



(10) 申请公布号 CN 117255734 A

(43) 申请公布日 2023.12.19

(21) 申请号 202280031896.2

(22) 申请日 2022.03.30

(30) 优先权数据

21171528.9 2021.04.30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/058440 2022.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/228812 EN 2022.11.03

(71) 申请人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 王静波 M·加勒蒂纳

K·伯恩赖特纳 P·莱斯基宁

P·克纳佩恩

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理有限公司 11728

专利代理师 李海明 王庆云

(51) Int.Cl.

B29B 7/74 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

包含聚丙烯和烃树脂的聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种聚合物组合物,包含:基于聚合物组合物的总量,含量为70重量%至99重量%的聚丙烯均聚物(A),其中聚丙烯均聚物(A)具有在30g/10min至250g/10min的范围内的根据ISO 1133测定的熔体流动速率, MFR_2 (230°C/2.16kg),在0.0mol%至1.0mol%的范围内的通过 ^{13}C NMR测定的2,1和3,1定向结构缺陷的含量,在90.0%至99.9%的范围内的通过 ^{13}C NMR测定的五元组全同立构规整度(mmmm),和在2.0至15.0的范围内的分子量分布,MWD;和基于聚合物组合物的总量,含量为1重量%至30重量%的烃树脂(B);其中聚合物组合物具有在30g/10min至250g/10min的范围内的根据ISO 1133测定的熔体流动速率, MFR_2 (230°C/2.16kg)。本发明还涉及制备该聚合物组合物的方法、该聚合物组合物用于注塑成型的用途,该聚合物组合物用于生产包装制品的用途以及由该聚合物组合物生产的制品。

1. 一种聚合物组合物,其包含:

基于所述聚合物组合物的总量,含量为70重量%至99重量%的聚丙烯均聚物(A),其中所述聚丙烯均聚物(A)具有

-在30g/10min至250g/10min的范围内的根据ISO 1133测定的熔体流动速率, MFR_2 (230°C/2.16kg),

-在0.0mol%至1.0mol%的范围内的通过 ^{13}C NMR测定的2,1和3,1定向结构缺陷的含量,

-在90.0%至99.9%的范围内,优选在93.0%至99.8%的范围内的通过 ^{13}C NMR测定的五元组全同立构规整度(mmmm),和

-在2.0至15.0的范围内的分子量分布,MWD;和

基于所述聚合物组合物的总量,含量为1重量%至30重量%的烃树脂(B);

其中所述聚合物组合物具有在30g/10min至250g/10min的范围内的根据ISO 1133测定的熔体流动速率, MFR_2 (230°C/2.16kg)。

2. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述聚丙烯均聚物(A)具有

在150°C至170°C的范围内,优选在152°C至164°C的范围内的熔融温度 T_m ;和/或

在0.1mol%至0.9mol%的范围内,优选在0.2mol%至0.8mol%的范围内的通过 ^{13}C NMR测定的2,1和3,1定向结构缺陷的含量;和/或

在3.0至7.5的范围内的分子量分布,MWD。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,

其中所述烃树脂(B)具有在600g/mol至1000g/mol的范围内,优选在660g/mol至980g/mol的范围内,并且更优选在800g/mol至950g/mol的范围内的平均分子量, M_n ;和/或

在1.01g/cm³至1.07g/cm³ (20°C)的范围内,优选在1.02g/cm³至1.06g/cm³ (20°C)的范围内,并且更优选在1.03g/cm³至1.05g/cm³ (20°C)的范围内的根据JIS K0061测定的密度;和/或

其中所述烃树脂(B)为至少部分氢化的石油树脂,优选为完全氢化的树脂。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,

其中,基于所述组合物的总量,所述聚丙烯均聚物(A)的存在量为73重量%至99重量%,优选为78重量%至98.5重量%,更优选为83重量%至98重量%,甚至更优选为88重量%至97.5重量%,并且最优选为90重量%至97.5重量%;和/或

其中基于所述组合物的总量,所述烃树脂(B)的存在量为1重量%至27重量%,优选为1.5重量%至22重量%,更优选为2.0重量%至17重量%,甚至更优选为2.5重量%至12重量%,并且最优选为2.5重量%至10重量%。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物具有

在1500MPa至3000MPa的范围内,优选在1600MPa至2700MPa的范围内,并且更优选在1700MPa至2400MPa的范围内的使用EN ISO1873-2 (狗骨形状,4mm厚度)中描述的注塑成型样品根据ISO 527-2 (十字头速度=1mm/min;23°C)测定的拉伸模量;和/或

15%或更少,优选10%或更少,更优选在0.5%至8%的范围内的使用ENISO 1873-2 (狗骨形状,4mm厚度)中描述的注塑成型样品根据ISO 527-2 (十字头速度=1mm/min;23°C)测定的断裂伸长率。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物具有在25MPa至45MPa的范围内,优选在27MPa至42MPa的范围内,并且更优选在28MPa至40MPa的范围内使用ENISO1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中描述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23°C)测定的拉伸强度;和/或

当在1mm板上测量时65%或更低,优选在5%至65%的范围内的雾度(1mm)。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚丙烯均聚物(A)是在单中心催化剂(SSC)的存在下制备的,其中所述聚丙烯均聚物(A)具有

-在40g/10min至200g/10min的范围内,优选在50g/10min至140g/10min的范围内根据ISO 1133测定的熔体流动速率,MFR₂(230°C/2.16kg),和/或

-在0.1mol%至0.9mol%的范围内,优选在0.2mol%至0.8mol%的范围内,并且更优选在0.30mol%至0.65mol%的范围内通过¹³C NMR测定的2,1和3,1定向结构缺陷的含量,和/或

-在98.0%至99.8%的范围内通过¹³C NMR测定的五元组全同立构规整度(mmmm),和/或

-在2.5至4.0的范围内的分子量分布,MWD;和/或

-在152°C至156°C范围内的熔融温度,T_m。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,

其中,所述聚合物组合物包含成核剂(C),基于所述聚合物组合物的总重量,优选地,所述成核剂(C)的存在量为0.00001重量%至1重量%,优选为0.0001重量%至0.75重量%,并且更优选为0.001重量%至0.5重量%。

9. 根据权利要求8所述的聚合物组合物,

其中,当在1mm板上测量时,所述聚合物组合物具有至少325MPa/%的拉伸模量与雾度(1mm)之比。

10. 一种制备根据权利要求1至9中任一项所述的聚合物组合物的方法,其中所述聚丙烯均聚物是通过在单中心催化剂(SSC)存在下聚合丙烯获得的。

11. 根据权利要求1至9所述的聚合物组合物用于注塑成型的用途。

12. 根据权利要求1至9所述的聚合物组合物用于生产包装制品的用途。

13. 一种制品,其由根据权利要求1至9所述的聚合物组合物生产,优选通过使根据权利要求1至9所述的聚合物组合物模塑生产的制品,更优选通过使根据权利要求1至9的聚合物组合物注塑成型生产的制品。

14. 根据权利要求13所述的制品,其中,所述制品用于包装,优选薄壁包装或食品包装。

15. 根据权利要求13或14所述的制品,其中,所述制品的壁厚在0.1mm至2.5mm的范围内,优选在0.5mm至2.0mm的范围内,更优选在0.7mm至1.5mm的范围内,并且最优选在0.9mm至1.2mm的范围内。

包含聚丙烯和烃树脂的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含聚丙烯均聚物和烃树脂的聚合物组合物、制备该聚合物组合物的方法、该聚合物组合物用于注塑成型的用途以及由该聚合物组合物生产的制品。

背景技术

[0002] 聚合物在日常生活中应用广泛,包括,例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)等聚合物。在享受塑料制品便利的同时,也产生了大量的废弃物。材料的多样性过多会导致塑料废物的混合,给再利用和回收带来麻烦。这就产生了寻找可持续解决方案的需求。

[0003] 聚苯乙烯广泛用于杯子和托盘的热成型(TF);然而,众所周知,PS与PP和PE不互溶。因此,用PP替代PS以减少塑料材料的多样性,特别是在包装方面似乎是必要的。除此之外,苯乙烯单体还会引起健康、安全和环境(HSE)方面的问题。这些方面使得用其他材料,尤其是更常见且已建立回收流程的PP,替代PS是合意的。然而,替代PS是一项具有挑战性的任务,因为PP和PS之间存在明显的差异。PS为玻璃状,在应用温度下为非晶态,因此它具有高刚度、优异的光学性能,但也相当脆。这使得PS难以用PP进行材料间替代。然而,已经进行了多次用PP替代PS的尝试。

[0004] 在包装中,特别是薄壁包装,需要高刚度和良好的加工性能。此外,高透明度通常也很重要。

[0005] 良好的加工性能是通过良好的流动性实现的。在制品的各种制造方法中,例如注塑成型工艺,良好的加工性能允许生产具有低壁厚和/或在模具中长流动路径的制品。需要良好的加工性能以确保较短的生产周期或模具的均匀填充。这对于多型腔工具、复杂的工具设计或长流动路径的情况尤其重要,例如在薄壁制品中的情形。机械性能也很关键,特别是对于薄壁制品而言。特别地,在容器领域中,需要具有足够刚度以进行堆叠的材料。除此之外,还需要材料具有良好的刚度,以减少最终制品的壁厚,从而节省原材料,同时保持冲击性能。同时,始终希望提供具有低雾度的材料,从而使制品内容物具有更好的透视性能。

