[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C08L 23/14 (2006.01)*

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818711.3

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1272375C

[22] 申请日 2002.9.23 [21] 申请号 02818711.3
[30] 优先权
[32] 2001.9.26 [33] EP [31] 01203685.1
[86] 国际申请 PCT/EP2002/010678 2002.9.23
[87] 国际公布 WO2003/029346 英 2003.4.10
[85] 进入国家阶段日期 2004.3.24
[71] 专利权人 BP 比利时公司
地址 比利时贝尔赫姆
[72] 发明人 瓦莱里奥·科皮尼
赫维·约瑟夫·吉斯兰·克伊珀斯
奥利维尔·洛斯特
审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

# 丙烯聚合物基化合物及含有该化合物的热封多层板材

[57] 摘要

公开了一种聚丙烯组合物，具有低于 80℃的密封起始温度，所述的组合物含有相对组合物总重量小于 1wt%的来自乙烯的单体单元，包括：一含有相对共聚物(A)总量，16～30wt%的来自 1－丁烯单体单元及 0～0.5wt%来自乙烯单体单元的 35～68wt%的无规丙烯共聚物(共聚物(A))，一及含有相对共聚物(B)总量，35～55wt%的来自 1－丁烯单体单元及 0～1wt%的来自乙烯单体单元的 65～32wt%的无规丙烯共聚物(共聚物(B))。 也公开了含有上述组合物密封层的热封板材。

1、一种聚丙烯组合物，具有低于 80°C 的密封起始温度，所述的组合物含有相对组合物总重量小于 1 wt%的来自乙烯的单体单元，包括：

—含有相对共聚物 A 总量，16~30 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~0.5 wt%的来自乙烯单体单元的 35~58 wt%的无规丙烯共聚物（A），及

—含有相对共聚物 B 总量，35~55 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~1 wt%的来自乙烯单体单元的 65~32 wt%的无规丙烯共聚物（B）。

2、如权利要求 1 的组合物，包括：

一含有相对共聚物 A 总量，基本上 84~76wt%的来自丙烯的单体单元和 18~24wt%的来自 1-丁烯的单体单元的 45~58wt%的丙烯/1-丁烯共聚物（A），和

一含有相对共聚物 B 总量，38~50wt%的来自 1-丁烯的单体单元和 0~0.5wt%的来自乙烯单体单元的 33~55wt%的无规丙烯共聚物（B）。

3、如权利要求 1 的组合物，其中相对共聚物 A 的总量，共聚物 A 中来自 1-丁烯单体单元的量为 18~30 wt%。

4、如权利要求 1 的组合物，包括：

含有相对共聚物 A 总量，9~30 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~0.5 wt%的来自乙烯单体单元的 35~58 wt%的丙烯无规共聚物（A），及

含有相对共聚物 B 总量，35~55 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~1 wt%的来自乙烯单体单元的 65~42 wt%的无规丙烯共聚物（B）。

5、如上述权利要求 1 或 2 的组合物，其中基于组合物的总量，共聚物 A 的量不大于 56wt%，共聚物 B 的量至少为 44wt%。

6、如上述权利要求 1 或 2 的组合物，其中基于共聚物 B 的总量，共聚物 B 中来自 1-丁烯单体单元的量为 38~47 wt%。

7、如上述权利要求 1 或 2 的组合物，其中不大于 10wt%的聚丙烯粒子的大小为 2000 μm 或更大。

8、如上述权利要求 1 或 2 的组合物，其中不大于 20wt%的粒子的大小为 1000 μm 或更大。

9、如上述权利要求 1 或 2 的组合物，其密封起始温度小于 75°C。

10、如上述权利要求 1 或 2 的组合物，其熔点至少为 110°C。

11、如上述权利要求 1 或 2 的组合物，其根据标准 ASTM D1238 在 230°C，负荷：2.16 kg 下测量的熔体流动指数为 1 g/10 min~10 g/10min。

12、如上述权利要求 1 或 2 的组合物，其热粘范围为 90~140°C。

13、一种热封多层板材，特征在于它们包含至少一种含有如上述权利要求 1 或 2 中定义的组合物的密封层。

14、一种包装材料，含有如权利要求 13 定义的板材。

15、一种生产如权利要求 1 或 2 定义的组合物的方法，包括在互连的连续反应器中，连续形成共聚物 A 和共聚物 B 的步骤，其中共聚物 B 在气相聚合得到的共聚物 A 存在的条件下形成。

