



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101291986 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200680039221. 3

(22) 申请日 2006. 10. 12

(30) 优先权数据

60/729, 477 2005. 10. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/067312 2006. 10. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/045590 EN 2007. 04. 26

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

(72) 发明人 A·富克斯 B·舒茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2002-275331 A, 2002. 09. 25, 摘要,

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

用于注射模塑的聚丙烯

(57) 摘要

包含丙烯聚合物的聚丙烯树脂, 具有以下特征:a) 熔体流动速率(MFR)(ISO 1133)(230℃/2. 16kg) 为120g/10' 至400g/10' ;b) 分子量分布Mw/Mn小于4 ;c) 根据ASTM D 1003测量的雾度为5%至30% ;和d) 48小时之后根据ISO 178测量的挠曲模量为1750N/m²至2300N/m²。

1. 包含丙烯聚合物的聚丙烯树脂,具有以下特征:
 - a) 熔体流动速率 (MFR) 按 ISO 1133, 在 230 °C /2.16kg 下测量为 120g/10' 至 400g/10' ;
 - b) 分子量分布 M_w/M_n 小于 4 ;
 - c) 根据 ASTM D 1003 以 1mm plaque 测量的雾度为 7%至 20% ;和
 - d) 48 小时之后根据 ISO 178 测量的挠曲模量为 1750N/m² 至 2300N/m²。
2. 根据权利要求 1 的聚丙烯树脂,包含 0.1 至 1wt% 的成核剂。
3. 根据权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂,其熔体流动速率 (MFR) 按 ISO1133, 在 230°C /2.16kg 下测量为 120g/10' 至 200g/10' 。
4. 根据权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂,其挠曲模量为 1850N/m² 至 2100N/m²。
5. 根据权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂, e) 在 48 小时后在 23°C 下根据 ISO1801A 的缺口 IZOD 为 3kJ/m² 至 1.5kJ/m²。
6. 根据权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂, f) 己烷可萃取物小于 2.6wt%。
7. 根据权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂, g) 在 25°C 下的二甲苯可溶物小于 2wt%。
8. 根据权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂,其中该聚丙烯树脂的丙烯聚合物具有通过 ¹³C-NMR 测量的高于 90% 的全同立构五价物 mmmm。
9. 根据权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂,其中该聚丙烯树脂的丙烯聚合物具有由 ¹³C-NMR 测量的小于 0.5% 的 2,1- 插入和小于 0.2% 的 1,3 插入。
10. 根据权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂,其中该聚丙烯树脂的丙烯聚合物是丙烯均聚物或包含 0.01 至 10 摩尔% 的乙烯或通式 CH₂ = CHA 的 α - 烯烃衍生单元的丙烯共聚物,其中 A 是 C₂-C₂₀ 烷基。
11. 权利要求 1-10 中任一项所述聚丙烯树脂在制备模制品中的用途。
12. 通过使用权利要求 1-10 任一项的聚丙烯树脂获得的模制品。

用于注射模塑的聚丙烯

[0001] 本发明涉及具有一些特征的聚丙烯聚合物,这些特征尤其适合于注射模塑应用尤其是用于代替聚苯乙烯树脂。聚丙烯已经多年用于铸塑杯子和模具。例如在 WO 02/44260 中,描述了熔体流动速率低于 $100\text{g}/10'$ 的用于注射模塑的聚丙烯,特别用于获得隐形眼镜和其它精密仪器应用。EP 593888 描述了熔体流动速率小于 $110\text{g}/10'$ 的用于注射模塑应用的具有提高的硬度的丙烯均聚物。在“Neue Olefin-Polymeremittels neuerMetalloce n-Ziegler-Katalysatoren”,Bundesministerium fuer Bildung,Wissenschaft,Forschung und Technologie, Forschungsbericht (03M40719), Maerz 1997 中描述了通过过氧化降解获得的 MFR 为大约 $120\text{g}/10'$ 的产物。

[0002] 然而,仍然需要具有改进的性能平衡的聚丙烯树脂。尤其是当该聚丙烯树脂具有高的硬度、高的脆性、窄的分子量分布、高的透明性和良好的流动性时,它适合于在注射模塑应用例如杯子或其它类似物体如塑料刀具的生产中代替聚苯乙烯。脆性对于这种应用来说尤其是重要的,其中杯子最终必须破碎并且这些杯子的破裂碎片对于被尖锐碎片割伤来说具有较小的危险性。

[0003] 因此,本发明的目的是包含丙烯聚合物的聚丙烯树脂,所述聚丙烯树脂具有以下特征:

[0004] a) 熔体流动速率 (MFR) (ISO 1133) ($230^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$) 为 $120\text{g}/10'$ 至 $400\text{g}/10'$; 优选 $120\text{g}/10'$ 至 $200\text{g}/10'$; 优选 130 至 $200\text{g}/10'$, 更优选 $140\text{g}/10'$ 至 $180\text{g}/10'$ 。

[0005] b) 分子量分布 M_w/M_n 小于 4; 优选小于 3; 更优选小于 2.6;

[0006] c) 根据 ASTM D 1003 (1mm plaque) 测量的雾度为 5% 至 30%; 优选 7% 至 20%; 更优选 9% 至 17%;