[0006] 因此,一直需要能够减少塑料材料多样性的聚合物材料,特别是避免PS,并在高刚度和良好加工性以及良好光学性能(例如良好的雾度)的相互冲突的要求之间提供良好的平衡。

[0007] 已经发现,聚丙烯均聚物与烃(HC)树脂的组合可提供合适的性能。

[0008] 现有技术

[0009] EP 2829556 B1涉及一种在多阶段聚合过程中使用单中心催化剂生产多峰聚丙烯均聚物的方法。通过使用改性催化剂,可以获得具有非常高活性的气相步骤。这不仅提高了工艺的整体生产率,而且还提高了可实现的聚合物性能范围:例如,更高的气相分配能够生产具有更宽分子量分布的聚丙烯。此外,实现了熔融温度 T_m 的增加。

[0010] WO 2016/079111 A1公开了基于非邻苯二甲酸酯齐格勒-纳塔催化剂的具有高内消旋序列长度的高流动聚丙烯均聚物。公开了用于医疗应用的新型注塑成型制品。该聚合物具有中等结晶速度和低收缩率。

[0011] EP 3184449 B1要求保护基于非邻苯二甲酸酯齐格勒-纳塔催化剂的成核聚丙烯均聚物或微型无规共聚物,其用于具有改善的HDT和雾度的注塑成型制品。

[0012] EP 0217388 B1涉及一种透明拉伸取向聚合物膜,其包含丙烯聚合物基层,所述丙烯聚合物基层含有低分子量烃树脂,其含量基于所述基层的总重量计算为约10重量%至40重量%;以及位于所述基层上的至少一层聚烯烃顶层,且所述聚烯烃顶层含有基于所述覆盖层的总重量计算为约0.3重量%至1.5重量%量的聚二烷基硅氧烷。其中所述基层在两个取向方向上测量的弹性模量不小于约3,000N/mm²。

[0013] EP 0515969 A1涉及具有一层或多层烃树脂的双轴取向不透明多层可密封聚丙烯薄膜。

[0014] 工业上不断需要提供特别是包含聚丙烯均聚物的聚合物组合物,所述聚合物组合物表现出良好的加工性能以及良好的刚度和良好的光学性能(例如雾度)。

[0015] 因此,本发明的一个目的是提供一种包含聚丙烯的聚合物组合物,所述聚合物组合物具有良好的加工性和良好的刚度以及良好的透明度的平衡。

发明内容

[0016] 因此,本发明人旨在提供一种包含聚丙烯均聚物的聚合物组合物,由此该组合物易于加工,在更高的拉伸模量和断裂伸长率以及良好的光学性能的意义或更好的刚度与雾度性能之比的意义上,该组合物表现出良好的机械和光学性能。本发明的另一个目的是提供具有改进的所述性能平衡的制品。

[0017] 本发明人现已令人惊奇地发现了一种聚合物组合物,其包含以下组分,优选由以下组分组成:

[0018] 基于所述聚合物组合物的总量,含量为70重量%至99重量%的聚丙烯均聚物(A),其中所述聚丙烯均聚物(A)具有

[0019] -在30g/10min至250g/10min的范围内的根据ISO 1133测定的熔体流动速率,MFR₂(230°C/2.16kg),

[0020] -在0.0mol%至1.0mol%的范围内的通过¹³C NMR测定的2,1和3,1定向结构缺陷(regio-defect)的含量,

[0021] -在90.0%至99.9%的范围内,优选在93.0%至99.8%的范围内通过¹³C NMR测定的五元组全同立构规整度(mmmm),和

[0022] -在2.0至15.0的范围内的分子量分布,MWD;和

[0023] 基于所述聚合物组合物的总量,含量为1重量%至30重量%的烃树脂(B);

[0024] 其中所述聚合物组合物具有在30g/10min至250g/10min的范围内的根据ISO 1133测定的熔体流动速率,MFR₂(230°C/2.16kg)。

[0025] 在一个具体的实施方式中,本发明涉及一种用于生产本发明的聚合物组合物的方法,其中所述聚丙烯均聚物是通过在单中心催化剂(SSC)存在下聚合丙烯获得的。

[0026] 在另一个具体的实施方式中,本发明涉及本发明的聚合物组合物用于注塑成型的用途。

[0027] 在另一个具体的实施方式中,本发明涉及本发明的聚合物用于生产包装制品的用途。

[0028] 本发明在另一个具体的实施方式中涉及由本发明的聚合物组合物生产的制品。

具体实施方式

[0029] 根据本发明的聚丙烯均聚物涉及基本上由丙烯单元组成,即至少99.0重量%,更优选至少99.3重量%,还更优选至少99.6重量%,例如至少99.8重量%或至少99.9重量%的丙烯单元组成的聚丙烯。在另一个实施方式中,仅丙烯单元是可检测的,即仅丙烯已聚合。

[0030] 优选地,所述聚丙烯均聚物(A)具有在40g/10min至200g/10min的范围内,并且更优选在50g/10min至140g/10min的范围内根据ISO 1133测定的熔体流动速率, MFR_2 (230°C/2.16kg)。

[0031] 同样优选地,所述聚丙烯均聚物(A)具有在150°C至170°C的范围内,更优选在152°C至164°C的范围内的熔融温度, T_m 。

[0032] 进一步优选地,所述聚丙烯均聚物(A)具有在0.1mol%至0.9mol%的范围内,更优选在0.2mol%至0.8mol%的范围内通过 ^{13}C NMR测定的2,1和3,1定向结构缺陷的含量。

[0033] 在另一个优选的实施方式中,所述聚丙烯均聚物具有在3.0至7.5的范围内分子量分布,MWD。

[0034] 根据本发明的聚丙烯均聚物就分子量分布而言可以是单峰或包括双峰的多峰的。

[0035] 更进一步地,所述聚丙烯均聚物(A)具有在1400MPa至2500MPa的范围内的弯曲模量。

[0036] 根据一个优选的实施方式,所述聚丙烯均聚物(A)具有在150°C至170°C的范围内,优选在152°C至164°C的范围内的熔融温度, T_m ;和/或在0.1mol%至0.9mol%的范围内,优选在0.2mol%至0.8mol%的范围内2,1和3,1定向结构缺陷的含量;和/或在3.0至7.5的范围内分子量分布,MWD;和/或在1400MPa至2500MPa的范围内的弯曲模量。

[0037] 烃树脂,特别是氢化烃树脂,是由石油化工厂中的石脑油等热裂解油中所含的高级不饱和烃制备的热塑性树脂,具有优异的耐热性和耐紫外线(UV)性,并且可以具有粘合性。烃树脂由脂肪族(C5)、芳香族(C9)、DCPD(二环戊二烯)或这些的混合物的石油基原料制成。通常,它们是低分子低聚物,在粘合剂工业中用作增粘剂。文献中描述了合适的材料类型和生产工艺,例如M.J.Zouriaan-Mehr和H.Omidian,M.J.Zouriaan-Mehr&H.Omidian, Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 第40卷,2000年,第1期,第23-49页。

[0038] 优选地,所述烃树脂(B)具有在90°C至160°C的范围内,优选在100°C至150°C的范围内,并且更优选在125°C至145°C的范围内根据JIS K2207测定的软化点。

[0039] 进一步优选地,所述烃树脂(B)具有在600g/mol至1000g/mol的范围内,优选在660g/mol至980g/mol的范围内,并且更优选在800g/mol至950g/mol的范围内平均分子量, M_n 。

[0040] 优选地,所述烃树脂(B)具有在1.01g/cm³至1.07g/cm³ (20°C)的范围内,优选在1.02g/cm³至1.06g/cm³ (20°C)的范围内,并且更优选在1.03g/cm³至1.05g/cm³ (20°C)的范围内根据JIS K0061测定的密度。

[0041] 甚至更优选地,所述烃树脂(B)具有在1.0g/100g至7.0g/100g的范围内,优选在

1.5g/100g至6.0g/100g的范围内,并且更优选在2.0g/100g至3.0g/100g的范围内根据JIS K2605测定的溴值。

[0042] 优选地,所述烃树脂(B)具有在0.0%至10%的范围内,优选在0.5%至7.5%的范围内,并且更优选在1.0%至5.0%的范围内的芳香烃含量。

[0043] 在一个优选的实施方式中,所述烃树脂(B)具有在90°C至160°C的范围内,优选在100°C至150°C的范围内,并且更优选在125°C至145°C的范围内根据JIS K2207测定的软化点;和/或在600g/mol至1000g/mol的范围内,优选在660g/mol至980g/mol的范围内,并且更优选在800g/mol至950g/mol的范围内的平均分子量, M_n ;和/或在1.01g/cm³至1.07g/cm³(20°C)的范围内,优选在1.02g/cm³至1.06g/cm³(20°C)的范围内,并且更优选在1.03g/cm³至1.05g/cm³(20°C)的范围内根据JIS K0061测定的密度;和/或在1.0g/100g至7.0g/100g的范围内,优选在1.5g/100g至6.0g/100g的范围内,并且更优选在2.0g/100g至3.0g/100g的范围内根据JIS K2605测定的溴值;和/或在0.0%至10%的范围内,优选在0.5%至7.5%的范围内,并且更优选在1.0%至5.0%的范围内的芳香烃含量。

