中、优选环管反应器(LR)中的压力在20至80bar、优选30至70bar、例如35至65bar的范围内,而第二聚合反应器(R2)中,即气相反应器(GPR)中的压力在5至50bar、优选15至40bar的范围内。

[0096] 优选地,在每个聚合反应器中添加氢以控制分子量,即熔体流动速率MFR₂。

[0097] 丙烯无规三元共聚物的制备除了两个聚合反应器(R1和R2)中进行丙烯无规三元共聚物的(主要)聚合之外,在其之前还可以包括在第一聚合反应器(R1)上游的预聚合反

应器 (PR) 中进行预聚合。

[0098] 在预聚合反应器 (PR) 中产生聚丙烯 (Pre-PP)。预聚合是在单活性中心催化剂 (SSC) 存在下进行的。根据该实施方案,将单活性中心催化剂引入到预聚合步骤中。然而,这不应排除在稍后阶段例如在聚合工艺中例如在第一反应器 (R1) 中添加另外的助催化剂的选项。在一种实施方案中,如果应用预聚合,则单活性中心催化剂的所有组分仅添加到预聚合反应器 (PR) 中。

[0099] 预聚合反应典型地在 0 至 60°C、优选 15 至 50°C、更优选 20 至 45°C 的温度下进行。

[0100] 预聚合反应器中的压力并不关键,但必须足够高以维持反应混合物处于液相。因此,压力可以为 20 至 100bar,例如 30 至 70bar。

[0101] 在优选的实施方案中,预聚合以液体丙烯中的本体淤浆聚合的方式进行,即,液相主要包括丙烯,任选地溶解有惰性组分。此外,根据本发明,如上所述,在预聚合过程中使用乙烯进料。

[0102] 也可以在预聚合阶段添加其他组分。因此,如本领域已知的,可以将氢添加到预聚合阶段中以控制聚丙烯 (Pre-PP) 的分子量。进一步地,可以使用抗静电添加剂来防止颗粒彼此粘附或粘附到反应器的壁上。

[0103] 预聚合条件和反应参数的精确控制在本领域技术范围内。

[0104] 由于预聚合中上述限定的工艺条件,优选获得在预聚合反应器 (PR) 中产生的单活性中心催化剂 (SSC) 和聚丙烯 (Pre-PP) 的混合物 (MI)。优选地,单活性中心催化剂 (SSC) (精细地) 分散在聚丙烯 (Pre-PP) 中。换句话说,引入预聚合反应器 (PR) 中的单活性中心催化剂 (SSC) 颗粒被分裂成更小的碎片,其均匀地分布在生长的聚丙烯 (Pre-PP) 内。引入的单活性中心催化剂 (SSC) 颗粒以及获得的碎片的尺寸对于本发明并不重要,并且在本领域技术人员知识范围内。

[0105] 如上所述,如果使用预聚合,则在所述预聚合之后,在预聚合反应器 (PR) 中产生的单活性中心催化剂 (SSC) 和聚丙烯 (Pre-PP) 的混合物 (MI) 被转移至第一反应器 (R1)。典型地,最终双峰丙烯三元共聚物 (PP) 中聚丙烯 (Pre-PP) 的总量相当低并且典型地不超过 5.0 重量%、更优选不超过 4.0 重量%、还更优选在 0.5 至 4.0 重量% 范围内,例如在 1.0 至 3.0 重量% 范围内。

[0106] 在不使用预聚合的情况下,将丙烯和其他成分例如单活性中心催化剂 (SSC) 直接引入到第一聚合反应器 (R1) 中。

[0107] 在一个实施方案中,本发明涉及如上所述的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP),其可通过本文所述的方法获得、更优选通过本文所述的方法获得。上文和下文针对单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 给出的所有优选实施方案和后备位置经必要修改后适用。

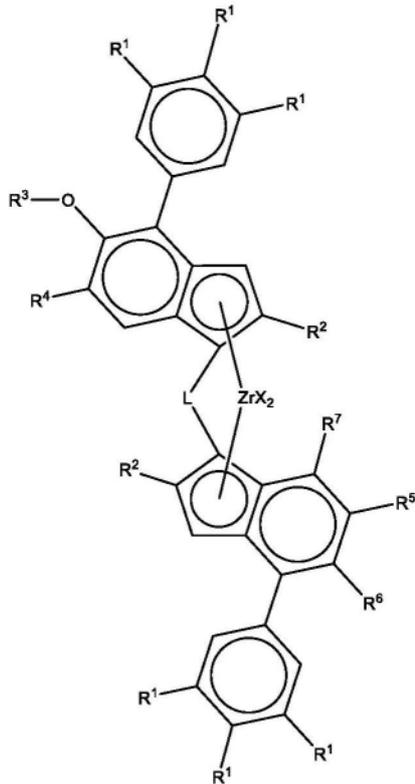
[0108] 催化剂体系

[0109] 根据本发明的单活性中心催化剂可以是任何适合于产生全同立构聚丙烯的负载型茂金属催化剂。

[0110] 优选单活性中心催化剂 (SSC) 包括茂金属络合物、包括含硼助催化剂和/或铝氧烷助催化剂的助催化剂体系、以及二氧化硅载体。

[0111] 特别地,优选单活性中心催化剂 (SSC) 包括

[0112] (i) 具有通式(I)的茂金属络合物



[0113]

