



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102869720 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201180022512. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 04. 06

C08L 23/14(2006. 01)

C08F 297/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

10162007. 8 2010. 05. 05 EP

(56) 对比文件

CN 102612538 A, 2012. 07. 25, 实施例 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 05

审查员 李晨

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/055341 2011. 04. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/138111 EN 2011. 11. 10

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司
地址 意大利米兰

(72) 发明人 M. 恰拉福尼 P. 马萨里
C. 卡瓦利里 T. 卡普托

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 艾尼瓦尔 万雪松

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

丙烯聚合物组合物

(57) 摘要

一种丙烯聚合物组合物,所述组合物包含(%重量):A)65%-85%包含2.0%至5.0%乙烯衍生单元的丙烯共聚物,所述丙烯共聚物具有0.5至50g/10min的MFRL(熔体流速,根据ASTM1238,条件L,即230℃和2.16kg负荷)和146℃至155℃的熔融温度 T_m ;B)15%-35%具有74%至87%乙烯衍生单元的乙烯和丙烯的共聚物;所述组合物具有0.8至1.2dl/g(优选0.9至1.1dl/g)可溶于二甲苯的部分的特性粘度。

1. 一种丙烯聚合物组合物,所述组合物包含:

A) 70 重量 %-80 重量 % 包含 2.0 重量 % 至 5.0 重量 % 乙烯衍生单元的丙烯共聚物,所述丙烯共聚物具有 0.5 至 50g/10min 的 MFR L 和 146°C 至 155°C 的熔融温度 T_m ,其中 MFR L 为根据 ASTM 1238,条件 L,在 230°C 和 2.16kg 负荷下测定的熔体流速;

B) 20 重量 %-30 重量 % 具有 74 重量 % 至 87 重量 % 乙烯衍生单元的乙烯和丙烯的共聚物;

所述组合物具有 0.8 至 1.2dl/g 在 25°C 可溶于二甲苯的部分在 135°C 在四氢萘中的特性粘度。

2. 权利要求 1 的丙烯聚合物组合物,其中组分 A) 具有 3.0 重量 % 至 4.5 重量 % 的乙烯含量。

3. 权利要求 1 或 2 的丙烯聚合物组合物,其中组分 B) 具有 77 重量 % 至 85 重量 % 的乙烯含量。

4. 权利要求 1 或 2 的丙烯聚合物组合物,其中组分 A) 具有 147°C 至 154°C 的熔点。

5. 权利要求 1 或 2 的丙烯聚合物组合物,其中结晶温度 T_c 为 95°C 至 120°C。

6. 权利要求 1 或 2 的丙烯聚合物组合物,其中 MFR L 为 10 至 50g/10min。

7. 权利要求 1 或 2 的丙烯聚合物组合物,其中对 1mm 片检测的雾度低于 22%。

丙烯聚合物组合物

[0001] 本发明涉及具有最佳性质平衡的丙烯聚合物组合物,具体而言极佳光学性质。

[0002] 已知全同立构聚丙烯具有使其适用于很多用途的极佳性质的优越组合。为了改进所述性质,已将一个或多个共聚步骤引入丙烯有规立构均聚方法,或者在均聚物基质中引入一种或多种单体。

[0003] WO 2006/037705 涉及烯烃聚合物组合物,所述组合物包含(以重量计,除非另外规定):

[0004] A) 60-85%(优选 65-80%,更优选 65-75%) 结晶丙烯均聚物或包含 3% 或更少乙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其组合的丙烯的结晶共聚物,所述均聚物或共聚物具有 4.5-6(优选 4.5-5.5) 的多分散指数(P. I.) 值和通过 ^{13}C NMR 对在 25°C 不溶于二甲苯的部分测定高于 96%(优选高于 98%) 的全同立构五元组分(mmmm) 含量;

[0005] B) 15-40%(优选 20-35%,更优选 25-35%) 包含 35% 至 70%(优选 40% 至 55%) 丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其组合和任选次要比例二烯的乙烯的部分非晶共聚物。烯烃聚合物组合物显示根据 ISO 方法 527 在 150 至 600%(优选 200-500%) 范围的断裂伸长值。