[0044] 根据另一个优选的实施方式,烃树脂(B)为至少部分氢化的石油树脂,并且优选为完全氢化的树脂。这种树脂是可商购的。合适的树脂为完全氢化的脂肪族树脂,例如I-MARV,例如I-MARV P140、P-100、P-125(出光化学欧洲有限公司,德国)和Eastotac(伊士曼化学公司)。具有饱和脂环族结构的完全氢化的芳香族树脂例如是:PlastolynTMR1140(伊士曼化学公司)。

[0045] 在完全氢化的烃树脂中,通过任何已知的方法几乎没有、优选没有观察到不饱和度。

[0046] 根据ASTM D1159测定,部分氢化石油树脂可通过其溴值来表征。优选地,适合于本发明的部分氢化石油树脂的溴值为至多50,优选为至多30,更优选为至多15,并且甚至更优选为至多10。

[0047] 在一个优选的实施方式中,基于所述组合物的总量,所述聚丙烯均聚物(A)在所述聚合物组合物中的存在量为73重量%至99重量%,优选为78重量%至98.5重量%,更优选为83重量%至98重量%,甚至更优选为88重量%至97.5重量%,并且最优选为90重量%至97.5重量%。同样优选地,基于所述组合物的总量,所述烃树脂(B)在所述聚合物组合物中的存在量为1重量%至27重量%,优选为1.5重量%至22重量%,更优选为2.0重量%至17重量%,甚至更优选为2.5重量%至12重量%,并且最优选为2.5重量%至10重量%。

[0048] 优选地,所述聚合物组合物具有在40g/10min至220g/10min的范围内,优选在50g/10min至200g/10min的范围内根据ISO 1133测定的熔体流动速率, MFR_2 (230°C/2.16kg)。

[0049] 进一步优选的是,所述聚合物组合物具有在1500MPa至3000MPa的范围内,优选在1600MPa至2700MPa的范围内,并且更优选在1700MPa至2400MPa的范围内使用EN ISO1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23°C)测定的拉伸模量。

[0050] 甚至进一步优选的是,所述聚合物组合物具有在25MPa至45MPa的范围内,优选在27MPa至42MPa的范围内,并且更优选在28MPa至40MPa的范围内使用EN ISO1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23°C)测定的拉伸强度。

[0051] 还进一步优选的是,所述聚合物组合物具有15%或更少,优选10%或更少,更优选在0.5%至8%的范围内的使用EN ISO 1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23℃)测定的断裂伸长率。

[0052] 还优选的是,所述聚合物组合物具有等于或低于135℃,优选等于或低于129℃,并且更优选在105℃至129℃的范围内的结晶温度, T_c 。

[0053] 同样优选的是,所述聚合物组合物具有在140℃至180℃的范围内,优选在145℃至175℃的范围内,并且更优选在150℃至170℃的范围内的熔融温度, T_m 。

[0054] 根据特别优选的实施方式,所述聚合物组合物具有在140℃至180℃的范围内,优选在145℃至175℃的范围内,并且更优选在150℃至170℃的范围内的熔融温度, T_m ;和/或在1500MPa至3000MPa的范围内,优选在1600MPa至2700MPa的范围内,并且更优选在1700MPa至2400MPa的范围内的使用EN ISO1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23℃)测定的拉伸模量;和/或15%或更少,优选10%或更少,更优选在0.5%至8%的范围内的使用EN ISO 1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23℃)测定的断裂伸长率;和/或等于或低于135℃,优选等于或低于129℃,并且更优选在105℃至129℃的范围内的结晶温度, T_c ;和/或在25MPa至45MPa的范围内,优选在27MPa至42MPa的范围内,并且更优选在28MPa至40MPa的范围内的使用EN ISO1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23℃)测定的拉伸强度。

[0055] 优选的是,当在1mm板上测量时,所述聚合物组合物具有65%或更低,优选在5%至65%范围内的雾度(1mm)。

[0056] 特别优选的是一种聚合物组合物,其特征在于满足以下要求中的任意两个:

[0057] a) 至少1500MPa的使用EN ISO1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23℃)测定的拉伸模量;或

[0058] b) 15%或更少的使用EN ISO 1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23℃)测定的断裂伸长率;或

[0059] c) 当在1mm板上测量时,65%或更低的雾度(1mm);或

[0060] d) 在40g/10min至220g/10min的范围内的根据ISO 1133测定的熔体流动速率, MFR_2 (230℃/2.16kg)。

[0061] 进一步优选地,所述聚合物组合物具有

[0062] a) 当在1mm板上测量时,65%或更低,优选在5%至65%范围内的雾度(1mm);和

[0063] b) 在1500MPa至3000MPa的范围内,优选在1600MPa至2700MPa的范围内,并且更优选在1700MPa至2400MPa的范围内的使用EN ISO1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23℃)测定的拉伸模量;和/或

[0064] c) 15%或更少,优选10%或更少,更优选在0.5%至8%的范围内的使用EN ISO 1873-2(狗骨形状,4mm厚度)中所述的注塑成型样品根据ISO 527-2(十字头速度=1mm/min;23℃)测定的断裂伸长率。

[0065] 在一个特别优选的实施方式中,所述聚丙烯均聚物(A)是在单中心催化剂(SSC)存在下生产的,其中所述聚丙烯均聚物(A)具有

[0066] -在40g/10min至200g/10min的范围内,优选在50g/10min至140g/10min的范围内

的根据ISO 1133测定的熔体流动速率, MFR_2 (230°C/2.16kg), 和/或

[0067] -在0.1mol%至0.9mol%的范围内, 优选在0.2mol%至0.8mol%的范围内, 并且更优选在0.30mol%至0.65mol%的范围内通过 ^{13}C NMR测定的2,1和3,1定向结构缺陷的含量, 和/或

[0068] -在98.0%至99.8%的范围内通过 ^{13}C NMR测定的五元组全同立构规整度(mmmm), 和/或

[0069] -在2.5至4.0的范围内的分子量分布, MWD, 和/或

[0070] -在152°C至156°C范围内的熔融温度, T_m 。

[0071] 在一个优选的实施方式中, 所述聚合物组合物包含成核剂(C)。优选地, 所述成核剂(C)是 α -成核剂或澄清剂。

[0072] 本发明的聚合物组合物中存在的成核剂可以选自:

[0073] (i) 一元羧酸和多元羧酸的盐, 例如叔丁基苯甲酸铝, 和

[0074] (ii) 二亚苄基山梨醇(例如1,3:2,4二亚苄基山梨醇)和C1-C8-烷基取代的二亚苄基山梨醇衍生物, 例如甲基二亚苄基山梨醇、乙基二亚苄基山梨醇或二甲基二亚苄基山梨醇(例如1,3:2,4二(甲基亚苄基)山梨醇), 或取代的壬醇衍生物, 例如1,2,3-三脱氧-4,6:5,7-双-0-[(4-丙基苯基)亚甲基]-壬醇, 或和苯三酰胺, 例如取代的1,3,5-苯三酰胺, 例如N,N',N''-三叔丁基-1,3,5-苯三甲酰胺, N,N',N''-三环己基-1,3,5-苯三甲酰胺, 和N-[3,5-双-(2,2-二甲基-丙酰氨基)-苯基]-2,2-二甲基-丙酰胺; 其中优选1,3:2,4二(甲基亚苄基)山梨醇, 和

[0075] (iii) 磷酸二酯盐, 例如羟基-双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯]铝, 和羟基双(2,4,8,10-四叔丁基-6-羟基-12H二苯并(d,g)(1,3,2)二氧杂磷杂环辛二烯6-氧化物)铝盐, 和

[0076] (iv) 聚(乙烯基-环己烷)或聚(乙烯基-环戊烷)。

[0077] 聚(乙烯基-环己烷)或聚(乙烯基-环戊烷)成核剂是聚合物成核剂。这种聚合物成核剂可以通过所谓的BNT技术(即反应器内成核)掺入, 其描述于例如专利文献中, 例如WO 2016/055361中。

[0078] 在本发明中设想还可以使用 α -成核剂的混合物。

[0079] 根据一个优选的实施方式, 所述聚合物组合物包含成核剂(C), 其中, 所述成核剂(C)的存在量为0.00001重量%至1重量%, 优选为0.0001重量%至0.75重量%, 并且更优选为0.001重量%至0.5重量%。