式 (I)

[0114] 其中每个X独立地是 σ 给体配体,

[0115] L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中每个R'独立地为氢原子或任选包含一个或多个来自周期表第14至16族的杂原子或氟原子的 C_1-C_{20} -烃基基团,或任选两个R'基团一起可以形成环,

[0116] 每个R¹独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基基团或 C_{6-20} -芳基基团或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基基团,并且任选两个相邻的R¹基团可以是包括它们所键合至的苯基碳的环的一部分,

[0117] 每个R²独立地相同或可以不同,并且是 CH_2-R^8 基团,其中R⁸是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基基团、 C_{3-8} -环烷基基团、 C_{6-10} -芳基基团,

[0118] R³是直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基基团或 C_6-C_{20} -芳基基团,R⁴是 $C(R^9)_3$ 基团,其中R⁹是直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团,

[0119] R⁵是氢或任选包含一个或多个来自周期表第14至16族的杂原子的脂肪族 C_1-C_{20} -烃基基团;

[0120] R⁶是氢或任选包含一个或多个来自周期表第14至16族的杂原子的脂肪族 C_1-C_{20} -烃基基团;或者

[0121] R⁵和R⁶可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被n个基团R¹⁰取代,n为0至4;

[0122] 每个R¹⁰相同或不同,并且可以是 C_1-C_{20} -烃基基团,或任选包含一个或多个属于周期表第14至16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基基团;

[0123] R⁷是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团或任选被1至3个基团R¹¹取代的具有6至20个碳原子的芳基或杂芳基基团,每个R¹¹独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷

基基团、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基基团或 C_{6-20} -芳基基团或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基基团,

[0124] (ii) 包括含硼助催化剂和/或铝氧烷助催化剂的助催化剂体系,以及

[0125] (iii) 二氧化硅载体。

[0126] 术语“ σ 给体配体”是本领域技术人员熟知的,即通过 σ 键与金属结合的基团。因此,阴离子配体“X”可以独立地为卤素或选自 R' 、 OR' 、 SiR'_3 、 $OSiR'_3$ 、 OSO_2CF_3 、 $OCOR'$ 、 SR' 、 NR'_2 或 PR'_2 基团组成的组,其中 R' 独立地为氢、直链或支链、环状或无环、 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_2 至 C_{20} 烯基、 C_2 至 C_{20} 炔基、 C_3 至 C_{12} 环烷基、 C_6 至 C_{20} 芳基、 C_7 至 C_{20} 芳烷基、 C_7 至 C_{20} 烷芳基、 C_8 至 C_{20} 芳基烯基,其中 R' 基团可以任选地包含一个或多个属于第14至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,或者是甲基或苄基。

[0127] 优选的一价阴离子配体是卤素,特别是氯(Cl)。

[0128] 优选的茂金属催化剂络合物包括:外消旋-二甲基亚硅烷基双[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、外消旋-反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛-1-基][2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、外消旋-反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛-1-基][2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、外消旋-反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4-(3',5'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基-苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、外消旋-反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4,8-双-(4'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基-苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、外消旋-反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、外消旋-反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-5-二叔丁基-苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆。

[0129] 特别优选的是外消旋-反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆。

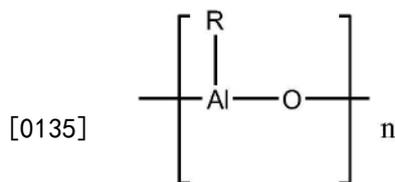
[0130] 形成络合物以及因此本发明的催化剂所需的配体可以通过任何工艺合成,并且熟练的有机化学家将能够设计用于制造必要的配体材料的各种合成方案。例如WO 2007/116034公开了必要的化学过程。合成方案一般还可在WO 2002/02576、WO 2011/135004、WO 2012/084961、WO 2012/001052、WO 2011/076780、WO 2015/158790和WO 2018/122134中找到。特别参考WO 2019/179959,其中描述了本发明最优选的催化剂。

[0131] 助催化剂

[0132] 为了形成活性催化物质,通常需要使用本领域众所周知的助催化剂。

[0133] 根据本发明,包括含硼助催化剂和/或铝氧烷助催化剂的助催化剂体系与上述定义的茂金属催化剂络合物组合使用。

[0134] 铝氧烷助催化剂可以是式(II)之一:



(II)

