



(10) 授权公告号 CN 111492012 B

(45) 授权公告日 2023.05.16

(21) 申请号 201980006534.6

(22) 申请日 2019.01.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111492012 A

(43) 申请公布日 2020.08.04

(30) 优先权数据
18150441.6 2018.01.05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/050127 2019.01.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/134951 EN 2019.07.11

(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 威尔弗里德·彼得·托尔奇
王静波 马库斯·加莱特纳

(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 71/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107001526 A, 2017.08.01
CN 106459536 A, 2017.02.22
EP 2557118 A1, 2013.02.13
US 2015045522 A1, 2015.02.12
US 2017137617 A1, 2017.05.18
US 2013303684 A1, 2013.11.14
US 2016280899 A1, 2016.09.29

审查员 杜克丽

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

基于单活性中心催化剂的具有优异机械和光学性能的耐冲击共聚物

(57) 摘要

本发明涉及一种多相丙烯聚合物(HECO),其包含a) 65至90重量%的选自丙烯均聚物或无规共聚物(PP)的基体组分(M);和b) 10至35重量%的分散在所述丙烯均聚物或无规共聚物(PP)中的乙烯-丙烯橡胶(EPR),其中所述多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有-10.0至17.0重量%的乙烯含量;-至少1.6dl/g的根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV);并且所述多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有至少0.4摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷,本发明还涉及包含所述多相丙烯聚合物(HECO)的组合物、其制备的方法以及包含所述多相丙烯聚合物(HECO)或含有其的组合物的制品。

1. 一种多相丙烯聚合物(HECO),其包含
 - a) 65至90重量%的选自双峰丙烯均聚物或无规共聚物(PP)的基体组分(M);和
 - b) 10至35重量%的分散在所述双峰丙烯均聚物或无规共聚物(PP)中的乙烯-丙烯橡胶(EPR),其中
所述多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有-10.0至17.0重量%的乙烯含量;
-至少1.6dl/g的根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV);并且
所述多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有96.0重量%或更高的丙烯含量和至少0.4摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷。
2. 根据权利要求1所述的多相丙烯聚合物(HECO),其中所述二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)高于所述二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)。
3. 根据权利要求1所述的多相丙烯聚合物(HECO),其中所述二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有1.8至3.5dl/g的特性粘度(IV)。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO),其中所述多相丙烯聚合物(HECO)具有3.0至100g/10min的在230°C并且在2.16kg的负荷下根据ISO 1133测定的MFR。
5. 根据权利要求1至3中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO),其中所述二甲苯冷可溶物级分(XCS)的玻璃化转变温度为-29.0°C或更高。
6. 根据权利要求1至3中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO),其中所述基体组分(M)包含基于全部所述基体组分(M)的至少96.0重量%的丙烯单体。
7. 根据权利要求6所述的多相丙烯聚合物(HECO),其中所述基体组分(M)是双峰丙烯均聚物。
8. 根据权利要求1至3中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO),其中所述基体组分(M)具有1.0至100g/10min的在230°C并且在2.16kg的负荷下根据ISO 1133测定的MFR。
9. 根据权利要求1至3中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO),其是通过单活性中心催化剂可获得的。
10. 根据权利要求1至3中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO),其具有143至160°C的熔融温度 T_m 。
11. 根据权利要求1至3中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO),其具有-5.0°C或更低的脆韧转变温度(BDTT)。
12. 根据权利要求1至3中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO),其中均是在230°C并且在2.16kg的负荷下根据ISO 1133测定的所述基体组分(M)的MFR与所述多相丙烯聚合物(HECO)的MFR的比率为至少2.0。
13. 一种组合物,其包含
 - 根据权利要求1至12中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO);和
 - 成核剂(NA)。
14. 一种制品,其包含根据权利要求1至12中任一项所述的多相丙烯聚合物(HECO)或包含根据权利要求13所述的组合物。

基于单活性中心催化剂的具有优异机械和光学性能的耐冲击共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有机械和光学性能的优异组合的耐冲击共聚物、其制造方法、包含本发明聚合物的制品以及本发明聚合物的用途。