[0080] 本发明的成核聚合物组合物的特征在于刚度与光学性质的显著平衡, 以拉伸模量与雾度之比(TM/雾度)表示。

[0081] 该TM/雾度之比可以是至少150MPa/%或更高, 例如至少155MPa/%; 200MPa/%; 250MPa/%; 275MPa/%或300MPa/%。

[0082] 特别优选的是300MPa/%或更高, 例如325MPa/%, 335MPa/%或345MPa/%或更高的TM/雾度比。

[0083] 然而, 在本发明中设想, 本发明的聚合物组合物可以包含另外的成分, 例如添加剂(稳定剂、润滑剂、着色剂)或聚合物改性剂。

[0084] 聚合工艺

[0085] 本发明的聚丙烯均聚物可以通过任何已知的聚合工艺来生产,无论这些工艺是单阶段或多阶段工艺,例如淤浆或气相工艺。

[0086] 在多阶段工艺的情况下,优选的工艺是“环流-气相”工艺,例如由丹麦BorealisA/S开发的技术(称为**BORSTAR®**技术)描述于例如专利文献中,例如在EP 0887379,W0 92/12182,W0 2004/000899,W0 2004/111095,W0 99/24478,W0 99/24479,W0 00/68315,W02015/082379或W02015/082379或W02015/0111134中。

[0087] 另一种合适的淤浆-气相工艺是LyondellBasell Industries的**Spheripol®**工艺。

[0088] 催化剂

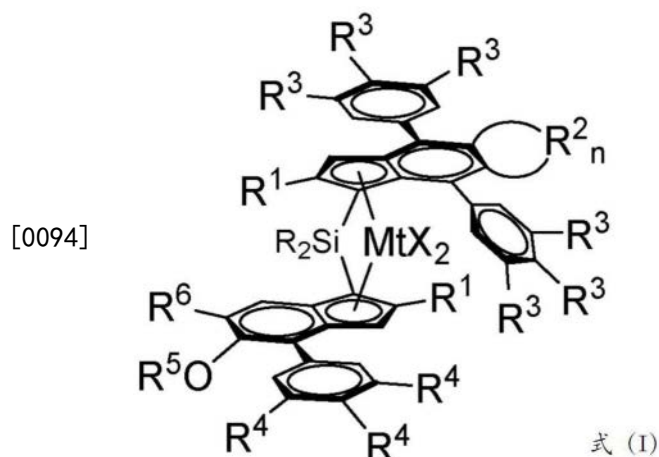
[0089] 用于生产聚丙烯均聚物的可能的催化剂描述于本文以及W0 2019/179959和W0 2017/216093中。

[0090] 聚丙烯均聚物可以通过在单中心催化剂(SSC)或齐格勒-纳塔催化剂(ZNC)存在下聚合丙烯而获得。

[0091] 单中心催化剂

[0092] 用于生产聚丙烯组合物的单中心催化剂描述于本文和W0 2019/179959中,其通过引用并入本文。

[0093] 所使用的茂金属催化剂配合物具有式(I):



[0095] 在式(I)的配合物中,优选Mt是Zr或Hf,优选Zr;每个X是一个σ配体。最优选地,每个X独立地为氢原子、卤素原子、C₁₋₆烷氧基或R'基团,其中R'为C₁₋₆烷基、苯基或苄基。最优选地,X为氯、苄基或甲基。优选地,两个X基团相同。最优选的选择为两个氯、两个甲基或两个苄基,尤其为两个氯。

[0096] 在式-SiR₂-中,每个R独立地为C₁-C₂₀烷基、C₆-C₂₀芳基、C₇-C₂₀芳基烷基或C₇-C₂₀烷基芳基。因此,术语C₁₋₂₀烷基包括C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₂₋₂₀炔基、C₃₋₂₀环烷基、C₃₋₂₀环烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₇₋₂₀芳基烷基或者这些基团的当然混合物,例如被烷基取代的环烷基。除非另有说明,优选的C₁₋₂₀烷基为C₁₋₂₀烷基、C₄₋₂₀环烷基、C₅₋₂₀环烷基-烷基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基或C₆₋₂₀芳基。

[0097] 优选地,两个R基团相同。优选的是,R为C₁-C₁₀烷基或C₆-C₁₀芳基,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、C₅₋₆-环烷基、环己基甲基、苯基或苄基,更优选地,两个R

都为 C_1-C_6 -烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_6 -芳基,例如 C_1-C_4 -烷基、 C_{5-6} 环烷基或 C_6 -芳基,并且最优选地,两个 R 都为甲基,或者一个为甲基而另一个为环己基。最优选的桥为 $-Si(CH_3)_2-$ 。

[0098] 每个 R^1 独立地相同或可以不同且为 CH_2-R^7 基团,其中 R^7 为H或直链或支链 C_{1-6} -烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基或 C_{3-8} 环烷基(例如环己基)、 C_{6-10} 芳基(优选苯基)。

[0099] 优选地,两个 R^1 相同且为 CH_2-R^7 基团,其中 R^7 为H或直链或支链 C_1-C_4 -烷基,更优选地,两个 R^1 相同且为 CH_2-R^7 基团,其中 R^7 为H或直链或支链 C_1-C_3 -烷基。最优选地,两个 R_1 都为甲基。

[0100] 每个 R^2 独立地为 $-CH=$ 、 $-CY=$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CHY-$ 或 $-CY_2-$ 基团,其中Y为 C_{1-10} 烷基,优选 C_{1-4} 烷基并且其中n为2-6,优选3-4。

[0101] 每个取代基 R^3 和 R^4 独立地相同或可以不同,并且为氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、OY基团或 C_{7-20} 芳基烷基、 C_{7-20} 烷基芳基或 C_{6-20} 芳基,优选氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基或 C_{6-20} 芳基,并且任选地,两个相邻的 R^3 或 R^4 基团可以是环的一部分,该环包括它们所键合的苯基碳原子。更优选地, R^3 和 R^4 为氢或直链或支链 C_1-C_4 烷基或OY-基团,其中Y为 C_{1-4} 烷基。甚至更优选地,每个 R^3 和 R^4 独立地为氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基或甲氧基,尤其是氢、甲基或叔丁基,其中每个苯基中至少一个 R^3 和至少一个 R^4 不为氢。

[0102] 因此,优选每个苯基上的一个或两个 R^3 不为氢,更优选在两个苯基上 R^3 是相同的,例如两个苯基都为3',5'-二甲基或4'-叔丁基。对于茛基部分,优选苯基上的一个或两个 R^4 不为氢,更优选两个 R^4 不为氢,并且最优选这两个 R^4 相同,例如都为3',5'-二甲基或3',5'-二叔丁基。

[0103] R^5 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基、 C_{7-20} 芳基烷基、 C_{7-20} 烷基芳基或 C_6-C_{20} 芳基。 R^5 优选为直链或支链 C_1-C_6 烷基或 C_{6-20} 芳基,更优选为直链 C_1-C_4 烷基,甚至更优选为 C_1-C_2 烷基,并且最优选为甲基。

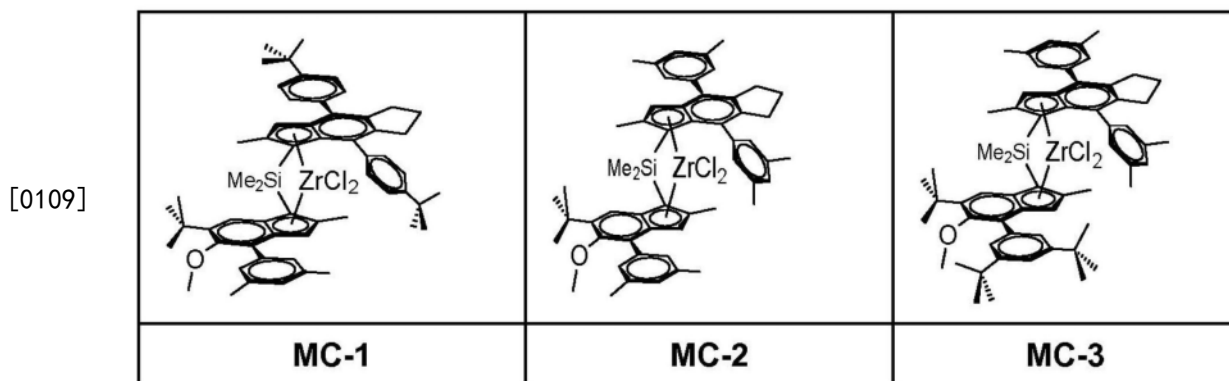
[0104] R为 $C(R^8)_3$ 基团,其中 R^8 为直链或支链 C_1-C_6 烷基。每个R独立地为 C_1-C_{20} -烷基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_7-C_{20} -芳基烷基或 C_7-C_{20} -烷基芳基。优选地,每个 R^8 相同或不同,其中 R^8 为直链或支链 C_1-C_4 烷基,更优选 R^8 相同且为 C_1-C_2 烷基。最优选地,所有 R^8 基团都是甲基。

[0105] 具体的茂金属催化剂配合物包括:

[0106] 外消旋-反-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(4'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-对称引达省-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(MC-1);

[0107] 外消旋-反-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-对称引达省-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(MC-2);