[0136] 其中n通常为6至20并且R具有以下含义。

[0137] 铝氧烷通过有机铝化合物的部分水解而形成,有机铝化合物例如为式 AlR_3 、 AlR_2Y 和 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ 的那些,其中R可以是,例如, C_1 - C_{10} 烷基、优选 C_1 - C_5 烷基、或 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基或烷芳基和/或苯基或萘基,并且其中Y可以是氢、卤素、优选氯或溴、或 C_1 - C_{10} 烷氧基、优选甲氧基或乙氧基。所得含氧铝氧烷通常不是纯化合物,而是式(II)的低聚物的混合物。

[0138] 优选的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)。由于根据本发明用作助催化剂的铝氧烷由于其制备方式而并非纯化合物,因此下文中铝氧烷溶液的摩尔浓度基于其铝含量。

[0139] 根据本发明,还可以使用含硼助催化剂代替铝氧烷助催化剂,或者铝氧烷助催化剂可以与含硼助催化剂组合使用。

[0140] 本领域技术人员应当理解,在使用硼基助催化剂的情况下,通常通过其与烷基铝化合物(例如TIBA)反应来预烷基化络合物。该程序是众所周知的并且可以使用任何合适的烷基铝,例如 $\text{Al}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{烷基})_3$ 。优选的烷基铝化合物是三乙基铝、三异丁基铝、三异己基铝、三正辛基铝和三异辛基铝。

[0141] 可选地,当使用硼酸盐助催化剂时,茂金属催化剂络合物是其烷基化形式,即可以使用例如二甲基或二苄基茂金属催化剂络合物。

[0142] 感兴趣的硼基助催化剂包括式(III)的那些

[0143] BY_3 (III),

[0144] 其中Y相同或不同,并且是氢原子、具有1至约20个碳原子的烷基、具有6至约15个碳原子的芳基、烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基(烷基中各自具有1至10个碳原子并且芳基中各自具有6至20个碳原子)或氟、氯、溴或碘。优选的选项是三氟硼烷、三苯基硼烷、三(4-氟苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷、三(4-氟甲基苯基)硼烷、三(2,4,6-三氟苯基)硼烷、三(五氟苯基)硼烷、三(甲苯基)硼烷、三(3,5-二甲基-苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷和/或三(3,4,5-三氟苯基)硼烷。

[0145] 特别优选三(五氟苯基)硼烷。

[0146] 然而,优选使用硼酸盐,即包含硼酸根 $3+$ 离子的化合物。此类离子助催化剂优选包含非配位阴离子,例如四(五氟苯基)硼酸根和四苯基硼酸根。合适的反离子是质子化胺或苯胺衍生物,例如甲基铵、苯铵、二甲基铵、二乙基铵、N-甲基苯铵、二苯基铵、N,N-二甲基苯铵、三甲基铵、三乙基铵、三正丁基铵、甲基二苯基铵、吡啶鎓、对溴-N,N-二甲基苯铵或对硝基-N,N-二甲基苯铵。令人惊奇地发现某些硼助催化剂是特别优选的。因此,本发明中使用的优选硼酸盐包括三苯甲基离子。因此,特别优选使用四五氟苯基硼酸N,N-二甲基铵和 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ 及其类似物。

[0147] 优选的助催化剂是铝氧烷,更优选的是甲基铝氧烷、铝氧烷与烷基铝、硼或硼酸盐助催化剂的组合、以及铝氧烷与硼基助催化剂的组合。

[0148] 本发明的催化剂体系以负载形式使用。所使用的粒状载体材料是二氧化硅或混合氧化物例如二氧化硅-氧化铝、特别是二氧化硅。优选使用二氧化硅载体。本领域技术人员了解负载茂金属催化剂所需的程序。

[0149] 在一个优选的实施方案中,催化剂体系对应于WO 2020/239598 A1的ICS3。

[0150] 制品

[0151] 在最后的实施方案中,本发明涉及一种制品,其包括至少75重量%、更优选至少90重量%、最优选至少95重量%的单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)。

[0152] 除了单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)之外,制品中还可以存在其他聚合物组分;然而,优选单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)是制品中唯一的聚合物组分。

[0153] 在一个特别优选的实施方案中,制品由单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物(PP)组成。

[0154] 根据本发明的制品优选为薄膜,更优选为流延薄膜。

[0155] 优选薄膜、更优选流延薄膜具有在5至100 μm 范围内、更优选在10至80 μm 范围内、最优选在20至70 μm 范围内的厚度。

[0156] 根据本发明的薄膜、更优选流延薄膜优选具有在100至115 $^{\circ}\text{C}$ 范围内、更优选在101至110 $^{\circ}\text{C}$ 范围内、最优选在102至108 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的密封起始温度(SIT)。

[0157] 根据本发明的薄膜、更优选流延薄膜优选具有在2.0至5.0N范围内、更优选在2.5至4.5N范围内、最优选在3.0至4.0N范围内的根据ASTM F1921-12-方法B测定的热粘力。

[0158] 根据本发明的薄膜、更优选流延薄膜优选具有在300至700MPa范围内、更优选在400至650MPa范围内、最优选在450至600MPa范围内的根据ISO 527-3测量的纵向(MD)拉伸模量。