背景技术

[0002] 常规的多相聚丙烯聚合物基于基体相和部分非晶、部分结晶的 C_3/C_2 相。多相聚合物可以使用多相齐格勒纳塔催化形成,并且这样的聚合物典型地包含结晶PE相以及基体相和部分非晶相。相比之下,单活性中心催化剂生产的多相共聚物具有基体相和大部分为非晶的EPR相。然而,这些聚合物存在大量设计问题。

[0003] 一个问题是弹性体组分在基体中的分散,部分原因是弹性体相的粒度。由于弹性体组分和基体(PP)相之间的粘度比以及这两个相之间的相容性,也可能引起问题。不相容性是由材料之间的组成差异造成的。原则上,在橡胶相中的高丙烯(C_3)含量(并且因此低的乙烯(C_2)含量)下可以实现良好的相容性,然而,这导致较高的玻璃化转变温度(T_g),同样限制了其在非常低的温度,例如低于 -10°C 下的性能。

[0004] EP 2 891 667描述了在橡胶中具有高乙烯含量的多相聚丙烯,其转而导致改善的机械性能。然而,仍然可以改善光学性能以及脆韧转变温度。

发明内容

[0005] 已经令人惊奇地发现,通过使用具有相当低的乙烯含量的橡胶,可以实现机械性能和光学性能的改善平衡。

[0006] 因此,本发明提供了一种多相丙烯聚合物(HECO),其包含

[0007] a) 65至90重量%的选自丙烯均聚物或无规共聚物(PP)的基体组分(M);和

[0008] b) 10至35重量%的分散在丙烯均聚物或无规共聚物(PP)中的乙烯-丙烯橡胶(EPR),

[0009] 其中

[0010] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有

[0011] -10.0至17.0重量%的乙烯含量;

[0012] -至少1.6dl/g的根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV);并且

[0013] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有至少0.4摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷。

[0014] 本发明的聚合物显示出机械性能(如挠曲模量、脆韧转变温度和简支梁缺口冲击强度)与光学性能(例如雾度)的改善平衡。特别地,本发明的聚合物本身已经具有低的脆韧转变温度(BDTT)。然而,如果需要,通过添加成核剂,出乎意料地可以进一步降低BDTT。此外,尽管EPR的乙烯含量低,但聚合物在 -10°C 或者甚至更低的低温下仍然显示出良好的机械性能。

[0015] 除非另有说明,术语“多峰的”在本文中是指关于分子量分布的多峰性。通常,将包含至少两种聚丙烯级分的聚丙烯称为“多峰的”,所述至少两种聚丙烯级分已在不同的聚合条件下生产,导致这些级分不同的(重均)分子量和分子量分布。前缀“多”涉及在聚合物中存在的可区别聚合物级分的数量。前缀“多”在本文中可以用来指聚合物中的两个或三个或多于三个的可区别组分。多峰聚合物的分子量分布曲线的形式,即聚合物重量分数随其分子量变化的曲线图的外观,通常显示出两个或更多个最大值,或者与各个级分的曲线相比典型地明显变宽。例如,如果聚合物是利用串联连接的反应器并且在每个反应器中使用不同的条件以序列多阶段方法生产的,则在不同反应器中生产的聚合物级分各自具有其自身的分子量分布和重均分子量。当记录这样的聚合物的分子量分布曲线时,这些级分的各个曲线典型地一起形成总的所得聚合物产物的增宽的分子量分布曲线。

[0016] 基体组分(M)/二甲苯冷不溶物级分(XCI):

[0017] 众所周知,基体组分(M)和二甲苯冷不溶物级分(XCI)并不完全相同,因为反应器中产生的少量基体组分(M)可以在冷二甲苯中保持可溶,且少量的分散相可以不在冷二甲苯中保持溶解。然而,在根据本发明的多相丙烯聚合物(HECO)中,两种级分大致相同。在下文中,给出了两者的性质,其中清楚地指出了该性质所属。此外,在本发明中,术语“二甲苯冷不溶物级分”、“二甲苯冷不溶物”和“(XCI)”可互换使用。