[0006] EP 603 723 涉及一种聚丙烯组合物,所述聚丙烯组合物包含:

[0007] A) 70 至 98 重量份结晶丙烯均聚物或包含 0.5 至 10% 重量乙烯和 / 或 α -烯烃的丙烯与乙烯和 / 或 C_4-C_{10} α -烯烃的结晶无规共聚物(部分 A);和

[0008] B) 2 至 30 重量份包含 60 至 85% 重量乙烯且在 25°C 部分可溶于二甲苯的乙烯与一种或多种 C_4-C_{10} α -烯烃的弹性体共聚物(部分 B);

[0009] 其中所述组合物具有 0.8 至 1.1 dl/g 在 25°C 可溶于二甲苯的部分在 135°C 在四氢萘中的特性粘度值。

[0010] 申请人发现,这些组合物的性质,尤其是透明性、断裂伸长和己烷可提取物,可用本发明的组合物改进。

[0011] 本发明的目的是一种丙烯聚合物组合物,所述组合物包含(% 重量):

[0012] A) 65%-85%(优选 70%-80%,更优选 70%-75%) 包含 2.0% 至 5.0%(优选 3.0% 至 4.5%,更优选 3.2% 至 4.0%) 乙烯衍生单元的丙烯共聚物,所述丙烯共聚物具有 0.5 至 50g/10min 的 MFR L(熔体流速,根据 ASTM 1238,条件 L,即 230°C 和 2.16kg 负荷) 和 146°C 至 155°C(优选 147°C 至 154°C,优选 149°C 至 153°C) 的熔融温度 T_m ;

[0013] B) 15%-35%(优选 20%-30%,更优选 25%-30%) 具有 74% 至 87%(优选 77% 至 85%,更优选 79% 至 82%) 乙烯衍生单元的乙烯和丙烯的共聚物;

[0014] 组合物具有 0.8 至 1.2 dl/g(优选 0.9 至 1.1 dl/g) 可溶于二甲苯的部分的特性粘度(IV)。

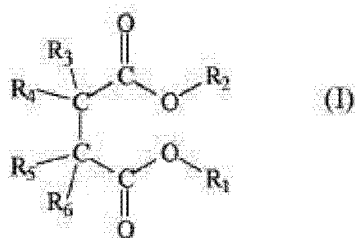
[0015] 从以上定义,很明显术语“共聚物”包括包含只两种共聚单体的聚合物。

[0016] 本发明的组合物的其它优选特征是:

[0017] - 结晶温度 T_c 为 95°C 至 120°C;

[0018] - MFR L(熔体流速,根据 ASTM 1238,条件 L,即 230°C 和 2.16kg 负荷) 为 10 至 50g/10min,具体地讲 15 至 40g/10min,更优选 20 至 35g/10min;

- [0019] - 对 1mm 片检测的雾度低于 22%，优选低于 21%，甚至更优选低于 20%；
- [0020] - 弯曲模量（根据 ISO 178 测定）在 800MPa 和 1500MPa 之间，优选在 850MPa 和 1300MPa 之间，更优选在 900MPa 和 1200MPa 之间；
- [0021] - 柔脆温度低于 -15℃，优选低于 -20℃，更优选低于 -25℃；
- [0022] - 根据 ISO 方法 527 测量，断裂伸长为 650% 至 1200%，优选 800% 至 1100%，更优选 850% 和 1000%。
- [0023] 通过在至少两个阶段序列聚合，并且各随后聚合阶段在紧接前面聚合反应中生成的聚合物材料存在下进行，可制备本发明的丙烯聚合物组合物，其中共聚物 (A) 一般在至少一个第一聚合阶段制备，共聚物 (B) 一般在至少一个第二聚合阶段制备。
- [0024] 优选各聚合阶段在高立体有择非均相齐格勒-纳塔催化剂存在下进行。适用于制备本发明的丙烯聚合物组合物的齐格勒-纳塔催化剂包括固体催化剂组分，所述固体催化剂组分包含具有至少一个钛-卤素键的至少一种钛化合物和至少一种电子给体化合物（内给体），两者均负载于氯化镁上。齐格勒-纳塔催化剂系统进一步包含有机铝化合物作为基本的助催化剂和任选的外电子给体化合物。
- [0025] 适合的催化剂系统描述于欧洲专利 EP45977、EP361494、EP728769、EP 1272533 和国际专利申请 W000163261。
- [0026] 优选固体催化剂组分包含 Mg、Ti、卤素和选自式 (I) 的琥珀酸酯的电子给体：
- [0027]



