

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580036783.8

[51] Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

B29C 51/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 101048457A

[22] 申请日 2005.8.31

[21] 申请号 200580036783.8

[30] 优先权

[32] 2004.8.31 [33] US [31] 60/606,079

[86] 国际申请 PCT/US2005/031278 2005.8.31

[87] 国际公布 WO2006/026745 英 2006.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.26

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 A·罗泽尔-乌里斯 E·托里斯  
O·亨斯克

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司  
代理人 程伟

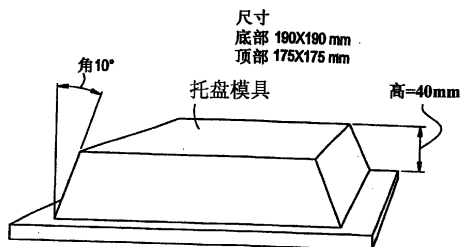
权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 5 页

## [54] 发明名称

适用于可热成型板的组合物和由其制成的制品

## [57] 摘要

本发明涉及厚度为至少 300 微米的可热成型板，其包含 (A) 和 (B) 的共混物：(A) 5 至 20 重量%的含有基本全同立构的丙烯链段的丙烯-乙烯共聚物，该丙烯-乙烯共聚物具有 4 至 30 克/10 分钟的熔体流动速率并含有至少 70 重量%衍生自丙烯的单元和大约 10 至 20 重量%衍生自乙烯的单元；和 (B) 80 至 95 重量%的熔体流动速率为 2 至 8 克/10 分钟的聚丙烯，其中该共混物的熔体流动速率为 2 至 7 克/10 分钟，且其中该共混物表现出：(1) 至少 15KJ/m<sup>2</sup> 的室温却贝韧度，(2) 至少 1000MPa 的弯曲模量，(3) 至少 2KJ/m<sup>2</sup> 的 0℃ 却贝韧度，和 (4) 小于 40% 的浊度值。



1. 厚度为至少 300 微米的可热成型板，该可热成型板包含下列材料的共混物：

(A) 5 至 20 重量%的含有基本全同立构的丙烯链段的丙烯-乙烯共聚物，该丙烯-乙烯共聚物含有：

(1) 至少 70 重量%衍生自丙烯的单元和大约 10 至 20 重量%衍生自乙烯的单元；

(2) 该丙烯-乙烯共聚物具有 4 至 30 克/10 分钟的熔体流动速率；  
和

(B) 80 至大约 95 重量%的熔体流动速率为 2 至 8 克/10 分钟的聚丙烯，其中，该共混物的熔体流动速率为 2 至 7 克/10 分钟，且其中该共混物表现出：

(1) 至少 15 KJ/m<sup>2</sup> 的室温 (23°C) 却贝韧度；

(2) 至少 1000MPa 的弯曲模量；

(3) 至少 2 KJ/m<sup>2</sup> 的 0°C 却贝韧度；和

(4) 低于 40% 的浊度值。

2. 根据权利要求 1 所述的可热成型板，其中该共混物具有 3 至 5 克/10 分钟的熔体流动速率并包含 5 至 15 重量%的丙烯-乙烯共聚物 (A)，该丙烯-乙烯共聚物 (A) 具有 5 至 25 克/10 分钟的熔体流动速率并包含 12 至 18 重量%的衍生自乙烯的单元。

3. 根据权利要求 1 所述的可热成型板，其中该共混物包含 7 至 13 重量%的丙烯-乙烯共聚物 (A)，该丙烯-乙烯共聚物 (A) 具有 6 至 20 克/10 分钟的熔体流动速率并包含 13 至 17 重量%的衍生自乙烯的单元。

4. 根据权利要求 1 所述的可热成型板，其中该共混物包含 8 至 12 重量%的丙烯-乙烯共聚物 (A)，该丙烯-乙烯共聚物 (A) 具有 7 至 12 克/10 分钟的熔体流动速率并包含 14 至 16 重量%的衍生自乙烯的单元。

5. 根据权利要求1所述的可热成型板, 其中该共混物表现出:

- (1) 至少  $20 \text{ KJ/m}^2$  的室温 ( $23^\circ\text{C}$ ) 却贝韧度;
- (2) 至少  $1100\text{MPa}$  的通过 ISO 178 测得的弯曲模量;
- (3) 至少  $2 \text{ KJ/m}^2$  的  $0^\circ\text{C}$  却贝韧度; 和
- (4) 低于 38% 的浊度值。

6. 根据权利要求1所述的可热成型板, 其中该共混物表现出:

- (1) 至少  $25 \text{ KJ/m}^2$  的室温 ( $23^\circ\text{C}$ ) 却贝韧度;
- (2) 至少  $1100\text{MPa}$  的弯曲模量; 和
- (3) 至少  $2.5 \text{ KJ/m}^2$  的  $0^\circ\text{C}$  却贝韧度。

7. 根据权利要求1所述的可热成型板, 其中该共混物表现出低于 37% 的浊度值。

8. 根据权利要求1所述的可热成型板, 其中该共混物表现出至少  $1300\text{MPa}$  的弯曲模量。

9. 根据权利要求1-8 任一项所述的可热成型板, 其中该丙烯-乙烯共聚物表现出宽结晶度分布。

10. 根据权利要求9所述的可热成型板, 其中该丙烯-乙烯共聚物表现出的宽结晶度分布以下列性能的至少一项为特征: (i) 大于-1.2 的偏度指数, 和 (i) 大于  $4.0^\circ\text{C}$  的温度上四分位数范围。

11. 根据权利要求10所述的可热成型板, 其中该丙烯-乙烯共聚物具有小于 3.5 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )。

12. 根据权利要求1-8 任一项所述的可热成型板, 其中该丙烯-乙烯共聚物表现出小于 3.5 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )。

13. 热成型制品, 其由权利要求1-8 任一项所述的可热成型板制成。

- 
14. 根据权利要求 13 所述的热成型制品，其包括容器或托盘。
  15. 根据权利要求 14 所述的热成型容器或托盘，其中该容器或托盘用于容纳食品。
  16. 根据权利要求 13 所述的热成型制品，其中该丙烯-乙烯共聚物表现出宽结晶度分布和小于 3.5 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )。
  17. 根据权利要求 13 所述的热成型制品，其中制品包括食品容器且容器壁表现出低于 38%的浊度值。
  18. 根据权利要求 13 所述的热成型制品，其中制品包括食品容器且容器壁表现出低于 37%的浊度值。
  19. 根据权利要求 13 所述的热成型制品，其中制品包括肉类托盘且肉类托盘壁表现出低于 36%的浊度值。
  20. 根据权利要求 13 所述的热成型制品，其中制品表现出低应力致白性能。
  21. 根据权利要求 13 所述的热成型制品，其中制品包括表现出低于 20%的根据 ASTM D1003 测得的浊度值的托盘或容器。

## 适用于可热成型板的组合物和由其制成的制品

### 技术领域

本发明涉及适用于制造表现出良好光学性能、韧度和刚度的热成型制品的热塑性组合物。此外，本发明涉及包含本发明的组合物的板材。此外，本发明涉及包含本发明的组合物的热成型制品，优选为易腐食品，例如肉类和鱼类用的托盘。

### 背景技术

包装工业使用热成型托盘容纳各种易腐食品。这些类型的托盘的最大用途之一是容纳鲜肉。过去，本地屠宰商和杂货商已经使用膨胀型聚苯乙烯（EPS）托盘来容纳店内屠宰商制成的鲜肉。但是，肉类包装工业正经历急剧变化，由此肉类在位置遥远的工厂屠宰并新鲜地包装到分切包装的（case-ready）容器内以运给杂货商，而不需要额外地重新包装。这减少了对本地屠宰商的需要，但要求托盘表现出充足的气体屏蔽性。通常，托盘需要具有充足的屏蔽性能以确保包装的肉类具有对于包装、运输和在商店内展示而言足够的大约 8 至 12 天的贮存期限。

由于其优异的刚性、透明性、耐高温性、屏蔽性能和成本，聚丙烯已经在热成型肉类托盘中被用作 EPS 的替代品。尽管在使用适当的冲击改性剂时聚丙烯方案能够提供可接受的刚度和韧度，但它们通常不能提供许多应用所需的刚度、韧度和光学性能的平衡。

需要的是可以容易地制成表现出优异的刚度、韧度和光学性能的平衡的热成型托盘的组合物。此外，要求托盘抵抗在操作和处理时的应力致白。

### 发明目的

本发明的一个目的是提供可以制成下述板材的组合物，该板材可容易地制成表现出优异的刚度、韧度和光学性能（例如高透明性和/或

低浊度)的平衡的热成型制品,优选托盘(tray)和容器(container)。

本发明的另一目的是使热成型制品,例如托盘表现出上述性能,并进一步表现出良好的抗应力致白性。

本发明的再一目的在于热成型制品,优选托盘和容器,表现出充足的蒸气阻隔性以确保托盘和容器所容纳的新鲜食品具有合适的贮存期限。

本发明的再一目的是提供含有与聚丙烯非常混溶并因此即使在差混合条件下也可容易共混的冲击改性剂的组合物。

## 发明概述

在一个实施方案中,本发明是适合用在热成型制品,例如容器/托盘用途中的组合物,该组合物包含:

A. 5至20重量%的含有基本全同立构的丙烯链段的丙烯-乙烯共聚物(优选地,5至15重量%的丙烯-乙烯共聚物;更优选地,7至13重量%的丙烯-乙烯共聚物;最优选地,8至12重量%的丙烯-乙烯共聚物),该丙烯-乙烯共聚物含有至少70重量%衍生自丙烯的单元和大约10至大约20重量%衍生自乙烯的单元(优选地,12至18重量%衍生自乙烯的单元;更优选地,13至17重量%衍生自乙烯的单元;最优选地,14至16重量%衍生自乙烯的单元),该丙烯-乙烯共聚物具有4至30克/10分钟(优选5至25克/10分钟;更优选6至20克/10分钟;最优选7至12克/10分钟)的熔体流动速率;和

B. 大约80至大约95重量%的熔体流动速率为2至8克/10分钟(优选3至6克/10分钟;更优选3至5克/10分钟)的聚丙烯;

其中,该组合物的熔体流动速率为2至7克/10分钟(优选3至5克/10分钟)。

在该第一实施方案中,由该组合物制成并根据ISO 179/1eA测试的制品优选表现出至少15 KJ/m<sup>2</sup>;优选至少20 KJ/m<sup>2</sup>,且在一些情况下至少25 KJ/m<sup>2</sup>的室温(23°C)却贝韧度。此外,在该实施方案中,由该组合物制成并根据ISO 178测试的制品优选表现出至少1000 MPa,更优选至少1100 MPa,且在一些情况下,例如在刚度重要时,至少1300 MPa的弯曲模量。最后,在该实施方案中,由该组合物制成的1毫米

厚的注射成型板表现出小于 40%的通过 ASTM D1003 测得的浊度值；优选小于 38%；更优选小于 37%；最优选为 36%或更小的浊度值。此外，该组合物表现出至少 2 KJ/m<sup>2</sup>，优选至少 2.5 KJ/m<sup>2</sup>，更优选至少 3 KJ/m<sup>2</sup>的 0°C 却贝韧度（Charpy toughness）（根据 ISO 179/1eA）。

在该第一实施方案的一个可选方面，使用高结晶度聚丙烯（HCPP）作为该组合物的基质。HCPP 表现出：（1）通过 DSC 测得的至少 127°C，优选至少 129°C，更优选至少 130°C，最优选至少 133°C 的 DSC 峰值结晶温度；（2）通过 DSC 测得的至少 165°C，优选至少 166°C 的峰值熔化温度；（3）小于 2.0 重量%，优选小于 1.7 重量%，更优选小于 1.5 重量%，且在一些情况下小于 1.0 重量%的二甲苯可溶物；和（4）根据 ASTM D790-00 的至少 300,000 psi，优选至少 320,000 psi，更优选至少 330,000 psi 的 1%割线弯曲模量。HCPP 优选还表现出至少 70%，更优选至少 70%，再优选至少 73%，且在一些情况下至少 75%的结晶度。当计算 HCPP 的结晶度时，假定 100%全同立构聚丙烯表现出 165 焦耳/克（J/g）的熔化热。通常在 HCPP 中加入成核剂以获得所需性质。通常，以所用聚丙烯的重量计，使用 500 至 2500ppm，优选 650 至 1500ppm，更优选 750ppm 至 1250ppm 的成核剂，例如 ADK NA-11 和 ADK NA-21（均可购自 Asahi Denka Kokai）和可获自 Milliken & Company 的 Millad 3988。或者，可以使用苯甲酸钠和类似类型的成核剂作为成核剂。

在 WO 2004/033509 A1（由于其描述了 HCPP 聚合物和与 HCPP 聚合物有关的性质的测量方法，在此将其作为参考完全并入本文）中描述了在本发明的这种备选方面中可用的 HCPP 聚合物的一个例子。在下述实施例 5-8 中使用可用在本发明的这一方面中的 HCPP 聚合物的另一例子。

在该第一实施方案的特别优选的方面中，丙烯-乙烯共聚物表现出如详细描述丙烯-乙烯共聚物的章节中所述的宽结晶度分布。在这方面，丙烯-乙烯共聚物优选还具有小于 3.5 的分子量分布（Mw/Mn）。

在第二实施方案中，本发明是包含如上文第一实施方案的任一方面中所述的组合物的热成型制品，例如容器或托盘。热成型托盘优选为用于容纳食品的食品托盘（更优选为用于容纳鲜肉和鱼的托盘）。容

器或托盘表现出比根据 ASTM D1003 在由该组合物制成的 1 毫米厚注射成型板上测得的值小的浊度值；优选地，该热成型制品，优选托盘或容器，表现出小于 20% 的浊度值。该制品，优选托盘或容器，进一步表现出非常低的应力致白性能。

在第三实施方案中，本发明是包含如第一实施方案的任一方面中所述的组合物的可热成型板。该可热成型板具有至少 300 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的厚度。为了获得优异的刚度，该可热成型板优选至少 500 微米厚，且在一些情况下至少 700 微米厚。

### 附图简述

图 1 显示了与实施例中所用的丙烯-乙烯共聚物类似的丙烯-乙烯共聚物（用与催化剂 A 类似的活化的非金属茂、金属居中的 (metal-centered) 杂芳基配体催化剂制成）的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱。

图 2 显示了与图 1 相同的丙烯-乙烯共聚物的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱。但是，该谱是以相对于图 1 扩大的 Y-轴比例显示的，从而更清晰地显示在大约 14.6 和 15.7ppm 的 regio-error 峰。

图 3 显示了使用金属茂催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱。该图证实了对于用金属茂催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物在 15ppm 附近的区域不存在 regio-error 峰。

图 4 是显示本发明的组合物的抗应力致白性能的图。对于该图，给定应变下的透明度绝对值不重要。重要的是下述事实——对于本发明的共混物，当应变提高时，由本发明的组合物制成的制品的透明度不会明显降低，且实际上可能提高。这种试验被认为表明在由该组合物制成的制品中几乎或完全没有应力致白。

图 5 是由本发明的组合物制成的热成型托盘的绘图。该托盘用于容纳易腐食品，例如鲜鱼和肉和水果和植物。

### 发明详述

#### 用于组合物的聚丙烯：

组合物中所用的聚丙烯可以是均聚物聚丙烯或 mini-random 丙烯系共聚物 (propylene-based copolymer)。Mini-random 丙烯系共聚物具

有至少 99 重量%的衍生自丙烯的单元，1 重量%或更少的衍生自  $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元。优选的  $\alpha$ -烯烃共聚单体是乙烯。

优选地，如果使用 mini-random 丙烯系共聚物，其最优选是高结晶聚合物，例如 WO2004/033509 A1（美国公开 2004-0122196 A1）中描述的那些，该公开关于高结晶聚丙烯均聚物和共聚物的描述完全作为参考并入本文。

如果由该组合物制成的制品需要较高的刚度（弯曲模量），就在组合物中加入较高结晶度的聚丙烯，例如在 WO2004/033509 A1 中描述的那些。如果韧度和透明度比刚度（弯曲模量）更重要，就在组合物中使用传统的齐格勒-纳塔催化剂或其它能够提供具有类似刚度的聚丙烯的催化剂制成的聚丙烯。

可用于本发明的聚丙烯具有 2 至 8 克/10 分钟，优选 3 至 6 克/10 分钟，更优选 3 至 5 克/10 分钟的熔体流动速率。

#### 丙烯-乙烯共聚物：

本发明的丙烯-乙烯共聚物以含有基本全同立构的丙烯链段为特征。“基本全同立构的丙烯链段”和类似术语是指这些链段具有通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测得的大于大约 0.85，优选大于大约 0.90，更优选大于大约 0.92，最优选大于大约 0.93 的全同立构三单元组（mm）。全同立构三单元组是本领域中公知的且在例如 USP 5,504,172 和 WO 00/01745 中进行了描述，其在通过  $^{13}\text{C}$  NMR 谱测得的在共聚物分子链中的三单元组单元方面是指全同立构链段。如下所述测定 NMR 谱。

丙烯-乙烯共聚物优选包含至少 80 重量%衍生自丙烯的单元，更优选至少 82 重量%衍生自丙烯的单元，进一步优选至少 83 重量%衍生自丙烯的单元，最优选至少 84 重量%衍生自丙烯的单元。

丙烯-乙烯共聚物表现出 1 焦耳/克至 50 焦耳/克；优选 1 焦耳/克至 38 焦耳/克；更优选 2 焦耳/克至 34 焦耳/克；最优选 3 焦耳/克至 29 焦耳/克的熔化热。

本发明的丙烯-乙烯共聚物除衍生自丙烯和乙烯的单元外还可以含有衍生自其它  $\alpha$ -烯烃的单元。如果存在，衍生自其它  $\alpha$ -烯烃的单元优选以小于组合物的 10 重量%，更优选小于组合物的 5 重量%，最优选