# 丙烯聚合物基化合物及含有该化合物的热封多层板材

本发明涉及密封温度低于 80°C 的丙烯聚合物基化合物。更具体地说，本发明涉及含有两种组成不同丙烯的无规共聚物的化合物，所述的两种共聚物都具有非常低的密封温度和非常宽的热粘范围。本发明也涉及其中至少一种热封层含有该化合物的热封多层板材材。

熟知的是使用丙烯酸树脂或偏氯乙烯共聚物用于制造包装用多层板材材的热封层（称为“密封层”），所述的板材材具有它们的基于丙烯结晶聚合物的中心层，通常沿双轴取向（称为“BOPP”薄膜），在很低的温度下密封。

这样的丙烯酸或偏氯乙烯共聚物的缺点在于它们的成本及将其应用于双轴取向薄膜的中心层时的成本。而且，它们与主要构成双轴取向薄膜中心层的聚丙烯不相容，这使得不能够回收利用这样应用的 BOPP 薄膜。

另一种熟知的方法是使用含有乙烯或 1-丁烯的无规共聚物或三聚物。这些无规共聚物和三聚物的缺点是，为得到非常低的密封温度，包含许多种共单体是必要的。得到的低熔点产生了这样的问题，如粘到或者是制造板材材的设备或者如自动分配器的棍子上。

已经通过使用包括两种含有不同量来自乙烯和/或 1-丁烯的单体单元的丙烯共聚物的化合物，进行了尝试以克服这些缺点。

GB 2116989A 描述了一种基于密封温度低于 80°C 的丙烯共聚物的化合物。但是，该化合物含有大于 1 wt%的来自乙烯的单体单元，显示出差的光学性能和低的抗粘连性。

EP-A-0679686 描述了一种基于密封温度低于 80°C 的丙烯共聚物的化合物。但是，这些化合物是通过物理混合两种丙烯的无规共聚物得到的，其中之一的共聚物高度富含共单体，含量高达 25%。熟知后者的共聚物具有很差的形貌。

我们自己的 FR2819815 公开了一种聚丙烯组合物，其包括含有相对共聚物（A）的总量，8~16 wt%的来自 1-丁烯单体单元及小于 0.5 wt%的来自乙烯单体单元的 61~74 wt%的无规丙烯共聚物（共聚物（A）），及含有相对共聚物（B）的总量，35~50 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~1 wt%的来自乙烯单体单元的 26~39 wt%的无规丙烯共聚物（共聚物（B）），其中密封起始温度不超过 100°C。其声称最一般的密封温度至少为 70°C，更特别的是至少 80°C; 及两个实施例的密封起始温度为 86 和 95°C。没有具体公开含有包括共聚物中 16% 1-丁烯及密封起始温度小于 80°C 的组合物。

我们已经发现具有显著低于 80°C 密封温度及相对高熔点的聚丙烯基化合物。

因此，本发明的第一方面提供一种丙烯聚合物基化合物，其具有低于 80°C 的密封温度，所述的丙烯聚合物含有相对丙烯聚合物总量的小于 1 wt%的来自乙烯的单体单元，并包括：

----含有相对共聚物（A）的总量，16~30 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~0.5 wt%的来自乙烯单体单元的 35~68 wt%的无规丙烯共聚物（共聚物（A）），

----含有相对共聚物（B）的总量，35~55 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~1 wt%的来自乙烯单体单元的 65~32 wt%的无规丙烯共聚物（共聚物（B））。

为本发明的目的，密封起始温度（以下称 SIT）通过如下确定：

共挤出和双轴取向 25 μm 厚薄膜置于具有两个钳夹的 OTTO BRUGGER HSG/C 熔接机的钳夹之间，所述的钳夹以这样的方式加热要使含有本发明化合物的层彼此密封。施加 3 巴的压力 1 秒钟。冷却后，以 100 mm/min 的速度进行拉伸试验。SIT 是以°C 表示的温度，在该温度下熔接的强度为 100 g/cm。双轴取向薄膜主要由 23 μm 厚的丙烯均聚物层（MFI：2.8 g/10 min）和本发明的 1 μm 厚的化合物层组成。为制造这些板材材，在纵向和横向施加拉伸。