- [0028] 其中基团 R^1 和 R^2 相互相同或不同，为任选包含属于周期表第 15-17 族的杂原子的 C_1 - C_{20} 线形或支化烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基；基团 R^3 至 R^6 相互相同或不同，为氢或任选包含杂原子的 C_1 - C_2 线形或支化烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基；连接到相同碳原子的基团 R^3 至 R^6 可一起连接成环。
- [0029] R^1 和 R^2 优选为 C_1 - C_8 烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基。
- [0030] 特别优选的是其中 R^1 和 R^2 选自伯烷基的化合物，具体为支化伯烷基。适合 R^1 和 R^2 基团的实例为甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、新戊基和 2-乙基己基。乙基、异丁基和新戊基特别优选。
- [0031] 由式 (I) 描述的化合物的优选基团之一为其中 R^3 至 R^5 为氢且 R^6 为具有 3 至 10 个碳原子的支化烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基的基团。在式 (I) 内的化合物的另外的优选基团为其中 R^3 至 R^6 的至少两个基团不同于氢并且选自任选包含属于所述族的杂原子的 C_1 - C_{20} 线形或支化烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基的基团。
- [0032] 特别优选的是其中不同于氢的两个基团连接到相同碳原子的化合物。另外，其中不同于氢的至少两个基团连接到不同碳原子（即， R^3 和 R^5 或 R^4 和 R^6 ）的化合物也是特别优选的。

[0033] 根据一种优选方法,通过使式 $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$ (其中 n 为钛的化合价, y 为 1 和 n 之间的数,优选 TiCl_4) 的钛化合物与衍生自式 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ (其中 p 为 0.1 和 6 之间的数,优选 2 至 3.5, R 为具有 1-18 个碳原子的烷基) 的加合物的氯化镁反应,可制备固体催化剂组分。在加合物的熔融温度 (100-130°C) 在搅拌条件下操作,在与加合物不溶混的惰性烃存在下通过混合醇和氯化镁,可适当以球形制备加合物。然后,乳液快速淬火,从而导致加合物以球形颗粒状固化。根据此方法制备的球形加合物的实例描述于 US 4,399,054 和 US 4,469,648。可使如此得到的加合物直接与 Ti 化合物反应,或者可预先经过热控制脱醇 (80-130°C),以得到其中醇的摩尔数一般低于 3 (优选在 0.1 和 2.5 之间) 的加合物。通过在冷 TiCl_4 (一般 0°C) 中悬浮加合物 (脱醇或照样),可进行与 Ti 化合物的反应,将混合物加热到 80-130°C,并在此温度保持 0.5 至 2 小时。可用 TiCl_4 处理一次或多次。在用 TiCl_4 处理期间可加入内给体,并且用电子给体化合物处理可重复一次或多次。式 (I) 的琥珀酸酯可以相对于 MgCl_2 0.01 至 1 (优选 0.05 至 0.5) 的摩尔比率使用。球形催化剂组分的制备描述于例如欧洲专利申请 EP-A-395083 和国际专利申请 W098144001。根据以上方法得到的固体催化剂组分显示一般在 20 和 500ml/g 之间 (优选在 50 和 400ml/g 之间) 的表面积 (B. E. T. 方法) 和高于 0.2cm³/g (优选在 0.2 和 0.6cm³/g 之间) 的总孔隙率 (B. E. T. 方法)。由于具有最大 10.000Å 的半径的孔的孔隙率 (Hg 方法) 一般为 0.3 至 1.5cm³/g, 优选 0.45 至 1cm³/g。