[0159] 根据本发明的薄膜、更优选流延薄膜优选具有在0.0至3.0%范围内、更优选在0.0至2.5%范围内、最优选在0.0至2.0%范围内的根据ASTM D1003测定的雾度值。

[0160] 根据本发明的薄膜、更优选流延薄膜优选具有在90至100%范围内、更优选在92至100%范围内、最优选在94%到100%范围内的根据ASTM D1003测定的清晰度值。

[0161] 该薄膜、更优选流延薄膜可以是单层薄膜。可选地,薄膜、更优选流延薄膜可以作为多层薄膜中的单个层存在。

[0162] 当薄膜作为多层薄膜中的单个层存在时,薄膜可以通过本领域已知的任何手段制备。优选多层薄膜通过流延薄膜共挤出来制备。

[0163] 实施例

[0164] A. 测量方法

[0165] 除非另有定义,以下术语的定义和测定方法适用于包括权利要求书在内的本发明的上述一般描述以及以下实施例。

[0166] 通过NMR光谱法量化微观结构

[0167] 使用定量核磁共振(NMR)光谱法来量化聚合物的共聚单体含量。

[0168] 定量 ^{13}C { ^1H } NMR光谱使用对于 ^1H 和 ^{13}C 分别在500.13和125.76MHz下操作的Bruker Avance III 500NMR光谱仪在熔融态下记录。对所有的气动装置使用氮气,在180 $^{\circ}\text{C}$ 下使用 ^{13}C 优化的7mm魔角旋转(MAS)探头记录所有的光谱。将约200mg的材料装入到7mm外径的氧化

锆MAS转子中并以4kHz旋转。选择这种设置主要是为了快速鉴定和准确定量所需的高灵敏度 {klimke06, parkinson07, castignolles09}。采用标准的单脉冲激励,在3s的短循环延迟下使用NOE {pollard04, klimke06} 和RS-HEPT去偶方案 {fillip05, griffin07}。每个光谱总共采集1024(1k)个瞬态信号。

[0169] 将定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱进行处理、积分并由积分确定相关的定量性能。所有化学位移内部参考在21.85ppm处的甲基全同立构五单元组 (mmmm)。

[0170] 观察到了对应于1-丁烯的掺入的特征信号 {brandolini01} 并对共聚单体含量进行量化。

[0171] 使用在43.6ppm处的 $\alpha\text{B}2$ 位点的积分并且考虑每个共聚单体的报告位点的数量来对在PBP序列中掺入的孤立1-丁烯的量进行量化:

$$[0172] \quad B = I_{\alpha\text{B}2} / 2$$

[0173] 使用在40.5ppm处的 $\alpha\alpha\text{B}2\text{B}2$ 位点的积分并且考虑每个共聚单体的报告位点的数量来对在PBBP序列中连续掺入的1-丁烯的量进行量化:

$$[0174] \quad \text{BB} = 2 * I_{\alpha\alpha\text{B}2\text{B}2}$$

[0175] 在存在BB的情况下,必须根据BB产生的 $\alpha\text{B}2$ 位点的影响来校正B的值:

$$[0176] \quad B = (I_{\alpha\text{B}2} / 2) - \text{BB} / 2$$

[0177] 总的1-丁烯含量基于孤立和连续掺入的1-丁烯的和进行计算:

$$[0178] \quad B_{\text{总}} = B + \text{BB}$$

[0179] 观察到了对应于乙烯的掺入的特征信号 {brandolini01}, 并对共聚单体含量进行量化。

[0180] 使用在24.3ppm处的 $\text{S}\beta\beta$ 位点的积分并且考虑每个共聚单体的报告位点的数量来对在PEP序列中掺入的孤立乙烯的量进行量化:

$$[0181] \quad E = I_{\text{S}\beta\beta}$$

[0182] 如果观察到与PEE序列中乙烯的连续掺入相对应的特征信号,则使用在27.0ppm处的 $\text{S}\beta\delta$ 位点进行量化:

$$[0183] \quad \text{EE} = I_{\text{S}\beta\delta}$$

[0184] 观察到了对应于区域缺陷的特征信号 {resconi00}。孤立的2,1-赤式区域缺陷的存在由在17.7和17.2ppm处的两个甲基位点的存在以及42.4ppm处的亚甲基位点表明,并通过其他特征位点证实。分别在34.8ppm和34.4ppm处的两个不等的 $\text{S}\alpha\beta$ 信号以及33.7ppm处的 $\text{T}\gamma\gamma$ 表明乙烯单元附近存在2,1-区域缺陷。