本发明组合物的 SIT 优选不大于 79°C，有利的是小于 75°C，更特别小于 70°C。

本发明化合物中使用的丙烯聚合物通常含有一定量的乙烯，其含量通过在实施例中描述的方法确定，相对丙烯聚合物，不超过 0.83 wt%，优选最多为 0.5 wt%，更特别地最多为 0.3 wt%。不含有乙烯的丙烯聚合物是特别优选的。

共聚物（A）中的 1-丁烯量优选为共聚物（A）总量的 18~30 wt%。

本发明优选的组合物包括：

----主要含有相对共聚物（A）的总量，84~76 wt%的来自丙烯单体单元及 18~24 wt%的来自 1-丁烯单体单元的 45~67 wt%的丙烯/1-丁烯共聚物（A），

----含有相对共聚物（B）的总量，38~50 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~0.5 wt%的来自乙烯单体单元的 33~55 wt%的无规丙烯共聚物（B）。

基于丙烯聚合物的总重量，优选组合物中共聚物（A）的含量不大于 60 wt%，更优选不大于 58 wt%，最优选不大于 56 wt%，及共聚物(B)的含量至少为 40 wt%，更优选至少 42 wt%，最优选至少 44 wt%。

术语“来自丙烯的单体单元”、“来自 1-丁烯的单体单元”和“来

自乙烯的单体单元”以下分别用缩写“C3”、“C4”和“C2”取代。

含有较大量共聚物（A）的化合物通常具有过高的 SIT，而含有较小量共聚物（A）的化合物通常导致化合物粘到在制造板材材和/或利用这些板材材制造的包装贮藏期间而使用的辊上。含有较高含量 C4 共聚物（A）的化合物通常具有差的形貌和/或催化活性。含有较高含量 C4 共聚物（B）的化合物存在低活性、差的形貌或要不然在气相下维持反应器的问题。共聚物（A）和（B）中较小含量的 C4 导致过高的 SIT。共聚物（A）和（B）中较高含量的 C2 导致太低的熔点和有机溶剂中溶解部分含量对于拟用于食品包装板材材的应用场合时太高。

丙烯聚合物基化合物特别优选含有至少 40 wt%、更特别至少 45wt%的共聚物（A）。有利的是，化合物含有最多 67 wt%的共聚物（A），和一个实施方式中，含有不大于 60 wt%的共聚物（A）。含有 45~67 wt%共聚物（A）的丙烯聚合物基化合物是特别优选的。

共聚物（A）优选为这样的含量，相对于所述的共聚物（A），C4 含量为至少 18 wt%，但不大于 24 wt%。最多 24 wt%的含量可得到熔点和 SIT 之间良好平衡的化合物。

共聚物（A）含有高达 0.5 wt%的 C2。这种低含量的 C2 改进了由化合物制造的板材材的可印刷性。优选，共聚物（A）中含有的 C2 含量最多为 0.3 wt%。不含有 C2 的共聚物（A）导致良好的光学性能。

本发明化合物中含有的共聚物（B）的量优选至少 33 wt%，在一个实施方式中为至少 40 wt%。有利的是化合物含有最多 60 wt%、更特别最多 55 wt%的共聚物（B）。含有 33~55 wt%的共聚物（B）的丙烯聚合物基化合物是特别优选的。

共聚物（B）优选含有至少 38 wt%的 C4。当共聚物（B）中 C4 含量最多为 50 wt%时得到良好的结果。共聚物（B）也可含有 0~1 wt%的 C2。有利的是共聚物（B）中的 C2 含量最多为 0.5 wt%。不含有 C2 的共聚物（B）是特别优选的，导致熔点和 SIT 之间最佳平衡的化合物。

本发明的另外一个方面是提供一种聚丙烯组合物，其具有低于 80°C 的密封起始温度，所述的组合物含有相对组合物总重量小于 1 wt%的来自乙烯的单体单元，包括：

----含有相对共聚物（A）的总量，9~30 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~0.5 wt%的来自乙烯单体单元的 35~60 wt%的无规丙烯共聚物（共聚物（A）），和

