



(10) 授权公告号 CN 111433277 B

(45) 授权公告日 2022.05.31

(21) 申请号 201880078213.2

(22) 申请日 2018.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111433277 A

(43) 申请公布日 2020.07.17

(30) 优先权数据  
17208801.5 2017.12.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.06.03

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/085365 2018.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/121597 EN 2019.06.27

(73) 专利权人 博里利斯股份公司  
地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 马库斯·加莱特纳 王静波  
克劳斯·贝恩赖特纳  
泡利·莱斯吉南

(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  
专利代理师 宋融冰

(51) Int.Cl.  
C08L 23/12 (2006.01)  
C08L 23/14 (2006.01)  
C08L 23/08 (2006.01)  
C08F 210/06 (2006.01)

(56) 对比文件  
EP 1358266 B1, 2007.11.14  
WO 2013026745 A1, 2013.02.28  
EP 2431416 A1, 2012.03.21

审查员 许喆

权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

聚丙烯组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含多相聚丙烯 (HECO) 和双峰茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE) 的聚丙烯组合物, 以及由所述聚丙烯组合物获得的制品。本发明还涉及双峰茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE) 作为用于多相聚丙烯 (HECO) 的改性剂以改善冲击强度和光学性能用途。

1. 一种聚丙烯组合物, 包含
  - (A) 多相聚丙烯, 所述多相聚丙烯包含为丙烯均聚物的基体和分散在所述基体中的弹性体丙烯-乙烯共聚物, 和
  - (B) 双峰茂金属线性低密度聚乙烯, 所述双峰茂金属线性低密度聚乙烯
    - (a) 是乙烯与选自具有4至10个碳原子的 $\alpha$ 烯烃的两种不同共聚单体的三元共聚物, 并且
    - (b) 是利用茂金属催化剂生产的, 并且
    - (c) 具有915至930 kg/m<sup>3</sup>的根据ISO 1183测定的密度,
  - (C) 任选的聚丙烯均聚物, 其根据ISO 1133在230°C和2.16kg负荷下测定的熔体流动速率MFR<sub>2</sub>在0.5至100.0 g/10min的范围内, 和/或
  - (D) 任选的 $\alpha$ 成核剂。
2. 根据权利要求1所述的聚丙烯组合物, 基于所述聚丙烯组合物的总重量, 包含95.0至55.0重量%的量的组分(A), 5.0至45.0重量%的量的组分(B), 0.0至6.0重量%的量的组分(C), 和0.0至1.0重量%的量的组分(D)。
3. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯组合物, 其具有低于35.0%的根据ASTM D 1300-00在1 mm样板上测定的雾度, 和至少15.0 kJ/m<sup>2</sup>的根据ISO 179 1eA在23°C下测定的简支梁缺口冲击强度。
4. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯组合物, 其具有至少500的根据下式的光机械能力(OMA):

$$OMA = \frac{\text{挠曲模量 [MPa]} * NIS \left[ \frac{kJ}{m^2} \right]}{\text{雾度 (1mm) [%]}}$$

其中NIS为根据ISO 179 1eA在+23°C下测定的简支梁缺口冲击强度。

5. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯组合物, 其中如根据CRYSTEX QC方法, ISO 6427-B测定的, 所述多相聚丙烯具有在5.0至25.0重量%范围内的可溶物级分和在75.0至95.0重量%范围内的结晶级分, 其中所述可溶物级分具有在8.0至70.0重量%范围内的乙烯含量和1.0至5.0 dl/g的特性粘度, 其中所述结晶级分具有在0.0至5.0重量%范围内的乙烯含量和1.0至5.0 dl/g的特性粘度。
6. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯组合物, 其中所述多相聚丙烯是在基于茂金属的催化剂的存在下通过序列聚合方法制备的。
7. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯组合物, 其中所述双峰茂金属线性低密度聚乙烯至少包含
  - (i) 第一乙烯聚合物组分, 所述第一乙烯聚合物组分的根据ISO 1133在190°C和2.16 kg负荷下测定的MFR<sub>2</sub>在1.0至10.0 g/10min范围内, 和
  - (ii) 第二乙烯聚合物组分, 所述第二乙烯聚合物组分的根据ISO 1133在190°C和2.16 kg负荷下测定的MFR<sub>2</sub>在0.2至0.9 g/10min范围内。
8. 根据权利要求7所述的聚丙烯组合物, 其中所述双峰茂金属线性低密度聚乙烯包含具有比所述第二乙烯聚合物组分更低的共聚单体的量的所述第一乙烯聚合物组分, 由此所

述第一乙烯聚合物组分中的共聚单体的量为0.05至0.9摩尔%，而所述第二乙烯聚合物组分中的共聚单体的量为1.0至5.0摩尔%。

9. 根据权利要求8所述的聚丙烯组合物，其中所述第一乙烯聚合物组分中的共聚单体的量为0.1至0.8摩尔%，而所述第二乙烯聚合物组分中的共聚单体的量为1.2至3.5摩尔%。

10. 根据权利要求8所述的聚丙烯组合物，其中所述第一乙烯聚合物组分中的共聚单体为1-丁烯，而所述第二乙烯聚合物组分中的共聚单体为1-己烯。

11. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯组合物，其中所述双峰茂金属线性低密度聚乙烯具有的在所述双峰茂金属线性低密度聚乙烯中存在的共聚单体的总量在1.0至6.0摩尔%范围内。

12. 制品，包含根据权利要求1至11中任一项所述的聚丙烯组合物。

13. 根据权利要求12所述的制品，其中所述制品是非取向的单层薄膜，其包含至少90重量%的根据权利要求1至11中任一项所述的聚丙烯组合物。

14. 根据权利要求12所述的制品，其中所述制品是包含根据权利要求1至11中任一项所述的聚丙烯组合物的模塑制品。

15. 如权利要求1和7至11中任一项所定义的双峰茂金属线性低密度聚乙烯作为用于如权利要求1、5和6中任一项所定义的多相聚丙烯的改性剂以改善所述多相聚丙烯的冲击强度和光学性能用途。

## 聚丙烯组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含多相聚丙烯 (HECO) 和双峰茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE) 的聚丙烯组合物以及由所述聚丙烯组合物获得的制品。本发明还涉及双峰茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE) 作为用于多相聚丙烯 (HECO) 的改性剂以改善冲击强度和光学性能 (optics) 的用途。

### 背景技术

[0002] 多相聚丙烯 (HECO) 在本领域中是众所周知的, 并且因其良好的冲击性能而受到赞赏。这样的多相丙烯共聚物包括基体 (其是丙烯均聚物和/或无规丙烯共聚物) 和分散在其中的弹性体共聚物。因此, 聚丙烯基体含有不是该基体的一部分的 (精细) 分散的夹杂物, 并且所述夹杂物含有弹性体共聚物。术语夹杂物表示基体和夹杂物在多相丙烯共聚物内形成不同的相, 所述夹杂物例如通过高分辨率显微镜, 例如电子显微镜, 或扫描力显微镜是可见的。

[0003] 多相聚丙烯适用于许多应用, 例如包装膜、薄壁包装、注射拉伸吹塑成型 (injection stretch blow moulding, ISBM) 应用等。

[0004] 对于此类应用, 业界不断要求手头 (at hand) 产品同时显示出较好的刚度、较好的光学性能和较好的冲击性能。具有较高刚度的聚合物可以转化为具有较低壁厚的制品, 从而可以节省材料和能量。

[0005] 对于消费者相关的制品, 期望具有良好的光学性质、尤其是低雾度的聚合物, 以对所包装的物品的内容物提供良好的“透视”性质。

[0006] 在消费者相关的物品中还期望具有良好冲击性能的聚合物, 以便即使在掉落时也能安全地保持内容物。

[0007] 这些需求可能是挑战性的, 因为许多聚合物性能是直接或间接相互关联的, 即改善一种特定性能只能以牺牲另一性能为代价来实现。

[0008] 刚度可以例如通过增加组合物内的均聚物的结晶度和/或相对量来改善。结果, 材料变得更脆, 从而导致差的冲击性能和/或更差的光学性能。

[0009] 冲击性能或光学性能可以通过增加共聚单体含量来改善。结果, 材料在刚度方面将变得更软并变松。

[0010] 光学性能也可以通过使用具有非常低的特性粘度的橡胶相来改善, 但是由于所得的聚合物粉末非常粘, 这又导致生产中的问题。

[0011] 因此, 冲击或光学性能, 诸如雾度, 表现为与刚度相冲突。

### 发明内容

[0012] 因此, 本发明的一个目的是提供一种包含多相体系的聚丙烯组合物, 其在机械性能 (如刚度和冲击强度) 与光学性能 (尤其是雾度) 之间具有优化或改善的平衡。

[0013] 从另一方面来看, 始终需要提供不只是在这些机械或光学性能中的一种或两种方

面显示出改善的聚合物。因此,期望提供具有均衡且持续改善的总体性能的产品。

[0014] 总体性能方面的此类改善可以通过光机械能力(optomechanical ability)表示:

[0015] 光机械能力(OMA)在本文中理解为机械(尤其是冲击和挠曲)性能与光学性能(即雾度)的比率,其中机械性能的目标是尽可能高,并且希望光学性能如雾度尽可能低。

[0016] 可以通过将挠曲模量和缺口冲击强度(NIS)相乘,然后将该乘积与在1mm样板(plaque)上测定的雾度相关联来确定光机械能力:

$$[0017] \quad OMA = \frac{\text{挠曲模量 [MPa]} * NIS \left[ \frac{kJ}{m^2} \right]}{\text{雾度(1mm)[\%]}}$$

[0018] 已提出了解决上述问题的多种尝试。

[0019] EP 1358266B1描述了具有良好透明度的聚烯烃组合物,其包含

[0020] (a) 基于组合物的总重量,85-98重量%的多相丙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,该多相丙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物包含丙烯和 $\alpha$ -烯烃的聚合物或共聚物(其中 $\alpha$ -烯烃为0-15摩尔%)作为基体聚合物以及丙烯/ $\alpha$ -烯烃橡胶共聚物(其包含20-80摩尔%的 $\alpha$ -烯烃),以及