[0185] 使用在42.4ppm处的亚甲基位点的积分 (I_{e9}) 来量化孤立的2,1-赤式区域缺陷 ($P_{21e\text{孤立}}$) 的量:

$$[0186] \quad P_{21e\text{孤立}} = I_{e9}$$

[0187] 如果存在,则使用在33.7ppm处的次甲基位点 ($I_{\text{T}\gamma\gamma}$) 对与乙烯相邻的2,1-区域缺陷的量 ($P_{\text{E}21}$) 进行量化:

$$[0188] \quad P_{\text{E}21} = I_{\text{T}\gamma\gamma}$$

[0189] 然后基于孤立的、连续掺入的和邻近2,1-区域缺陷的乙烯总和计算总乙烯含量:

$$[0190] \quad E_{\text{总}} = E + \text{EE} + P_{\text{E}21}$$

[0191] 丙烯的量基于在46.7ppm处的 $\text{S}\alpha\alpha$ 亚甲基位点进行量化,其包括 $\text{S}\alpha\alpha$ 未涵盖的所有

附加丙烯单元,例如因子 $3 * P_{21e\text{孤立}}$ 解释了孤立的2,1-赤式区域缺陷中缺失的三个丙烯单元:

$$[0192] \quad P_{\text{总}} = I_{\text{Soc}} + 3 * P_{21e\text{孤立}} + B + 0.5 * BB + E + 0.5 * EE + 2 * P_{E21}$$

[0193] 然后,将聚合物中的1-丁烯和乙烯的总摩尔分数计算为:

$$[0194] \quad fB = B_{\text{总}} / (E_{\text{总}} + P_{\text{总}} + B_{\text{总}})$$

$$[0195] \quad fE = E_{\text{总}} / (E_{\text{总}} + P_{\text{总}} + B_{\text{总}})$$

[0196] 共聚单体掺入的摩尔百分比由摩尔分数计算:

$$[0197] \quad B[\text{摩尔}\%] = 100 * fB$$

$$[0198] \quad E[\text{摩尔}\%] = 100 * fE$$

[0199] 共聚单体掺入的重量百分比由摩尔分数计算:

$$[0200] \quad B[\text{重量}\%] = 100 * (fB * 56.11) / ((fE * 28.05) + (fB * 56.11) + ((1 - (fE + fB)) * 42.08))$$

$$[0201] \quad E[\text{重量}\%] = 100 * (fE * 28.05) / ((fE * 28.05) + (fB * 56.11) + ((1 - (fE + fB)) * 42.08))$$

[0202] 相对于所有丙烯,对孤立的2,1-赤式区域缺陷的摩尔百分比进行了量化:

$$[0203] \quad [21e]\text{摩尔}\% = 100 * P_{21e\text{孤立}} / P_{\text{总}}$$

[0204] 相对于所有丙烯,对与乙烯相邻的2,1-区域缺陷的摩尔百分比进行了量化:

$$[0205] \quad [E21]\text{摩尔}\% = 100 * P_{E21} / P_{\text{总}}$$

[0206] 2,1-缺陷的总量量化如下:

$$[0207] \quad [21]\text{摩尔}\% = [21e] + [E21]$$

[0208] 没有观察到与其他类型的区域缺陷(2,1-苏式、3,1插入式)相对应的特征信号{resconi00}。

[0209] 文献(如上所述):

[0210] klimke06 Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006; 207: 382.

[0211] parkinson07 Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007; 208: 2128.

[0212] pollard04 Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004; 37: 813.

[0213] filip05 Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239.

[0214] griffin07 Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, S1, S198.

[0215] castignolles09 Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50(2009) 2373.

[0216] resconi00 Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253.

[0217] brandolini01 A.J. Brandolini, D.D. Hills, "NMR spectra of polymers and polymer additives", Marcel Deker Inc., 2000.

[0218] 第二无规三元共聚物部分(PP2)的共聚单体含量的计算:

$$[0219] \quad \frac{C(PP) - w(PP1) * C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

[0220] 其中

- [0221] w(PP1) 是第一无规三元共聚物部分 (PP1) 的重量分数 [以重量%计],
- [0222] w(PP2) 是第二无规三元共聚物部分 (PP2) 的重量分数 [以重量%计],
- [0223] C(PP1) 是第一无规三元共聚物部分 (PP1) 的共聚单体含量 [以摩尔%计],
- [0224] C(PP) 是单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的共聚单体含量 [以摩尔%计],
- [0225] C(PP2) 是第二无规三元共聚物部分 (R-PP2) 的计算的共聚单体含量 [以摩尔%计]。

[0226] 熔体流动速率

[0227] 根据ISO 1133测定熔体流动速率 (MFR), 并以g/10min表示。MFR表征聚合物的流动性, 因此表征聚合物的可加工性。熔体流动速率越高, 聚合物的粘度就越低。聚丙烯的MFR₂在230℃温度和2.16kg负荷下测定。

[0228] 第二无规三元共聚物部分 (PP2) 的熔体流动速率MFR₂ (230℃) 的计算:

$$[0229] \quad MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]} \quad (II)$$