----含有相对共聚物（B）的总量，35~55 wt%的来自 1-丁烯单体单元及 0~1 wt%的来自乙烯单体单元的 65~40 wt%的无规丙烯共聚物（共聚物（B））。

本发明的化合物可含有通常的添加剂，例如抗氧化剂、耐酸剂、防紫外线剂、着色剂、充填材料、防静电剂、润滑剂或助滑剂。它们通常通过在熔融状态，例如当从本发明的化合物制造颗粒时混合加入。本发明化合物的 MFI 也可以，如果必要，通过优选在熔融状态利用如过氧化物混合而进行调整。添加剂的总含量一般不超过本发明化合物总重量的 5 wt%。优选其不超过 2 wt%。通常，共聚物（A）和（B）占化合物总重量的至少 95 wt%，优选至少 98 wt%。有利的是化合物不含有除共聚物（A）和（B）以外的其他聚合物。

本发明的化合物通常具有良好的光学性能。本发明化合物的雾度通常最多为 1.6%，更特别最多为 1.3%。雾度在上述的共挤出和双轴取向薄膜上进行，根据 ASTM D 1003 测量。一般地说，本发明的化合物透明度在上述的共挤出和双轴取向薄膜上根据 ASTM D 1746 测量，为至少 75%，更特别为至少 78%。最通常的是，所述的透明度最

大为 100%。在上述的共挤出和双轴取向薄膜上根据标准 ASTM D 2457 测量的在 45°时的本发明亮度最通常为至少 80%，更特别的为至少 85%。一般地说，所述的亮度最大为 100%。

本发明化合物根据标准 ASTM D 1238（230°C，2.16 kg）测量的通常的熔体流动指数（MFI）为至少 0.5 g/10 min，优选为至少 1 g/10 min。MFI 通常的值为不大于 20 g/10 min，更通常不大于 15 g/min。MFI 值最大为 10 g/10 min 是特别优选的。

本发明化合物的热粘范围通常为 85~145°C，更特别为 90~140°C。热粘范围按如下确定。利用测量 SIT 中描述的方法得到，4 cm 宽和 29.5 cm 长的 25 μm 厚的共挤出和双轴取向薄膜片，一端固定，另一端悬挂 63.3 g 的重物。所述的片位于邻近 OTTO BRUGGER HSG/C 熔接机的锔夹处，这样两个锔夹，每一个 1 cm 宽并间隔，接触所述的片。重物和下部锔夹之间的距离为 8 cm，薄膜固定点和上部锔夹之间的距离为 11 cm。然后使用水平棒在两个锔夹之间横向拉所述的片，以使锔夹之间的片的边位移距离为 3 cm，使被拉的片的一部分越过每一个锔夹的表面。两个锔夹然后在 5 巴的压力下合并 0.5 秒钟，因此使片的两个部分压合在一起。一经打开锔夹，测量未熔接部分的百分数。这样的测量在 60~160°C（较低 SIT 值的下限）之间 5°C 间隔的不同温度下进行，“热粘范围”定义为这样的温度范围，即在该范围内观察到至少 80%的熔接在打开锔夹后保持原样。

本发明组合物的熔点（Tf）根据标准 ASTM D 3418 的差示扫描量热法（DSC）进行测量，有利的为至少 100°C，更特别是至少 110°C。熔点低于 100°C 的化合物可导致粘连的问题。本发明组合物的熔点通常不大于 132°C，更特别不大于 130°C。熔点为 115~128°C 的化合物是特别优选的，因为它们可制造能够用于高产量包装设备中使用的 BOPP 薄膜，而不引起在贮藏期间包装材料的粘连。