[0034] 有机铝化合物优选为选自三烷基铝化合物的烷基 -Al, 例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可使用三烷基铝与卤化烷基铝、氢化烷基铝或倍半氯化烷基铝 (如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$) 的混合物。

[0035] 优选的外电子给体化合物包括硅化合物、醚、酯 (例如, 4-乙氧基苯甲酸乙酯)、胺、杂环化合物 (具体地讲, 2,2,6,6-四甲基哌啶)、酮和 1,3-二醚。另一类优选的外电子给体化合物为式 $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$ 的硅化合物, 其中 a 和 b 为 0 至 2 的整数, c 为 1 至 3 的整数, $(a+b+c)$ 之和为 4, R^5 、 R^6 和 R^7 为具有 1-18 个碳原子的任选包含杂原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基-叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟丙基-2-乙基哌啶基-二甲氧基硅烷及 1,1,1-三氟丙基-甲基二甲氧基硅烷。外电子给体化合物以得到 0.1 至 500 的有机铝化合物和所述电子给体化合物的摩尔比的量使用。

[0036] 丙烯共聚物 A 可通过在至少两个互连聚合区域进行的气相聚合方法使丙烯和乙烯聚合获得, 所述方法包括, 在反应条件下在高立体有择非均相齐格勒-纳塔催化剂系统存在下将丙烯和丙烯以外的具有 2 至 8 个碳原子的至少一种线形或支化 α -烯烃送入所述聚合区域, 并从所述聚合区域收集聚合产物, 在此过程中, 生长的聚合物颗粒在快流化条件下向上流动通过所述聚合区域 (升管) 之一; 离开所述升管, 并进入另一个聚合区域 (降管), 它们在重力作用下通过此区域向下流动; 离开所述降管, 并重新引入升管, 因此在升管和降管之间建立聚合物循环, 由此提供能够完全或部分防止升管中存在的气体混合物进入降管的方法, 并将具有不同于升管中存在的气体混合物的组成的气体和 / 或液体混合物引入降管。

[0037] 在聚合方法中, 在快流化条件下, 生长的聚合物流动通过由升管代表的第一聚合区域。两个聚合区域适当互连。将离开升管的生长的聚合物和气体混合物输送到分离区域, 由此使气体混合物从生长的聚合物分离。生长的聚合物从分离区域进入由降管代表的第二

聚合区域,其中生长的聚合物在重力作用下以稠化形式流动。生长的聚合物颗粒离开所述第二聚合区域,并重新进入所述第一聚合区域,因此在两个聚合区域之间建立聚合物循环。通过送入单体和催化剂并排出聚合物粉末,保持物料平衡。通常,通过将单体气体混合物在生长聚合物重新引入点以下送入所述第一聚合区域,建立第一聚合区域中的快流化条件。输送气体注入升管的速度必须高于操作条件下的输送速度,并取决于气体密度和固体的粒径分布。其优选在 0.5 和 15m/s 之间,更优选在 0.8 和 5m/s 之间。不同的催化剂组分一般通过优选置于升管下部的管线送入升管。然而,它们可在升管的任何其它点和在降管或互连区段的任何点送入。必须完全或部分防止从分离区域中循环固体分离的气体混合物进入降管。由使气体和 / 或液体通过一个或多个引入线通过置于所述降管的适合点(优选在其上部)的管线进入降管,可达到这一目的。要送入降管的气体 and / 或液体混合物应具有不同于升管中存在的气体混合物的适合组成。所述气体和 / 或液体混合物部分或完全代替进入降管的夹带有聚合物颗粒的气体混合物。可调节此气体进料的流速,以便在降管(特别在其顶部)产生与聚合物颗粒流逆向的气流,因此作为聚合物颗粒中夹带的来自升管的气体混合物的屏障。根据一个特别优选的实施方案,要送入降管的不同组成的气体和 / 或液体混合物以部分或完全液化形式送入。更优选所述气体和 / 或液体混合物由液化丙烯组成。