[0018] 基体组分(也称为基体相)选自丙烯均聚物或丙烯无规共聚物(PP)。丙烯无规共聚物优选为丙烯-乙烯无规共聚物。这样的聚合物通常由丙烯和乙烯组成。基体组分(M)中的丙烯含量通常为96.0重量%或更高,优选97.0重量%或更高,更优选98.0重量%或更高,理想地98.5重量%或更高。甚至更优选地,在基体组分(M)中存在至少99.0重量%的丙烯,如至少99.5重量%的丙烯。因此,优选的是,多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分的丙烯含量为96.0重量%或更高,优选97.0重量%或更高,更优选98.0重量%或更高,理想地98.5重量%或更高。甚至更优选地,在二甲苯冷不溶物级分中存在至少99.0重量%的丙烯,如至少99.5重量%的丙烯。

[0019] 如果存在,则基体组分(M)中使用的共聚单体优选是 α -烯烃,如 C_2 或 C_4 至 C_{10} α 烯烃。然而,优选地,在存在一种或多种共聚单体的情况下,这些共聚单体中的一种是乙烯,更优选地,基体组分由丙烯和任选的乙烯组成。

[0020] 最优选地,基体组分(M)是丙烯均聚物。

[0021] 基体组分(M)优选地具有的在230°C下并且在2.16kg的负荷下根据ISO 1133测定的MFR为1.0至100g/10min,更优选6.0至80g/10min,甚至更优选20至50g/10min并且最优选30至40g/10min。

[0022] 根据DIN ISO 1628:2009测定的二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)优选在1.1至3.4dl/g,更优选1.2至2.5dl/g,甚至更优选1.3至2.0dl/g并且最优选1.4至1.8dl/g的范围内。

[0023] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有至少0.4摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷。通常,多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)中的2,1-赤型区域缺陷的量不高于1.5摩尔%。如本领域熟知的,利用齐格勒-纳塔催化剂生产的丙烯均聚物或无规共聚物中的2,1-赤型区域缺陷的量为0.0摩尔%。因此,多相丙烯聚合物(HECO)通常是使用单活性中心催化剂(如茂金属催化剂)生产的。合适的催化剂在以下提

供。

[0024] 二甲苯冷不溶物级分优选具有的玻璃化转变温度为-15℃至5.0℃,更优选-10至-2.0℃并且最优选-5.0至-1.0℃。

[0025] 基体组分(M)可以是单峰或多峰的,例如双峰的。优选地,基体组分(M)是多峰的,更优选是双峰的。

[0026] 乙烯-丙烯橡胶(EPR)/二甲苯冷可溶物级分(XCS)

[0027] 在本发明中,术语“二甲苯冷可溶物级分”、“二甲苯冷可溶物”和“(XCS)”可互换使用。

[0028] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有10.0至17.0重量%,优选11.0至17.0重量%并且最优选12.0至16.0重量%的乙烯含量。

[0029] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有至少1.6dl/g的根据ISO1628-1:2009测定的特性粘度(IV)。通常,根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV)不高于3.5dl/g。

[0030] 优选地,根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV)在1.8至3.5dl/g的范围内,更优选在2.0至3.0dl/g之间并且最优选在2.0至2.6dl/g之间。

[0031] 优选地,二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)高于二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV),更优选地二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.25dl/g,并且最优选地二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.50dl/g。

[0032] 二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)与二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)的比率优选在1.2至5.0,更优选1.4至3.5并且最优选1.5至3.0的范围内。

[0033] 二甲苯冷可溶物级分(XCS)的玻璃化转变温度为-29.0℃或更高,例如-28.0℃或更高,优选-29.0℃至-25.0℃,更优选-28.0至-26.0℃并且最优选-28.0至-27.0℃。

[0034] 二甲苯冷可溶物(XCS)的MFR₂优选在0.05至80g/10min的范围内,更优选在0.40至55g/10min的范围内并且最优选在1.5至40g/10min的范围内。