[0007] d) 根据 ISO 178 在 48 小时后测量的挠曲模量为 $1750\text{N}/\text{m}^2$ 至 $2300\text{N}/\text{m}^2$, 优选 $1800\text{N}/\text{m}^2$ 至 $2200\text{N}/\text{m}^2$, 最优选 $1850\text{N}/\text{m}^2$ 至 $2100\text{N}/\text{m}^2$ 。

[0008] 优选本发明的聚丙烯树脂进一步具有:e) 在 48 小时后在 23°C 下根据 Iso (180 1A) 的缺口 IZOD 为 $3\text{kJ}/\text{m}^2$ 至 $1.5\text{kJ}/\text{m}^2$, 优选 $3\text{kJ}/\text{m}^2$ 至 $2\text{kJ}/\text{m}^2$ 。

[0009] 优选该聚丙烯树脂进一步具有以下特征:

[0010] f) 己烷可萃取物小于 2.6wt%, 优选小于 1wt%。

[0011] g) 在 25°C 下的二甲苯可溶物小于 2wt%, 更优选小于 1wt%。

[0012] 优选本发明的聚丙烯树脂的丙烯聚合物具有通过 ^{13}C -NMR 测量的高于 90% 的等规立构五价物 (mmmm); 优选高于 92%; 更优选高于 95%, 非常优选高于 96%。

[0013] 本发明的丙烯聚合物优选具有根据以下所述方法通过 ^{13}C -NMR 波谱测量的的小于 0.5%, 更优选小于 0.3% 的 2,1-插入的量。根据以下所述方法测量的 1,3 插入的量优选小于 0.2%, 更优选小于 0.1%。

[0014] 本发明的聚丙烯树脂的丙烯聚合物可以是包含至多 20 摩尔%的乙烯或通式 $\text{CH}_2 = \text{CHA}$ 的 α -烯烃衍生单元的丙烯均聚物或丙烯共聚物,其中 A 是 C_2 - C_{20} 烷基。优选用于该丙烯共聚物的共聚单体为乙烯或 1-丁烯。该丙烯共聚物中的共聚单体的量优选为 0.1 摩尔%至 10 摩尔%, 更优选 0.1 摩尔%至 5 摩尔%。

[0015] 本发明的丙烯树脂的丙烯聚合物可以仅是一种聚合物或者它可以是两种或更多种丙烯聚合物的共混物,其中该共混物本身满足所述特征。

[0016] 本发明的聚丙烯树脂优选还包含常用量的本领域技术人员已知的常用添加剂,例如稳定剂、润滑剂和脱模剂、填料、成核剂、抗静电剂、增塑剂、染料、颜料、抗真菌剂、抗微生物剂、膜空化剂或阻燃剂。一般而言,这些在通过聚合获得的粉末制品的造粒过程中引入。常用的稳定剂包括抗氧化剂如空间受阻酚、空间受阻胺或 UV 稳定剂,加工稳定剂如亚磷酸酯或亚膦酸酯,除酸剂如硬脂酸钙或硬脂酸锌或二水滑石,以及钙、锌和钠辛酸盐。一般而言,本发明的丙烯共聚物组合物以至多 2wt% 的量包含一种或多种稳定剂。

[0017] 适合的润滑剂和脱模剂是,例如,脂肪酸,脂肪酸的钙、钠或锌盐,脂肪酸酰胺或低分子量聚烯烃蜡,它们通常以至多 2wt% 的浓度使用。

[0018] 可能的填料是,例如,滑石、碳酸钙、白垩或玻璃纤维,这些通常以至多 50wt% 的量使用。

[0019] 适合的成核剂的实例是无机添加剂如滑石,二氧化硅或高岭土,一元羧酸或多元羧酸的盐,例如苯甲酸钠或叔丁基苯甲酸铝,二苄叉基山梨糖醇或其 C_1-C_8 -烷基-取代的衍生物如甲基二苄叉基山梨糖醇、乙基二苄叉基山梨糖醇或二甲基二苄叉基山梨糖醇或磷酸的二酯的盐,例如 2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸钠。该丙烯共聚物组合物的成核剂含量通常为至多 5wt%。

[0020] 这些添加剂通常可商购并且例如在 Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 第 4 版, Hansa Publishers, Munich, 1993 中进行了描述。

[0021] 在一个优选的实施方案中,本发明的丙烯聚合物组合物包含 0.03 至 1wt%, 优选 0.05 至 0.25wt% 的成核剂,特别是二苄叉基山梨糖醇或二苄叉基山梨糖醇衍生物,尤其优选二甲基二苄叉基山梨糖醇。

[0022] 另外,添加单硬脂酸甘油酯(这些制品的商品名称为 Loxiol EP 55, Atmer 122, Baerolub MS 90 或 Atmer 129) 在本发明中是优选的。范围包括 0.05wt% 至 0.6wt%, 更优选 0.1wt% 至 0.4wt%。本发明的聚丙烯树脂尤其适用于注射模塑,尤其是代替聚苯乙烯树脂。例如,本发明的聚丙烯树脂可以有利地用来获得杯子。相对于通常使用的聚苯乙烯树脂,由本发明的聚丙烯树脂制备的杯子还具有的优点是更加脆,这样的优点是更容易使所用的杯子破碎,其碎片产生较小的危险。