[0021] (b) 基于组合物的总重量,15-2重量%的乙烯均聚物,该乙烯均聚物具有低于0.920g/cm<sup>3</sup>的密度。

[0022] 这样的组合物显示出大约11kJ/m<sup>2</sup>的在23°C下的很低的冲击强度。

[0023] EP 2691456 B1公开了一种聚丙烯组合物,包含

[0024] (a) 多相丙烯共聚物(RAHECO),其包含(a1)为无规丙烯共聚物(R-PP)的基体、(a2)分散在所述基体中的弹性体丙烯共聚物(E),以及

[0025] (b) 聚乙烯(PE),

[0026] 其中进一步地,

[0027] (i) 所述聚丙烯组合物和/或所述多相丙烯共聚物(RAHECO)是 $\alpha$ -成核的,并且

[0028] (ii) 所述多相丙烯共聚物(RAHECO)具有在等于或大于0.5至等于或低于6.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率,并且(iii)所述多相丙烯共聚物(RAHECO)具有20至35重量%的根据ISO 16152在25°C下测定的二甲苯冷可溶物(XCS)级分。

[0029] 实施例中使用的聚乙烯是低密度聚乙烯(LDPE)。这样的组合物也显示出在23°C下的很低的冲击强度以及有限的刚度。

[0030] 聚丙烯与线性低密度聚乙烯的共混物在本领域中也是已知的。然而,已知的是,尤其是在较高的LLDPE的量下,难以获得稳定形式的两相结构。

[0031] 另外,如在比较例中显示的,具有利用齐格勒-纳塔催化剂生产的线性低密度聚乙烯的共混物在该共混物的总体性能方面不提供所需的改善。

[0032] 这样的组合物的缺陷是缺乏(i.a.)较宽的MWD和共聚单体分布,这对于目标应用不是有益的。

[0033] 因此,尽管在此领域已进行了大量工作,但是仍然需要提供在机械性能(例如刚度和冲击强度)与光学性能(尤其是雾度)之间具有优化或改善的平衡的聚丙烯组合物。

[0034] 本发明的发现是提供一种包含多相聚丙烯(HECO)和双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)的聚丙烯组合物。

[0035] 因此,本发明涉及一种聚丙烯组合物,包含

[0036] (A) 多相聚丙烯(HECO),所述多相聚丙烯包含为丙烯均聚物的基体(M)和分散在所

述基体 (M) 中的弹性体丙烯-乙烯共聚物,

[0037] 和

[0038] (B) 双峰茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE), 所述双峰茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE)

[0039] (a) 是乙烯和两种选自具有4至10个碳原子的 $\alpha$ 烯烃的不同共聚单体的三元共聚物,

[0040] 并且

[0041] (b) 是利用茂金属催化剂生产的, 并且

[0042] (c) 具有915至930kg/m<sup>3</sup>(根据ISO 1183)的密度,

[0043] (C) 任选的熔体流动速率MFR2 (ISO 1133; 230°C; 2.16kg) 在0.5至100.0g/10min范围内的聚丙烯均聚物, 和/或

[0044] (D) 任选的 $\alpha$ 成核剂。

[0045] 在一个实施方案中, 基于组合物的总重量, 该共混物包含

[0046] 95.0至55.0重量%的量的组分 (A),

[0047] 5.0至45.0重量%的量的组分 (B),

[0048] 0.0至6.0重量%的量的组分 (C), 和

[0049] 0.0至1.0重量%的量的组分 (D)。

[0050] 在本发明的另一个实施方案中, 聚丙烯组合物具有

[0051] i) 低于35.0%的在1mm样板上测定的根据ASTM D 1300-00的雾度, 和

[0052] ii) 至少15.0kJ/m<sup>2</sup>的简支梁缺口冲击强度 (NIS, ISO 179 1eA, 在23°C下测定)。

[0053] 在本发明的另一个实施方案中, 聚丙烯组合物具有至少500或更高的根据下式的光机械能力 (OMA):

$$[0054] \quad OMA = \frac{\text{挠曲模量 [MPa]} * NIS \left[ \frac{kJ}{m^2} \right]}{\text{雾度 (1mm)} [\%]}。$$

[0055] 在仍然另一个实施方案中, 本发明涉及包含聚丙烯组合物的制品。

[0056] 在又一个实施方案中, 本发明涉及双峰茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE) 作为用于多相聚丙烯 (HECO) 的改性剂以改善冲击强度和光学性能用途。

### 具体实施方式

[0057] 在下文中, 更详细地定义各个组分。

[0058] 本发明的聚丙烯组合物至少包含以下各项的共混物:

[0059] (A) 多相聚丙烯 (HECO), 和

[0060] (B) 双峰茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE)。

[0061] 组分 (A) 多相聚丙烯 (HECO)

[0062] 本发明的特定多相聚丙烯 (HECO) 至少包含如以下更详细定义的

[0063] (A-1) 为聚丙烯均聚物 (H-PP) 的基体 (M), 和

[0064] (A-2) 分散在所述基体 (M) 中的弹性体丙烯-乙烯共聚物。

[0065] 任选地, 多相聚丙烯 (HECO) 还包含为结晶乙烯共聚物的组分 (A-3)。

[0066] 本文中使用的术语“多相聚丙烯”表示由聚丙烯均聚物基体树脂和分散在所述基

体树脂中的弹性体丙烯-乙烯共聚物以及任选的结晶乙烯共聚物组成的组合物。

[0067] 在本发明中,术语“基体”应以其通常所接受的含义进行解释,即其是指其中可以分散孤立或离散粒子如橡胶粒子的连续相(在本发明中,连续聚合物相)。丙烯均聚物以使其形成可以充当基体的连续相的量存在。

[0068] 组分(A-1):

[0069] 特定的多相聚丙烯的组分(A-1)是形成多相聚丙烯共聚物的基体的丙烯均聚物。

[0070] 本发明中使用的表述均聚物涉及基本上由丙烯单元组成的聚丙烯,即由至少97.0重量%,优选至少98.0重量%,更优选至少99.0重量%,仍然更优选至少99.8重量%的丙烯单元组成的聚丙烯。在一个优选的实施方案中,仅可检测到丙烯均聚物中的丙烯单元。

[0071] 丙烯均聚物基体具有的熔体流动速率 $MFR_2$ (ISO 1133;230°C;2.16kg)在0.1至400.0g/10min的范围内,优选在0.3至300.0g/min的范围内,更优选在0.5至200.0g/10min的范围内,甚至更优选在1.0至150.0g/10min的范围内。

[0072] 基体的 $MFR_2$ 称为基体熔体流动速率( $MFR_M$ )。

[0073] 丙烯均聚物具有根据ISO 11357通过DSC分析测定的熔融温度 $T_m1$ 。

[0074] 优选地,丙烯均聚物的 $T_m1$ 在145°C至170°C的范围内,更优选在147°C至169°C的范围内并且最优选在149°C至167°C的范围内。

[0075] 聚丙烯均聚物可以包含单一聚丙烯均聚物级分(=单峰的)或由单一聚丙烯均聚物级分组成(=单峰的),但也可以包含不同聚丙烯均聚物级分的混合物。

[0076] 在聚丙烯均聚物包含不同级分的情况下,聚丙烯均聚物被理解为是双峰或多峰的。

[0077] 这些级分可以具有不同的平均分子量或不同的分子量分布。

[0078] 优选的是,鉴于分子量或分子量分布,聚丙烯均聚物可以是双峰的或多峰的。

[0079] 可选地优选的是,鉴于平均分子量和/或分子量分布,聚丙烯均聚物可以是单峰的。

[0080] 因此,在一个实施方案或本发明中,基体(M)是单峰的,而在另一个实施方案中,基体(M)是双峰的并且由两种丙烯均聚物级分(H-PP-1)和(H-PP-2)组成。

[0081] 组分(A-2):

[0082] 组分(A-2)是弹性体丙烯-乙烯共聚物,其是分散在所述基体(M)中的丙烯和乙烯的共聚物(即分散相)。

[0083] 特定的多相聚丙烯的组分(A-2)是所谓的乙烯-丙烯橡胶相。

[0084] 术语“乙烯-丙烯橡胶相”表示这样的材料,其基本上分散在基体中并且在如XCS所描述的条件在对二甲苯中是可溶的。

[0085] 术语“弹性体丙烯-乙烯共聚物”、“多相聚丙烯的二甲苯冷可溶物(XCS)级分”、“分散相”和“乙烯-丙烯橡胶”应以其通常接受的含义进行解释,即它们表示相同的含义,即是可互换的。

[0086] 弹性体丙烯-乙烯共聚物可以是在已经合成聚丙烯均聚物(A-1)之后,在多阶段工艺的在后步骤中合成的。

[0087] 可选地,弹性体丙烯-乙烯共聚物可以单独地聚合并且在单独的熔融共混步骤中与聚丙烯均聚物(A-1)混合。

[0088] 优选的是,在多阶段聚合工艺期间进行将弹性体丙烯-乙烯共聚物(A-2)掺入到聚丙烯均聚物(A-1)中。

[0089] 类似于丙烯均聚物基体,分散相可以是单峰的或多峰的,例如是双峰的。

[0090] 在一个实施方案中,分散相是单峰的。更特别地,鉴于特性粘度和/或共聚单体分布,分散相优选是单峰的。

[0091] 关于单峰和多峰(例如双峰)的定义,其是指上文的定义。

[0092] 优选地,单峰的分散相在一个反应阶段制得,更优选在气相反应器中制得,并且包含一种丙烯-乙烯共聚物级分,分别地由一种丙烯-乙烯共聚物级分组成。

[0093] 组分(A-3)

[0094] 作为组分(A-3),任选地存在与具有3-10个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的结晶乙烯共聚物。

[0095] 具有3-10个碳原子的 $\alpha$ -烯烃例如是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯。

[0096] 结晶乙烯共聚物是通过制备多相聚丙烯组合物获得的副反应产物。这样的结晶乙烯共聚物由于热力学原因而作为夹杂物存在于非晶相中。

[0097] 结晶乙烯共聚物具有如根据ISO 11357通过DSC分析测定的熔融温度 $T_m2$ 和熔融焓 $H_m2$ 。

[0098] 优选地,结晶乙烯共聚物的 $T_m2$ 在105°C至130°C的范围内,更优选在110°C至127°C的范围内并且最优选在112°C至124°C的范围内。

[0099] 优选地,结晶乙烯共聚物的 $H_m2$ 低于2.0J/g,更优选低于1.0J/g并且最优选低于0.5J/g。

[0100] 对于这样的多相聚丙烯,基体相和弹性体相通常不能精确地彼此分开。为了表征多相聚丙烯组合物的结晶相和弹性体相,多种方法是已知的。

[0101] 一种方法是利用二甲苯萃取含有大部分弹性体相的相,从而将二甲苯冷可溶物(XCS)级分与二甲苯不溶物(XCI)级分分离。XCS级分含有大部分的弹性体相和仅一小部分的基体相,而XCI级分含有大部分的基体相和仅一小部分的弹性体相。二甲苯萃取尤其适用于具有高结晶基体相(如丙烯均聚物基体相或具有不超过约3重量%的低共聚单体含量的丙烯无规共聚物基体相)的多相聚丙烯。对于具有共聚单体含量大于约3重量%的丙烯无规共聚物基体相的多相聚丙烯,XCS级分中的基体相的量是如此高(约5重量%或更高),使得XCS级分不能合适地被用于表征多相聚丙烯的弹性体相,因为XCS级分中的高基体相的量不能忽略不计。