本发明化合物使用的丙烯聚合物可以通过可实现该目的的任何熟知的技术得到。

特别有利的是，本发明化合物使用的丙烯丙烯聚合物通过以至少两个连续段的聚合而制备，共聚物之一在第一阶段过程中制备，另一种共聚物在第一段得到的共聚物存在下，在随后的聚合段过程中制备。每一个这样的阶段可在相同的聚合介质或不同的聚合介质中进行。优选，首先进行共聚物（A）的制备，随后在来自第一段的共聚物（A）的存在下制备共聚物（B）。化合物中使用的丙烯聚合物的特别优选的制备模式由如下步骤组成，以搅拌床或优选为流化床模式在相互连接的连续反应器中连续合成共聚物（A）和（B），所述的共聚物（B）在气相聚合中得到的共聚物（A）存在下制备。这种后者的变化形式并不导致任何的聚集问题，而导致本发明化合物使用的丙烯聚合物的优异的粒度分布，这样通常最多 10 wt%的丙烯聚合物的粒子大小至少为 2000 μm，更特别最多为 20 wt%的粒子大小至少为 1000 μm。通常，本发明化合物中使用的丙烯聚合物的粒度分布是这样的，要使最多 30 wt%的粒子大小至少为 710 μm。本发明化合物使用的丙烯聚合物的粒度分布根据 ASTM D 1921 进行筛分确定。本发明化合物使用的丙烯聚合物的良好形貌，在当从这些化合物制造颗粒时，可防止在排放聚合反应器中存在的问题及在给挤出机加料中存在的问题。

本发明化合物中使用的丙烯聚合物可以通过任何具有足够活性和生产率的熟知催化体系得到。

用于制备本发明化合物优选的催化体系包括：

----含有作为主要组分 Mg、Ti 和 Cl 的催化固体，

----有机铝化合物，优选为三烷基铝，更特别为三乙基铝，

----电子给体化合物（外部电子给体），通常选自通式为 $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ 的烷氧基硅烷，其中 $R^1$ 代表含有 1~12 个碳原子的烃基，$R^2$ 代表含有 1~8 个碳原子的烃基，n 为 1、2 或 3。

作为外部电子给体优选的烷氧基硅烷是烷基烷氧基-和环烷基烷氧基硅烷，在这些后者中二和三甲氧基硅烷是非常特别优选的。N-丙基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷和环己基甲基二甲氧基硅烷可给出特别好的结果。

本发明可使用的催化固体是本领域普通的技术人员熟知的。它们最通常含有电子给体（外部电子给体），选自羧酸芳香酸的单-和二酯，特别选自二烷基邻苯二甲酸酯，非常特别的是二异丁基邻苯二甲酸酯。本发明使用的催化固体也可含有大约大量的在预聚合阶段制备的聚合物，所述的预聚合就在制造本发明的化合物之前，在合成所述固体或聚合阶段进行。

催化体系的各种组分通常以这样的方式使用，即，有机铝化合物的铝与催化固体的钛原子比为 3~300，优选为 10~250，非常特别为 15~100。而且，有机铝化合物与电子给体化合物的摩尔比通常为 0.5~60，优选为 1~50，非常特别为 2~30。

其他一般的聚合条件对于本领域普通的技术人员是熟知的。聚合温度通常是 20~150°C，优选为 40~95°C，最通常为 50~75°C。聚合通常在大于大气压的压力下优选 1~30 $10^5$ Pa 下进行。

在本发明化合物中使用的丙烯聚合物的平均分子量可以通过添加一种或多种熟知的分子量调节剂例如氢、二乙基锌、醇、醚和烷基卤化物进行调节。氢是最通常使用的。

单体和分子量调节剂的需用量可以连续或非连续地引入聚合介质中。

本发明的化合物可经过一种或多种熟知利用水、醇和/或烃稀释

剂处理以消除催化残余物和/或低分子量的部分。

本发明使用的化合物特别适合用于制造热封多层板材，更特别的用于制造构成密封层的多层板材。本发明的两种或多种化合物当然可用于密封层。

因此，本发明的又一个方面提供含有至少一种含有本发明化合物的密封层的多层板材。

多层板材通常含有基质层，其由任何的聚合材料通常为α-烯烃的结晶聚合物组成。优选，基质板材基本上由结晶丙烯聚合物组成。所述的结晶丙烯聚合物也可是丙烯、乙烯和/或 1-丁烯的一般含有小于 8 wt%，优选小于 5wt%的共单体的共聚物。通常，多层板材除了含有基质板材和含有本发明化合物密封层以外，可含有其他的基质板材与密封层之间的中间层。

本发明的多层板材通过如下方法得到：

----通过使相互结合，通过在加热辊之间压制，预成型的底板和一种或多种由本发明化合物预制的板材;