[0038] 任选以惰性气体分压之和和优选在气体总压力 5 和 80% 之间的量在聚合区域保持一种或多种惰性气体,例如氮气或脂族烃。操作参数,例如温度,为通常在气相烯烃聚合过程中的温度,例如在 50℃ 和 120℃ 之间,优选在 70℃ 至 90℃ 之间。过程可在 0.5 和 10MPa 之间的操作压力进行,优选在 1.5 和 6MPa 之间。适用于进行此过程的聚合设备详细描述于国际专利申请 W000/02929,特别在图 4 中。通过以不同比例使常用分子量调节剂(具体为氢)计量进入至少一个聚合区域,优选进入升管,可方便地调整生长聚合物的分子量分布。制备共聚物 (A) 的方法描述于 WO 2008/012144。

[0039] 不用中间阶段,通过在共聚物 (A) 存在下在气相聚合获得聚合物 (B),不同之处在于单体的部分脱气。聚合步骤的反应时间、温度和压力不重要,然而,制备部分 (A) 和 (B) 所用的温度,可相同或不同,通常为 50℃ 至 120℃。如果聚合在气相进行,聚合压力优选为 0.5 至 12MPa。可使催化系统与少量烯烃预接触(预聚合)。丙烯聚合物组合物的分子量用已知调节剂调节,例如氢。

[0040] 在特别优选聚合方法的第二阶段,在来自前面聚合步骤的聚合材料和催化剂系统存在下,在常规流化床气相反应器中产生乙烯 / 丙烯共聚物 (B)。聚合混合物从降管排到气体 - 固体分离器,随后送到在常规温度和压力条件下操作的流化床气相反应器。

[0041] 通过用相同的催化剂并实质在与以前说明相同的聚合条件下操作单独制备所述共聚物 (A) 和 (B),随后用常规混合设备(例如双螺杆挤出机)机械掺合熔融态所述共聚物,也可得到本发明的丙烯聚合物组合物。

[0042] 本发明的丙烯聚合物组合物可进一步包含在聚烯烃领域常用的添加剂,例如抗氧化剂、光稳定剂、成核剂、抗酸剂、着色剂和填料。

[0043] 本发明的丙烯聚合物组合物的主要应用为制造模制品,特别是注模制品和薄膜。包含本发明的丙烯聚合物组合物的注模制品具有良好的柔韧性和良好的冲击性质,也具有好的透明性。

[0044] 以下实施例为了说明给出,并且不限制本发明。

实施例

[0045] 丙烯聚合物材料的数据根据以下方法得到：

[0046] 二甲苯可溶部分

[0047] 在装配有冷冻器和磁搅拌器的玻璃烧瓶中加入 2.5g 聚合物和 250ml 邻二甲苯。在 30 分钟内使温度升高到溶剂的沸点。然后在回流下保持如此得到的溶液，并搅拌另外 30 分钟。然后将封闭的烧瓶在冰水浴中保持 30 分钟，在恒温水浴中在 25℃ 保持 30 分钟。在快速滤纸上过滤如此得到的固体，并将过滤的液体分成两个 100ml 等分试样。将过滤液体的一个 100ml 等分试样倒在预先称重的铝容器中，将容器在氮气流下在加热板上加热，以蒸发去除溶剂。然后将容器在烘箱中在 80℃ 真空下保持，直至得到恒重。将残余物称重，以测定二甲苯可溶聚合物的百分数。

[0048] 乙烯 (C2) 含量

[0049] IR 光谱法

[0050] 对聚合物的沉淀“非晶”部分测定组分 B 的共聚单体含量。沉淀的“非晶”部分如下得到：在剧烈搅拌下，向如上所述得到的过滤液体的一个 100ml 等分试样（二甲苯可溶部分所用步骤）加入 200ml 丙酮。沉淀必须完全，如清晰固体 - 溶液分离证明。将如此得到的固体在配衡的金属筛网上过滤，并在真空烘箱中在 70℃ 干燥，直至达到恒重。