[0102] 另一种方法是利用三氯苯通过CRYSTEX方法来分离结晶级分和可溶物级分。此方法在下文的测量方法部分中描述。在此方法中,将结晶级分(CF)和可溶物级分(SF)彼此分离。结晶级分含有大部分的基体相和仅一小部分的弹性体相,而可溶物级分含有大部分的弹性体相和仅一小部分的基体相。

[0103] 由于二甲苯萃取和CRYSTEX方法的分离方法不同,一方面XCS/XCI级分的特性并且另一方面结晶/可溶物级分的特性不完全相同,这意味着基体相和弹性体相的量以及特性可以是不同的。

[0104] 基于聚合物基础树脂的总量,多相聚丙烯具有的XCS级分的量优选为5.0重量%至25.0重量%,更优选为7.0重量%至23.0重量%并且最优选为10.0重量%至20.0重量%。

[0105] 优选地,基于XCS级分中的单体单元的总量,XCS级分具有的乙烯含量为8.0重量%至70.0重量%,更优选为9.0重量%至50.0重量%并且最优选为10.0重量%至35.0重量%。

[0106] 由此,XCS级分的剩余的补足100重量%的单体单元的量丙烯单体单元的量。

[0107] 此外,XCS级分具有的特性粘度 $iV$ 优选为1.0dl/g至5.0dl/g,更优选为1.2dl/g至3.0dl/g,并且最优选为1.3dl/g至2.5dl/g。

[0108] 因此,基于多相聚丙烯的总量,XCI级分在多相聚丙烯中优选以75.0重量%至95.0重量%,更优选77.0重量%至93.0重量%并且最优选80.0重量%至90.0重量%的量存在。

[0109] CRYSTEX测量的结晶级分(CF):

[0110] 基于聚合物基础树脂的总量,CRYSTEX测量的结晶级分在多相聚丙烯中优选以75.0重量%至95.0重量%,更优选77.0重量%至93.0重量%并且最优选80.0重量%至90.0重量%的量存在。

[0111] 优选地,基于结晶级分中的单体单元的总量,结晶级分具有的乙烯含量为0.0重量%至5.0重量%,更优选0.1重量%至4.0重量%并且最优选0.2重量%至3.0重量%。

[0112] 由此,结晶级分的剩余的补足100重量%的单体单元的量丙烯单体单元的量。

[0113] 此外,结晶级分具有的特性粘度 $iV$ 优选为1.0dl/g至5.0dl/g,更优选为1.3dl/g至4.0dl/g,并且最优选为1.5dl/g至3.0dl/g。

[0114] CRYSTEX测量的可溶物级分(SF):

[0115] 因此,基于多相聚丙烯的总量,CRYSTEX测量的可溶物相在多相聚丙烯中优选以大于5.0重量%至25.0重量%,更优选7.0重量%至23.0重量%并且最优选10.0重量%至20.0重量%的量存在。

[0116] 优选地,基于可溶物相中的单体单元的总量,可溶物级分具有的乙烯含量为8.0重量%至70.0重量%,更优选为9.0重量%至50.0重量%并且最优选为10.0重量%至35.0重量%。

[0117] 因此,可溶物级分的剩余的补足100重量%的单体单元的量丙烯单体单元的量。

[0118] 此外,可溶物级分具有的特性粘度 $iV$ 优选为1.0dl/g至5.0dl/g,更优选为1.2dl/g至3.0dl/g,并且最优选为1.3dl/g至2.5dl/g。

[0119] 多相聚丙烯具有的熔体流动速率 $MFR_2$ (ISO 1133;230°C;2.16kg)在0.5至100.0g/10min的范围内,优选在1.0至80.0g/10min的范围内并且更优选在1.5至60.0g/10min的范围内。还更优选地,熔体流动速率 $MFR_2$ 在2.0至10.0g/10min的范围内。

[0120] 多相聚丙烯的总乙烯含量(利用FTIR测定)优选在0.5至10.0重量%的范围内,优选在0.8至8.0重量%的范围内并且更优选在1.2至6.0重量%的范围内。

[0121] 优选地,多相聚丙烯具有的特性粘度 $iV$ 为1.2至6.0dl/g,更优选为1.5至5.0dl/g并且最优选为1.7至4.0dl/g。

[0122] 多相聚丙烯具有的熔融温度优选为145°C至165°C,更优选为148°C至160°C并且最优选为150°C至158°C。

[0123] 基于多相聚丙烯的总量,多相聚丙烯可以包含0.0至5.0重量%的量的一种或多种添加剂。该一种或多种添加剂选自滑爽剂、防结块剂、UV稳定剂、除酸剂、抗氧化剂、 $\alpha$ -和/或 $\beta$ 成核剂、抗静电剂等。这样的添加剂对于本领域技术人员通常是已知的。

[0124] 通常,对于每种单一组分,这些添加剂以100至2000ppm的量添加。

[0125] 可以在基体相和弹性体相聚合之后的共混步骤中,将一种或多种添加剂添加到多相聚丙烯中。

[0126] 由此,可以以母料的形式将一种或多种添加剂添加到多相聚丙烯中,其中将一种或多种添加剂以浓缩的量与载体聚合物共混。基于多相聚丙烯的总量,将任何任选的载体聚合物计算入添加剂的量。

[0127] 多相聚丙烯 (HECO) 的制备

[0128] 根据本发明的多相丙烯共聚物 (HECO) 可以通过任何合适的方法来制备,特别是包括共混方法,如机械共混(包括混合和熔融共混方法及其任意组合)以及在聚合过程中的原位共混。这些可以通过本领域技术人员已知的方法(包括间歇方法和连续方法)来进行。

[0129] 根据本发明的多相丙烯共聚物 (HECO) 优选在包含齐格勒-纳塔催化剂或基于茂金属的催化剂的催化剂体系的存在下,通过如下文所述的序列聚合方法制备。优选地,使用基于茂金属的催化剂。

[0130] 根据本发明的术语“序列聚合系统”表示在至少两个串联连接的聚合反应器中生产多相聚丙烯 (HECO)。因此,本发明的聚合系统至少包括第一聚合反应器 (R1)、第二聚合反应器 (R2)、任选的第三聚合反应器 (R3),以及进一步任选的第四聚合反应器 (R4)。术语“聚合反应器”应表示发生主要的聚合。

[0131] 优选地,两个聚合反应器 (R1) 和 (R2) 中的至少一个是气相反应器 (GPR)。更优选地,第二聚合反应器 (R2)、任选的第三聚合反应器 (R3) 和任选的第四聚合反应器 (R4) 是气相反应器 (GPR),即第一气相反应器 (GPR1) 和第二气相反应器 (GPR2) 以及第三气相反应器 (GPR3)。根据本发明的气相反应器 (GPR) 优选为流化床反应器、快速流化床反应器或沉降床反应器或者它们的任意组合。

[0132] 因此,第一聚合反应器 (R1) 优选是淤浆反应器 (SR),并且可以是以本体或淤浆形式操作的任何连续或简单搅拌的间歇釜式反应器或环管反应器。本体是指在包含至少60% (w/w) 单体的反应介质中的聚合。根据本发明,淤浆反应器 (SR) 优选为(本体)环管反应器 (LR)。

[0133] 在该第一聚合反应器 (R1) 中,生产基体聚丙烯 (H-PP) 或其一部分,即第一丙烯均聚物级分 (H-PP-1)。

[0134] 优选地,将第一聚合反应器 (R1) 的此丙烯均聚物,更优选环管反应器 (LR) 的含有基体 (M) 或其一部分(即第一丙烯均聚物级分 (H-PP-1)) 的聚合物淤浆,直接进料到第二聚合反应器 (R2) 中,即进料到(第一)气相反应器 (GPR1) 中,而在阶段之间不进行闪蒸步骤。

[0135] 在EP 887379 A、EP 887380 A、EP 887381 A和EP 991684 A中描述了这种直接进料。

[0136] “直接进料”是指将第一聚合反应器 (R1) (即环管反应器 (LR)) 的内容物,包含丙烯均聚物基体 (H-PP) 或其一部分(即第一丙烯均聚物级分 (H-PP-1)) 的聚合物淤浆直接引入到下一阶段的气相反应器中的工艺。

[0137] 可选地,也可以将第一聚合反应器 (R1) 的丙烯均聚物,优选环管反应器 (LR) 的含有丙烯均聚物基体的聚合物淤浆,在进料到第二聚合反应器 (R2) (即进料到第一气相反应器 (GPR1)) 中之前,引入到闪蒸步骤中或经过另外的浓缩步骤。因此,这种“间接进料”是指将第一聚合反应器 (R1) (环管反应器 (LR)) 的内容物,即聚合物淤浆,经由反应介质分离单

元和来自该分离单元的作为气体的反应介质,进料到第二聚合反应器(R2)中,进料到(第一)气相反应器(GPR1)中。

[0138] 更具体地,第二聚合反应器(R2)和任何后续反应器,例如第三聚合反应器(R3)或第四聚合反应器(R4)优选是气相反应器(GPR)。这样的气相反应器(GPR)可以是任何机械混合或流化床反应器。优选地,气相反应器(GPR)包括具有至少0.2m/s的气体速度的机械搅拌的流化床反应器。因此,应理解的是,气相反应器是优选具有机械搅拌器的流化床型反应器。

[0139] 因此,在一个优选的实施方案中,第一聚合反应器(R1)是淤浆反应器(SR),例如环管反应器(LR),而第二聚合反应器(R2)和任选的第三聚合反应器(R3)以及任选的第四聚合反应器(R4)是气相反应器(GPR)。

[0140] 因此,对于本方法,使用串联连接的至少两个聚合反应器,优选两个聚合反应器(R1)和(R2)或者三个聚合反应器(R1)、(R2)和(R3),或者甚至四个聚合反应器(R1)、(R2)、(R3)和(R4),即淤浆反应器(SR),例如环管反应器(LR)和(第一)气相反应器(GPR1)、任选的第二气相反应器(GPR2)和任选的第三气相反应器(GPR3)。