----通过利用含有本发明化合物的溶液或分散液涂布底板以将本发明的化合物层压到底板上;

-----通过挤出熔融态的含有本发明化合物的层以将其层压到底板上;

----通过分别挤出含有本发明化合物的层和底板，并通过共同的装模板材结合熔融的挤出物;

-----通过多通道的装模板材共挤出含有本发明化合物的层和底板。

本发明多层板材的厚度通常为 5~300 μm，优选为 10~170 μm。基于本发明化合物的密封层的厚度通常为 0.1~50 μm，优选为 0.5~30

μm。底板的厚度通常为 5~200 μm，优选为 10~70 μm。

本发明的多层板材可以在不拉伸的情况下使用。优选，在将含有本发明化合物的层覆盖到基底上后，相对其取向，它们在单轴方向拉伸，更特别双轴拉伸。拉伸可以根据如下任一熟知的方法进行：

----将含有本发明化合物的层挤出在制备的底板上，双轴拉伸这样得到的多层板材;

----通过一系列辊包括金属辊在纵向（“加工”方向（MD））上首先单轴热拉伸底板；将本发明化合物的层挤出到这样单轴拉伸的板上，及在横向（TD）上拉伸这样得到的多层板材;

----通过含有本发明化合物层及底板的共同的装模板挤出得到的多层板材，在随后阶段或通式双轴拉伸（在纵向（MD）和横向（TD）上）。

后者的方法是优选的。

这样得到的多层板材适合于所有的包装用途。它们有利地用于高产量的包装设备中。它们特别适合于食品包装。因此本发明也涉及基于本发明多层板材的包装材料。

如下实施例用于说明本发明。

在这些实施例中，MFI、SIT、Tf、粒度分布、“热粘”范围、雾度、透明度和亮度如上所述进行测量。化合物中使用的共聚物（A）和丙烯聚合物的 C4 含量通过核磁共振（NMR）确定，并记为 wt %。从化合物中使用的丙烯聚合物 C4 含量、共聚物（A）的 C4 含量和共聚物（B）的含量确定共聚物（B）的 C4 含量。从化合物中使用的丙烯聚合物的催化残余物确定相对共聚物（A）的共聚物（B）的含量。通过富利叶变换红外从在 733 $cm^{-1}$ 和 720 $cm^{-1}$ 处的吸收确定 C2 的含量，并表示为 wt%。通过称量天平确定 C3 的含量并同样表示为 wt%。

实施例 1

制备含有 65%共聚物（A）和 35%共聚物（B）的丙烯聚合物（所有基于重量百分数）。共聚物（A）含有 82%的 C3 和 18%的 C4，共聚物（B）含有 56%的 C3 和 44%的 C4。丙烯聚合物的总 C4 含量为 27.1%。

在 5L 配备有搅拌移动物以实现含有氮、丙烯、1-丁烯和氢气态反应介质均一性的反应釜中连续制备每一个共聚物（A）和（B）。自动调节单体（C3 和 C4）以保持反应釜总压力恒定。聚合反应釜的气相摩尔组成通过质谱分析，可调节引入到反应釜气相中 C3 和 C4 之间的比例。取出共聚物（A）样品进行分析。

聚合条件列于如下的表 1 中。

在氩气氛下引入反应介质中的催化体系含有：

----催化固体，包括负载于 $MgCl_2$ 上的 2.6wt%的 Ti 和 11wt%的邻苯二甲酸二异丁酯，

----三乙基铝，和

----正丙基三甲氧基硅烷。

这样得到的丙烯聚合物的特征列于如下表 1 中。

在 APV 19TC25 挤出机（在氮气氛下）中，由如下组成的化合物进造粒：

----100 重量份上述的丙烯聚合物;

----0.05 重量份的硬脂酸钙;

----0.05 重量份的二水合滑石;

----0.201 重量份的由 1/3 重量的季戊四醇四（3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基丙酸酯）和 2/3 重量的三（2,4-二-叔-丁基-苯基）亚磷酸酯（CIBA

SPECIALTY CHEMICAL 公司的 IRGANOX®B215）；

----0.101 重量份的 CRODA 公司的芥子酸酰胺 CRODAMIDE®;