[0035] 组分的MFR值通常不可以直接测量。因此,在本发明中,它们基于在C.Grein, M.Gahleitner, B.Knogler&S.Nestelberger, Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol. Acta, 46 (2007) 1083-1089中定义的关系由特性粘度测量结果进行计算。根据总的聚合物的MFR和XS级分(有时称为XCX级分)的MFR,利用对数混合规则,即利用以下公式可以计算耐冲击共聚物的基体组分的MFR:

$$[0036] \quad MFR(\text{总}) = 10^{(1-w(EPR))\log_{10}(MFR(\text{基体})) + w(EPR)\log_{10}(MFR(XCS))},$$

[0037] 其中w(EPR)是弹性体相的重量分数,近似于二甲苯冷可溶物的重量分数。

[0038] EPR可以是单峰的或多峰的,例如双峰的。优选地,EPR是单峰的。

[0039] 多相丙烯聚合物(HECO)

[0040] 本发明的聚合物是多相乙烯/丙烯共聚物。多相意指聚合物含有结晶部分和非晶部分二者。其通常并且优选地利用单活性中心催化剂材料,例如如本文中所定义的单活性中心催化剂材料制备。

[0041] 多相丙烯聚合物(HECO)包含

[0042] a) 65至90重量%，优选70至90重量%并且最优选70至80重量%的选自丙烯均聚物或无规共聚物(PP)的基体组分(M)；和

[0043] b) 10至35重量%，优选10至30重量%并且最优选20至30重量%的分散在丙烯均聚物或无规共聚物(PP)中的乙烯-丙烯橡胶(EPR)。

[0044] 多相丙烯聚合物(HECO)优选具有的在230℃并且在2.16kg的负荷下根据ISO 1133测定的MFR为3.0至100g/10min,更优选3.0至40g/10min,并且最优选4.0至20g/10min。

[0045] 基体组分(M)的MFR与(HECO)的MFR(二者均在230℃并且在2.16kg的负荷下根据ISO1133测定)的比率优选为至少2.0,更优选为至少3.0并且最优选为至少3.5。通常,该比率不超过6.0。

[0046] 多相丙烯聚合物(HECO)中的总丙烯含量优选为85至98.8重量%，更优选为90至98重量%并且最优选为90至97重量%。

[0047] 多相丙烯聚合物(HECO)中存在的共聚单体是至少存在于EPR中的乙烯和任选的 α -烯烃,如C₂或C₄至C₁₀ α 烯烃。优选地,存在的唯一共聚单体是乙烯。

[0048] 优选地,基于多相丙烯聚合物(HECO),XCS级分的量为10至35重量%，优选10至30重量%并且最优选20至30重量%，例如28至30重量%。

[0049] 多相丙烯聚合物(HECO)优选具有的熔融温度T_m为143至160℃。

[0050] 多相丙烯聚合物(HECO)优选具有的脆韧转变温度(BDTT)为-5.0℃或更低,更优选-6.5℃或更低并且最优选-8.0℃或更低。多相丙烯聚合物(HECO)的脆韧转变温度(BDTT)通常不低于-30℃。

[0051] 优选地,根据ISO 179-1eA:2000并且在-19℃的温度下测定的多相丙烯聚合物(HECO)的简支梁缺口冲击强度为至少2.0kJ/m²,更优选至少3.0kJ/m²。根据ISO 179-1eA:2000并且在-19℃的温度下测定的多相丙烯聚合物(HECO)的简支梁缺口冲击强度通常不高于15kJ/m²。

[0052] 优选地,根据ISO 179-1eA:2000并且在+23℃的温度下测定的多相丙烯聚合物(HECO)的简支梁缺口冲击强度为至少40.0kJ/m²,更优选至少45.0kJ/m²。根据ISO 179-1eA:2000并且在+23℃的温度下测定的多相丙烯聚合物(HECO)的简支梁缺口冲击强度通常不高于90kJ/m²。