[0141] 在淤浆反应器(SR)之前,放置预聚合反应器。

[0142] 由于所述方法还涵盖预聚合步骤,因此将所有的催化剂,优选基于茂金属的催化剂,进料到预聚合反应器中。随后,将含有催化剂(优选基于茂金属的催化剂)的预聚合产物转移到第一聚合反应器(R1)中。

[0143] 在谨慎选择反应器中的温度的情况下,获得尤其好的结果。

[0144] 因此,优选的是,第一聚合反应器(R1)中的操作温度在62至85°C的范围内,更优选在65至82°C的范围内,仍更优选在67至80°C的范围内。

[0145] 对于前一段可选地或另外地,优选的是,第二聚合反应器(R2)以及任选的第三反应器(R3)和任选的第四反应器(R4)中的操作温度在75至95°C的范围内,更优选在78至92°C的范围内。

[0146] 优选地,第二聚合反应器(R2)中的操作温度等于或高于第一聚合反应器(R1)中的操作温度。因此,优选的是,

[0147] (a) 第一聚合反应器(R1)中的操作温度在62至85°C的范围内,更优选在65至82°C的范围内,仍更优选在67至80°C的范围内,例如在70至80°C的范围内;

[0148] 并且

[0149] (b) 第二聚合反应器(R2)中的操作温度在75至95°C的范围内,更优选在78至92°C的范围内,仍更优选在78至88°C的范围内,

[0150] 条件是第二聚合反应器(R2)中的操作温度等于或高于第一聚合反应器(R1)中的操作温度。

[0151] 典型地,第一聚合反应器(R1)(优选环管反应器(LR))中的压力在20至80巴,优选30至70巴,例如35至65巴的范围内,而第二聚合反应器(R2)(即(第一)气相反应器(GPR1))中的压力,以及任何后续反应器(例如第三聚合反应器(R3),例如第二气相反应器(GPR2),或第四聚合反应器(R4),例如第三气相反应器(GPR3))中的压力在5至50巴,优选15至40巴的范围内。

[0152] 优选地,在每个聚合反应器中加入氢气以控制分子量,即熔体流动速率MFR<sub>2</sub>。

[0153] 优选地,聚合反应器(R1)和(R2)中的平均停留时间相当长。通常,平均停留时间( $\tau$ )定义为反应体积(VR)与自反应器的体积流出速率( $Q_0$ )的比率(即 $VR/Q_0$ ),即 $\tau = VR/Q_0$  [ $\tau = VR/Q_0$ ]。在环管反应器的情况下,反应体积(VR)等于反应器体积。

[0154] 因此,第一聚合反应器(R1)中的平均停留时间( $\tau$ )优选为至少5min,更优选在15至80min的范围内,还更优选在20至60min的范围内,例如在24至50min的范围内,和/或第二聚合反应器(R2)中的平均停留时间( $\tau$ )优选为至少70min,更优选在70至220min的范围内,仍更优选在80至210min的范围内,还更优选在90至200min的范围内,例如在90至190min的范围内。优选地,如果存在的话,第三聚合反应器(R3)中或第四聚合反应器(R4)中的平均停留时间( $\tau$ )优选为至少30min,更优选在30至120min的范围内,仍更优选在40至100min的范围内,例如在50至90min的范围内。

[0155] 如上所提及的,多相聚丙烯(HECO)的制备除了包括在至少两个聚合反应器(R1、R2和任选的R3、R4)中的丙烯聚合物的(主要)聚合之外,还包括在其之前的在第一聚合反应器(R1)上游的预聚合反应器(PR)中的预聚合。

[0156] 在预聚合反应器(PR)中,生产聚丙烯(Pre-PP)。在催化剂,优选基于茂金属的催化剂的存在下进行预聚合。根据该实施方案,将催化剂(优选基于茂金属的催化剂)和助催化剂(Co)全部引入预聚合步骤。然而,这不应排除在随后的阶段,例如在聚合过程中,例如在第一反应器(R1)中,添加另外的助催化剂(Co)的选择。在一个实施方案中,仅在预聚合反应器(PR)中加入催化剂(优选基于茂金属的催化剂)和助催化剂(Co)。

[0157] 预聚合反应典型地在10至60°C,优选15至50°C,并且更优选20至45°C的温度下进行。

[0158] 预聚合反应器中的压力不是关键的,但必须足够高以保持反应混合物为液相。因此,该压力可以为20至100巴,例如30至70巴。

[0159] 在一个优选的实施方案中,预聚合以本体淤浆聚合的形式在液态丙烯中进行,即液相主要包含丙烯与任选的溶解在其中的惰性组分。此外,根据本发明,可以在如上所提及的预聚合过程中采用乙烯进料。

[0160] 也可以向预聚合阶段添加其他组分。因此,如本领域中已知的,可以将氢气添加到预聚合阶段中以控制聚丙烯(Pre-PP)的分子量。此外,可以使用抗静电添加剂来防止粒子彼此粘附或粘附至反应器的壁。

[0161] 预聚合条件和反应参数的精确控制在本领域的技术范围内。

[0162] 由于预聚合中的以上所限定的工艺条件,获得了催化剂(优选基于茂金属的催化剂)和在预聚合反应器(PR)中生产的聚丙烯(Pre-PP)的混合物(MI)。优选地,催化剂(优选基于茂金属的催化剂)(精细地)分散在聚丙烯(Pre-PP)中。

[0163] 因此,优选地,在包括在基于茂金属的催化剂的存在下,在至少两个随后的聚合步骤中使丙烯聚合的方法中生产多相聚丙烯(HECO),其中:

[0164] a) 在第一聚合反应器(R1)中,即在环管反应器(LR)中,使丙烯聚合,获得第一丙烯均聚物级分(H-PP-1)或丙烯均聚物基体(M),将所述第一丙烯均聚物级分(H-PP-1)或丙烯均聚物基体(M)转移到第二聚合反应器(R2)中,

[0165] c) 在第二聚合反应器(R2)中,第二丙烯均聚物级分(H-PP-2)与第一丙烯均聚物级分(H-PP-1)一起形成丙烯均聚物基体(M),或

[0166] 在先前的步骤a)中生产的丙烯均聚物基体(M)的存在下,生产弹性体丙烯-乙烯共聚物级分,于是

[0167] c)如果在第一和第二聚合反应器中生产了丙烯均聚物基体(M),则在第三聚合反应器(R3)中,在先前的步骤a)和b)中生产的丙烯均聚物基体(M)的存在下,生产弹性体丙烯-乙烯共聚物级分。

[0168] 在另一种优选的方法中,在第一聚合反应器(R1)中的反应之前还包括预聚合步骤。

[0169] 在第一聚合反应器(R1)中的反应之前的该预聚合步骤中,获得基于茂金属的催化剂和在预聚合反应器(PR)中生产的聚丙烯(Pre-PP)的混合物(MI)。在预聚合之后,将基于茂金属的催化剂和在预聚合反应器(PR)中生产的聚丙烯(Pre-PP)的混合物(MI)转移到第一反应器(R1)中。典型地,最终多相聚丙烯(HECO)中的聚丙烯(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%,仍更优选在0.5至4.0重量%的范围内,例如在1.0至3.0重量%的范围内。

[0170] 优选的多阶段方法是如由Borealis开发的“环管-气相”-方法(称为BORSTAR®技术),并且例如描述于专利文献,如EP 0 887 379、WO 92/12182、WO 2004/000899、WO 2004/111095、WO 99/24478、WO 99/24479或WO 00/68315中。

[0171] 另一种合适的淤浆-气相方法是Basell的Spheripol®方法。

[0172] 优选将催化剂组分全部引入到预聚合步骤中。然而,在固体催化剂组分(i)和助催化剂(ii)可以分开进料的情况下,可以只将一部分助催化剂引入到预聚合阶段中,而将剩余部分引入到后续的聚合阶段中。同样在这样的情况下,有必要将如此多的助催化剂引入到预聚合阶段,从而在其中获得充分的聚合反应。

[0173] 也可以向预聚合阶段添加其他组分。因此,如本领域中已知的,可以将氢气添加到预聚合阶段中以控制预聚物的分子量。此外,可以使用抗静电添加剂以防止粒子彼此粘附或粘附至反应器的壁。

[0174] 预聚合条件和反应参数的精确控制在本领域的技术范围内。

[0175] 根据本发明,如上所述的,在催化剂体系的存在下,通过多阶段聚合方法获得多相聚丙烯。

[0176] 在上述的方法中,优选使用用于制备多相聚丙烯组合物的基于茂金属的催化剂。

[0177] 这种基于茂金属的催化剂可以是用于丙烯聚合的任何基于茂金属的催化剂,其优选在500至10000kPa,特别是2500至8000kPa的压力下和在40至110°C,特别是60至110°C的温度下,能够催化丙烯和共聚单体的聚合和共聚。

[0178] 优选地,如在W02013007650中所述的,将包含式(I)的茂金属络合物的基于茂金属的催化剂体系与包含第13族金属(例如Al或硼)的化合物的助催化剂一起使用。

[0179] 催化剂可以以非负载形式或以固体形式使用。催化剂可以用作均相催化剂或多相催化剂。

[0180] 固体形式(优选固体颗粒形式)的催化剂可以负载在外部载体材料,如二氧化硅或氧化铝上,或者在一个特别优选的实施方案中,催化剂不含外部载体,然而仍为固体形式。例如,固体催化剂通过以下方法可获得,其中:

[0181] (a)形成液/液乳液体系,所述液/液乳液体系包含分散在溶剂中以形成分散液滴

的催化剂组分(i)和(ii)的溶液;和

[0182] (b)通过使所述分散液滴固化来形成固体粒子。

[0183] 这种方法也描述于W02013007650中。

[0184] 组分(B)双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)

[0185] 作为第二主要组分,聚丙烯组合中存在双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)。

[0186] 所述双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)

[0187] (ii-a)是乙烯和选自具有4至10个碳原子的 $\alpha$ 烯烃的两种不同共聚单体的三元共聚物,并且

[0188] (ii-b)是利用茂金属催化剂生产的,并且

[0189] (ii-c)具有915至930kg/m<sup>3</sup>的密度(根据ISO 1183)。

[0190] 合适的双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)例如从W02016083208、EP3257879和EP3257895知晓。

[0191] 这样的双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)至少包含

[0192] (i)MFR<sub>2</sub>为1.0至10.0g/10min(根据ISO 1133,在190℃,在2.16kg负荷下)的乙烯聚合物组分(A),和

[0193] (ii)MFR<sub>2</sub>为0.2至0.9g/10min(根据ISO 1133,在190℃,在2.16kg负荷下)的乙烯聚合物组分(B)。