[0023] 因此,本发明进一步的目的是将上述聚丙烯树脂用于制备模制品。

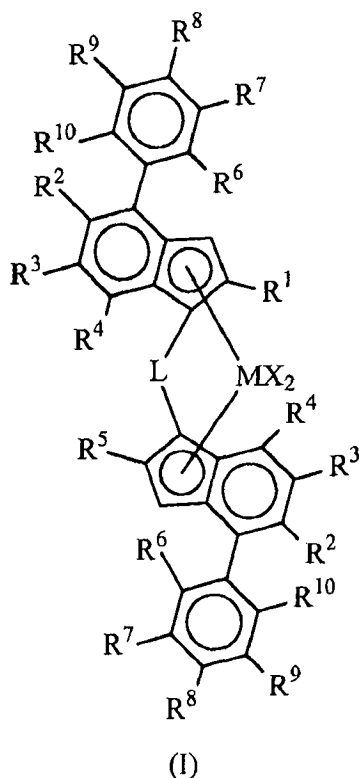
[0024] 本发明的另一个目的是通过使用本发明的聚丙烯树脂制备的模制品。

[0025] 本发明的聚丙烯树脂的丙烯聚合物可以通过使用茂金属基催化剂体系来制备。

[0026] 特别地,所述丙烯聚合物使用通过使 a)、b) 和 c) 接触得到的催化剂体系来获得:

[0027] a) 式 (I) 的茂金属化合物

[0028]



[0029] 其中

[0030] M 为属于元素周期表中第 3、4、5、6 族或镧系元素或锕系元素的过渡金属；优选 M 为钛、锆或钪；X，相同或不同，为氢原子、卤原子、或 R、OR、OSO₂CF₃、OCOR、SR、NR₂ 或 PR₂ 基团，其中 R 为直链或支链、环状或非环状的 C₁-C₄₀ 烷基、C₂-C₄₀ 烯基、C₂-C₄₀ 炔基、C₆-C₄₀ 芳基、C₇-C₄₀ 烷芳基或 C₇-C₄₀ 芳烷基；任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；优选 R 为直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基；或两个 X 可任选地形成取代或未取代的丁二烯基或 OR' O 基，其中 R' 为选自 C₁-C₄₀ 亚烷基、C₆-C₄₀ 亚芳基、C₇-C₄₀ 亚烷基芳基和 C₇-C₄₀ 亚芳基烷基的二价基团；优选 X 为氢原子、卤原子或 R 基团；更优选 X 为氯或 C₁-C₁₀ 烷基，如甲基或乙基；L 为任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的二价 C₁-C₄₀ 烃基或包含最多 5 个硅原子的二价亚甲硅烷基；优选 L 为选自任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的 C₁-C₄₀ 亚烷基、C₃-C₄₀ 亚环烷基、C₆-C₄₀ 亚芳基、C₇-C₄₀ 亚烷基芳基或 C₇-C₄₀ 亚芳基烷基，和包含最多 5 个硅原子的亚甲硅烷基如 SiMe₂、SiPh₂ 的二价桥连基；优选 L 为基团 (Z(R''))_n，其中 Z 为碳或硅原子，n 为 1 或 2，和 R'' 为任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的 C₁-C₂₀ 烃基；优选 R'' 为任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的直链或支链、环状或非环状的 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷芳基或 C₇-C₂₀ 芳烷基；更优选基团 (Z(R''))_n 为 Si(CH₃)₂、SiPh₂、SiPhMe、SiMe(SiMe₃)、CH₂、(CH₂)₂ 和 C(CH₃)₂；甚至更优选 (Z(R''))_n 为 Si(CH₃)₂。

[0031] R¹ 和 R⁵ 为任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的 C₁-C₄₀ 烃基；优选 R¹ 和 R⁵ 为直链或支链、环状或非环状的 C₁-C₄₀ 烷基、C₂-C₄₀ 烯基、C₂-C₄₀ 炔基、C₆-C₄₀ 芳基、C₇-C₄₀ 烷芳基或 C₇-C₄₀ 芳烷基；任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；更优选 R¹ 是直链 C₁-C₂₀ 烷基并且 R⁵ 是支链 C₁-C₂₀ 烷基；优选 R⁵ 是在 α-位为支链的 C₁-C₂₀ 烷基，即 α-位上的碳原子是仲或叔碳原子，如异丙基；

[0032] R²、R³ 和 R⁴ 彼此相同或不同，为氢原子或任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的

杂原子 C_1-C_{40} 烷基；优选 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此相同或不同地为氢原子或直链或支链、环状或非环状的 C_1-C_{40} 烷基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_2-C_{40} 炔基、 C_6-C_{40} 芳基、 C_7-C_{40} 烷芳基或 C_7-C_{40} 芳烷基；任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；更优选 R^2 、 R^3 和 R^4 为氢原子或 C_1-C_{20} 烷基；

[0033] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此相同或不同，为氢原子或任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子 C_1-C_{40} 烷基；优选 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此相同或不同地为氢原子或直链或支链、环状或非环状的 C_1-C_{40} 烷基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_2-C_{40} 炔基、 C_6-C_{40} 芳基、 C_7-C_{40} 烷芳基或 C_7-C_{40} 芳烷基；任选地包含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；更优选 R^2 、 R^3 和 R^4 为氢原子或 C_1-C_{40} 烷基；条件是 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的至少一个不同于氢原子；优选 R^6 、 R^7 、 R^9 和 $R^{10}R^8$ 为氢原子；