[0230] 其中

[0231] w(PP1) 是第一无规三元共聚物部分 (PP1) 的重量分数 [以重量%计],

[0232] w(PP2) 是第二无规三元共聚物部分 (PP2) 的重量分数 [以重量%计],

[0233] MFR (PP1) 是第一无规三元共聚物部分 (PP1) 的熔体流动速率MFR₂ (230℃) [以g/10min计],

[0234] MFR (PP) 是单相双峰丙烯/乙烯/1-丁烯无规三元共聚物组合物 (PP) 的熔体流动速率MFR₂ (230℃) [以g/10min计],

[0235] MFR (PP2) 是第二无规三元共聚物部分 (PP2) 的计算的熔体流动速率MFR₂ (230℃) [以g/10min计]。

[0236] 室温下的二甲苯可溶物部分 (XCS, 重量%): 可溶于二甲苯的聚合物的量在25℃下根据ISO 16152; 第5版; 2005-07-01测定。

[0237] DSC分析、熔融温度 (T_m) 和熔化热 (H_f)、结晶温度 (T_c) 和结晶热 (H_c): 使用TA Instrument Q200差示扫描量热法 (DSC) 对5至7mg样品进行测量。DSC根据ISO 11357/第3部分/方法C2在加热/冷却/加热循环中运行, 扫描速率为10℃/min, 温度范围为-30至+225℃。结晶温度 (T_c) 和结晶热 (H_c) 由冷却步骤测定, 而熔融温度 (T_m) 和熔化热 (H_f) 由第二加热步骤测定。

[0238] 玻璃化转变温度T_g是根据ISO 6721-7通过动态机械分析测定的。测量是在-100℃至+150℃之间的压缩成型样品 (40×10×1mm³) 上以扭转模式进行的, 加热速率为2℃/min, 频率为1Hz。

[0239] 己烷可溶物部分 (C6 FDA), 根据FDA方法 (federal registration, title 21, Chapter 1, part 177, section 1520, s. Annex B (联邦注册, 标题21, 第1章, 第177部分, 第1520节, s. 附件B)) 由薄膜测定己烷可提取聚合物的量。该薄膜是在Collin 30实验室规模流延薄膜生产线上生产的, 熔融温度为250℃, 冷却辊温度为40℃, 薄膜厚度为100μm。

[0240] 己烷可溶性聚合物的量根据FDA方法 (联邦注册, 标题21, 第1章, 第177部分, 第1520节, s. 附件B) 由如上所述制备的薄膜样品测定。提取温度为50℃, 提取时间为2小时。

[0241] 雾度和清晰度是根据ASTM D1003在如下所示生产的厚度为50 μm 的流延薄膜上进行测定的。

[0242] 纵向(MD)和横向(TD)方向的拉伸模量是根据ISO 527-3在23 $^{\circ}\text{C}$ 下对单层流延薄膜生产线上在熔融温度为220 $^{\circ}\text{C}$ 和冷却辊温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下生产的50 μm 厚度的流延薄膜进行测定的,如下所示。测试以1mm/min的十字头速度进行直至屈服极限,并以10mm/min的速度进行直至试样断裂。

[0243] 热粘力是根据基于ASTM F1921-12-方法B的修改方法,在J&B热粘性试验机上在单层流延薄膜生产线上在220 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融温度和20 $^{\circ}\text{C}$ 的冷却辊温度下生产的50 μm 厚度的薄膜测定的。

[0244] 试样切割机:

[0245] 使用滚筒切割机或条带切割机将试样切割至25mm($\pm 0.5\%$)的宽度。

[0246] 测试机:

[0247] • 密封条长度:50mm

[0248] • 密封条宽度:5mm

[0249] • 密封条形状:扁平

[0250] • 密封条材质:黄铜-镍

[0251] • 密封条涂层:NIPTEF[®]

[0252] • 密封条的粗糙度:约1 μm

[0253] • 力测量:压电式力传感器

[0254] • 温度测量:2个独立的加热系统

[0255] 厚度测量设备:(根据ISO 4593:1993的精度)

[0256] • 位置指示器(Heidenhain;型号:ND 280)

[0257] • 触摸探头(Heidenhain;型号:MT 1281)

[0258] 测量表面:抛光的平面/平面

[0259] 每个面的直径:6.5mm

[0260] 样品/试验试样的调节:

[0261] 所有试验试样必须在标准大气中制备,以便在23 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)和50%($\pm 10\%$)相对湿度下进行调节和测试。

[0262] 开始测试前试验试样在标准大气中的最短调节时间: $>16\text{h}$ 。

[0263] 薄膜样品挤出和开始测试之间的最短存储时间: $>88\text{h}$ 。

[0264] 试样制备:

[0265] 试样类型:在样品的整个宽度上取得的平行切割条纹,25mm(宽度) \times 约320mm(长度)。

[0266] 试样定向:机器方向

[0267] 试样(薄膜)应无灰尘、指纹、皱纹、褶皱、皱缩或其他明显缺陷。切割试样的边缘应光滑且无缺口。

[0268] 厚度测量:

[0269] 试验试样的厚度是在密封区域测量的。

[0270] 热粘-密封工艺:

[0271] 试验应在与调节相同的大气条件下进行。

[0272] 在限定的温度、接触时间和压力条件下,通过两个扁平加热密封钳口(NIPTEF®, 5*50mm)施加压力来密封制备好的试样条。

[0273] 使用自动试样折叠设备将试样折叠在密封钳口之间。密封钳口闭合,经过预设的密封时间后,密封钳口打开,热封完成。选定的冷却时间过去,下部样品夹具向下移动。在拉动试样的过程中,附接到上部样品夹具的力传感器测量力。然后目视确定故障模式。

[0274] 标准试验条件:

[0275] • 密封温度(环境温度-240°C)

[0276] • 密封时间(厚度<25μm:0.5s;厚度≥25μm:1s)

[0277] • 密封压力(0.15N/mm²)

[0278] • 延迟时间(0.2s)

[0279] • 夹具分离速率(200mm/s)

[0280] 注:参数值可由用户自由选择

[0281] 试验试样数量:每个温度至少3个试样

[0282] 如果一个温度步长的测量值显示出显著偏差,则确保它只是异常值,并测试另外一个试样(试样数量应始终不均匀,但测试试样总数不得超过7个),允许异常值从测量中消除-必须考虑其他原因造成的偏差。

[0283] 温度步长/间隔:5°C↑

[0284] (2°C↑如果两个温度步长之间急剧增加/减少)

[0285] 在低于0.2至0.3N的两个温度步长开始测量。

[0286] 在故障模式烧穿时停止测量

[0287] 还允许有一种带烧穿的故障模式和两种其他故障模式-加上一个附加的温度步长

[0288] 典型的热粘性曲线可能需要每种材料的25至50个试样。

[0289] 结果:

[0290] 该方法的输出是热粘性曲线。热粘性曲线的解释始终依赖于密封力和密封温度之间的关系。

[0291] 热粘性:具有故障模式“剥离”的最高力。当使用3个试样/温度步长时,还允许有两种“剥离”故障模式和任何其他故障模式(烧穿故障模式除外)。

[0292] 偏离ASTM F1921-12第9章,试验在200ms的冷却时间后进行。不考虑ASTM F1921-12第9.8章中描述的测量结束(确定热粘性后试验停止)。试验结束是在薄膜热故障之后。除了标准中描述的故障模式评估之外,还使用附加故障模式。

[0293] 密封起始温度(SIT)

[0294] 该方法用于确定薄膜的密封窗口(密封温度范围)。该程序与热粘性测量类似,但与热粘性相反,密封范围适用于冷却后的密封部(seal,或称为封口)的强度(延迟时间为30s)。

[0295] 密封范围=(密封起始温度至密封结束温度)

[0296] 确定的结果为用户提供了密封薄膜强度的定量有用指示,并显示出最佳密封的温度范围。

[0297] 温度间隔默认设置为5°C,但当曲线显示出两个温度步长之间的力值急剧增加或

减少时,可以将温度间隔减少到1℃,以便表示更好的曲线轮廓。

[0298] 偏离ASTM F1921-12,修改了试验参数密封压力、冷却时间和测试速度。继续测定力/温度曲线直至薄膜热故障。除了标准中描述的故障模式评估之外,还使用附加故障模式。

[0299] 为了表征材料,测量值密封范围起始温度(SIT)、在最大力处的温度(MAX)和密封范围结束温度(SET)也被测定。

[0300] 标准条件:

[0301] 调节时间:>96h

[0302] 密封钳口尺寸:50×5mm

[0303] 密封钳口形状:扁平

[0304] 密封钳口涂层:Niptef

[0305] 密封温度:环境温度-240℃

[0306] 密封温度间隔:5℃

[0307] 密封时间:1s

[0308] 延迟时间:30s

[0309] 密封压力:0.4N/mm² (PE);0.67N/mm² (PP)

[0310] 夹钳(grip)分离速率:42mm/s

[0311] 密封起始力:5N

[0312] 样品宽度:25mm

[0313] 结果:

[0314] 该方法的输出是密封曲线。

[0315] 下限(密封起始温度-SIT)是获得≥5N的密封力时的密封温度。

[0316] B. 实施例

[0317] 所有实施例的聚合工艺中使用的催化剂均为W0 2019/179959 A1中公开的反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4,8-二(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆,即MC-2。负载型茂金属催化剂的制备类似于W0 2019/179959 A1中的IE2。

[0318] 本发明实施例IE1至IE4以及对比例CE1和CE2根据表1中给出的条件进行聚合(注:反应器R2后给出的MFR₂、C2和C4含量是GPR部分的性能并且根据环管反应器(即PP1)之后和最终粒料(即PP)中测量的值,使用适当的混合规则计算得出的)。

[0319] CE3是齐格勒-纳塔催化的丙烯/乙烯/1-丁烯三元共聚物,可从Borealis AG以商品名TD310BF商购获得。

[0320] 表1:本发明和对比丙烯/乙烯/1-丁烯三元共聚物的聚合条件和性能

[0321]