[0108] 外消旋-反-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-对称引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆(MC-3)或其相应的二甲基锆类似物。



[0110] 为了避免疑义,以上提供的取代基的任何狭义定义可以与任何其他取代基的任何其他广义或狭义定义组合。在整个上述公开内容中,当提出取代基的狭义定义时,该狭义定义被视为与本申请中其他取代基的所有广义和狭义定义一起公开。

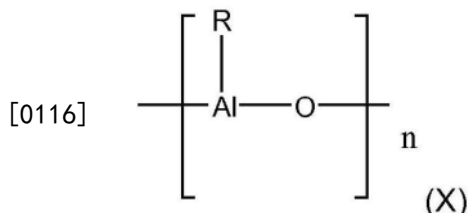
[0111] 配体

[0112] 形成茂金属催化剂所需的配体可以通过任何方法合成,并且熟练的有机化学家将能够设计各种合成方案来制造必要的配体材料。WO 2007/116034公开了必要的化学反应并且通过引用并入本文。合成方案一般还可参见WO 2002/02576、WO 2011/135004、WO 2012/084961、WO2012/001052、WO 2011/076780、WO 2015/158790和WO 2019/179959。实施例部分还为技术人员提供了充分的指导。

[0113] 助催化剂

[0114] 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。这里,包含含硼助催化剂和/或铝氧烷助催化剂的助催化剂体系与上面定义的茂金属催化剂配合物组合使用。

[0115] 铝氧烷助催化剂可以是式(X)之一:



[0117] 其中n通常为6至20并且R具有以下含义。

[0118] 铝氧烷是在有机铝化合物部分水解时形成的,例如式 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} 芳基烷基或烷基芳基和/或苯基或萘基,其中Y可以为氢、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(X)低聚物的混合物。

[0119] 优选的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)。根据本发明用作助催化剂的铝氧烷由于其制备方式而不是纯化合物,因此下文中铝氧烷溶液的摩尔浓度基于其铝含量。

[0120] 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。

[0121] 本领域技术人员应当理解,当使用基于硼的助催化剂时,通常通过其与烷基铝化合物例如TIBA反应来预烷基化该配合物。这个程序是众所周知的并且可以使用任何合适的

烷基铝,例如Al(C₁₋₆-烷基)₃。优选的烷基铝化合物为三乙基铝、三异丁基铝、三异己基铝、三正辛基铝和三异辛基铝。或者,当使用硼酸盐助催化剂时,茂金属催化剂配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配合物。

[0122] 感兴趣的基于硼的助催化剂包括式(Z)的那些

[0123] BY₃ (Z)

[0124] 其中Y相同或不同,并且为氢原子、1个至约20个碳原子的烷基、6个至约15个碳原子的芳基、各自在烷基中具有1个至10个碳原子并且在芳基中具有6-20个碳原子的烷基芳基、芳基烷基、卤代烷基或卤代芳基或氟、氯、溴或碘。Y的优选实例为甲基、丙基、异丙基、异丁基或三氟甲基,不饱和基团,例如芳基或卤代芳基,如苯基、甲苯基、苄基、对氟苯基、3,5-二氟苯基、五氯苯基、五氟苯基、3,4,5-三氟苯基和3,5-二(三氟甲基)苯基。优选的选项为三氟硼烷、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。特别优选的是三(五氟苯基)硼烷。

[0125] 然而,优选使用硼酸盐,即含有硼酸根³⁺离子的化合物。此类离子助催化剂优选含有非配位阴离子,例如四(五氟苯基)硼酸根和四苯基硼酸根。合适的平衡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。

[0126] 可以使用的优选离子化合物包括:四(苯基)硼酸三乙基铵、四(苯基)硼酸三丁基铵、四(甲苯基)硼酸三甲基铵、四(甲苯基)硼酸三丁基铵、四(五氟苯基)硼酸三丁基铵、四(二甲基苯基)硼酸三丙基铵、四(三氟甲基苯基)硼酸三丁基铵、四(4-氟苯基)硼酸三丁基铵、四(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基环己基铵,四(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苄基铵,四(苯基)硼酸-N,N-二甲基苯铵,四(苯基)硼酸-N,N-二乙基苯铵,四(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸-N,N-二(丙基)铵、四(五氟苯基)硼酸二(环己基)铵、四(苯基)硼酸三苯基磷、四(苯基)硼酸三乙基磷、四(苯基)硼酸二苯基磷、四(苯基)硼酸三(甲基苯基)磷、四(苯基)硼酸三(二甲基苯基)磷、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓或四(五氟苯基)硼酸二茂铁。

[0127] 优选四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基环己基铵或四(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苄基铵。某些硼助催化剂是特别优选的。优选的硼酸盐包含三苯甲基离子。因此,特别优选使用四五氟苯基硼酸-N,N-二甲基铵和Ph₃CB(PhF₅)₄以及类似物。

[0128] 还优选的助催化剂为铝氧烷,更优选甲基铝氧烷,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基于硼的助催化剂的组合。优选的助催化剂为铝氧烷,最优选甲基铝氧烷。

[0129] 助催化剂的合适量是本领域技术人员所熟知的。

[0130] 硼与茂金属的金属离子的摩尔比可以在0.5:1mol/mol至10:1mol/mol的范围内,优选在1:1mol/mol至10:1mol/mol的范围内,特别是在1:1mol/mol至5:1mol/mol的范围内。

[0131] 铝氧烷中的Al与茂金属的金属离子的摩尔比可以在1:1mol/mol至2000:1mol/mol

的范围内,优选在10:1mol/mol至1000:1mol/mol的范围内,并且更优选在50:1mol/mol至500:1mol/mol的范围内。

[0132] 催化剂制造

[0133] 如本领域众所周知,茂金属催化剂配合物可以与合适的助催化剂组合用作丙烯聚合的催化剂,例如在溶剂如甲苯或脂肪族烃中(即用于溶液聚合)。优选地,丙烯的聚合在冷凝相或气相中进行。

[0134] 本发明的催化剂可以以负载或非负载形式使用。所使用的粒状载体材料优选为有机或无机材料,例如二氧化硅、氧化铝或氧化锆,或混合氧化物,例如二氧化硅-氧化铝,特别是二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝。优选使用二氧化硅载体。本领域技术人员知道负载茂金属催化剂所需的程序。

[0135] 特别优选地,载体是多孔材料,使得配合物可以负载到载体的孔中,例如使用与WO 94/14856、WO 95/12622和WO 2006/097497中描述的那些类似的方法。颗粒尺寸并不关键,但优选在5 μ m至200 μ m的范围内,更优选在20 μ m至80 μ m的范围内。这些载体的使用在本领域中是常规的。

[0136] 或者,根本不使用载体。这种催化剂可以在溶液中制备,例如在芳香族溶剂如甲苯中,通过使茂金属(作为固体或作为溶液)与助催化剂(例如预先溶解在芳香族溶剂中的甲基铝氧烷或硼烷或硼酸盐)接触来制备,或者可以通过将溶解的催化剂组分依次添加到聚合介质中来制备。

[0137] 也可以不使用外部载体,但催化剂仍然以固体颗粒形式存在。因此,不使用外部载体材料,例如惰性有机或无机载体,例如如上所述的二氧化硅。

[0138] 为了提供固体形式的催化剂而不使用外部载体,优选使用液/液乳液体系。该方法包括在溶剂中形成分散的催化剂组分(i)和(ii),以及固化所述分散的液滴以形成固体颗粒。

[0139] 具体地,该方法涉及制备一种或多种催化剂组分的溶液;将所述溶液分散在溶剂中以形成乳液,其中所述一种或多种催化剂组分存在于分散相的液滴中;在不存在外部颗粒状多孔载体的情况下,将催化剂组分固定在分散的液滴中,以形成包含所述催化剂的固体颗粒,以及任选地回收所述颗粒。

[0140] 该工艺能够制造具有改善形态的活性催化剂颗粒(例如具有预定的球形、表面性能和颗粒尺寸)并且不使用任何添加的外部多孔载体材料,例如无机氧化物(如二氧化硅)。术语“制备一种或多种催化剂组分的溶液”是指形成催化剂的化合物可以合并并在一种溶液中,该溶液被分散到不混溶的溶剂中,或者,可以为每一部分的形成催化剂的化合物制备至少两种单独的催化剂溶液,然后将其依次分散到溶剂中。

[0141] 必要方法的完整公开可以在WO 03/051934中找到,其通过引用并入本文。

[0142] 齐格勒-纳塔催化剂

[0143] 用于生产聚丙烯组合物的另一种催化剂描述于本文和WO 2017/216093中,其也通过引用并入本文。

[0144] 该催化剂是固体齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C),其包含IUPAC第4族至第6族过渡金属的化合物(TC),例如钛,第2族金属化合物(MC),例如镁,和内电子给体(ID)为邻苯二甲酸酯或优选为非邻苯二甲酸化合物,优选为非邻苯二甲酸酯,还更优选为非邻苯二甲酸二酯,如