[0194] 在双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)的上下文中,术语“双峰”在本文中是指关于乙烯聚合物组分(A)和(B)的熔体流动速率(MFR)的双峰性,即乙烯聚合物组分(A)和(B)具有不同的MFR值。

[0195] 除了关于乙烯聚合物组分(A)和(B)的MFR的双峰性(即乙烯聚合物组分(A)和(B)的MFR之间的差异)之外,茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)也可以例如关于以下两个另外特性中的一个或两个是双峰的:

[0196] • 关于乙烯聚合物组分(A)和(B)中存在的共聚单体类型或共聚单体含量的双峰性(即乙烯聚合物组分(A)和(B)中存在的共聚单体类型或共聚单体含量之间的差异),或者关于乙烯聚合物组分(A)和(B)中存在的共聚单体的类型和含量两者的双峰性(即乙烯聚合物组分(A)和(B)中存在的共聚单体的类型和含量两者之间的差异);和/或

[0197] • 乙烯聚合物组分(A)和(B)的密度。

[0198] 茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)的具有4至10个碳原子的两种 $\alpha$ -烯烃共聚单体优选是1-丁烯和1-己烯。

[0199] 如在以上提及的专利申请中所描述的,双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)是使用茂金属催化剂生产的。

[0200] 茂金属催化剂(其是指具有催化活性的茂金属络合物)与助催化剂一起使用,所述助催化剂也被称为活化剂。合适的活化剂是金属烷基化合物,并且尤其是本领域已知的烷基铝化合物。与茂金属催化剂一起使用的尤其合适的活化剂是烷基铝氧基-化合物,如甲基铝氧烷(MAO)、四异丁基铝氧烷(TIBAO)或六异丁基铝氧烷(HIBAO)。

[0201] 优选的双峰茂金属线性低密度聚乙烯包含的乙烯聚合物组分(A)的共聚单体的量(摩尔%)比乙烯聚合物组分(B)的共聚单体的量(摩尔%)低,例如乙烯聚合物组分(A)中共

聚单体(优选1-丁烯)的量为0.05至0.9摩尔%,更优选0.1至0.8摩尔%,而乙烯聚合物组分(B)中的共聚单体(优选1-己烯)的量为1.0至5.0摩尔%,更优选为1.2至3.5摩尔%。

[0202] 双峰茂金属线性低密度聚乙烯中存在的共聚单体的总量在1.0至6.0摩尔%的范围内,优选在1.2至5.5摩尔%的范围内并且更优选在1.3至5.0摩尔%的范围内。

[0203] 双峰茂金属线性低密度聚乙烯的分子量分布(MWD,  $M_w/M_n$ ) 在2.0至5.0的范围内,优选在2.2至4.8的范围内并且更优选在2.4至4.6的范围内。

[0204] 优选地,双峰茂金属线性低密度聚乙烯包含30至70重量%,更优选35至60重量%,并且仍更优选40至45重量%的量的乙烯聚合物组分(A),以及70至30重量%,更优选65至40重量%,再更优选60至55重量%的量的乙烯聚合物组分(B)。

[0205] 最优选地,双峰茂金属线性低密度聚乙烯由作为仅有的聚合物组分的乙烯聚合物组分(A)和(B)组成。

[0206] 其他任选的组分

[0207] 根据本发明的聚丙烯组合物还可以包含

[0208] (C) 聚丙烯均聚物,和/或

[0209] (D)  $\alpha$ 成核剂。

[0210] 组分(C)

[0211] 作为任选的组分(C),基于组合物的总重量,聚丙烯均聚物可以以0.0至6.0重量%,优选1.0至5.0重量%并且更优选1.5至3.0重量%的量加入。

[0212] 合适的聚丙烯均聚物具有的熔体流动速率MFR2(ISO 1133;230°C;2.16kg)在0.5至100.0g/10min的范围内,优选在1.0至40.0g/10min的范围内并且更优选在1.5至10.0g/10min的范围内。

[0213] 这样的聚丙烯均聚物可商购获得,如例如Borealis的HB306M0、HD905或HF955M0,或者可以通过任何合适的方法制备,尤其是包括共混方法,如机械共混(包括混合和熔融共混方法及其任意组合)以及在聚合过程中的原位共混。这些可以通过本领域技术人员已知的方法(包括间歇方法和连续方法)来进行。

[0214] 优选的聚丙烯均聚物是在包括齐格勒-纳塔催化剂或基于茂金属的催化剂的催化剂体系的存在下,通过如上文针对HECO所述的序列聚合方法制备的。优选地,使用齐格勒-纳塔催化剂。

[0215] 组分(D)

[0216] 作为任选的组分(D),基于组合物的总重量, $\alpha$ 成核剂可以以0.0至1.0重量%,优选0.05至0.8重量%并且更优选0.1至0.5重量%的量添加。

[0217] 合适的 $\alpha$ 成核剂的实例可以选自由以下各项组成的组:

[0218] (i) 一元羧酸和多元羧酸的盐,例如苯甲酸钠或叔丁基苯甲酸铝;六氢邻苯二甲酸的钙盐;

[0219] (ii) 可溶性成核剂,例如山梨糖醇衍生物,例如二(烷基亚苄基)山梨糖醇,如1,3:2,4-二(2-亚苄基山梨糖醇)、1,3:2,4-二(4-甲基亚苄基)山梨糖醇、1,3:2,4-二(4-乙基亚苄基)山梨糖醇和1,3:2,4-双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇,以及诺尼醇(nonitol)衍生物,例如1,2,3-三脱氧-4,6;5,7-双-0-[(4-丙基苄基)亚甲基]-诺尼醇,和苯-三酰胺(benzene-trisamide),例如取代的1,3,5-苯三酰胺,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-丙酰基氨基)-苯基]-2,2-二甲基-丙酰胺,其中1,3:2,4-二-(4-甲基亚苄基)山梨糖醇和N-[3,5-双-(2,2-二甲基-丙酰基氨基)-苯基]-2,2-二甲基-丙酰胺是同等优选的,

[0220] (iii) 磷酸的二酯的盐,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)磷酸酯]羟基铝(aluminium-hydroxy-bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate],也称为2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基磷酸)碱式铝),和双(2,4,8,10-四-叔丁基-6-羟基-12H二苯并(d,g)(1,3,2)二氧磷杂八环6-氧化)羟基铝(hydroxybis(2,4,8,10-tetra-tert-butyl-6-hydroxy-12H-dibenzo(d,g)(1,3,2)dioxaphosphocin 6-oxidato)aluminium,或称为双(2,4,8,10-四-叔丁基-6-羟基-12H-二苯并(d,g)(1,3,2)二氧磷杂环辛二烯6-氧合)羟基铝),其中双(2,4,8,10-四-叔丁基-6-羟基-12H-二苯并(d,g)(1,3,2)二氧磷杂八环6-氧化)羟基铝是优选的;和

[0221] (iv) 聚合物成核剂,如聚合的乙烯基化合物,特别是乙烯基环烷烃,例如乙烯基环己烷(VCH)、聚(乙烯基环己烷)(PVCH)、乙烯基环戊烷以及乙烯基-2-甲基环己烷、3-甲基-1-丁烯、3-乙基-1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯或其混合物。PVCH是特别优选的。

[0222] 本发明的聚丙烯组合物包含如上所定义的组分(A)和组分(B)以及任选的组分(C)和/或(D)的共混物。另外,基于组合物,所述组合物可以任选地含有总量为0.0至多达5.0重量%的一种或多种其他添加剂,该一种或多种其他添加剂选自包括滑爽剂、防结块剂、UV稳定剂、除酸剂、抗氧化剂、抗静电剂等的组。

[0223] 这样的添加剂对于本领域技术人员通常是已知的。

[0224] 滑爽剂也是本领域公知的。滑爽剂迁移至表面并充当聚合物与聚合物之间的润滑剂以及聚合物对于金属辊的润滑剂,作为结果得到降低的摩擦系数(CoF)。实例是脂肪酸酰胺,例如芥酸酰胺(CAS号112-84-5)、油酰胺(CAS号301-02-0)或硬脂酰胺(CAS号124-26-5)。

[0225] 在本领域中通常使用的抗氧化剂的实例是位阻酚(如CAS号6683-19-8,也由BASF以Irganox 1010 FF<sup>TM</sup>出售)、基于磷的抗氧化剂(如CAS号31570-04-4,也由Clariant以Hostanox PAR 24(FF)<sup>TM</sup>出售,或由BASF以Irgafos 168(FF)<sup>TM</sup>出售)、基于硫的抗氧化剂(如CAS号693-36-7,由BASF以Irganox PS-802 FL<sup>TM</sup>出售)、基于氮的抗氧化剂(如4,4'-双(1,1'-二甲基苄基)二苯胺)或抗氧化剂共混物。

[0226] 除酸剂在本领域中也是公知的。实例是硬脂酸钙、硬脂酸钠、硬脂酸锌、镁和锌氧化物、合成水滑石(例如SHT,CAS号11097-59-9)、乳酸盐(lactate)和乳酸盐(lactylate)以及硬脂酸钙(CAS 1592-23-0)和硬脂酸锌(CAS 557-05-1)。

[0227] 常见的抗结块剂是天然二氧化硅如硅藻土(如CAS-号60676-86-0(SuperfFloss<sup>TM</sup>),CAS-号60676-86-0(SuperFloss E<sup>TM</sup>)或CAS-号60676-86-0(Celite 499<sup>TM</sup>))、合成二氧化硅(如CAS-号7631-86-9、CAS-号7631-86-9、CAS号7631-86-9、CAS-号7631-86-9、CAS-号7631-86-9、CAS-号7631-86-9、CAS-号7631-86-9、CAS-号112926-00-8、CAS-号7631-86-9或CAS-号7631-86-9)、硅酸盐(如硅酸铝(高岭土)CAS-号1318-74-7、硅酸铝钠CAS-号1344-00-9、煅烧高岭土CAS-号92704-41-1、硅酸铝CAS-号1327-36-2或硅酸钙CAS-号1344-95-2)、合成沸石(如水合铝硅酸钙钠CAS-号1344-01-0、CAS号1344-01-0或水合铝硅酸钙钠

CAS-号1344-01-0)。

[0228] 合适的UV-稳定剂例如是双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯(CAS 52829-07-9, Tinuvin 770); 2-羟基-4-正辛氧基-苯甲酮(CAS 1843-05-6, Chimassorb 81)。

[0229] 合适的抗静电剂例如是甘油酯(CAS号97593-29-8)或乙氧基化胺(CAS号71786-60-2或61791-31-9)或乙氧基化酰胺(CAS号204-393-1)。