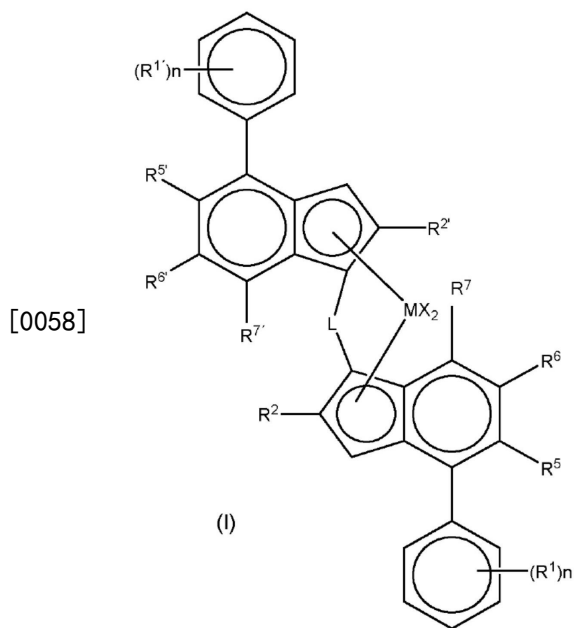
[0053] 根据ISO 178测定的多相丙烯聚合物(HECO)的挠曲模量优选为至少525MPa,更优选至少575MPa并且最优选至少625MPa。通常,多相丙烯聚合物(HECO)的挠曲模量不超过950MPa。

[0054] 在1mm厚的试样上根据ASTM D 1003-07测定的多相丙烯聚合物(HECO)的雾度优选为80%或更低,更优选65%或更低并且最优选55%或更低。

[0055] 如上所概述的,多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有至少0.4摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷,而利用齐格勒-纳塔催化剂生产的丙烯均聚物或无规共聚物中的2,1-赤型区域缺陷的量为0.0摩尔%。

[0056] 因此,根据本发明的多相丙烯聚合物(HECO)优选是通过单活性中心催化剂可获得的,更优选是通过茂金属催化剂可获得的。

[0057] 茂金属催化剂优选地符合下式(I)。



[0059] 其中

[0060] M是Hf或Zr, 优选Zr,

[0061] X是 σ 配体, 优选各个X独立地是氢原子、卤素原子、 C_1-C_6 -烷氧基基团、 C_1-C_6 -烷基、苯基或苄基基团, 更优选各个X独立地是Cl或甲基基团并且最优选各个X是Cl或甲基基团;

[0062] L是式 $-SiR^8_2-$ 的桥, 其中各个 R^8 独立地是 C_1-C_{20} -烷基基团、三(C_1-C_{20} -烷基)甲硅烷基, 优选各个 R^8 独立地是 C_1-C_{20} -直链、支链或环状烷基基团、 C_6-C_{20} -芳基、 C_7-C_{20} -芳烷基或 C_7-C_{20} -烷芳基基团, 更优选 C_1-C_{20} -直链、支链或环状烷基基团, 甚至更优选直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团或 C_3-C_{10} 环烷基基团, 甚至更优选直链或支链 C_1-C_6 烷基基团或 C_3-C_7 环烷基基团, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或叔丁基, 甚至更优选地, 两个 R^8 相同并且选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或叔丁基, 甚至更优选甲基或乙基, 甚至更优选两个 R^8 是甲基;

[0063] n为0、1或2, 优选1或2并且最优选1;

[0064] R^1 和 R^1 相同或可以不同并且可以是直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团, 优选直链或支链 C_1 至 C_4 烷基基团, 例如甲基、叔丁基;

[0065] R^2 和 R^2 相同或可以不同并且是 CH_2-R^9 基团, 其中 R^9 是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团, 更优选H或直链或支链 C_1-C_3 -烷基, 最优选H;

[0066] R^5 和 R^5 相同或不同并且可以是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基, 或OR基团, 其中R是 C_1-C_6 -烷基基团, 优选H或直链或支链 C_1-C_4 -烷基基团或OR基团, 其中R是 C_1-C_3 -烷基基团;

[0067] R^6 和 R^6 相同或不同并且可以是H或 $C(R^{10})_3$ 基团, 其中 R^{10} 是相同或不同的并且 R^{10} 可以是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团, 优选H或 $C(R^{10})_3$ 基团, 其中 R^{10} 是相同或不同的并且 R^{10} 可以是直链或支链 C_1-C_3 -烷基基团;