下文更详细地描述。因此,在优选的实施方式中,催化剂完全不含不需要的邻苯二甲酸化合物。此外,固体催化剂不含任何外部载体材料,如二氧化硅或 $MgCl_2$,但催化剂是自负载的。

[0145] 齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)可以通过所获得的方式进一步定义。因此,齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)优选通过包括以下步骤的方法获得:

[0146] a)

[0147] a1) 提供至少第2族金属烷氧基化合物(Ax)的溶液,所述至少第2族金属烷氧基化合物(Ax)为第2族金属化合物(MC)与一元醇(A)任选地在有机液体反应介质中的反应产物,所述一元醇(A)除了羟基部分外还包含至少一个醚部分;或

[0148] a2) 提供至少第2族金属烷氧基化合物(Ax')的溶液,所述至少第2族金属烷氧基化合物(Ax')为第2族金属化合物(MC)与所述一元醇(A)和式ROH的一元醇(B)的醇混合物任选地在有机液体反应介质中的反应产物;或

[0149] a3) 提供所述第2族金属烷氧基化合物(Ax)和第2族金属烷氧基化合物(Bx)的混合物的溶液,所述第2族金属烷氧基化合物(Bx)是第2族金属化合物(MC)和所述一元醇(B)任选地在有机液体反应介质中的反应产物;或

[0150] a4) 提供式 $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ 的第2族金属醇盐溶液或式 $M(OR_1)_nX_{2-n}$ 和式 $M(OR_2)_mX_{2-m}$ 的第2族金属醇盐的混合物,其中M是第2族金属,X是卤素, R_1 和 R_2 是 C_2 至 C_{16} 碳原子的不同烷基,并且 $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ 和 $n+m+(2-n-m)=2$,前提是 n 和 $m \neq 0$, $0 < n' \leq 2$ 且 $0 < m' \leq 2$;和

[0151] b) 将步骤a)的所述溶液添加至第4族至第6族过渡金属的至少一种化合物(TC)中,并且

[0152] c) 获得固体催化剂组分颗粒,

[0153] 以及在步骤c)之前的任何步骤添加内电子给体(ID),优选非邻苯二甲酸内电子给体(ID)。

[0154] 因此,优选将内电子给体(ID)或其前体添加到步骤a)的溶液中或在添加步骤a)的溶液之前添加到过渡金属化合物中。

[0155] 根据上述程序,根据物理条件,特别是步骤b)和c)中使用的温度,可以通过沉淀法或乳液-固化法获得齐格勒-纳塔催化剂(ZNC)。乳液在本申请中也称为液/液两相体系。

[0156] 在这两种方法(沉淀法或乳液-固化法)中,催化剂的化学性质是相同的。

[0157] 在沉淀方法中,将步骤a)的溶液与步骤b)中的至少一种过渡金属化合物(TC)组合,并且整个反应混合物保持在至少 $50^\circ C$,优选在 $55^\circ C$ 至 $110^\circ C$ 的温度范围内,更优选在 $70^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 的范围内,以确保固体颗粒形式的催化剂组分完全沉淀(步骤c)。

[0158] 在步骤b)中的乳液-固化方法中,通常在较低温度(例如 $-10^\circ C$ 至低于 $50^\circ C$,优选 $-5^\circ C$ 至 $30^\circ C$)下,将步骤a)的溶液添加至至少一种过渡金属化合物(TC)中。在搅拌乳液期间,温度通常保持在 $-10^\circ C$ 至低于 $40^\circ C$,优选 $-5^\circ C$ 至 $30^\circ C$ 。乳液分散相的液滴形成活性催化剂组合物。液滴的固化(步骤c)适当地通过将乳液加热到 $70^\circ C$ 至 $150^\circ C$,优选 $80^\circ C$ 至 $110^\circ C$ 来进行。

[0159] 本发明优选使用乳液-固化法制备的催化剂。

[0160] 在一个优选的实施方式中,步骤a)中使用 a_2 或 a_3)的溶液,即(Ax')的溶液或(Ax)和(Bx)的混合物的溶液,尤其是 a_2)的溶液。

[0161] 优选地,第2族金属(MC)是镁。

[0162] 如上定义的烷氧基镁化合物可以在催化剂制备方法的第一步中原位制备,步骤a),通过如上所述使镁化合物与一种或多种醇反应,或者所述烷氧基镁化合物可以是单独制备的烷氧基镁化合物,或者它们甚至可以作为现成的烷氧基镁化合物商购获得并原样用于本发明的催化剂制备方法中。

[0163] 醇(A)的说明性实例为乙二醇单烷基醚。优选的醇(A)为C₂至C₄的乙二醇单烷基醚,其中醚部分包含2至18个碳原子,优选4至12个碳原子。优选的实例为2-(2-乙基己氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-己氧基乙醇和1,3-丙二醇-单丁醚、3-丁氧基-2-丙醇,特别优选的是2-(2-乙基己氧基)乙醇、1,3-丙二醇-单丁基醚和3-丁氧基-2-丙醇。

[0164] 示例性的一元醇(B)具有式ROH,其中R为直链或支链C₂-C₁₆烷基残基,优选C₄-C₁₀,更优选C₆-C₈烷基残基。最优选的一元醇是2-乙基-1-己醇或辛醇。

[0165] 优选分别使用烷氧基镁化合物(Ax)和(Bx)的混合物或醇(A)和(B)的混合物,并且以Bx:Ax或B:A的摩尔比为10:1至1:10,更优选6:1至1:6,最优选4:1至1:4使用。

[0166] 烷氧基镁化合物可以是如上所定义的一种或多种醇与选自二烷基镁、烷基镁醇盐、镁二醇盐、烷氧基卤化镁和烷基卤化镁中的镁化合物的反应产物。此外,可以使用镁二醇盐、镁二芳醇盐、芳氧基卤化镁、镁芳醇盐和烷基镁芳醇盐。烷基可以是相似或不同的C₁-C₂₀烷基,优选C₂-C₁₀烷基。当使用时,典型的烷基-烷氧基镁化合物是乙基丁醇镁、丁基戊醇镁、辛基丁醇镁和辛基辛醇镁。优选使用二烷基镁。最优选的二烷基镁为丁基辛基镁或丁基乙基镁。

[0167] 除了醇(A)和醇(B)之外,镁化合物还可以与式R^m(OH)_m的多元醇(C)反应以获得所述醇镁化合物。如果使用的话,优选的多元醇是这样的醇,其中R^m为直链、环状或支链的C₂至C₁₀烃残基,并且m为2至6的整数。

[0168] 步骤a)的烷氧基镁化合物因此选自二烷氧基镁、二芳氧基镁、烷氧基卤化镁、芳氧基卤化镁、烷基烷氧基镁、芳基烷氧基镁和烷基芳氧基镁。另外,可以使用二卤化镁和二烷氧基镁的混合物。

[0169] 用于制备本发明催化剂的溶剂可以选自具有5至20个碳原子,更优选5至12个碳原子的芳香族和脂肪族直链、支链和环状烃,或其混合物。合适的溶剂包括苯、甲苯、异丙苯、二甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷。特别优选己烷和戊烷。

[0170] 制备烷氧基镁化合物的反应可以在40°C至70°C下进行。最合适的温度根据所使用的镁化合物和一种或多种醇来选择。

[0171] 第4族至第6族的过渡金属化合物优选为钛化合物,最优选卤化钛,如TiCl₄。

[0172] 用于制备本发明所用的催化剂的内电子给体(ID)优选选自非邻苯二甲酸(二)酸的(二)酯、1,3-二醚、它们的衍生物和混合物。特别优选的内电子给体是单不饱和二羧酸二酯,特别是属于包括丙二酸酯、马来酸酯、琥珀酸酯、柠康酸酯、戊二酸酯、环己烯-1,2-二酸酯和苯甲酸酯的酯,以及它们的任何衍生物和/或混合物。优选的例子为例如取代的马来酸酯和柠康酸酯,最优选为柠康酸酯。

[0173] 在乳液法中,可以通过简单搅拌并任选地添加(另外)一种或多种溶剂和添加剂来形成两相液-液体系,例如湍流最小化剂(TMA)和/或乳化剂和/或乳液稳定剂,如表面活性剂,其以本领域已知的方式使用以促进乳液的形成和/或稳定乳液。优选地,表面活性剂为

丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物。特别优选的是无支链的C₁₂至C₂₀ (甲基) 丙烯酸酯, 例如聚甲基丙烯酸十六烷基酯和聚甲基丙烯酸十八烷基酯及其混合物。如果使用的话, 湍流最小化剂 (TMA) 优选选自具有6至20个碳原子的 α -烯炔单体的 α -烯炔聚合物, 如聚辛烯、聚壬烯、聚癸烯、聚十一碳烯或聚十二碳烯或其混合物。最优选的是聚癸烯。

[0174] 通过沉淀或乳液-固化方法获得的固体颗粒产物可以用芳香族烃和/或脂肪族烃, 优选用甲苯、庚烷或戊烷和/或用TiCl₄洗涤至少一次, 优选至少两次, 最优选至少三次。洗涤溶液还可以含有供体和/或第13族化合物, 如三烷基铝、卤代烷基铝化合物或烷氧基铝化合物。铝化合物也可以在催化剂合成过程中添加。催化剂可以进一步干燥, 例如通过蒸发或用氮气吹扫, 或者可以将其浆化成油状液体而无需任何干燥步骤。