[0230] 通常,对于每种单一组分,这些添加剂以100-2.000ppm的量添加。

[0231] 任选的其他添加剂在共混组分(A)和组分(B)期间添加,或者在它们生产期间(即造粒期间)已添加到组分(a)和/或(b)中。

[0232] 聚丙烯组合物

[0233] 本发明的聚丙烯组合物尤其以其特定的光学和机械性能为特征。

[0234] 本发明的聚丙烯组合物具有的简支梁缺口冲击强度(NIS, ISO 179 1eA, 在23°C下测定)为至少15.0kJ/m<sup>2</sup>, 优选在15.0至50.0kJ/m<sup>2</sup>的范围内, 更优选在20.0至45.0kJ/m<sup>2</sup>的范围内, 甚至更优选在25.0至40.0kJ/m<sup>2</sup>的范围内。简支梁缺口冲击强度是如在EN ISO 1873-2中所述的注射成型的试样上根据ISO 179/1eA在23°C下测量的。

[0235] 简支梁缺口冲击强度(NIS, ISO 179 1eA, 在-20°C下测定)为至少1.0kJ/m<sup>2</sup>, 多达3.0kJ/m<sup>2</sup>, 优选多达2.0kJ/m<sup>2</sup>。

[0236] 根据本发明的聚丙烯组合物具有的雾度值优选低于35.0%, 优选为15.0%至32.0%, 更优选为20.0%至30.0%。雾度值是在如在EN ISO 1873-2中所述生产的具有1mm厚度的注射成型样板上根据ASTM D1003测量的。

[0237] 另外, 优选的是, 聚丙烯组合物具有的根据ISO 178测量的挠曲模量为至少600MPa, 更优选至少800MPa并且甚至更优选至少900MPa。

[0238] 聚丙烯组合物的挠曲模量的上限可以高达2000MPa, 优选高达1600MPa并且更优选高达1200MPa。

[0239] 在本发明的一个实施方案中, 聚丙烯组合物具有至少500或更高的光机械能力(OMA)。上限优选为2000。优选地, 光机械能力(OMA)为至少600至高达1800, 更优选至少800至高达1500。

[0240] 根据下式确定光机械能力(OMA):

$$[0241] \quad OMA = \frac{\text{挠曲模量 [MPa]} * NIS \left[ \frac{kJ}{m^2} \right]}{\text{雾度 (1mm) [\%]}}$$

[0242] 根据本发明的聚丙烯组合物的特征在于相当适中的熔体流动速率。因此, 聚丙烯组合物具有的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR<sub>2</sub>(230°C/2.16kg)在0.5至100.0g/10min的范围内, 优选在1.0至50.0g/10min的范围内, 更优选在2.0至30.0g/10min的范围内, 并且仍更优选在3.0至10.0g/10min的范围内。

[0243] 优选地, 期望聚丙烯组合物是热-机械稳定的。因此, 应当理解, 聚丙烯组合物具有的熔融温度为至少140°C, 更优选在140至165°C的范围内, 仍更优选在145至160°C的范围内。

[0244] 熔融温度(T<sub>m</sub>)根据ISO 11357/3通过DSC测量。

[0245] 通常, 根据本发明的聚丙烯组合物具有的结晶温度>120°C, 优选在121至132°C的范围内, 更优选在122至130°C的范围内。结晶温度(T<sub>c</sub>)根据ISO 11357/3通过DSC测量。

- [0246] 本发明的聚丙烯组合物包含,基于组合物的总重量,
- [0247] 95.0至55.0重量%的量的组分(A),
- [0248] 5.0至45.0重量%的量的组分(B),
- [0249] 0.0至6.0重量%的量的组分(C),和
- [0250] 0.0至1.0重量%的量的组分(D)。
- [0251] 优选地,本发明的聚丙烯组合物包含,基于组合物的总重量,
- [0252] 90.0至75.0重量%的量的组分(A),
- [0253] 10.0至25.0重量%的量的组分(B),
- [0254] 1.0至5.0重量%的量的组分(C),和
- [0255] 0.05至0.8重量%的量的组分(D)。
- [0256] 如公知的并且如上所述的,基于组合物,所述组合物可以任选地含有总量为0.0至多达5.0重量%的一种或多种其他添加剂,该一种或多种其他添加剂选自包括滑爽剂、防结块剂、UV稳定剂、除酸剂、抗氧化剂、抗静电剂等,从而(A)、(B)、(C)、(D)和任选的其他添加剂的总和为100.0重量%。
- [0257] 制品
- [0258] 本发明的聚丙烯组合物可以通过使用常规转化技术进一步转化为最终产品,即制品,常规转化技术例如注射成型、压缩成型、吹塑成型(挤出或注射拉伸吹塑成型)、挤出(薄膜、片材、管材、块材(tuber)、型材挤出)、薄膜吹制、热成型等。优选地,制品是通过注射成型、吹塑成型或热成型制成的包装容器,或通过薄膜挤出制成的包装薄膜。
- [0259] 因此,本发明的聚丙烯组合物适用于制备各种制品,例如用于柔性包装系统的膜(流延膜和吹塑膜),如用于食品和药品包装的袋或小袋或者一般的医疗制品以及模塑制品。
- [0260] 在一个实施方案中,本发明涉及一种制品,该制品是包含本发明的聚丙烯组合物的非取向的单层薄膜。因此,本发明还涉及一种制品,该制品是非取向的单层薄膜,例如流延膜或吹塑膜,例如空气冷却的吹塑膜,其包含至少90重量%,优选包含至少95重量%,还更优选包含至少99重量%的本发明聚丙烯组合物。
- [0261] 以上描述的组合物适用于生产吹塑膜以及流延膜。
- [0262] 根据本发明,厚度为5至300 $\mu\text{m}$ ,优选为10至200 $\mu\text{m}$ ,更优选为20至150 $\mu\text{m}$ 的单层薄膜是合适的。
- [0263] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种制品,该制品是包含本发明的聚丙烯组合物的模塑制品。
- [0264] 模塑制品可以通过注射成型、拉伸成型或注射拉伸吹塑成型来生产。通过注射成型生产的模塑制品是特别优选的。
- [0265] 模塑制品优选是壁厚度为300微米至2mm的薄壁制品。更优选地,薄壁制品具有的壁厚度为300微米至1400微米,并且甚至更优选地,薄壁制品具有的壁厚度为300微米至900微米。
- [0266] 本发明的模塑制品可以是容器,如杯、桶、烧杯、托盘或此类制品的部件,如透视窗、盖等。
- [0267] 本发明的制品也适用于医学或诊断目的,如注射器、烧杯、滴定板、移液管等。

[0268] 作为改性剂的用途

[0269] 如上已经描述的,本发明还涉及如上所定义的双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)作为用于如上所定义的多相聚丙烯(HECO)的改性剂以改善该HECO的冲击强度和光学性能的用途。

[0270] 通过将mLLDPE添加到HECO中,获得简支梁缺口冲击强度(NIS,ISO 179 1eA,在23℃测定)为至少15.0kJ/m<sup>2</sup>,优选在15.0至50.0kJ/m<sup>2</sup>的范围内,更优选在20.0至45.0kJ/m<sup>2</sup>的范围内,甚至更优选在25.0至40.0kJ/m<sup>2</sup>的范围内的组合物。所述简支梁缺口冲击强度是在如EN ISO 1873-2中所述的注射成型的试样上根据ISO 179/1eA在23℃下测量的。

[0271] 另外,mLLDPE作为改性剂使用得到雾度值低于35.0%,优选为15.0%至32.0%,更优选为20.0%至30.0%的组合物。所述雾度值是在如EN ISO 1873-2中所述生产的具有1mm厚度的注射成型样板上根据ASTM D1003测量的。

[0272] 实验部分:

[0273] 测量方法

[0274] 熔体流动速率

[0275] 熔体流动速率(MFR)根据ISO 1133测定,并以g/10min表示。MFR是聚合物的流动性的指示并且因此是聚合物可加工性的指示。熔体流动速率越高,聚合物的粘度越低。

[0276] 多相聚丙烯(HECO)的熔体流动速率MFR<sub>2</sub>根据ISO 1133在230℃下利用2.16kg的负荷测量(MFR230/2.16)。

[0277] 双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)的熔体流动速率MFR<sub>2</sub>根据ISO 1133在190℃下利用2.16kg的负荷测量(MFR190/2.16)。

[0278] 聚丙烯组合物的熔体流动速率MFR<sub>2</sub>根据ISO 1133在230℃下利用2.16kg的负荷测量(MFR230/2.16)。

[0279] 密度

[0280] 密度是根据ISO 1183测量的。样品制备是根据ISO 1873通过压缩成型完成的。

[0281] DSC分析、熔融温度(T<sub>m</sub>)和结晶温度(T<sub>c</sub>):

[0282] 利用TA Instrument Q2000差示扫描量热仪(DSC)在5至7mg样品上测量。DSC根据ISO 11357/第3部分/方法C2以加热/冷却/加热循环在-30℃至+225℃的温度范围内以10℃/min的扫描速率运行。

[0283] 从冷却步骤测定结晶温度和结晶热(H<sub>c</sub>),而从第二加热步骤测定熔融温度和熔解热(H<sub>f</sub>)。

[0284] HECO中的共聚单体含量C2

[0285] 通过IR光谱法测量的聚(丙烯-共-乙烯)-乙烯含量

[0286] 使用定量红外(IR)光谱法通过对主要方法进行校准来定量聚(乙烯-共-丙烯)共聚物的乙烯含量。

[0287] 通过使用一组通过定量<sup>13</sup>C溶液状态核磁共振(NMR)光谱法测定的已知乙烯含量的内部非商用校准标准物来促进校准。校准程序以文献中良好记载的常规方式进行。由38个乙烯含量在0.2-75.0重量%范围内的校准标准物组成的校准组在各种条件下以中试或全规模生产。选择该校准组以反映最终定量IR光谱法遇到的典型共聚物种类。

[0288] 使用Bruker Vertex 70FTIR光谱仪以固态记录定量IR光谱。在180-210℃和4-

6mPa下通过压缩成型制备的300 $\mu$ m厚的25 $\times$ 25mm正方形薄膜上记录光谱。对于乙烯含量非常高(>50摩尔%)的样品,使用100 $\mu$ m厚的薄膜。采用标准透射FTIR光谱仪,其利用5000-500 $\text{cm}^{-1}$ 的光谱范围、6mm的孔径、2 $\text{cm}^{-1}$ 的光谱分辨率、16次背景扫描、16次光谱扫描、64的干涉图零填充因子和布莱克曼-哈里斯3项切趾(blackmann-harris3-term apodisation)。