----0.126 重量份的 GRACE DAVISON 公司的白炭黑 SYLOBLOC®。

这样得到的颗粒用于制造未取向的注塑薄膜，其中心层有 962 μm 厚，由含有约 0.45wt%乙烯的丙烯无规共聚物组成，特征在于 MFI 为 2.8 g/10 min，外层厚度为 25 μm，由市场购买的 SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE 公司的无规三聚物 ELTEX®P KS 300 组成。从注塑薄膜中取出 8.5×8.5 $cm^2$ 的样品在市场购买的 BRUECKNER Maschinenbau GmbH 公司的 KARO®IV 双轴取向框架（在共挤出方向上 5.5 倍，在横向上 8 倍）上进行拉伸。这样得到的含有本发明化合物密封层的 BOPP 薄膜列于以下的表 2 中。应注意到，在含有化合物的双轴取向薄膜的表面上测量亮度。

实施例 2

含有如下组分（重量百分数）的丙烯聚合物制备如下：

55%共聚物（A）和 45%共聚物（B）。共聚物（A）含有 82%的 C3 和 18%的 C4，共聚物（B）含有 61%的 C3 和 39%的 C4。丙烯聚合物的总 C4 含量为 27.5%。

如实施例 1 列出的一般条件连续制备每一个共聚物（A）和（B）。

聚合条件列于表 1 中。

在实施例 1 中描述的条件下使所述的丙烯聚合物造粒。这样得到的化合物，其 MFI 为 3.2 g/10 min，用于制造如实施例 1 描述的 BOPP 薄膜，其密封层的特征列于表 2 中。

实施例 3

含有如下组分（重量百分数）的丙烯聚合物制备如下：

50%共聚物（A）和 50%共聚物（B）。共聚物（A）含有 82%的 C3 和 18%的 C4，共聚物（B）含有 55%的 C3 和 45%的 C4。丙烯聚合物的总 C4 含量为 31.5%。

如实施例 1 列出的一般条件连续制备每一个共聚物（A）和（B）。

在 APV 19TC25 挤出机（在氮气氛下）中，由如下组成的化合物进造粒：

----100 重量份上述的丙烯聚合物;

----0.05 重量份的二水合滑石;

----0.101 重量份的季戊四醇四（3-（3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基）丙酸酯）（CIBA SPECIALTY CHEMICAL 公司的 IRGANOX®1010）;

----0.07 重量份的四（2,4-二-叔-丁基-苯基）[1,1-二苯基]-4,4′-二基双亚膦酸酯（CIBA SPECIALTY CHEMICAL 公司的 IRGAFOS®P-EPQ）

在颗粒上测量的 MFI 为 10.1 g/10 min。

熔点：在 DSC 测量中出现两个极大峰，65.1 和 124.0°C。

相关的熔融熵为 61.2 J/g。

这样得到的颗粒然后用于生产三层注塑薄膜，总厚度接近于 1 mm：

----与冷辊接触的所述层（厚度接近于 35 μm）利用上述的颗粒制造;

----中间层利用由 SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE 公司生产和销售的 ELTEX®P HL402N6989（没有工业添加剂的均聚物）制造;

----最外层（厚度接近 35 μm）利用由 SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE 公司生产和销售的 ELTEX®P KS407 制造。

从该注塑薄膜中切割 8.5 $cm^2$ 的样品。它们在由 BRUECKNER Maschinenbau GmbH 公司制造的 KARO IV 试验室拉伸机（在共挤出方向上 5.5 倍，在横向上 8 倍）上进行拉伸。

这样得到的含有本发明化合物密封层的 BOPP 薄膜的特征列于以下的表 2 中。

实施例 4

含有如下组分（重量百分数）的丙烯聚合物制备如下：

50%共聚物（A）和 50%共聚物（B）。共聚物（A）含有 80%的 C3 和 20%的 C4，共聚物（B）含有 55%的 C3 和 45%的 C4。丙烯聚合物的总 C4 含量为 32.5%。