[0034] 优选 R^8 为 C_1-C_{40} 烷基，更优选 R^8 为其中 α 位原子是仲碳或叔碳的 C_1-C_{40} 烷基，如异丙基或叔丁基；

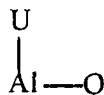
[0035] b) 至少铝氧烷或能形成烷基茂金属阳离子的化合物；和

[0036] c) 任选的有机铝化合物。

[0037] 在根据本发明的催化剂体系中用作组分 b) 的铝氧烷可通过使水与式为 H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物反应得到，其中 U 取代基相同或不同，为氢原子、卤原子、 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基或 C_7-C_{20} 芳烷基，任选地包含硅或锆原子，条件是至少一个 U 不同于卤素，j 为 0-1，还是非整数。在这个反应中，Al/ 水的摩尔比优选在 1 : 1 和 100 : 1 之间。

[0038] 认为根据本发明的方法中使用的铝氧烷是包含至少一个以下类型基团的直链、支链或环状化合物：

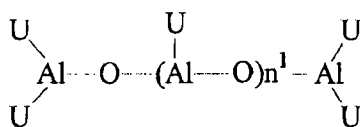
[0039]



[0040] 其中取代基 U 相同或不同，如上面所定义。

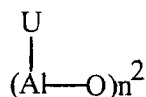
[0041] 特别地，在直链化合物的情况下，可使用具有下式的铝氧烷：

[0042]



[0043] 其中 n^1 为 0 或 1-40 的整数，取代基 U 如上面所定义；或在环状化合物的情况下，可使用具有下式的铝氧烷：

[0044]



[0045] 其中 n^2 为 2-40 的整数，U 取代基如上面所定义。

[0046] 根据本发明适合应用的铝氧烷的例子有甲基铝氧烷 (MAO)、四-(异丁基) 铝氧烷 (TIBAO)、四-(2,4,4-三甲基戊基) 铝氧烷 (TIOAO)、四-(2,3-二甲基丁基) 铝氧烷 (TDMBAO) 和四-(2,3,3-三甲基丁基) 铝氧烷 (TIMBAO)。

[0047] 尤其令人感兴趣的助催化剂为 WO 99/21899 和 WO 01/21674 中描述的那些，其中

烷基和芳基具有特定的支链样式。

[0048] WO 99/21899 和 WO 01/21674 中描述的可与水反应得到合适的铝氧烷 (b) 的铝化合物的非限制性例子有：三 (2,3,3-三甲基丁基) 铝、三 (2,3-二甲基己基) 铝、三 (2,3-二甲基丁基) 铝、三 (2,3-二甲基戊基) 铝、三 (2,3-二甲基庚基) 铝、三 (2-甲基-3-乙基戊基) 铝、三 (2-甲基-3-乙基己基) 铝、三 (2-甲基-3-乙基庚基) 铝、三 (2-甲基-3-丙基己基) 铝、三 (2-乙基-3-甲基丁基) 铝、三 (2-乙基-3-甲基戊基) 铝、三 (2,3-二乙基戊基) 铝、三 (2-丙基-3-甲基丁基) 铝、三 (2-异丙基-3-甲基丁基) 铝、三 (2-异丁基-3-甲基戊基) 铝、三 (2,3,3-三甲基戊基) 铝、三 (2,3,3-三甲基己基) 铝、三 (2-乙基-3,3-二甲基丁基) 铝、三 (2-乙基-3,3-二甲基戊基) 铝、三 (2-异丙基-3,3-二甲基丁基) 铝、三 (2-三甲基甲硅烷基丙基) 铝、三 (2-甲基-3-苯基丁基) 铝、三 (2-乙基-3-苯基丁基) 铝、三 (2,3-二甲基-3-苯基丁基) 铝、三 (2-苯基丙基) 铝、三 [2-(4-氟-苯基)-丙基] 铝、三 [2-(4-氯-苯基)-丙基] 铝、三 [2-(3-异丙基-苯基)-丙基] 铝、三 (2-苯基丁基) 铝、三 (3-甲基-2-苯基丁基) 铝、三 (2-苯基戊基) 铝、三 [2-(五氟苯基)-丙基] 铝、三 [2,2-二苯基乙基] 铝和三 [2-苯基-2-甲基丙基] 铝,以及其中一个烃基被氢原子取代的相应化合物,和其中一个或两个烃基被异丁基取代的那些。

[0049] 在上述铝化合物中,三甲基铝 (TMA)、三异丁基铝 (TIBA)、三 (2,4,4-三甲基戊基) 铝 (TIOA)、三 (2,3-二甲基丁基) 铝 (TDMBA) 和三 (2,3,3-三甲基丁基) 铝 (TTMBA) 是优选的。