[0289] 利用在对应于(CH<sub>2</sub>)>2的结构单元的730和720 $\text{cm}^{-1}$ (AQ)处的CH<sub>2</sub>摇摆变形的总面积(积分方法G,极限为762和694 $\text{cm}^{-1}$ )进行定量分析。将定量谱带归一化为在对应于CH结构单元的4323 $\text{cm}^{-1}$ (AR)处的CH谱带的面积(积分方法G,极限为4650、4007 $\text{cm}^{-1}$ )。然后,使用二次校准曲线,根据归一化吸收(AQ/AR)来预测以重量百分比为单位的乙烯含量。该校准曲线之前已经通过对在校准组上测量的归一化吸收和主要(primary)共聚单体含量进行普通最小二乘(OLS)回归进行构建。

[0290] Crystex分析

[0291] 结晶和可溶物级分方法

[0292] 聚丙烯(PP)组合物的结晶级分(CF)和可溶物级分(SF)以及各个级分的共聚单体含量和特性粘度通过CRYSTEX QC, Polymer Char(巴伦西亚,西班牙)进行分析。

[0293] CRYSTEX QC仪器的示意图如图1a所示。如图1b所示,通过在160 $^{\circ}\text{C}$ 溶解、在40 $^{\circ}\text{C}$ 结晶和在160 $^{\circ}\text{C}$ 重新溶解在1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB)中的温度循环来分离结晶和非晶级分。SF和CF的定量以及乙烯含量(C<sub>2</sub>)的测定借助于红外检测器(IR4)和用于测定特性粘度(IV)的在线2-毛细管粘度计实现。

[0294] IR4检测器是一种多波长检测器,其检测两个不同谱带(CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>)处的IR吸光度,以测定乙烯-丙烯共聚物中的浓度和乙烯含量。利用具有在2重量%至69重量%范围内的已知乙烯含量(通过<sup>13</sup>C-NMR测定)和不同浓度的8种EP共聚物系列并且对于每种用于校准的所用EP共聚物的浓度为2至13mg/ml,来对IR4检测器进行校准。

[0295] 通过XS校准将可溶物级分(SF)和结晶级分(CF)的量与按照ISO16152根据标准重量法测定的“二甲苯冷可溶物”(XCS)的量以及相应的二甲苯冷不溶物(XCI)级分相关联。XS校准是通过测试XS含量在2-31重量%范围内的多种EP共聚物来实现的。

[0296] 利用在线2-毛细管粘度计来测定母体EP共聚物及其可溶物级分和结晶级分的特性粘度(IV),并将其与根据ISO 1628在萘烷中通过标准方法测定的相应IV相关联。利用IV=2-4dL/g的多种EP-PP共聚物来实现校准。

[0297] 以10mg/ml至20mg/ml的浓度称出待分析的PP组合物样品。在用含有250mg/l 2,6-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)作为抗氧化剂的1,2,4-TCB自动填充小瓶后,在800rpm的恒定搅拌下,将样品在160 $^{\circ}\text{C}$ 下溶解直至实现完全溶解,通常持续60min。

[0298] 如图1a和1b中所显示的,将确定体积的样品溶液注入到用惰性负载体填充的柱中,在那里发生样品的结晶以及可溶物级分与结晶部分的分离。将此过程重复两次。在第一次注入期间,在高温下测量整个样品,从而测定PP组合物的IV[dL/g]和C<sub>2</sub>[重量%]。在第二次注入期间,测量具有结晶周期的可溶物级分(在低温下)和结晶级分(在高温下)(重量%SF,重量%C<sub>2</sub>,IV)。

[0299] EP是指乙烯丙烯共聚物。

[0300] PP是指聚丙烯。

[0301] 图1a示出了CRYSTEX QC仪器的示意图。

[0302] 图1b示出了示例性的乙烯-丙烯共聚物样品以及在TREF柱(用惰性材料例如玻璃珠填充的柱)中获得的可溶物级分和结晶馏分的洗脱图(参见Del Hierro,P.;Ortin,A.;Monrabal,B.;‘Soluble Fraction Analysis in polypropylene,The Column Advanstar Publications,2014年2月.第18-23页)。

[0303] mLLDPE中的共聚单体含量C2+C4+C6

[0304] 通过NMR光谱法对微观结构进行定量

[0305] 使用定量核磁共振(NMR)光谱来定量聚合物的共聚单体含量。

[0306] 使用Bruker Advance III 500NMR光谱仪在熔融态下记录定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR光谱,对于 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$ 分别在500.13和125.76MHz下运行。对所有气动装置使用氮气,在150°C下使用 $^{13}\text{C}$ 优化的7mm魔角旋转(MAS)探头记录所有的光谱。

[0307] 将大约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别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,在短循环延迟下使用NOE{pollard04,klimke06}和RS-HEPT去耦方案{fillip05,griffin07}。每个光谱总共获取1024(1k)个瞬态信号。

[0308] 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质。所有化学位移内部参考在30.00ppm处的本体(bulk)亚甲基信号( $\delta+$ )。

[0309] 使用在30.00ppm处的亚甲基( $\delta+$ )位点的积分来定量乙烯的量,其说明了每个单体的报告位点的数量:

$$[0310] \quad E = I_{\delta+} / 2$$

[0311] 孤立共聚单体单元的存在基于存在的孤立共聚单体单元的数量进行校正:

$$[0312] \quad E_{\text{总}} = E + (3*B + 2*H) / 2$$

[0313] 其中B和H是针对它们各自的共聚单体定义的。对连续和非连续的共聚单体掺入(当存在时)以类似方式进行校正。

[0314] 观察到了对应于1-丁烯的掺入的特征信号,并将共聚单体分数计算为聚合物中1-丁烯相对于聚合物中的所有单体的分数:

$$[0315] \quad f_{B_{\text{总}}} = (B_{\text{总}} / (E_{\text{总}} + B_{\text{总}} + H_{\text{总}}))$$

[0316] 利用在38.3ppm处的\*B2位点的积分来定量掺入到EEBEE序列中的孤立1-丁烯的量,其说明了每个共聚单体的报告位点的数量:

$$[0317] \quad B = I_{*B2}$$

[0318] 利用在39.4ppm处的 $\alpha\alpha B2B2$ 位点的积分来定量EEBBEE序列中连续掺入的1-丁烯的量,其说明了每个共聚单体的报告位点数量:

$$[0319] \quad BB = 2 * I_{\alpha\alpha B2B2}$$

[0320] 利用在24.7ppm处的 $\beta\beta B2B2$ 位点的积分来定量EEBEBEE序列中非连续掺入的1-丁烯的数量,其说明了每个共聚单体的报告位点的数量:

$$[0321] \quad BEB = 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

[0322] 由于孤立的(EEBEE)和非连续掺入的(EEBEBEE)1-丁烯各自的\*B2和\* $\beta B2B2$ 位点重叠,所以基于存在的非连续1-丁烯的量来校正孤立1-丁烯掺入的总量:

$$[0323] \quad B = I_{*B2} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

- [0324] 基于孤立的、连续和非连续掺入的1-丁烯的总和计算总的1-丁烯含量:
- [0325]  $B_{\text{总}} = B + BB + BEB$
- [0326] 然后,将聚合物中的1-丁烯的总摩尔分数计算为:
- [0327]  $fB = (B_{\text{总}} / (E_{\text{总}} + B_{\text{总}} + H_{\text{总}}))$
- [0328] 利用在40.5ppm处的 $\alpha\alpha B_4B_4$ 位点的积分来定量在EEHHHEE序列中连续掺入的1-己烯的量,其说明了每个共聚单体的报告位点的数量:
- [0329]  $HH = 2 * I_{\alpha\alpha B_4B_4}$
- [0330] 利用在24.7ppm处的 $\beta\beta B_4B_4$ 位点的积分来定量在EEHEHEE序列中非连续掺入的1-己烯的量,其说明了每个共聚单体的报告位点的数量:
- [0331]  $HEH = 2 * I_{\beta\beta B_4B_4}$
- [0332] 然后,将聚合物中的1-己烯的总摩尔分数计算为:
- [0333]  $fH = (H_{\text{总}} / (E_{\text{总}} + B_{\text{总}} + H_{\text{总}}))$
- [0334] 由摩尔分数计算共聚单体掺入的摩尔百分比:
- [0335]  $B[\text{摩尔}\%] = 100 * fB$
- [0336]  $H[\text{摩尔}\%] = 100 * fH$
- [0337] 由摩尔分数计算共聚单体掺入的重量百分比:
- [0338]  $B[\text{重量}\%] = 100 * (fB * 56.11) / ((fB * 56.11) + (fH * 84.16) + ((1 - (fB + fH)) * 28.05))$
- [0339]  $H[\text{重量}\%] = 100 * (fH * 84.16) / ((fB * 56.11) + (fH * 84.16) + ((1 - (fB + fH)) * 28.05))$
- [0340] 参考文献:
- [0341] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207: 382.
- [0342] parkinson07
- [0343] Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 2128.
- [0344] pollard04
- [0345] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37: 813.
- [0346] filip05
- [0347] Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239
- [0348] griffin07
- [0349] Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198
- [0350] castignolles09
- [0351] Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373
- [0352] busico01
- [0353] Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443
- [0354] busico97
- [0355] Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromoleculcs*

30 (1997) 6251

[0356] zhou07

[0357] Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225

[0358] busico07

[0359] Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128

[0360] resconi00

[0361] Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253

[0362] 二甲苯冷可溶物 (XCS) 含量

[0363] 是在 25°C 下根据 ISO 16152, 第 1 版; 2005 测得的。

[0364] 特性粘度 (iV)

[0365] 是在 135°C 下在萘烷中根据 DIN ISO 1628/1 (1999 年 10 月) 测得的。

[0366] 挠曲模量

[0367] 挠曲模量在依照 EN ISO 1873-2 注射成型的 80x10x4 mm<sup>3</sup> 测试条上, 根据 ISO 178 在 23°C 下以 3 点弯曲测定。

[0368] 缺口冲击强度 (NIS):

[0369] 使用依照 EN ISO 1873-2 制备的 80x10x4 mm<sup>3</sup> 的注射成型条状试样, 根据 ISO 179 1eA 在如所指出的 +23°C 或 -20°C 下测量简支梁缺口冲击强度 (NIS)。

[0370] 雾度

[0371] 在依照 EN ISO 1873-2 注射成型的 60x60x1 mm<sup>3</sup> 样板上根据 ASTM D1003-00 测定雾度并表示为雾度<sub>1</sub>。

[0372] 光机械能力 (OMA)