[0051] 原料气的摩尔比率

[0052] 通过气相色谱测定

[0053] 熔体流速 (MFR)

[0054] 根据 ISO 1133 (230℃, 2.16Kg) 测定

[0055] 特性粘度

[0056] 在四氢萘中在 135℃ 测定

[0057] 弯曲模量

[0058] 根据 ISO 178 测定

[0059] 屈服应力和断裂应力

[0060] 根据 ISO 527 测定

[0061] 屈服伸长和断裂伸长

[0062] 根据 ISO 527 测定

[0063] IZOD 冲击强度

[0064] 根据 ISO 18011A 测定

[0065] 柔 / 脆转变温度 (D/B)

[0066] 根据此方法，通过用自动计算机化大锤冲击测定双轴冲击强度。

[0067] 通过用圆形手扳冲刀 (38mm 直径) 切割得到圆形试验样品。使它们在 23℃ 和 50RH 调节至少 12 小时，然后放入在试验温度的恒温浴中经历 1 小时。在大锤冲击期间 (5.3kg, 具有 1/2" 直径的半球冲)，对放在环载体上的圆形样品检测力 - 时间曲线。所用机器为 CEAST 67581000 类型 2 型。

[0068] D/B 转变温度为在经受上述冲击试验时 50% 样品经历脆性断裂的温度。用于 D/B 测量的具有 127×127×1.5mm 尺寸的片根据以下方法制备。

[0069] 注射压机为具有 90 吨夹紧力的 Negri Bossi™ 型 (NB 90)。模为长方形片 (127×127×1.5mm)。

[0070] 主要处理参数报告如下：

[0071] 背压力 (bar) :20

[0072] 注射时间 (s) :3

[0073] 最大注射压力 (MPa) :14

[0074] 液压注射压力 (MPa) :6-3

[0075] 第一保持液压 (MPa) :4±2

[0076] 第一保持时间 (s) :3

[0077] 第二保持液压 (MPa) :3±2

[0078] 第二保持时间 (s) :7

[0079] 冷却时间 (s) :20

[0080] 模温度 (°C) :60

[0081] 熔融温度在 220°C 和 280°C 之间。

[0082] 雾度 (1mm 片)

[0083] 根据所用方法,5×5cm 样品为 1mm 厚切割模塑片,用连接到雾度计 UX-10 型的 Gardner 测光装置或具有 G.E. 1209 光源的具有滤色片“C”的相当仪器测量雾度值。用已知雾度的参比样品校准仪器。根据以下方法制备要试验的片。

[0084] 用 90 吨 GBF Plastiniector G235190 注模机在以下处理条件下模压 75×75×1mm 片：

[0085] 螺杆旋转速度 :120rpm

[0086] 背压力 :10bar

[0087] 熔融温度 :260°C

[0088] 注射时间 :5 秒

[0089] 切换到保持压力 :50bar

[0090] 第一阶段保持压力 :30bar

[0091] 第二阶段压力 :20bar

[0092] 保持压力分布 :第一阶段 5 秒

[0093] 第二阶段 10 秒

[0094] 冷却时间 :20 秒

[0095] 模水温度 :40°C

[0096] 己烷可提取物

[0097] 根据修改的 FDA 方法 (federal registration, title 21, Chapter 1, part 177, section 1520, s. Annex B), 对形成 100nm 厚制品的聚合物测定己烷可提取物部分。

[0098] 熔融温度、熔融焓和结晶温度

[0099] 利用 20°C / 分钟的温度变化通过 DSC 测定

[0100] 实施例 1

[0101] 聚合设备

[0102] 实施例的丙烯聚合物组合物在两步聚合过程中制备,其中共聚物 (A) 通过将单体

和催化剂系统送到包含两个互连聚合区域升管和降管的气相聚合反应器在第一聚合步骤制备,如欧洲专利 EP782587 所述。聚合混合物从所述反应器排出,输送到气体-固体分离器,并将聚合材料送入常规气相流化床反应器,在此产生乙烯/丙烯共聚物(B)。操作条件显示于表 1 中。