小于组合物的 2 重量%的量存在。

$^{13}\text{C}$  NMR 能谱学是本领域内已知的测量并入聚合物中的共聚单体引入量 (comonomer incorporation) 和测量丙烯系共聚物, 例如现有的丙烯-乙烯共聚物中的全同立构三单元组水平的许多技术之一。在 Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)) 中描述了用于测定乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的共聚单体含量的这种技术的一个例子。测定烯烃共聚体的共聚单体含量的基本程序包括在样品中不同的碳所对应的峰的强度与样品中起作用的核的总数成正比的条件下获得  $^{13}\text{C}$  NMR 谱。确保这种比例性的方法是本领域中已知的并包括留出足够在脉冲之后松弛的时间、使用门控去偶技术、松弛剂, 和类似方法。在实践中由其计算机生成的积分获得峰或一组峰的相对强度。在获得能谱并将峰积分之后, 指定与共聚单体有关的那些峰。这种指定可以参照已知的能谱或文献, 或通过模型化合物的合成和分析, 或使用同位素标记的共聚单体进行。例如如 Randall 所述, 通过共聚单体的摩尔数所对应的积分与共聚体内所有单体的摩尔数所对应的积分的比率, 可以确定共聚单体摩尔%。

使用 Varian UNITY Plus 400MHz NMR 能谱仪, 与 100.4MHz 的  $^{13}\text{C}$  共振频率对应地, 收集数据。选择采集参数以确保在松弛剂存在下的定量  $^{13}\text{C}$  数据采集。使用门控  $^1\text{H}$  去偶、4000 瞬变/数据文件、7 秒脉冲重复延迟、24,200Hz 的谱宽和 32K 数据点的文件大小, 用加热至 130°C 的探头采集数据。通过在 10 毫米 NMR 管中的 0.4 克样品中添加大约 3 毫升的 50/50 四氯化碳- $d_2$ /邻二氯苯混合物 (其在乙酰丙酮化铬 (松弛剂) 中为 0.025M), 制备样品。通过用纯氮置换, 清除该管顶空间的氧气。通过用热枪引发的周期性回流加热该管及其内容物至 150°C, 将样品溶解并均化。

在数据收集之后, 将化学位移内标为在 21.90ppm 的 mmmm 五单元组 (pentad)。

对于丙烯-乙烯共聚物, 使用下列程序计算聚合物中的乙烯摩尔百分比。如下测定积分区域:

表 A: 测定乙烯%用的积分区域

区域名称	ppm
A	44-49
B	36-39
C	32.8-34
P	31.0-30.8
Q	在 30.4 的峰
R	在 30 的峰
F	28.0-29.7
G	26-28.3
H	24-26
I	19-23

区域 D 按  $D = P \times (G \times Q) / 2$  计算。区域 E = R + Q + (G × Q) / 2。

表 E: 区域 D 的计算

PPP = (F + A - 0.5D) / 2		
PPE = D		
EPE = C		
EEE = (E - 0.5G) / 2		
PEE = G		
PEP = H		
摩尔 P = 总和 P 居中的三单元组		
摩尔 E = 总和 E 居中的三单元组		
摩尔 P	= (B + 2A) / 2	
摩尔 E	= (E + G + 0.5B + H) / 2	

作为上述两种方法（三单元组求和和代数运算）的平均值计算 C2 值，尽管两者通常不会不同。本领域普通技术人员可以由乙烯的摩尔百分比值计算丙烯-乙烯共聚物中衍生自乙烯的单元的重量百分比。

在本发明的特别优选方面，本发明中所用的丙烯-乙烯共聚物包括使用如 2002 年 5 月 5 日提交的美国专利申请系列号 10/139,786（其关于这类催化剂的论述完全作为参考并入本文）中所述的非金属茂（non-metallocene）、金属居中的杂芳基配体催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物。对于这类催化剂，术语“杂芳基”包括取代杂芳基。这种非金属茂、金属居中的杂芳基配体催化剂的例子是实施例中所述的催化剂 A。用这种非金属茂、金属居中的杂芳基配体催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物表现出独特的 regio-error。通过在大约 14.6 和大约 15.7 ppm 对应的  $^{13}\text{C}$  NMR 峰确定 regio-error，其被认为是进入生长中的聚合物链的丙烯单元的立构有择的 2,1-插入误差的结果。在这种特别优选的方面，这些峰具有大致相同的强度，且它们通常构成插入均聚物或共聚物链的丙烯的大约 0.02 至大约 7 摩尔%。

数个  $^{13}\text{C}$  NMR 谱的比较进一步表明在本发明的特别优选方面中优选使用的丙烯-乙烯共聚物的独特的 regio-errors。图 1 和 2 是与实施例中所用的丙烯-乙烯共聚物类似的丙烯-乙烯共聚物的能谱。每一聚合物的能谱显示了这些丙烯-乙烯系共聚物的高全同立构规整度（通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测得的大于 0.94 的全同立构三单元组（mm））和独特的 regio-errors。图 3 的  $^{13}\text{C}$  NMR 能谱是使用金属茂催化剂制成的丙烯-乙烯共聚物的谱图。该能谱未表现出本发明中使用的最优选丙烯-乙烯共聚物的 regio-error（大约 15ppm）特征。

由 mm 三单元组(22.70-21.28 ppm)、mr 三单元组(21.28-20.67 ppm) 和 rr 三单元组(20.67-19.74) 的积分确定三单元组水平（mm）下的全同立构规整度。通过将 mm 三单元组的强度除以 mm、mr 和 rr 三单元组的总和，确定 mm 全同立构规整度。对于乙烯共聚物，通过减去 37.5-39ppm 积分，校正 mr 区域。对于与在 mm、mr 和 rr 三单元组区域中产生峰的其他单体的共聚物，一旦识别出峰，即通过使用标准 NMR 技术减去干扰峰的强度来类似地校正这些区域的积分。例如可以通过分析具有各种单体引入含量的一系列共聚物、通过文献赋值（literature assignment）、通过同位素标记、或本领域已知的其它方式实现这一点。

## 宽结晶度分布

在本发明的另一特别优选方面，丙烯-乙烯共聚物表现出宽的结晶度分布。本发明人相信，使用具有宽结晶度分布的丙烯-乙烯共聚物会产生具有更好（即更高的值）韧度的组合物。

通过升温洗脱分级（temperature-rising elution fractionation, TREF）在制备级上实现可结晶链段长度分布的测定。可以使用各个级分的相对质量作为推测更连续分布的基础。L. Wild 等人, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed.*, 20, 441 (1982)按比例降低样品尺寸并增加质量检测器以产生该分布与洗脱温度的函数关系的连续示意图。这种按比例降低的形式，分析升温洗脱分级（ATREF）不涉及级分的实际分离，但是更精确地确定级分的重量分布。

尽管 TREF 最初用于乙烯和更高级  $\alpha$ -烯烃的共聚物，但其也可用于丙烯与乙烯（或更高级  $\alpha$ -烯烃）的共聚物的分析。丙烯共聚物的分析要求更高的温度以使纯的全同立构聚丙烯溶解和结晶，但有关的多数共聚产物在与对乙烯共聚物观察到的类似的温度洗脱。下表是用于丙烯共聚物分析的条件概要。除指明的外，TREF 的条件与 Wild 等人, *ibid*, 和 Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25(1990)中的那些一致。

表 C: 用于 TREF 的参数

参数	解释
柱类型和尺寸	1.5cc 间隙体积的不锈钢 shot
质量检测器	2920cm <sup>-1</sup> 下的单束红外检测器
注射温度	150°C
温度控制装置	GC 炉
溶剂	1,2,4-三氯苯
浓度	0.1 至 0.3%(重量/重量)
冷却速率 1	140°C 至 120°C @ -6.0°C/分钟
冷却速率 2	120°C 至 44.5°C @ -0.1°C/分钟
冷却速率 3	44.5°C 至 20°C @ -0.3°C/分钟
加热速率	20°C 至 140°C @ 1.8°C/分钟
数据采集速率	12/分钟

获自 TREF 的数据表示成重量分数与洗脱温度的正规化函数关系图。分离机制与乙烯共聚物的类似，由此可结晶组分（乙烯）的摩尔含量是决定洗脱温度的主要因素。在丙烯共聚物的情况下，是全同立构丙烯单元的摩尔含量主要决定洗脱温度。

可用于描述丙烯-乙烯共聚物的结晶度分布的一个统计因数是偏度，其是反映特定聚合物的 TREF 曲线的不对称性的统计量。公式 1 数学上代表了作为这种不对称性的量度的偏度指数， $S_{ix}$ 。

公式 1

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

值  $T_{max}$  是指在 TREF 曲线中在 50 至 90°C 之间洗脱最大重量级分的温度。 $T_i$  和  $w_i$  分别是 TREF 分布中的任意  $i^{th}$  级分的洗脱温度和重量分数。已经相对于在 30°C 以上洗脱的曲线的总面积将该分布正规化（normalized）（ $w_i$  的总数等于 100%）。由此，该指数仅反映结晶聚合物的形状，且已经从公式 1 所示的计算中排除了任何未结晶聚合物（在 30°C 或低于 30°C 仍处于溶液中的聚合物）。在本发明的特别优选的方面中，丙烯-乙烯共聚物的偏度指数大于 (-1.2)，优选大于 -1.0，更优选大于 -0.8，进一步优选大于 -0.7，且在一些情况下大于 -0.60。这种偏度指数代表着具有宽结晶度分布的丙烯-乙烯共聚物。实施例的所有丙烯-乙烯共聚物均在上述偏度指数的范围内。