[0050] 能形成烷基茂金属阳离子的化合物的非限制性例子为具有式 D^+E^- 的化合物,其中 D^+ 为 Brønsted 酸,能供给质子并与式 (I) 的茂金属的取代基 X 可逆反应, E^- 为相容阴离子,其能稳定始自两种化合物反应的活性催化物质,并且足够不稳定到利用烯烃单体除去。优选地,阴离子 E^- 包括一种或多种硼原子。更优选地,阴离子 E^- 为具有式 $BAr_4(^-)$ 的阴离子,其中取代基 Ar 相同或不同,为芳基如苯基、五氟苯基或双 (三氟甲基) 苯基。四-五氟苯基硼酸盐是尤其优选的化合物,描述在 WO 91/02012 中。此外,可方便地使用具有式 BAr_3 的化合物。这种类型的化合物描述在例如国际专利申请 WO 92/00333 中。能形成烷基茂金属阳离子的化合物的其它例子为具有式 BAr_3P 的化合物,其中 P 为取代或未取代的吡咯基。这些化合物描述在 WO 01/62764 中。根据 DE-A-19962814 和 DE-A-19962910 的描述,包含硼原子的化合物可被方便地负载。包含硼原子的所有这些化合物都可以以硼和茂金属的金属之间的摩尔比在约 1 : 1 和约 10 : 1 之间、优选 1 : 1 和 2.1、更优选约 1 : 1 来使用。

[0051] 具有式 D^+E^- 的化合物的非限制性例子有：

[0052] 三乙基铵四 (苯基) 硼酸盐,

[0053] 三丁基铵四 (苯基) 硼酸盐,

[0054] 三甲基铵四 (甲苯基) 硼酸盐,

[0055] 三丁基铵四 (甲苯基) 硼酸盐,

[0056] 三丁基铵四 (五氟苯基) 硼酸盐,

[0057] 三丁基铵四 (五氟苯基) 铝酸盐,

[0058] 三丙基铵四 (二甲基苯基) 硼酸盐,

[0059] 三丁基铵四 (三氟甲基苯基) 硼酸盐,

[0060] 三丁基铵四 (4-氟苯基) 硼酸盐,

- [0061] N,N-二甲基苄基铵四-五氟苯基硼酸盐,
- [0062] N,N-二甲基己基铵四-五氟苯基硼酸盐,
- [0063] N,N-二甲基苯胺四(苯基)硼酸盐,
- [0064] N,N-二乙基苯胺四(苯基)硼酸盐,
- [0065] N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0066] N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)铝酸盐,
- [0067] N,N-二甲基苄基铵四-五氟苯基硼酸盐,
- [0068] N,N-二甲基己基铵四-五氟苯基硼酸盐,
- [0069] 二(丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0070] 二(环己基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0071] 三苯磷四(苯基)硼酸盐,
- [0072] 三乙基磷四(苯基)硼酸盐,
- [0073] 二苯磷四(苯基)硼酸盐,
- [0074] 三(甲基苯基)磷四(苯基)硼酸盐,
- [0075] 三(二甲基苯基)磷四(苯基)硼酸盐,
- [0076] 三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0077] 三苯基碳鎓四(五氟苯基)铝酸盐,
- [0078] 三苯基碳鎓四(苯基)铝酸盐,
- [0079] 二茂铁鎓四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0080] 二茂铁鎓四(五氟苯基)铝酸盐,
- [0081] 三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,和
- [0082] N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐。
- [0083] 根据本发明可使用的具有式 D^+E^- 的化合物的其它例子描述在 W004/005360、W0 02/102811 和 W0 01/62764 中。
- [0084] 用作化合物 c) 的有机铝化合物为如上所述的具有式 H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的那些。
- [0085] 上述催化剂还可被负载在惰性载体上。这可通过在惰性载体如二氧化硅、氧化铝、Al-Si、Al-Mg 混合氧化物、卤化镁、苯乙烯/二乙烯基苯共聚物、聚乙烯或聚丙烯上沉积茂金属化合物 a) 或其与组分 b) 的反应产物、或组分 b) 然后茂金属化合物 a) 来实现。在惰性溶剂如烃例如甲苯、己烷、戊烷或丙烷中和在 0°C -100°C 的温度下进行负载过程,优选在室温下进行该过程。可使用的合适的一类载体为通过用具有活性氢原子的基团官能化的多孔有机载体构成的那种。尤其合适的为其中有机载体是部分交联的苯乙烯聚合物的那些。这种类型的载体描述在欧洲申请 EP-633272 中。
- [0086] 尤其适用于本发明的另一类惰性载体为聚烯烃多孔预聚物,尤其是聚乙烯。
- [0087] 适用于本发明的还一类惰性载体为多孔卤化镁,如国际申请 W095/32995 中描述的那些。
- [0088] 在气相聚合中可有效地利用这样得到的固态化合物,结合进一步添加这样的烷基铝化合物或必要时与水预反应的烷基铝化合物。
- [0089] 以下实施例是出于说明性目的给出的并且不希望限制本发明。
- [0090] 实施例