[0103] 实施例 1

[0104] 根据欧洲专利 EP728769 的第 48-55 行实施例 5 制备用于制备丙烯聚合物的固体催化剂。用三乙基铝 (TEAL) 作为助催化剂,用二环戊基二甲氧基硅烷作为外给体。通过将单体和催化剂系统送到以上所示的聚合设备,制备丙烯聚合物。使聚合物粉末经过蒸汽处理,以去除未反应的单体,干燥并经过分析,所得聚合物的结果分析显示于表 1 中。

[0105] 在表 2 报告对组合物测量的特征数据,所述组合物通过混合实施例 1 的聚合物粉末与(添加剂+丙烯聚合物组合物之和(重量百分数)为 100)0.18%Millad 3988、0.05%GMS 90、0.05%硬脂酸钙和 0.15% o finorganox B215 并在双螺杆挤出机 Berstorff (L/D=33) 中在以下操作条件下挤出来获得:

[0106] 进料区段的温度:190-210°C

[0107] 熔融温度:240°C

[0108] 模区段的温度:230°C

[0109] 流速:16Kg/h

[0110] 旋转速度:250rpm

[0111] 表 1

[0112]

实施例		1	比较 1	比较 2
组分 A) (反应器 MZCR)				
TEAL/ 外给体	重量 / 重量	3	3	3
TEAL/ 催化剂	重量 / 重量	5	5	5
温度	°C	75	75	75
压力	bar-g	27	27	27
分流滞留升管 (Splitholdupriser)	% 重量	35	40	35
C2/C2+C3- 升管 / 降管	摩尔 / 摩尔	0, 029		0, 033
H ₂ /C ₃ 升管	摩尔 / 摩尔	0, 12	0, 11	0, 11
MFR	g/10min	32	38	35
XS	% 重量	4. 8	5	4. 8
PI		4. 1	4, 1	4. 1
C2	% 重量	3. 1	3. 1	3, 1
组分 B(气相反应器)				
温度	°C	80	80	80
压力	MPa	2	2. 1	2
分流 (Split)*	%	25	25	26
C ₂ /C ₂ +C ₃	摩尔 / 摩尔	0. 71	0. 72	0. 63
H ₂ /C ₃	摩尔 / 摩尔	0. 500	0. 285	0. 400

[0113] C2= 乙烯 C3 = 丙烯

[0114] XS = 二甲苯可溶物

[0115] 对样品检测的性质收集于表 2 中。

[0116] 表 2

[0117]

实施例		1	比较 1	比较 2
组分 A				
MFR	g/10'	25-35	35-45	35-45
C2	%	3.4	3.4	3.1
XS	%	5.3	5.3	4.8
组分 B				
% 分流 (聚合物 B 的量)	%	25-27	25	26
%C2 含量	%	80	73	68
组合物的性质				
C2tot	%	26.1	22.8	20.4
XS	%	17.7	19.8	20.9
XSIV	d1/g	1.08	1.50	1.33
MFR	g/10'	29	23	29
弯曲模量	Mpa	910	870	890
雾度 (1mm 片)	%	18.8	23.4	35
屈服应力	Mpa	21.2	20.5	20
断裂伸长	%	660	603	507
D/BTT	°C	-29	-37	-40
Tm	°C	150.2	151	151.5
Tc	°C	116.2	116.9	117.1
n- 己烷可提取物 (对薄膜)	%	4.0	4.2	5.5

[0118] XSIV = 二甲苯可溶部分

[0119] C2= 乙烯 C3 = 丙烯

[0120] 表 2 显示,本发明的组合物显示比具有较少乙烯的组分 B) 的比较实施例更佳的雾度值、弯曲模量和断裂伸长。