除偏度指数外，TREF 曲线宽度的另一量度（因此是共聚物的结晶度分布的宽度的量度）是最终洗脱四分位数（ $T_{M4}$ ）的中值洗脱温度（median elution temperature）。中值洗脱温度是最后洗脱的或在最高温度洗脱的 TREF 分布的 25% 重量分数的中值洗脱温度（如对于偏度指数所述的那样，从计算中排除在 30°C 或低于 30°C 仍处于溶液中的聚合物）。温度上四分位数范围（the upper temperature quartile range）（ $T_{M4}-T_{Max}$ ）是指最终洗脱四分位数的中值洗脱温度和最高温度  $T_{Max}$  之间的差值。在本发明的这一特别优选方面，丙烯- $\alpha$  烯烃共聚物具有部分由大于 4.0°C，优选至少 4.5°C，更优选至少 5°C，进一步优选至少

6°C, 最优选至少 7°C, 且在一些情况下至少 8°C, 甚至至少 9°C 的温度上四分位数范围所示的宽结晶度分布。一般而言, 温度上四分位数范围的值越高, 共聚物的结晶度分布越宽。实施例的所有丙烯-乙烯共聚物均具有如上对宽结晶度分布树脂所述的温度上四分位数范围。

此外, 在这一特别优选的方面, 丙烯-乙烯共聚物在通过 TREF 考察时表现出不寻常的出乎意料的结果。该分布趋于覆盖大洗脱温度范围, 同时产生主窄峰。此外, 在宽的乙烯引入范围内, 峰值温度  $T_{Max}$  接近 60°C 至 65°C。在传统的丙烯-乙烯共聚物中, 对于类似的乙烯引入水平, 在较低的乙烯引入水平下, 该峰移向较高的洗脱温度。

对于传统的金属茂催化剂, 由下式给出丙烯的摩尔分数  $X_p$  与峰顶的 TREF 洗脱温度  $T_{Max}$  的近似关系:

$$\text{Log}_e(X_p) = -289/(273 + T_{max}) + 0.74$$

如下列公式所示, 对于这种特别优选方面中的丙烯-乙烯共聚物, 丙烯摩尔分数的自然对数  $\text{Ln}P$  大于传统的金属茂:

$$\text{Ln}P > -289/(273 + T_{max}) + 0.75$$

### 分子量和分子量分布

在本发明的一些方面中, 丙烯系共聚物具有 3.5 或更低的由重均分子量除以数均分子量 ( $M_w/M_n$ ) 所定义分子量分布 (MWD)。

在配有四个线型混合床柱 (Polymer Laboratories (20 微米粒度)) 的 Polymer Laboratories PL-GPC-220 高温色谱装置上使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定聚合物的分子量分布。炉温为 160°C, 其中自动取样器热区为 160°C, 温区 (warm zone) 为 145°C。溶剂是含有 200ppm 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚的 1,2,4-三氯苯。流速为 1.0 毫升/分钟且注射量为 100 微升。通过在温和混合的情况下在 160°C 将样品在氮气吹扫过的含 200ppm 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚的 1,2,4-三氯苯中溶解 2.5 小时, 制备样品的大约 0.2 重量%溶液以用于注射。

使用 10 个窄分子量分布聚苯乙烯标准品 (来自 Polymer Laboratories, EasiCal PS1, 580-7,500,000 克/摩尔), 连同它们的洗脱体积一起, 推导出分子量测定结果。在 Mark-Houwink 公式中使用聚丙烯 (如 Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, 和 A. M. G.

Brands, J. Appl. Polym. Sci. 29, 3763-3782(1984)所述)和聚苯乙烯(如 E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507(1971)所述)的适当 Mark-Houwink 系数测定相等丙烯-乙烯共聚物分子量:

$$\{N\} = KM^a$$

其中  $K_{pp} = 1.90E-04$ ,  $a_{pp} = 0.725$  和  $K_{ps} = 1.26E-04$ ,  $a_{ps} = 0.702$ 。

### 差示扫描量热法

差示扫描量热法(DSC)是可用于检验半结晶聚合物的熔化和结晶的常用技术。在标准教材(例如, E. A. Turi, ed., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981)中描述了 DSC 测量和 DSC 用于研究半结晶聚合物的一般原理。在本发明的特别优选方面,在本发明中使用丙烯-乙烯共聚物并以具有基本保持相同的  $T_{me}$  和随共聚物中不饱和共聚单体的量增加而降低的  $T_{max}$  的 DSC 曲线为特征。 $T_{me}$  是指熔化结束时的温度,  $T_{max}$  是指峰值熔化温度,它们都是由本领域普通技术人员使用来自最终加热步骤的数据根据 DSC 分析确定。

使用来自 TA Instruments, Inc 的型号 Q1000 DSC 测定差示扫描量热(DSC)分析。如下进行 DSC 的校准。首先,通过在铝 DSC 盘中在无任何样品的情况下从  $-90^{\circ}\text{C}$  至  $290^{\circ}\text{C}$  进行 DSC 来获得基线。然后如下分析 7 毫克的新鲜钢样品:将样品加热至  $180^{\circ}\text{C}$ ,将样品以  $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的冷却速率冷却至  $140^{\circ}\text{C}$ ,然后使样品在  $140^{\circ}\text{C}$  保持等温 1 分钟,然后将样品以  $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的加热速率从  $140^{\circ}\text{C}$  加热至  $180^{\circ}\text{C}$ 。测定钢样品的熔化热和熔融开始,并证实熔融开始在  $156.6^{\circ}\text{C}$  的  $0.5^{\circ}\text{C}$  内且熔化热在  $28.71 \text{ J/g}$  的  $0.5 \text{ J/g}$  内。然后通过将小滴新鲜样品在 DSC 盘中以  $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的冷却速率从  $25^{\circ}\text{C}$  冷却至  $-30^{\circ}\text{C}$  来分析去离子水。将样品在  $-30^{\circ}\text{C}$  保持等温 2 分钟,并以  $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的加热速率加热至  $30^{\circ}\text{C}$ 。确定熔融开始并证实在  $0^{\circ}\text{C}$  的  $0.5^{\circ}\text{C}$  内。

将丙烯系共聚物在  $190^{\circ}\text{C}$  压成薄膜。称出 5 至 8 毫克样品并置于 DSC 盘中。将盖子压接在盘上以确保封闭气氛。将样品盘置于 DSC 室中并以大约  $100^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的高速加热至比熔化温度高大约  $30^{\circ}\text{C}$ 。将样品

在此温度保持大约 3 分钟。然后将样品以 10°C/分钟的速率冷却至 -40°C，并在该温度保持等温 3 分钟。随后将样品以 10°C/分钟的速率加热直至完全熔化。

来自 DSC 的输出数据包括时间（秒）、温度（°C）和热流（瓦特）。熔化吸热的分析中的随后步骤如下。首先，将热流除以样品质量以得到比热流（单位：W/g）。其次，创立基线并将其从比热流中扣除以得到扣除基线的热流。对于在此提出的分析，使用直线基线。选择玻璃化转变的高温侧上的点作为基线的温度下限。选择比熔化吸热的完成高大约 5-10°C 的温度作为基线的温度上限。尽管直线基线在理论上不精确，但其提供了更高的分析简易性和一致性，且对于熔化比热为大约 15-20 焦耳/克或更高的样品，引入的误差相对很小。使用直线基线代替理论上更精确的基线基本不会影响下面提出的任何结果或结论，尽管对仪器基线作出不同规定时，结果的细节被认为会产生变化。

分析所得焓曲线的峰值熔化温度（其是扣除基线的热流最大时的温度（在此惯例是进入样品的热流是正数）、开始和峰值结晶温度、熔化热和结晶热， $T_{mc}$ ，和任何其它的相关 DSC 分析。用于将熔化热转化成标称重量%结晶度的因数是  $165 \text{ J/g} = 100 \text{ 重量}\% \text{ 结晶度}$ 。使用这一转化因数，将熔化热乘以 100%再除以 165 J/g 以计算丙烯系共聚物的总结晶度（单位：重量%结晶度）。

根据 ASTM D-1238，条件 230°C/2.16 千克（kg）重量，进行熔体流动速率（MFR）测量。对于熔体指数，熔体流动速率与聚合物的分子量成反比。因此，分子量越高，熔体流动速率越低，尽管该关系不是线性的。

#### 热成型托盘和/或容器：

由该组合物制成的热成型制品，优选托盘或容器可用于多种用途。它们特别可用于支托（容纳）新鲜的易腐食品，例如鲜肉和鱼。热成型制品表现出优异的刚度（通过弯曲模量测得）、韧度（通过却贝法（Charpy）测得）和光学性能（通过浊度测得）的平衡。除了已经描述的性能外，由本发明的组合物制成并根据 Charpy（ISO 179/1eA）测试的制品表现出至少  $2 \text{ KJ/m}^2$ ，优选至少  $3 \text{ KJ/m}^2$  的却贝韧度。

## 实施例

实施例中公开的聚合物为下列聚合物：

P-E 1 是如下所述制成的丙烯-乙烯共聚物，含有 14 重量%衍生自乙烯的单元并具有 8 克/10 分钟的熔体流动速率。该共聚物表现出 4.3 焦耳/克的熔化热，这相当于 3 重量%的结晶度和 3 的 MWD。该丙烯-乙烯共聚物表现出 0.96 的三单元组全同立构规整度 (mm)。