[0091] 分析

[0092] 所有数据是根据以下方法获得的：

[0093] 分子量和 MWD

[0094] 在 145℃ 下使用配备有三个颗粒尺寸为 13 μm 的混合柱 TosoHaasTSK GMHXL-HT 的 Alliance GPCV 2000 仪器 (Waters) 来测量分子量和分子量分布。该柱的尺寸是 300×7.8mm。使用的流动相是真空蒸馏的 1,2,4- 三氯苯 (TCB)，流速保持在 1.0ml/ 分。通过在 145℃ 下在 TCB 中搅拌的同时加热该样品两小时制备该样品溶液。浓度为 1mg/ml。为了防止降解，添加 0.1g/l 的 2,6- 二叔丁基 - 对甲酚。将 326.5 μL 溶液注入到该柱装置中。使用 10 个分子量为 580 到 7500000 的聚苯乙烯标准样品 (PolymerLaboratories 的 EasiCal kit) 获得校准曲线；还包括两种另外的来自相同制造商的峰值分子量为 11600000 和 13200000 的标准样品。假定 Mark-Houwink 关系的 K 值为：

[0095] 对于聚苯乙烯标准样品， $K = 1.21 \times 10^{-4} \text{dL/g}$ ， $\alpha = 0.706$

[0096] 对于聚丙烯样品， $K = 1.90 \times 10^{-4} \text{dL/g}$ ， $\alpha = 0.725$

[0097] 使用三级多项式拟合插入实验数据并获得该校准曲线。数据采集和处理通过使用 Waters 的具有 GPCV 选项的 Empower 1.0 来进行。

[0098] 特性粘度：

[0099] 在通过将该聚合物在 135℃ 下溶解 1 小时获得的四氢化萘 (THN) 溶液中测量特性粘度。

[0100] 己烷可萃取物

[0101] 由 100 微米厚的薄膜，制备大约 1 厘米宽和 3-5 厘米长的测试条，共计 2.5gr。在轻微搅拌下将这些测试条放入 50℃ 的装有 1 升正己烷的玻璃高压釜中 2 小时。过滤该热的己烷并蒸发至 70-80ml 的量。然后将该残留物放入 50℃ 下的烘箱中（在轻微的干氮流下）直到该溶剂已经蒸发。之后将该烘箱内的温度提高至 105℃ 直到该残留物已经达到稳定的重量。冷却后称重该残留物 (PC)。同时平行进行空白试验 (PB)。

[0102] 根据以下公式计算可以萃取的物质的百分比

[0103] 可萃取的物质 (% wt) = $((PC - PB) \times 100) / P$

[0104] 其中

[0105] PC = 蒸发残余物的重量 (rg)

[0106] PB = 空白试验残余物的重量 (gr)

[0107] P = 该聚合物样品的重量

[0108] 二甲苯可溶的部分

[0109] 将 2.5g 聚合物和 250mL 邻二甲苯装入配备有制冷器和磁化搅拌器的玻璃烧瓶中。在 30 分钟内将温度升高至该溶剂的沸点。然后将这样获得的溶液保持在回流下并再搅拌 30 分钟。然后将该封闭的烧瓶保持在冰水浴中 30 分钟，和 25℃ 下的恒温水浴中同样 30 分钟。将如此获得的固体在快速过滤纸上过滤并且将 100ml 过滤的液体倒入预先称量的铝容器中，在氮气流下在加热板上加热该铝容器，以通过蒸发除去该溶剂。然后将该容器保持在真空下 80℃ 的烘箱上直到获得恒定的重量。称重该残留物以测定二甲苯可溶的聚合物的百分比。

[0110] 熔体流动速率 (MFR)

[0111] 根据 ISO 1133 (230°C, 2.16Kg) 测定。

[0112] 该 ISO 规范描述了测量直至 150g/10' 的 MFR 值的程序。为了测量具有更高 MFR (至多大约 400g/10') 的制品的 MFR 值,应用了未改变的程序。

[0113] 挠曲模量

[0114] 根据 ISO 178 测定

[0115] IZOD 冲击强度

[0116] 根据 ISO 180/1A 测定

[0117] 在屈服和断裂时的拉伸模量,应力和伸长率

[0118] 根据 ISO 527 测定

[0119] 熔化温度,熔化焓 (ΔH_m),结晶温度和结晶焓 (ΔH_c)

[0120] 根据 ISO 3146 在 20K/ 分钟的加热速率下通过 DSC 测定

[0121] 雾度

[0122] 根据 ASTM D 1003 在 1mm plaque 上测定

[0123] 光泽

[0124] 根据 ASTM 2457 在 45°C 和 60°C 下测定

[0125] ^{13}C -NMR

[0126] NMR 分析在 120°C 和 100.61MHz 下以傅立叶变换模式工作的 DPX-400 光谱仪上获得 PP 的 ^{13}C -NMR 光谱。使用该 mmmm 五价物碳的峰值作为分别在 21.8ppm 和 29.9ppm 下的内部参考物。将该样品溶于 5mm 试管中的 120°C 下浓度为 8% wt/v 的 1,1,2,2- 四氯乙烷-d2 中。利用 90° 脉冲,脉冲和 CPD (WALTZ 16) 之间的 12 秒延迟以消除 1H-13C 耦合获取每个光谱。使用 6000Hz 的光谱窗口在 32K 数据点中存储大约 2500 个瞬态。

[0127] 根据 “Selectivity in Propylene Polymerization with Metallocene Catalysts”, L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev., 100, 1253, (2000)) 对 PP 光谱进行赋值。

[0128] 采用对映部位模型将实验五价物分布模型化获得了 mmmm 含量。具有高含量 2,1(E) 和 1,3(H) 误差的 PP 的 mmmm 含量如下获得:

[0129] $[\text{mmm}] = 100 (\Sigma [\text{CH}_3] - 5[\text{mrrm}] - 5[\text{E}] - 5[\text{H}]) / (\Sigma [\text{CH}_3])$

[0130] 其中 $\Sigma [\text{CH}_3]$ 是所有 CH_3 基团的总和

[0131] 如下获得 2,1 和 3,1 误差的量:

[0132] $[\text{E}] = 100 (\text{E}_9 / \Sigma [\text{CH}_2])$

[0133] $[\text{H}] = 100 (0.5\text{H}_2 / \Sigma [\text{CH}_2])$

[0134] 其中 E_9 是在 42.14ppm 下的峰值, H_2 是在 30.82ppm 下的峰值, $\Sigma [\text{CH}_2]$ 是所有 CH_2 基团的总和。

[0135] 乙烯含量 IR

[0136] 通过分析丙烯 / 乙烯标准共聚物获得校准。

[0137] 样品制备

[0138] 通过液压机,在大约 170°C 和在 10kg/cm² 的压力下将样品薄膜在两个铝箔之间模塑大约一分钟。然后释放该压力并在室温下冷却该样品。根据下表测定薄膜厚度

[0139]

乙烯预测	厚度 mm
< 2	0.5-1
2-5	0.3-0.5
5-10	0.1-0.3
10-25	0.1

[0140] 然后通过使用 FTIR 设备记录 IR 光谱。然后根据下列公式计算乙烯含量

[0141] $\% \text{ 乙烯 (Wt) } = A / (At \cdot G)$

[0142] 其中

[0143] G 是校准直线的斜率

[0144] A 是归于在 $790-660\text{cm}^{-1}$ 范围的两端间绘制的亚甲基序列 vs. 基线的谱带在减去得自相同光谱范围中的样品光谱的全同立构聚丙烯参考光谱之后的面积。

[0145] At 是 4482 和 3950cm^{-1} 之间的样品光谱 vs. 在该范围两端之间绘制的基线的组合谱带的面积。

[0146] 聚丙烯树脂的制备

[0147] 催化剂体系如 PCT/EP2004/007061 所述通过使用如 US2003/0149199 所述制备的外消旋-二甲基亚甲硅烷基 (2-甲基-4(4'-叔丁基苯基)-茚基) (2-异丙基-4(4'-叔丁基苯基)-茚基) 二氯化锆代替外消旋-二甲基甲硅烷基双 (2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆来制备。

[0148] 丙烯聚合

[0149] 将如在 PCT/EP2004/007061 中所述获得的催化剂泥浆形式的催化剂体系装入预接触容器, 在其中用大约 $5(\text{Kg/h})$ 的丙烷将其稀释。将该催化剂体系从该预接触容器中供给预聚合环管, 其中根据表 1 中报道的数据同时供给丙烯。该催化剂在该预聚合环管中的停留时间是 8 分钟。然后将在该预聚合环管中获得的预聚合的催化剂连续地供入该第一环管反应器。将该聚合物从该第一环管反应器中排出, 与未反应的单体分离并且干燥。反应条件在表 1 中报道。通过供入氢来控制产物的 MFR。聚合数据在表 1 中给出

[0150] 表 1

[0151]

实施例	预聚合	第一反应器		
	温度 (°C)	C_3 (Kg/h)	H_2 (ppm (mol))	温度 (°C)
1	45	350	320	70
2	45	350	215	70
3	45	350	470	70

[0152] 下列 MFR 值根据上述程序对该粉末进行测量。

[0153] 实施例 1 : $149\text{g}/10'$

[0154] 实施例 2 :51g/10'

[0155] 实施例 3 :390g/10'

[0156] 所有样品的全同立构五价物 (mmmm) 均高于 95% (测量为 96.4%)。

[0157] 2.1 插入 < 0.3%, 1.3 插入 < 0.1% (^{13}C -NMR)。

[0158] 本发明的聚丙烯树脂的制备

[0159] 为了测量光学和机械数据,根据表 2 向得自实施例 1、2 和 3 的聚合物粉末中加添加剂,用 Berstdorff ZE25 respective Werner&Pfleiderer ZSK53 双螺杆挤压机熔融混合并造粒。获得的树脂分别标记为实施例 4、5 和 6。

[0160] 表 2

[0161]

样品		实施例 4	实施例 5	实施例 6
	单位			
Irganox B215	ppm	1500	1500	1500
硬脂酸钙	ppm	500	500	500
Millad 3988	ppm	2000	2000	2000
Atmer 129	ppm	—	1500	1500
聚合物粉末 MFR 140 (实施例 1)	%	99.6	99.45	—
聚合物粉末 MFR 51 (实施例 2)	%			49.45
聚合物粉末 MFR 390 (实施例 3)	%			50

[0162] 将粒化的材料注射模塑 (ISO 1873/2)。根据表 3 中示出的标准进行相关试验和试验本身要求的试验样品的制备。结果在表 3 中给出。

[0163] 表 3

[0164]