如实施例 1 列出的一般条件连续制备每一个共聚物（A）和（B）。

如实施例 4 的描述制备颗粒和薄膜。

在颗粒上测量的 MFI 为 4.1 g/10 min。在 DSC 测量中熔点出现两个极大峰，66.3 和 119.7°C。相关的熔融熵为 58.4 J/g。

这样得到的含有本发明化合物密封层的 BOPP 薄膜的特征列于以下的表 2 中。

实施例 5

含有如下组分（重量百分数）的丙烯聚合物制备如下：

55%共聚物（A）和 45%共聚物（B）。共聚物（A）含有 80%的 C3 和 20%的 C4，共聚物（B）含有 55%的 C3 和 45%的 C4。丙烯聚合物的总 C4 含量为 31.5%。

如实施例 1 列出的一般条件连续制备每一个共聚物（A）和（B）。

如实施例 4 的描述制备颗粒和薄膜。

在颗粒上测量的 MFI 为 4.3 g/10 min。在 DSC 测量中熔点出现两个极大峰，65.4 和 119.7°C。相关的熔融熵为 59.6 J/g。

实施例 6R

给出该实施例进行比较。

按如下制备包括仅一种含有 81% C3、18.4% C4 和 0.6% C2（重量百分数）的丙烯聚合物。

含有配备气体分布格流动床的连续运行的反应器中制备所述的共聚物。含有氮、丙烯、1-丁烯、乙烯和氢的气态梭子以稳定静态浓度利用压缩机使其通过该反应器。

聚合条件和这样得到的共聚物的特征列于表 1 中。

在实施例 1 的条件下使该共聚物进行造粒，不同的是要加入必要量的 2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧）己烷以得到 MFI 为 7.1 g/10min 的颗粒。这样得到的颗粒用于制造如实施例 1 的 BOPP 薄膜，其密封层的特征列于表 2 中。

该化合物相对高的 SIT 是其作为非常高产量包装设备上使用的热封薄膜的一个障碍。

表 1

| | 单位 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 共聚物(A) | wt% | 65 | 55 | 50 | 50 | 55 | 100 |
| H2/C3 | %mol/mol | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 1.1 |
| C4/C3 | % mol/mol | 27 | 27 | 27 | 31 | 31 | 30.2 |
| 温度 | ℃ | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 60 |
| Al/Ti | mol/mol | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 50 |
| Al/Si | mol/mol | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3.5 |
| 驻留时间 | 小时 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| C2 in(A) | wt% | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.6 |
| C4 in(A) | wt% | 18 | 18 | 18 | 20 | 20 | 18.4 |
| | | | | | | | |
| 共聚物(B) | wt% | 35 | 45 | 50 | 50 | 45 | 0 |
| H2/C3 | % mol/mol | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | - |
| C4/C3 | % mol/mol | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | - |
| 温度 | ℃ | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | - |
| Al/Ti | mol/mol | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | - |
| Al/Si | mol/mol | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | - |
| 驻留时间 | 小时 | 1 | 2 | 调节 B/A 比 | | | - |
| C4 | wt% | 44 | 39 | 45 | 45 | 45 | - |
| BOPP 薄膜中的丙烯聚合物 | | | | | | | |
| C2 | wt% | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.6 |
| C4 | wt% | 27.1 | 27.5 | 31.5 | 32.5 | 31.25 | 18.4 |
| Tf | ℃ | 122 | 122.7 | 124.0 | 119.7 | 119.7 | 116.8 |
| MFI | g/10min | 3.3 | 3.2 | 10.1 | 4.1 | 4.3 | 3.5 |
| Pcl 大小 >2000μm* | wt% | 100 | NM | NM | NM | NM | - |
| Pcl 大小 >1000μm* | wt% | 87.4 | NM | NM | NM | NM | - |
| Pcl 大小 >710μm* | wt% | 79.7 | NM | NM | NM | NM | - |

(*)筛网开孔

NM=未测量

表 2

| | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6R |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MFI(g/10min) | 3.3 | 3.2 | 10.1 | 4.1 | 4.3 | 7.1 |
| SIT(℃) | 79 | 77 | 65 | 66 | 65 | 92 |
| 热粘范围(℃) | 85-147 | 79-146 | 68-144 | 69-138 | 69-133 | 89-139 |
| 雾度（%） | 1 | 1 | 1.4 | 0.68 | 0.65 | 1 |
| 亮度（%） | 93 | 92 | 86 | 91 | 88 | 92 |
| 透明度（%） | 81 | 80 | 62 | 77 | 73 | 80 |