[0373] 光机械能力 (OMA) 理解为机械 (尤其是冲击和挠曲模量) 性能与光学性能 (即雾度) 的比率, 其中机械性能的目标是尽可能高, 而光学性能期望尽可能低。

[0374] 光机械能力根据以下给出的公式确定。

[0375] 公式:

$$[0376] \quad OMA = \frac{\text{挠曲模量 [MPa]} * NIS \left[ \frac{kJ}{m^2} \right]}{\text{雾度 (1mm)} [\%]}$$

[0377] 单位: [ (kJ\*MPa) / (m<sup>2</sup>\*%) ]

[0378] 差示扫描量热法 (DSC)

[0379] 差示扫描量热法 (DSC) 分析、熔融温度 (T<sub>m</sub>) 和熔融焓 (H<sub>m</sub>)、结晶温度 (T<sub>c</sub>) 和结晶热 (H<sub>c</sub>, H<sub>CR</sub>) 利用 TA Instrument Q200 差示扫描量热仪 (DSC) 在 5 至 7mg 样品上测量。DSC 根据 ISO 11357/第 3 部分/方法 C2 以加热/冷却/加热循环在 -30°C 至 +225°C 的温度范围内以 10°C/min 的扫描速率运行。从冷却步骤测定结晶温度 (T<sub>c</sub>) 和结晶热 (H<sub>c</sub>), 而从第二加热步骤测定熔融温度 (T<sub>m</sub>) 和熔融焓 (H<sub>m</sub>)。

[0380] 在整个专利中, 术语 T<sub>c</sub> 或 (T<sub>cr</sub>) 理解为如通过 DSC 以 10K/min 的冷却速率测定的结晶的峰值温度。

[0381] 实施例:

[0382] 组分(A):多相聚丙烯(HECO)

[0383] 用于HECO的催化剂:

[0384] 用于多相聚丙烯组分HECO的催化剂是如在W02013007650中所述制备的外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>。

[0385] 用于HECO的固体催化剂体系的制备:

[0386] 在手套箱内,将80 $\mu$ L干燥和脱气的丙烯酸全氟烷基乙酯的混合物在隔膜瓶中与2mL的30重量%的MAO甲苯溶液混合,并留置以反应过夜。第二天,在另一个隔膜瓶中将58.9mg本发明的茂金属外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>(0.076mmol,1当量)用4mL的MAO溶液溶解,并在手套箱内留置进行搅拌。在60分钟后,将4mL的MAO-茂金属溶液和1mL的在MAO溶液中的丙烯酸全氟烷基乙酯混合物连续添加到50mL乳化玻璃反应器(其含有40mL的十六氟-1,3-二甲基环己烷),该反应器保持在-10 $^{\circ}$ C并装配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL(300当量)。立即形成红色乳液(测得的乳液稳定性=16秒),并在0 $^{\circ}$ C/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液经由2/4特氟龙管转移到100mL加热至90 $^{\circ}$ C的热十六氟-1,3-二甲基环己烷中,并以600rpm搅拌直至转移完成。将速度降低到300rpm。在搅拌15分钟后,移除油浴并关闭搅拌器。使催化剂静置以沉降在十六氟-1,3-二甲基环己烷的顶部上,并在35分钟后,虹吸除去溶剂。将剩余的红色催化剂在氩气流上在50 $^{\circ}$ C干燥2小时。获得0.62g的红色自由流动粉末。

[0387] HECO的聚合在Borstar PP中试装置中进行,该中试装置具有串联的液相预聚合单元、本体环管反应器和两个气相反应器。表1总结了聚合数据。

[0388] 组分(B):双峰茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)

[0389] 用于mLLDPE的催化剂:

[0390] 用于制备mLLDPE的催化剂是具有负载在Albemarle ActivCat<sup>®</sup>载体上的茂金属络合物双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)Zr(IV)Cl<sub>2</sub>(CAS号151840-68-5)的茂金属催化剂。

[0391] 如在EP3257879中所述,对于发明实施例IE1,在包括预聚合环管反应器、环管反应器和气相反应器的Borstar<sup>®</sup>装置中进行聚合,其中将来自预聚合反应器的淤浆间歇地抽出并引入到环管反应器中,随后通过使用沉降支架(settling leg)间歇地将淤浆从环管反应器中取出,并引导至在50 $^{\circ}$ C的温度和3巴的压力下操作的闪蒸容器中,并从那里将聚合物引导至气相反应器(GPR)。

[0392] 聚合物性质显示在表2中。

[0393] 组分(C):

[0394] HB306M0是从奥地利的Borealis AG可商购获得的聚丙烯均聚物,其具有的MFR<sub>2</sub>为1.9g/10min。

[0395] 组分(D):

[0396] 使用由Milliken,USA分销的商品Hyperform HPN20E(六氢邻苯二甲酸的钙盐,CAS号491589-22-1)。

[0397] 比较例:

[0398] 对于比较例,代替mLLDPE,使用FB2310作为用于HECO的共混伴侣。

[0399] Borstar<sup>®</sup>FB2310是可从奥地利的Borealis AG得到的利用齐格勒-纳塔催化剂制

备的高分子量双峰线性低密度聚乙烯,其具有的MFR<sub>2</sub>为0.20g/10min并且密度为931kg/m<sup>3</sup>。

[0400] 本发明实施例和比较例在200-240℃在同向旋转双螺杆挤出机Coperion ZSK 57中与另外0.15重量%的Irganox B215(抗氧化剂A0)(BASF AG,)和0.05重量%的硬脂酸钙(除酸剂AS)(FACI)进行复配。

[0401] 表1:组分HECO的聚合数据

	单位	HECO
<b>预聚合</b>		
温度	[°C]	20
停留时间	[min]	20
<b>环管</b>		
温度	[°C]	70
压力	巴	55
分裂(split)	[重量%]	53
MFR 2.16	[g/10min]	14
XCS	[重量%]	1.2
H2/C3	[mol/kmol]	0.21
C2/C3	[mol/kmol]	-
<b>GPR1</b>		
温度	[°C]	80
压力	巴	21
分裂	[重量%]	36
MFR 2.16	[g/10min]	4
在 GPR1 之后的 XCS	[重量%]	0.8
H2/C3	[mol/kmol]	0.36
C2/C3	[mol/kmol]	-
<b>GPR2</b>		
温度	[°C]	70
压力	巴	20
分裂	[重量%]	11
MFR 2.16	[g/10min]	4.0
H2/C2	[mol/kmol]	0.11
C2/C3	[mol/kmol]	399
<b>团粒</b>		
MFR 2.16	[g/10min]	4.4
C2 总	[重量%]	3.7
IV 总	dL/g	2.1
Tm	[°C]	154
可溶物级分 (SF)	[重量%]	9.6
C2(SF)	[重量%]	15.4
C2(CF)	[重量%]	2.5
iV(SF)	dL/g	1.5
iV(CF)	dL/g	2.1

[0402]

[0403] 表2:mLLDPE的性质:

[0404]

	IE1
--	-----

[0405]	MFR <sub>2</sub> [g/10min]	1.5
	密度[kg/m <sup>3</sup> ]	918
	共聚单体含量C <sub>4</sub> [摩尔%]	0.3
	共聚单体含量C <sub>6</sub> [摩尔%]	2.6
	MWD (Mw/Mn)	3.7

[0406] 表3:本发明实施例和比较例的组合物:

[0407]			IE1	CE1	CE2
	HECO	[重量%]	80.6	97.6	80.6
	mLLDPE	[重量%]	17.0	-	
	FB2310	[重量%]		-	17.0
	组分 (C)	[重量%]	2.0	2.0	2.0
	组分 (D)	[重量%]	0.2	0.2	0.2
	AS	[重量%]	0.05	0.05	0.05
	AO	[重量%]	0.15	0.15	0.15

[0408] 表4:本发明实施例和比较例的性质

	单位	IE1	CE1	CE2
MFR 230/2.16	[g/10min]	4	4.4	3.4
T <sub>c</sub>	[°C]	122	123	122
T <sub>m</sub>	[°C]	155	155	154
[0409] NIS @23°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	30.0	9.0	9.3
NIS @-20°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	1.60	1.00	1.96
挠曲模量	[MPa]	914	1070	952
雾度 <sub>1</sub>	[%]	28	20	85
OMA	[(kJ*MPa)/(m <sup>2</sup> *%)]	979	483	104

[0410] 如可以容易地看到的,本发明组合物具有比比较例显著更好的总体性能。

[0411] 与mLLDPE共混可以增强低温和室温冲击性能二者,同时没有损失太多刚度和光学性能。

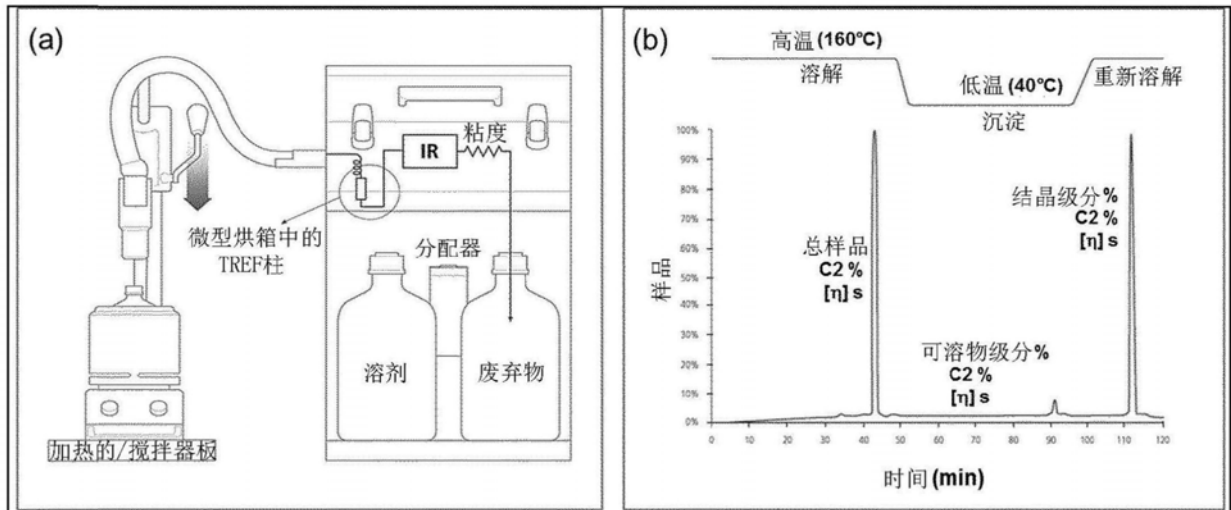


图1a和1b