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4	CE3
预聚合 (R0)								
温度	[°C]	20	20	20	20	20	20	-
压力	[kPa]	5200	5200	5100	5100	5100	5100	-
停留时间	[h]	0.34	0.34	0.33	0.36	0.36	0.35	-
环管 (R1)								
温度	[°C]	65	65	70	70	68	67	-
压力	[kPa]	5100	5100	4900	5000	5000	5000	-
H2/C3比率	[摩尔/千摩尔]	0.10	0.09	0.11	0.11	0.10	0.10	-
C2/C3比率	[摩尔/千摩尔]	17.2	17.3	18.0	18.2	18.6	18.6	-
C4/C3比率	[摩尔/千摩尔]	35.5	51.1	36.7	37.3	38.0	38.7	-

[0322]

分流比(split)	[重量%]	100	100	75	56	51	43	-
MFR ₂	[g/10 min]	4.9	3.4	6.7	5.9	5.6	5.8	-
C2含量	[摩尔%]	1.43	1.52	1.95	1.95	1.36	1.51	-
C4含量	[摩尔%]	2.49	3.49	2.48	2.40	2.56	2.56	-
GPR (R2)								
温度	[°C]	-	-	75	75	75	75	-
压力	[kPa]	-	-	2500	2500	2500	2500	-
H2/C3比率	[摩尔/千摩尔]	-	-	1.50	1.49	1.32	1.28	-
C2/C3比率	[摩尔/千摩尔]	-	-	109	114	96	106	-
C4/C3比率	[摩尔/千摩尔]	-	-	40.8	30.5	35.5	35.3	-
分流比	[重量%]	-	-	25	44	49	57	-
MFR ₂	[g/10 min]	-	-	12.9	8.7	6.7	5.8	-
C2含量	[摩尔%]	-	-	4.12	5.36	4.95	4.93	-
C4含量	[摩尔%]	-	-	4.86	3.28	3.96	3.76	-
粒料								
MFR ₂	[g/10min]	5.0	4.0	7.9	7.0	6.1	5.8	6.0
XCS	[重量%]	0.90	0.98	2.82	2.37	1.93	2.85	6.21
C2含量	[摩尔%]	1.43	1.52	2.49	3.46	3.12	3.46	1.88
C4含量	[摩尔%]	2.49	3.49	3.07	2.79	3.25	3.25	7.47
2,1-区域缺陷	[摩尔%]	0.40	0.27	0.29	0.24	0.23	0.21	0.00
Tm	[°C]	137	133	133	131	130	129	131
Hm	[°C]	83.7	80.8	73.9	71.5	71.1	66.3	n.m.
Tc	[°C]	102	99	94	92	91	90	92
C6 _{FDA}	[重量%]	0.74	0.78	0.99	0.69	0.67	0.70	2.37
C6 _{FDA} /XCS	[-]	0.82	0.80	0.35	0.29	0.35	0.25	0.38

[0323] 表2:由本发明和对比丙烯/乙烯/1-丁烯三元共聚物制成的50 μ m流延薄膜的性能

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4	CE3	
[0324]	拉伸模量 (MD)	[MPa]	646	586	555	491	495	461	453
	清晰度	[%]	85.4	76.7	99.9	97.4	96.9	94.7	n.m.
	雾度	[%]	1.18	1.93	0.16	1.67	1.75	2.38	n.m.
	热粘力	[N]	2.76	4.22	3.70	3.18	3.40	3.28	2.83
	SIT	[°C]	112	109	106	106	105	104	105

[0325] 如表2所示,每个双峰发明实施例的清晰度远好于单峰对比例CE1和CE2。此外,SIT值远低于单峰组合物。

[0326] 当比较各个实施例时,许多另外的优点对于本领域技术人员来说将是清楚的。

[0327] 在相似的共聚单体含量下,IE1具有比CE1或CE2好得多的光学性能(雾度和清晰度),此外,当与CE2相比时,IE1具有更低的热粘力和相似的热粘力,当与CE1相比时,IE1具有更低的T_m、更低的热粘力和改进的热粘力。

[0328] IE2具有与CE3相似的性能;然而,实现所述性能需要少得多的1-丁烯。此外,热粘力更优越。

[0329] IE3和IE4同样具有比CE3更少的1-丁烯并实现更低的热粘力、更高的热粘力和相似的热粘力。

[0330] 此外,本发明实施例具有显著更好的C6可提取物与XCS的比率。CE1和CE2需要更高的1-丁烯含量才能达到可接受的热粘力,这导致更高比例的XCS含量也可被己烷提取。这可能会导致诸如起霜之类的问题。

[0331] 显然,与SSC催化的单峰三元共聚物(CE1和CE2)和齐格勒-纳塔催化的三元共聚物(CE3)相比,本发明的SSC催化的双峰三元共聚物提供了改进的光学和密封性能的平衡。