P-E 2 是如下所述制成的丙烯-乙烯共聚物，含有 12 重量%衍生自乙烯的单元并具有 8 克/10 分钟的熔体流动速率。该共聚物表现出 12.8 焦耳/克的熔化热，这相当于 8 重量%的结晶度和 3 的 MWD。该丙烯-乙烯共聚物表现出 0.96 的三单元组全同立构规整度 (mm)。

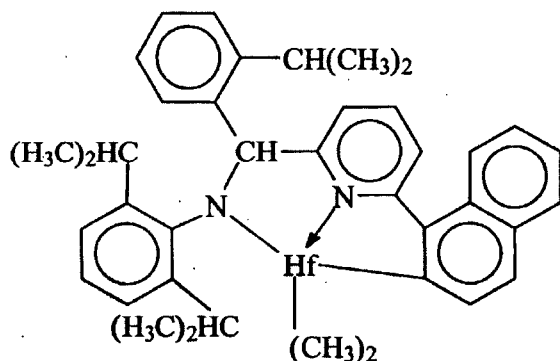
P-E 3 是如下所述制成的丙烯-乙烯共聚物，含有 12 重量%衍生自乙烯的单元并具有 25 克/10 分钟的熔体流动速率。该共聚物表现出 17.4 焦耳/克的熔化热，这相当于 11 重量%的结晶度和 3 的 MWD。该丙烯-乙烯共聚物表现出 0.96 的三单元组全同立构规整度 (mm)。

H105-03NA 是获自 The Dow Chemical Company 的用齐格勒-纳塔催化剂制成的聚丙烯均聚物。该树脂具有 3.2 克/10 分钟的熔体流动速率，含有 600ppm 的苯甲酸钠成核剂并具有通过 ISO 178 测得的 1600 MPa 的弯曲模量。

## 催化剂 A

### 催化剂 A 的合成

铪，[N-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]- $\alpha$ -[2-(1-甲基乙基)苯基]-6-(1-naphthylenyl- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-吡啶甲烷 aminato(2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]二甲基-



a) 2-甲酰基-6-溴吡啶。该化合物根据文献程序，Tetrahedron Lett.,

(2001) 42, 4841 合成。

**b) 6-溴-2-(2,6-二异丙基苯基)亚氨基吡啶。**在干燥的 500 毫升 3 颈圆底烧瓶中装入 2-甲酰基-6-溴吡啶 (72.1 克, 383 毫摩尔) 和 2,6-二异丙基苯胺 (72.5 克, 383 毫摩尔) 在含有 0.3 纳米孔径大小分子筛 (6 克) 的 500 毫升无水甲苯中的溶液和 80 毫克  $p$ -TsOH。该反应器配有冷凝器、顶部机械搅拌器和热电偶管。将混合物在  $N_2$  下加热至  $70^\circ\text{C}$  达 12 小时。过滤并减压去除挥发物后, 分离棕色油。产量为 109 克, 81.9%。GC/MS 346 ( $M^+$ ), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78.

**c) 6-(1-萘基)-2-[(2,6-二异丙基苯基)亚氨基]吡啶。**将萘基硼酸 (54.5 克, 316 毫摩尔) 和  $Na_2CO_3$  (83.9 克, 792 毫摩尔) 溶于 200 毫升脱气 1:1  $H_2O/EtOH$ 。将该溶液添加到 6-溴-2-(2,6-二异丙基苯基)-亚氨基吡啶 (109 克, 316 毫摩尔) 的甲苯溶液 (500 毫升) 中。在干燥箱内, 将 1 克 (0.86 毫摩尔) 四(三苯基膦)钯(0)溶于 50 毫升脱气甲苯。将溶液从干燥箱中取出并添加到  $N_2$  吹扫过的反应器中。将该双相溶液剧烈搅拌并加热至  $70^\circ\text{C}$  达 4-12 小时。冷却至室温之后, 分离有机相, 将水层用甲苯 ( $3 \times 75$  毫升) 洗涤, 将合并的有机萃取物用  $H_2O$  ( $3 \times 200$  毫升) 洗涤并经  $MgSO_4$  干燥。减压去除挥发物后, 将所得浅黄色油通过从甲醇中重结晶而提纯, 以产生黄色固体。产量 109 克, 87.2%; mp  $142-144^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  1.3 (d, 12H), 3.14 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 5H), 7.75-7.8 (m, 3H), 8.02 (m 1H), 8.48 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86.

GC/MS 396 ( $M^+$ ), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.

**d) 2-异丙基苯基锂。**在惰性气氛手套箱内, 将正丁基锂 (52.5 毫摩尔, 21 毫升, 2.5M 在己烷中) 通过加料漏斗用 35-45 分钟添加到 2-异丙基溴苯 (9.8 克, 49.2 毫摩尔) 的醚溶液 (50 毫升) 中。添加完成后, 将混合物在环境温度下搅拌 4 小时。然后, 在真空下去除醚溶剂过夜。第二天, 将己烷添加到剩余的白色固体中, 并将混合物过滤, 用追加的己烷洗涤, 然后真空干燥。收集亮白色粉末状的 2-异丙基苯基锂 (4.98 克, 39.52 毫摩尔)。随后由初始己烷滤液的二次过滤获得

第二批产物 (0.22 克)。

$^1\text{H NMR}$  ( $d_8$ -THF)  $\delta$  1.17 (d,  $J=6.8$  Hz, 6H), 2.91 (sept,  $J=6.8$ , 1H), 6.62-6.69 (多重峰, 2H), 6.77 (d,  $J=7.3$  Hz, 1H), 7.69 (多重峰, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $d_8$ -THF)  $\delta$  25.99, 41.41, 120.19, 122.73, 122.94, 142.86, 160.73, 189.97.

e) 2-吡啶甲胺, N-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]- $\alpha$ -[2-(1-甲基乙基)苯基]-6-(1-naphthanlenyl)。将步骤 c)的亚胺, 6-(1-萘基)-2-[(2,6-二异丙基苯基)亚氨基]吡啶 (2.20 克, 5.6 毫摩尔) 作为在 60-70 毫升干醚中的淤浆在氮气氛下磁力搅拌。使用注射器用 4-5 分钟缓慢添加 2-异丙基苯基锂 (1.21 克, 9.67 毫摩尔, 在 25 毫升干醚中) 的醚溶液。在添加完成之后, 取出小样品, 用 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  骤冷并通过高压液相色谱法 (HPLC) 分析有机层以证实原材料完全消耗。通过仔细缓慢地添加 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 毫升), 使反应残余物骤冷。将混合物用更多的醚稀释并将有机层用盐水洗涤两次, 干燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 过滤并减压去除溶剂。所得红色稠油状的粗产物 (2.92 克; 理论产量=2.87 克) 不经进一步提纯即使用。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.96 (d,  $J=6.6$  Hz, 3H), 1.006 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 1.012 (d,  $J=6.8$  Hz, 6H), 1.064 (d,  $J=6.8$  Hz, 6H), 3.21-3.34 (多重峰, 3H), 4.87 (br s, NH), 5.72 (s, 1H), 6.98 (d,  $J=7.6$  Hz, 1H) 7.00-7.20 (多重峰, 7H), 7.23-7.29 (多重峰, 4H), 7.51 (d,  $J=7.1$  Hz 1H), 7.60-7.65 (多重峰, 2H), 7.75 (多重峰, 1H), 8.18 (多重峰, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  23.80, 24.21, 24.24, 24.36, 28.10, 28.81, 67.08, 120.20, 122.92, 123.96, 124.42, 125.35, 125.81, 126.01, 126.28, 126.52, 126.58, 126.65, 127.80, 128.52, 128.62, 129.25, 131.82, 134.52, 136.81, 138.82, 140.94, 143.37, 143.41, 146.66, 159.05, 162.97.

f) 铪, [N-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]- $\alpha$ -[2-(1-甲基乙基)苯基]-6-(1-naphthanlenyl- $\kappa$ - $\text{C}^2$ )-2-吡啶甲烷 aminato(2)- $\kappa\text{N}^1, \kappa\text{N}^2$ ]二甲基-在玻璃罐中装入溶于 30 毫升甲苯的 8.89 毫摩尔来自步骤 e)的配体。通过注射器在该溶液中加入 8.98 毫摩尔 n-BuLi (在己烷中的 2.5M 溶液)。将该溶液搅拌 1 小时, 然后加入 8.89 毫摩尔固体  $\text{HfCl}_4$ 。将该罐用气冷回流冷凝器加盖并将混合物回流加热 1 小时。冷却之后, 通过注射器加入 31.1 毫摩尔  $\text{MeMgBr}$  (3.5 当量, 在乙醚中的 3.0M 溶液) 并将所得混合物在环境温度下搅拌过夜。使用与干燥箱相连的真空系统从反应混合物中去除溶剂 (甲苯、己烷和乙醚)。在残余物中添加甲

苯（30 毫升）并将混合物过滤，将残余物（镁盐）用追加的甲苯（30 毫升）洗涤。通过真空从合并的甲苯溶液中去除溶剂，并加入己烷，然后通过真空去除。再加入己烷并将所得淤浆过滤，并将产物用戊烷洗涤以产生黄色粉末状的所得产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  8.58 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 8.25 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 7.82 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H), 7.72 (d,  $J=6.9$  Hz, 1H), 7.50 (d,  $J=8.1$ Hz, 1H), 7.36-7.27 (多重峰, 3H), 7.19-6.99 (多重峰, 7H), 6.82 (t,  $J=8.1$  Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.55 (d,  $J=7.8$ Hz, 1H), 3.83 (七重峰,  $J=6.9$  Hz, 1H), 3.37 (七重峰,  $J=6.9$  Hz, 1H), 2.89 (七重峰,  $J=6.9$  Hz, 1H), 1.38 (d,  $J=6.6$  Hz, 3H), 1.37 (d,  $J=6.9$  Hz, 3H), 1.17 (d,  $J=6.9$  Hz, 3H), 1.15 (d,  $J=7.2$  Hz, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.69 (d,  $J=5.4$  Hz, 3H), 0.39 (d,  $J=6.9$  Hz, 3H).