[0175] 最终获得的齐格勒-纳塔催化剂理想地为颗粒形式, 其平均粒径范围通常为5 μ m至200 μ m, 优选10 μ m至100 μ m。颗粒是致密的, 具有低孔隙率并且具有低于20g/m², 更优选低于10g/m²的表面积。通常, Ti的量为催化剂组合物的1重量%至6重量%, Mg的量为催化剂组合物的10重量%至20重量%, 并且给体的量为催化剂组合物的10重量%至40重量%。

[0176] 催化剂制备的详细描述公开于WO 2012/007430, EP 2610271, EP 2610270和EP2610272中, 这些文献通过引用并入本文。

[0177] 齐格勒-纳塔催化剂优选与烷基铝助催化剂和任选的外部给体联合使用。

[0178] 作为本聚合方法中的另外的组分, 优选存在外给体 (ED)。合适的外给体 (ED) 包括某些硅烷、醚、酯、胺、酮、杂环化合物以及这些的混合物。特别优选使用硅烷。

[0179] 此类硅烷的具体实施例为二环戊基二甲氧基硅烷 (CAS 126990-35-0), 环己基 (甲基) 二甲氧基硅烷 (CAS17865-32-6), 三甲氧基 (1,1,2-三甲基丙基) 硅烷 (即己基三甲氧基硅烷, CAS 142877-45-0), 或叔丁基二甲氧基 (甲基) 硅烷 (CAS18293-81-7)。

[0180] 制品

[0181] 优选地, 该制品通过使本发明的聚合物组合物模塑来生产。

[0182] 因此该制品可以是“模塑制品 (molded article)”。术语“模塑制品”旨在涵盖通过任何常规成型技术生产的制品, 例如注塑成型、拉伸成型、挤出吹塑成型、压缩成型、滚塑成型或注塑拉伸吹塑成型。

[0183] 该术语并不旨在涵盖通过铸造或挤出 (例如挤出吹塑成型) 生产的制品。因此, 该术语不旨在包括膜或片材。

[0184] 优选通过注塑成型、拉伸成型或注塑拉伸吹塑成型生产的制品。

[0185] 甚至更优选地, 制品通过注塑成型根据本发明的聚合物组合物来生产。

[0186] 根据优选的实施方式, 该制品用于包装, 优选薄壁包装或食品包装。

[0187] 在一个优选的实施方式中, 制品的壁厚在0.1mm至2.5mm的范围内, 优选在0.5mm至2.0mm的范围内, 更优选在0.7mm至1.5mm的范围内, 并且最优选在0.9mm至1.2mm的范围内。

[0188] 本发明的制品可以是容器, 例如杯子、桶、烧杯、托盘或此类制品的一部分, 例如透明窗、盖子等。

[0189] 本发明的制品特别适合于容纳食品, 尤其是冷冻食品, 例如冰淇淋、冷冻液体、酱汁、预煮的方便产品等。

[0190] 本发明的制品还适合医疗或诊断目的, 例如注射器、烧杯、移液管等。

[0191] 然而, 在本发明中设想, 由本发明的聚合物组合物生产的制品可以包含另外的成

分,例如非常少量的添加剂(稳定剂、润滑剂、着色剂)或聚合物改性剂。

[0192] 现在将通过下面提供的实施例进一步详细地描述本发明。

[0193] 实验部分

[0194] 测定方法

[0195] 除非另有说明,使用以下方法来测定如说明书或实验部分和下面的权利要求中给出的聚合物组合物或其组分的性能。除非另有说明,测试中使用的样品由聚合物组合物组成,或者分别如指定的由待测试的聚合物组分组成。

[0196] 通过NMR光谱量化微观结构

[0197] 定量核磁共振(NMR)光谱用于量化聚合物的全同立构规整度、立构规整度分布和定向结构缺陷含量。使用BrukerAdvance III 400NMR光谱仪在溶液状态下记录定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR谱,分别在400.15MHz和100.62MHz下进行 ^1H 核磁和 ^{13}C 核磁。所有光谱均使用 ^{13}C 优化的10mm选择性激发探头在125°C下记录,所有气动装置均使用氮气。将大约200mg材料溶解在1,2-四氯乙烷- d_2 (TCE- d_2)中。选择此设置主要是为了立构规整度分布量化所需的高分辨率(Busico,V.,Cipullo,R.,Prog.Polym.Sci.26(2001)443;Busico,V.,Cipullo,R.,Monaco,G.,Vacatello,M.,Segre,A.L.,Macromolecules,30(1997)6251)。采用NOE和双层WALTZ16去耦方案{zhou07,busico07}采用标准单脉冲激励。每个光谱总共采集了8192(8k)个瞬态。

[0198] 通过整合23.6ppm至19.7ppm之间的甲基区域来量化立构规整度分布,并校正与感兴趣的立体序列无关的任何位点(Busico,V.,Cipullo,R.,Prog.Polym.Sci.,.26(2001)443;Busico,V.,Cipullo,R.,Monaco,G.,Vacatello,M.,Segre,A.L.,Macromolecules,30(1997)6251)。没有观察到与定向结构缺陷(Resconi,L.,Cavallo,L.,Fait,A.,Piemontesi,F.,Chem.Rev.,2000,100,1253)和乙烯共聚(Wang,W-J.,Zhu,S.,Macromolecules,33(2000),1157;Cheng,H.N.,Macromolecules,17(1984),1950)存在相对应的特征信号。

[0199] 五元组立构规整度分布是通过直接单独积分来自给定空间五元组的每个甲基信号,然后归一化为来自所有空间五元组的甲基信号之和来确定的。特定空间五元组的相对含量报告为给定空间五元组xxxx相对于所有空间五元组的摩尔分数或百分比:

[0200] $[xxxx] = \text{xxxx} / (\text{mmmm} + \text{mmmr} + \text{rmmr} + \text{mmrr} + \text{xmrx} + \text{mrmr} + \text{rrrr} + \text{mrrr} + \text{mrrm})$

[0201] 其中xmrx表示mrrm和rmmr的组合积分,因为来自这些空间五元组的信号通常无法解析。因此,五元组全同立构规整度由下式给出:

[0202] $[\text{mmmm}] = \text{mmmm} / (\text{mmmm} + \text{mmmr} + \text{rmmr} + \text{mmrr} + \text{xmrx} + \text{mrmr} + \text{rrrr} + \text{mrrr} + \text{mrrm})$

[0203] 三元组立构规整度分布是使用已知的五元组-三元组必要关系从五元组立构规整度分布间接确定的:

[0204] $[\text{mm}] = [\text{mmmm}] + [\text{mmmr}] + [\text{rmmr}]$

[0205] $[\text{mr}] = [\text{mmrr}] + [\text{xmrx}] + [\text{mrmr}]$

[0206] $[\text{rr}] = [\text{rrrr}] + [\text{mrrr}] + [\text{mrrm}]$

[0207] 由两个或多个具有相似立构规整度的单体单元组成的立体序列的平均长度,即根据三元组立构规整度分布(MSL2)确定的内消旋序列长度,使用mm和mr立体三元组的相对量进行计算:

[0208] $\text{MSL2} = 2 + 2[\text{mm}] / [\text{mr}]$

[0209] 由四个或多个具有相似立构规整度的单体单元组成的立体序列的平均长度,即根据五元组立构规整度分布 (MSL4) 确定的内消旋序列长度,使用mmmm和mmmr立体五元组的相对量进行计算:

$$[0210] \quad \text{MSL4} = 4 + 2[\text{mmmm}] / [\text{mmmr}]$$

[0211] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.*, 2006; 207: 382.

[0212] Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.*, 2007; 208: 2128.

[0213] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules*, 2004; 37: 813.

[0214] Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.*, 2005, 176, 239.

[0215] Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.*, .200745, 81, S198.

[0216] Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer*, 50 (2009) 2373.

[0217] Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.*, 26 (2001) 443.

[0218] Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules*, 30 (1997) 6251.