			实施例 4	实施例 5	实施例 6
方法	变量名称	单位			

ASTM D 1003	雾度 (1mm)	%	13.3	12.4	15.8
ASTM 2457/D523	光泽 (placque 1mm) (60')	%	124.4	n. m.	n. m.
ASTM 2457/D523	光泽 (placque 1mm) 45'	%	77.9	n. m.	n. m.
ISO 180/1A	IZOD 23°C /48h	KJ/M2	2.5	2.3	2.7
ISO 180/1A	IZOD 0°C /48h	KJ/M2	1.2	n. m.	n. m.
ISO 180/1A	IZOD-20°C /48h	KJ/M2	n. m.	n. m.	n. m.
ISO 178	挠曲模量 /48h	N/MM 2	1939	1965	1851
ISO 527	拉伸模量 /48h	N/MM 2	1857	1900	1883
ISO 527	屈服应力 /48h	N/MM 2	40.3	40.2	38.8
ISO 527	屈服伸长率 /48h	%	7.9	8	9.2
ISO 527	断裂应力 /48h	N/MM 2	38.5	38.8	36.4
ISO 527	断裂伸长率 Break/48h	%	14	13.5	18
	Mn (GPC)	g/mol	52425	52425	51380
	Mw (GPC)	g/mol	120263	120263	127064
	Mz (GPC)	g/mol	203176	203176	239379
	Mw/Mn		2.3	2.3	2.5
	Mw/Mz		3.9	3.9	4.7

	IV (GPC)	d1/g	0.86	0.86	0.89
ISO 1133	熔体流动速率	g/10min	146	142	140
ISO 3146	Hc	J/g	-108.6	n. a. .	n. a. .
ISO 3146	Hm	J/g	108.4	n. a.	n. a.
ISO 3146	Tm	°C	158.1	n. a.	n. a.
ISO 3146	Tc	°C	117.7	n. a.	n. a.
	二甲苯可溶物	%	0.50	< 1	< 1.
	己烷可萃取物, 薄膜 100u	%	< 1	< 1	< 1

[0165] *) 实施例 4 和实施例 5 中的基础粉末是相同的。

[0166] n. m. :未测量

[0167] 实施例 4 的制备没有任何抗静电剂。实施例 5 的制备中有抗静电剂 (Atmer 129)。实施例 6 示出了最终 MFR 为大约 140 的示例性共混组合物的效果。最终 MFR 可以通过以下公式计算: $\log(\text{MFR 最终}) = X1 \times \log(\text{MFR 共混物组分 1}) + X2 \times \log(\text{MFR 共混物组分 2}) + Xn(\log(\text{共混物组分 N})) \dots$, 其中 $X1/X2/Xn$ 表示每种组分的百分率。

[0168] 对比实施例 7, 8

[0169] 对于该对比实施例, 根据表 5 向将根据实施例 2 获得的聚合物粉末中加添加剂并挤出

[0170] 表 5

[0171]

样品		对比实施例 7	对比实施例 8
挤出机	单位	ZE25	ZE25
Irganox B215	ppm	1500	1500
硬脂酸钙	ppm	500	500
Millad 3988	ppm	—	2000
Atmer 129	ppm	—	—

聚合物粉末 MFR 60(实施例 2)	%	99.8	99.6
----------------------	---	------	------

[0172] 将粒化的材料注射模塑 (ISO 1873/2)。根据表 4 中示出的标准进行相关试验和试验本身要求的试验样品的制备。结果在表 6 中报道：

[0173] 表 6

[0174]

			对比实施例 7	对比实施例 8
方法				
ISO/AST M	变量名称	单位		
ASTM D 1003	雾度 (1MM)	%	61.8	12.4
ASTM 2457/ D523	光泽 (placque 1mm) (60')	%	93.2	128.8
ASTM 2457/ D523	光泽 (placque 1mm) 45'	%	57.5	80.7
ISO 180/1A	IZOD 23°C /48h	KJ/M2	2.2	2.7
ISO 180/1A	IZOD 0°C /48h	KJ/M2	n. m.	n. m.
ISO 180/1A	IZOD-20°C /48h	KJ/M2	n. m.	n. m.
ISO 178	挠曲模量 /48h	N/MM 2	1425	1685
ISO 527	拉伸模量 /48h	N/MM 2	1415	1670
ISO 527	屈服应力 /48h	N/MM 2	34.7	37.7
ISO 527	屈服伸长率 /48h	%	9.2	8.1

ISO 527	断裂应力 /48h	N/MM 2	22.5	32.4
ISO 527	断裂伸长率 /48h	%	110	15
	Mn (GPC)	g/mol	n. a. .	n. a. .
	Mw (GPC)	g/mol	n. a. .	n. a. .
	Mz (GPC)	g/mol	n. a. .	n. a. .
	Mw/Mn		2.5.	2.5.
	Mw/Mz		n. a.	n. a.
ISO 1133	熔体流动速率	g/10min	52.7	55.4
ISO 3146	Hc	J/g	-99.8	-101.8
ISO 3146	Hm	J/g	99.3	104.8
ISO 3146	Tm	°C	153.1	155.4
ISO 3146	Tc	°C	105.4	120.3
	二甲苯可液物	%	0.9	0.8
	己烷可萃取物, 薄膜 100u	%	n. a.	n. a.

[0175] n. a. 不能获得

[0176] 可以看出,在 230°C /2,16kg 下在显著高于 100g/10' 的 MFR 下实施例 4,5,6 具有最高的硬度以及低的雾度值。