一般的连续回路溶液丙烯-乙烯共聚程序

实施例中使用的丙烯-乙烯共聚物根据下列程序制造。使用催化剂 A 制造实施例的所有丙烯-乙烯共聚物。

聚合过程是放热的。每磅聚合的丙烯释放出大约 900BTU，每磅聚合的乙烯释放出大约 1500BTU。

主要的工艺设计考虑因素是如何去除反应热。实施例 1-8 的丙烯-乙烯共聚物在由 3”环管加上两个热交换器构成的低压溶液聚合回路反应器中制造，其总体积为 31.4gals。将溶剂和单体（丙烯）作为液体注入反应器。共聚单体（乙烯）气体完全溶于液体溶剂。将进料在注入反应器之前冷却至 5°C。反应器在等于 18 重量%的聚合物浓度下运行。溶液的绝热升温用于从聚合反应中除一部分热。反应器内的热交换器用于去除剩余的反应热，从而将反应器温度控制在 105°C。

所用溶剂是购自 Exxon 的名为 Isopar E 的高纯异链烷烃馏分。使新鲜丙烯在与再循环流（含有溶剂、丙烯、乙烯和氢）混合之前通过 Selexsorb COS 床以提纯。与再循环流混合之后，在使用高压（700 psig）进料泵将内容物泵压至反应器之前，使合并的流通过 75 重量%分子筛 13X 和 25 重量% Selexsorb CD 的床以进一步提纯。在将该流压至 750 psig 之前，使新鲜乙烯通过 Selexsorb COS 床以提纯。将氢气（用于降低分子量的调聚体）与压缩乙烯在两者混入/溶入液体进料之前混合。将整个流体冷却至适当的进料温度（5°C）。反应器在 525 psig 和等于 105°C 的控制温度下运行。通过控制催化剂注射速率，保持反应器内的

丙烯转化率。通过将穿过热交换器壳程的水温控制在 85°C，保持反应温度。在反应器内的停留时间短，10 分钟。每通过一次反应器，丙烯转化率为 60 重量%。

在离开反应器时，将水和添加剂注入聚合物溶液。水使催化剂水解，从而终止聚合反应。添加剂由抗氧化剂、500 ppm 的 Irganox™ 1010 和 1000 ppm 的 Irgafos™ 168 构成，它们留在聚合物中并充当稳定剂以防止聚合物在随后在最终用户工厂中加工之前的储存过程中降解。在制备中使反应器后的溶液从反应器温度过热至 230°C 以进行两级脱挥发分。在脱挥发分过程中去除溶剂和未反应的单体。将聚合物熔体泵送至模头以进行水下丸粒切割。

将离开脱挥发分器顶部的溶剂和单体蒸气送入聚结器。聚结器去除脱挥发分过程中蒸气中夹带的聚合物。离开聚结器的干净蒸气流通过一系列热交换器部分冷凝。该两相混合物进入分离鼓。将冷凝的溶剂和单体提纯（这是上述再循环流）并再用于反应过程。将主要包含丙烯和乙烯的离开分离鼓的蒸气送入 block flare 并燃烧。

#### 聚合物的共混：

该组合物可以通过本领域普通技术人员已知的各种方法制造，例如：(a) 将组分丸粒干混；(b) 将组分丸粒经由安装在挤出机上的掺合机系统（体积的或重量的）直接进料；(c) 将丸粒组分在配混挤出机中配混（compounding）以产生配混产物的丸粒；和/或 (d) 本领域普通技术人员已知的任何其它混合技术。由于聚丙烯（其构成基质的大部分）与丙烯-乙烯共聚物（其分散在基质中）的良好相容性，通过组分丸粒经由安装在单螺杆或双螺杆挤出机上的掺合机系统直接进料进行的共混就足以将组分共混。此外，本发明的组合物可以通过本领域普通技术人员已知的反应器内方法制造，由此在串联或并联的单独反应器和/或聚合步骤中制造单独的聚合物组分，将组分合并成“反应器内共混物”。

将该组合物挤成 700 微米厚的板并根据本领域普通技术人员已知的方法热成型。如上所述，用于热成型的板材（可热成型板）通常为至少 300 微米（ $\mu\text{m}$ ）厚。在下列实施例中，由于将示例性托盘热成型

所用的深冲压 (deep draw), 使用 700 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 厚板。可以将共混物在商业生产线上挤出, 并使用在线 (即在相同生产线上挤出和热成型) 和离线技术热成型。用于挤出实施例的板材的机器是 Davo 挤出机 (螺杆尺寸 45 毫米, 输出 50 千克/小时)。挤出机操作的温度分布使离开模头时的熔体温度为  $210^{\circ}\text{C}$ , 且压延装置中的辊温度为  $60/50/60^{\circ}\text{C}$ 。

使用 ILLIG 型号 UA-100 热成型机将板材热成型成托盘 (容器)。用  $30$  至  $60^{\circ}\text{C}$  的模具, 使用预热板在  $160$  至  $175^{\circ}\text{C}$  离线进行热成型。所得托盘具有图 5 所示的几何构造。

随后在托盘上的测试表明, 它们表现出优异的抗应力致白性并具有与由该组合物制成的 1 毫米厚板表现出的浊度值相同或更低的浊度值。托盘的壁厚为  $300$  至  $450$  微米且浊度 (根据 ASTM D1003) 为 20% 或更好。

#### 实施例 1-4:

表 1

实施例	聚丙烯 H105-03NA	丙烯-乙烯共聚物	组合物熔体流动速率 (克/10 分钟)
1	90 重量%	P-E 1 (10 重量%)	4.0
2	85 重量%	P-E 1 (15 重量%)	4.0
3	85 重量%	P-E 3 (15 重量%)	4.6
4	85 重量%	P-E 2 (15 重量%)	4.0

测试实施例 1-4 的组合物的下表 2 中所列的性能。

表 2

实施例号	1	2	3	4
Charpy (ISO 179/1eA@ $23^{\circ}\text{C}$ ) ( $\text{KJ}/\text{m}^2$ )	20.8	P37*	18.5	27.5
%浊度(ASTM D1003) (一毫米厚板)	35	36	29	34
弯曲模量 (ISO 178)(MPa)	1160	1015	1080	1070

\*P37 在试验过程中仅表现出部分断裂

表 2 中的数据证实, 本发明的所有组合物均产生优异的光学性能、韧度和刚度的平衡。但是, 只有使用 P-E 1 的组合物被认为能够实现刚度、韧度和光学性能的所需平衡, 尽管同时在该组合物中仅使用 8 至 12 重量%丙烯-乙烯共聚物。

表 3 和 4 表明本发明的最后一方面。实施例 5 至 8 的组合物使用高结晶度聚丙烯 (HCPP) 作为组合物的基质, 且丙烯-乙烯共聚物分散在其中。

实施例 5 至 8 所用的 HCPP 是使用齐格勒-纳塔催化剂、用二环戊基二甲氧基硅烷作为外部给体并用三烷基铝作为活化剂, 在淤浆反应器中制成的均聚物聚丙烯。在该 HCPP 中加入 600ppm 成核剂苯甲酸钠。该 HCPP 具有 3.2 克/10 分钟的熔体流动速率、1.6 重量%的二甲苯可溶物、7.9 的分子量分布并表现出: (1) 129°C 的峰值结晶温度, (2) 166°C 的峰值熔化温度, (3) 116 焦耳/克的熔化热 (相当于 70% 的结晶度) 和 (4) 根据 ASTM D790-00 的 330,000 psi 的 1% 割线弯曲模量。

表 3

实施例	聚丙烯 高结晶度 HPP	丙烯-乙烯共聚物	组合物熔体流动速率 (克/10 分钟)
5	90 重量%	P-E 1 (10 重量%)	3.6
6	85 重量%	P-E 1 (15 重量%)	3.8
7	85 重量%	P-E 3 (15 重量%)	4.4
8	85 重量%	P-E 2 (15 重量%)	3.7

测试实施例 5-8 的组合物的如下表 4 中所述的性能。

表 4

实施例号	5	6	7	8
Charpy (ISO 179/1eA@23°C) (KJ/m <sup>2</sup> )	12.5	27.3	9.8	20
%浊度(ASTM D1003) (一毫米厚板)	36	39	28	36
弯曲模量 (ISO 178)(MPa)	1440	1300	1330	1350