[0219] Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., *J. Mag. Reson.*, 187 (2007) 225

[0220] Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, 28, 1128

[0221] Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1253

[0222] 熔体流动速率

[0223] 熔体流动速率 (MFR) 根据 ISO 1133 测定并以 g/10min 表示。MFR 表示聚合物的流动性, 因此也表示可加工性。熔体流动速率越高, 聚合物的粘度越低。聚丙烯的 MFR 在 230℃ 和 2.16kg 载荷下测定 (MFR₂)。

[0224] 分子量

[0225] 平均分子量 (M_z、M_w 和 M_n)、分子量分布 (MWD) 及其宽度, 由多分散指数描述, PDI = M_w/M_n (其中 M_n 是数均分子量, M_w 是重均分子量) 根据 ISO 16014-4:2003 和 ASTM D 6474-99 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 使用以下公式测定:

$$[0226] \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)}$$

$$[0227] \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i}$$

$$[0228] \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)}$$

[0229] 其中 A_i 和 M_i 是色谱峰切片面积和聚烯烃分子量 (MW)。

[0230] 配备红外 (IR) 检测器的 PolymerChar GPC 仪器与来自 Polymer Laboratories 的 3x Olexis 和 1x Olexis Guard 柱以及 1,2,4-三氯苯 (TCB, 用 250mg/l 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定) 作为溶剂, 在 160°C 和 1ml/min 的恒定流速下使用。每次分析注入 200 μ L 样品溶液。使用通用校准 (根据 ISO 16014-2:2003) 使用范围在 0.5kg/mol 至 11500kg/mol 的至少 15 种窄 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准品对色谱柱组进行校准。用于 PS、PE 和 PP 的 Mark Houwink 常数如每个 ASTM D 6474-99 中所述。所有样品均通过将 5.0mg 至 9.0mg 聚合物溶解在 8ml (160°C) 稳定的 TCB (与流动相相同) 中制备, 在 GPC 仪器的自动进样器中, 在 160°C 下连续轻轻摇动, 对 PP 处理 2.5 小时, 对 PE 处理 3 小时。

[0231] 密度

[0232] 聚合物的密度是根据 ISO 1183-1:2004 (方法 A) 在根据 EN ISO 1872-2 (2007 年 2 月) 制备的压塑样品上测量的, 并以 kg/m³ 为单位。

[0233] DSC 分析-T_m、H_m、T_c

[0234] 使用 TA Instrument Q200 差示扫描量热法 (DSC) 对 5mg 至 7mg 样品测量熔融温度 (T_m) 和熔融焓 (H_m) 以及结晶温度 (T_c)。DSC 根据 ISO 11357/第 3 部分/方法 C2 在热/冷/热循环中运行, 扫描速率为 10°C/min, 温度范围为 -30°C 至 +225°C。结晶温度由冷却步骤确定, 而熔融温度和熔融焓 (H_m) 由第二加热步骤确定。

[0235] 拉伸模量、拉伸强度、断裂伸长率

[0236] 拉伸模量、拉伸强度和断裂伸长率根据 ISO 527-2 (十字头速度 = 1mm/min; 23°C) 使用 EN ISO 1873-2 中所述的注塑成型样品 (狗骨形状, 4mm 厚度) 进行测量。

[0237] 弯曲模量

[0238] 弯曲模量是根据 ISO 178 对按照 EN ISO 1873-2 制备的 80x 10x 4mm³ 注塑成型样品进行 3 点弯曲测定的。

[0239] 雾度

[0240] 雾度是根据 ASTM D1003-00 在符合 EN ISO 1873-2 要求的 60x60x1mm³ 的注塑板上测定的。

[0241] 材料

[0242] PP1 是使用 ZNC 生产的聚丙烯均聚物, 其 MFR₂ (2.16kg, 230°C) 为 75g/10min, 密度为 0.905g/cm³。本发明实施例 IE 中的 PP1 的制备如 WO2015/082379 第 37 页表 1 公开。

[0243] PP2 是基于 SSC 的聚丙烯均聚物, T_m 为 155°C, 2,1 和 3,1 定向结构缺陷含量为 0.6mol%, MFR₂ (2.16kg, 230°C) 为 103g/10min。下面进一步给出关于 PP2 聚合的更多细节。

[0244] I-MARV P-140 是可从德国 Idemitsu Chemicals Europe Plc. 商购获得的烃树脂。

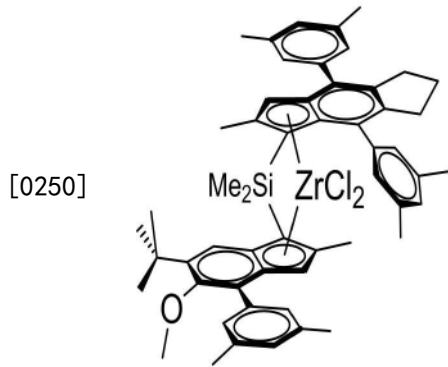
[0245] NX8000 是一种基于壬醇的成核剂, 例如 1,2,3-三脱氧-4,6:5,7-双-O-((4-丙基苯基)亚甲基)壬醇且可从 Milliken 商购获得 (CAS 号 882073-43-0, MilladNX8000)。

[0246] PP2 聚合

[0247] 催化剂

[0248] 催化剂配合物

[0249] 如 WO 2019/179959 中所述, 已使用以下茂金属配合物:



[0251] MAO-二氧化硅载体的制备

[0252] 用氮气冲洗配备有机械搅拌器和过滤网的钢制反应器,并将反应器温度设定为20℃。接下来从进料桶中添加来自AGC Si-Tech Co的二氧化硅牌号DM-L-303,在600℃下预煅烧(5.0kg),然后使用手动阀用氮气小心加压和减压。然后添加甲苯(22kg)。将混合物搅拌15分钟。接下来在70分钟内通过反应器顶部的进料管线添加来自Lanxess的30wt.%MAO的甲苯溶液(9.0kg)。然后将反应混合物加热至90℃并在90℃下再搅拌两小时。使淤浆沉降并滤出母液。将催化剂在90℃下用甲苯(22kg)洗涤两次,然后沉降并过滤。将反应器冷却至60℃并用庚烷(22.2kg)洗涤固体。最后将MAO处理过的SiO₂在60℃氮气流下干燥2小时,然后在真空(-0.5barg)搅拌下再干燥5小时。收集经MAO处理的载体,其为自由流动的白色粉末,发现其含有按重量计12.2%的Al。

[0253] 单中心催化剂体系1(SSCS1)的制备

[0254] 将30wt.%MAO的甲苯溶液(0.7kg)在20℃下通过滴定管添加到钢制氮气封闭反应器中。然后在搅拌下添加甲苯(5.4kg)。从金属圆筒中添加如上文2a)中所述的茂金属配合物(93g),然后用1kg甲苯冲洗。将混合物在20℃搅拌60分钟。然后从金属圆筒中添加三苯甲基四(五氟苯基)硼酸酯(91g),随后用1kg甲苯冲洗。将混合物在室温下搅拌1小时。将所得溶液在1小时内添加至如上所述制备的搅拌的MAO-二氧化硅载体滤饼中。将滤饼放置12小时,然后在60℃的N₂流下干燥2小时,并在真空(-0.5barg)搅拌下再干燥5小时。

[0255] 干燥的催化剂以粉红色自由流动粉末形式取样,其含有13.9%Al和0.11%Zr。

[0256] PP2聚合条件

[0257] 表1

[0258]

	单位	PP2
催化剂体系		SSCS1
预聚合		
温度	°C	20
压力	kPa	5398
催化剂进料	g/h	2.5
C3 进料	kg/h	48
H2 进料	g/h	0.2

[0259]	停留时间	h	0.38
	环流 (反应器 1)		
	温度	°C	75
	压力	kPa	5359
	H2/C3 比率	mol/kmol	0.16
	停留时间	h	0.48
	环流反应器分配	wt. %	60
	MFR ₂	g/10min	66
	GPR (反应器 2)		
	温度	°C	80
	压力	kPa	2400
	H2/C3 比率	mol/kmol	3.6
	聚合物停留时间	h	2.2
	GPR 反应器分配	wt. %	40

[0260] PP2的性质

[0261] 表2

[0262]			PP2
	性质	单位	
	T _m	°C	154
	MWD	-	3.2
	XCS	wt. %	0.4
	MFR ₂	g/10min	103
	<2,1>缺陷	mol %	0.60

[0263] 表3示出了实施例1至实施例6和比较例1至比较例3的组分和性质。在比较例中没有添加烃树脂。

[0264] 从表3可以看出,与比较例相比,本发明的实施例显示出高刚度。除此之外,当将本发明实施例与比较例进行比较时,拉伸模量和雾度之间的关系也得到改善。此外,本发明实施例还显示出有利的加工性能。

[0265] 表3

[0266]	组分	单位	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	CE1	CE2	CE3
	PP1	wt. %	93	85					100		
	PP2	wt. %			75	85	93	92.6		99.6	100
	I-MARV P-140	wt. %	7	15	25	15	7	7			
	成核剂 (NX8000)	wt. %						0.4		0.4	
	性质										

[0267]

MFR ₂	g/10min	72	108	216	122	104	115	75	84	103
拉伸模量	MPa	1795	2074	2259	2027	1785	2247	1491	2046	1564
拉伸强度	MPa	35.2	35.7	28.5	33.9	35.8	38.9	32.9	39.9	34.7
断裂伸长率	%	6.6	2.0	1.2	1.9	4.9	3.1	28.1	34.3	17.8
雾度	%	61.73	65.3	n.a.	56	65	6.25	66	6.36	66
T _c	°C	112	111	110	111	112	129	116	130	114
T _m	°C	159	161	151	153	154	157	162	158	155
H _m	J/g	95	97	81	90	98	105	113	109	105
TM/雾度	MPa/%	29.1	31.8	--	36.2	27.5	359.5	22.6	321.7	23.7