参照这些表，可以看出，采用 HCPP 作为基质，与含有较低结晶度聚丙烯的共混物（表 1 和 2）相比，可以在保持类似浊度值的同时提高共混物的刚度。此外，从表中可以看出，在包含 HCPP 的组合中韧性略低。通过增加丙烯-乙烯共聚物的量（在组合中从 12 重量%至 16 重量%丙烯-乙烯共聚物）并使用含有 13%至 17%衍生自乙烯的单元的丙烯-乙烯共聚物，可以获得表现出至少  $15 \text{ KJ/m}^2$  的室温却贝韧度的组合物，优选至少  $20 \text{ KJ/m}^2$ ，更优选至少  $25 \text{ KJ/m}^2$ 。

在这一最后方面中，本发明是含有如对本发明的其它方面所述的组分的组合物，唯一区别在于使用 HCPP 作为基质。在该最后方面中，该组合物和可热成型板和由其制成的热成型制品表现出对本发明的其它方面所述的所有性能。但是，在这一最后方面中，该共混物表现出至少  $1300 \text{ MPa}$  的通过 ISO 178 测得的弯曲模量和至少  $9 \text{ KJ/m}^2$ ，优选至少  $12 \text{ KJ/m}^2$  的室温（ $23^\circ\text{C}$ ）却贝韧性，且如上所述当使用更大量的丙烯-乙烯共聚物时，可以为至少  $15 \text{ KJ/m}^2$ ，更优选至少  $20 \text{ KJ/m}^2$ 。

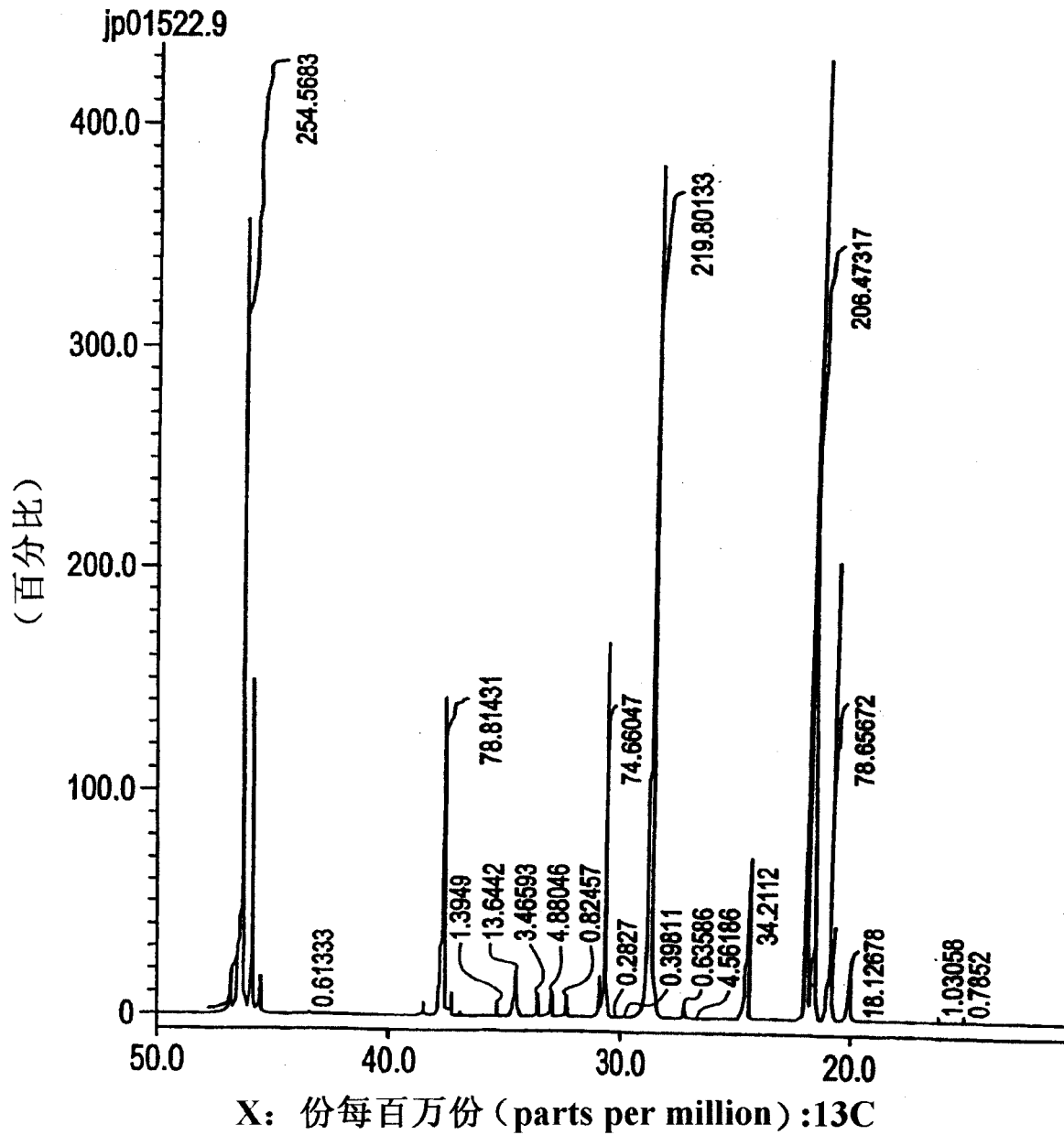


图 1

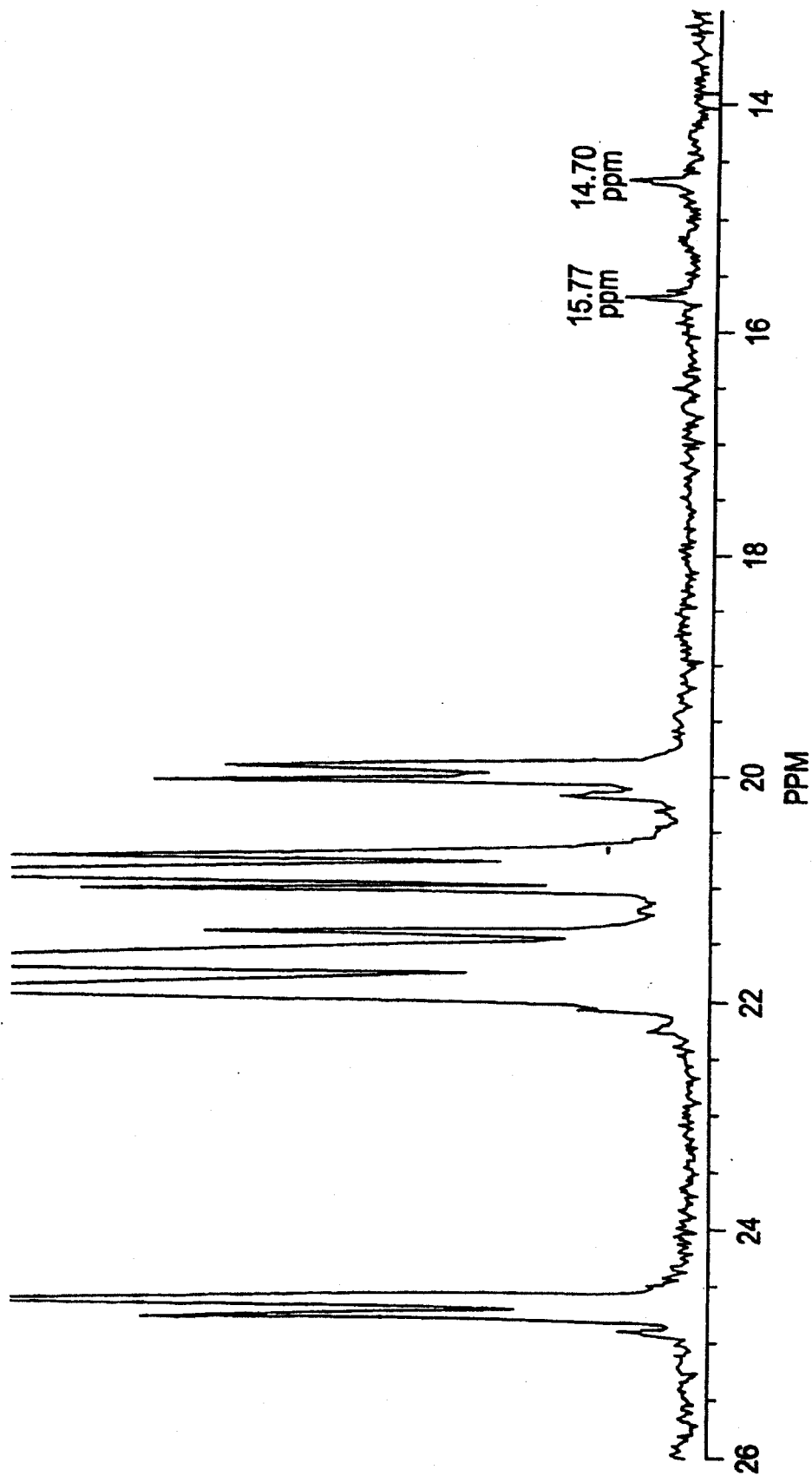


图 2

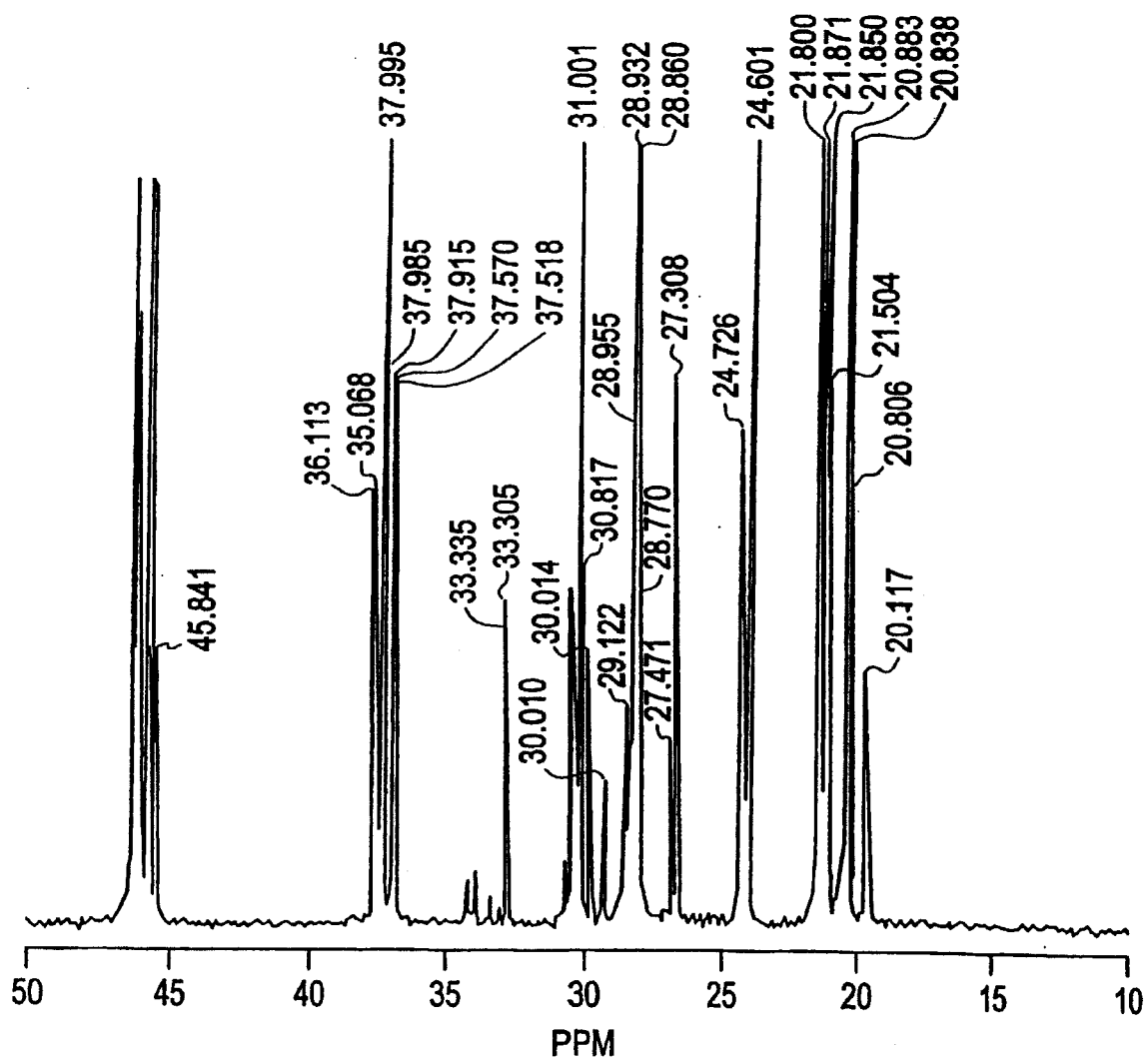


图 3

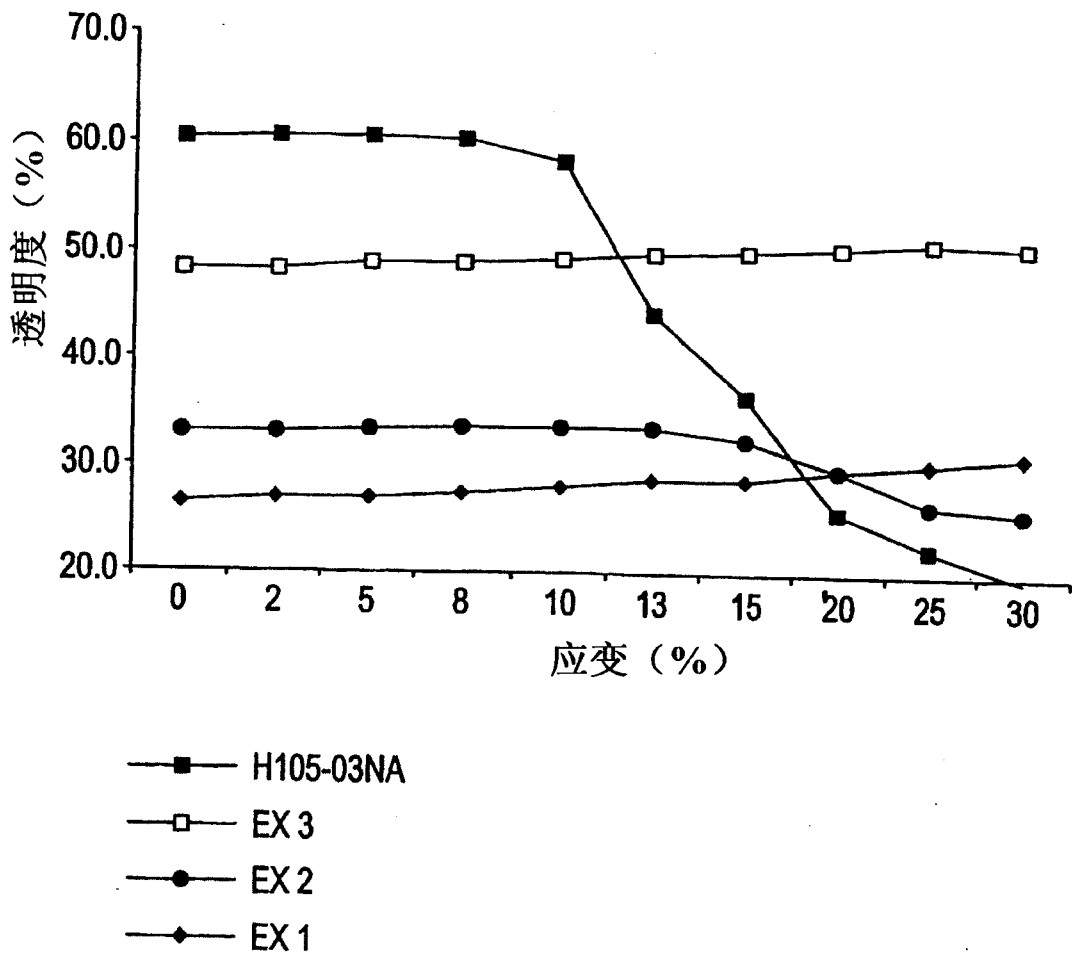


图 4

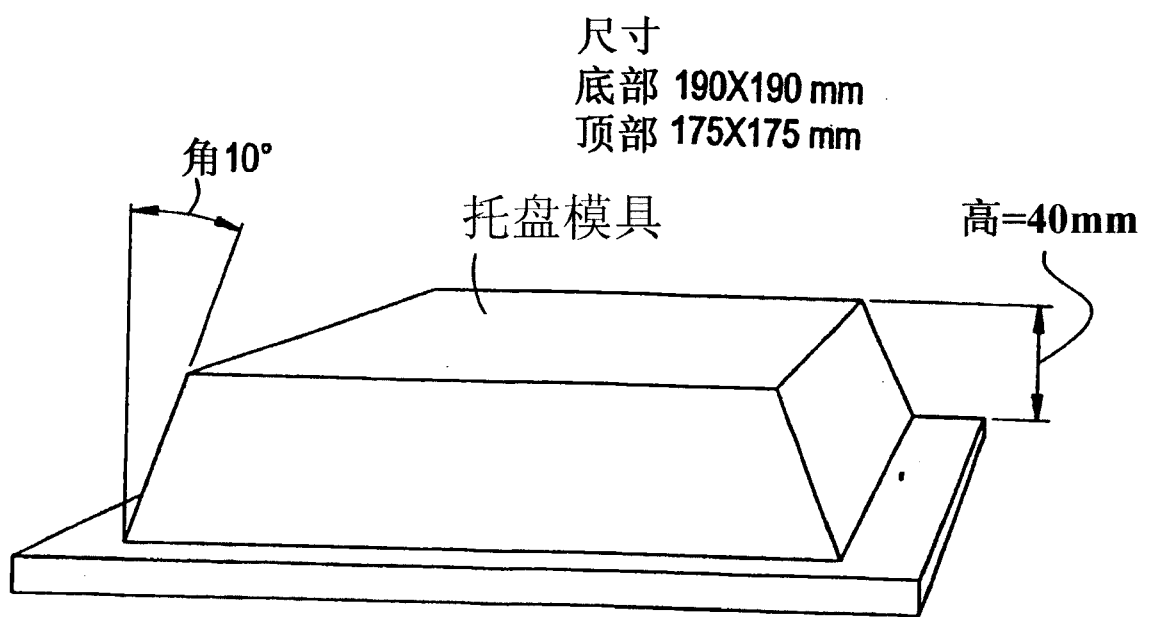


图 5