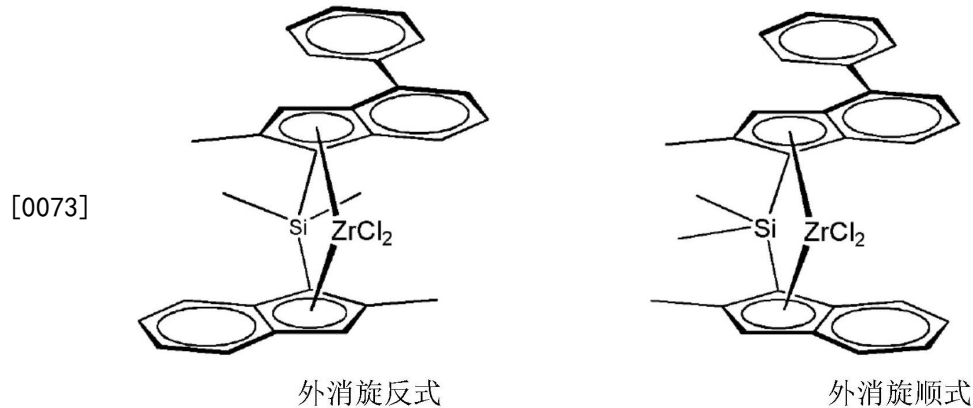
[0068] 或者 R^5 和 R^6 和/或 R^5 和 R^6 一起形成与茚基部分的苯环稠合的未取代的4-7元环, 优选形成与茚基部分的苯环稠合的未取代的5-6元环;

[0069] 并且

[0070] R^7 和 R^7 可以相同或不同并且可以是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基基团, 更优选H。

[0071] 用于制造多相丙烯聚合物(HECO)的单活性中心茂金属络合物,尤其是由本发明中指定的式(I)所定义的络合物是对称的或不对称的。对于不对称络合物,这意味着形成茂金属络合物的两个茚基配体是不同的,即,每个茚基配体带有一组化学上是不同的或相对于另一个茚基配体位于不同位置的取代基。更确切地,它们是手性的、外消旋的桥接双-茚基茂金属络合物。

[0072] 尽管本发明的络合物可以处于其顺式构型,但理想地,它们处于其反式构型。出于本发明的目的,外消旋-反式意指两个茚基配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面以相反的方向取向,而外消旋-顺式意指两个茚基配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面以相同的方向取向,如下图所示。



[0074] 式(I)旨在涵盖顺式-和反式-构型两者。

[0075] 根据其化学性质,在络合物的合成期间同时形成反式和顺式对映异构体对。然而,通过使用本发明的配体,优选的反式异构体与顺式异构体的分离是直接的。

[0076] 优选的是,本发明的茂金属络合物作为外消旋反式异构体采用。因此,理想地,至少95摩尔%,如至少98摩尔%,尤其是至少99摩尔%的茂金属催化剂为外消旋反式异构体形式。

[0077] 在一个优选的实施方案中,苯基基团中的至少一个被 R^1 或 $R^{1'}$ 中的至少一个取代,因此仅对于配体中的一个而不是二者, n 可以为0。

[0078] 如果 n 为1,则 R^1 和 $R^{1'}$ 优选位于苯环的4位(对位)上,并且如果 n 为2,则 R^1 和 $R^{1'}$ 优选位于苯环的3位和5位上。

[0079] R^1 和 $R^{1'}$ 的不同组合是可能的。

[0080] 两个苯环都被 R^1 和 $R^{1'}$ 取代,其中对于两个苯环 n 可以相同或可以不同并且为1或2。

[0081] 更优选地,在根据式(I)的催化剂中,

[0082] M是Zr;

[0083] X独立地是氢原子、卤素原子或 C_1-C_6 -烷基,更优选各个X独立地是Cl或甲基基团并且最优选各个X是Cl或甲基基团;

[0084] L是式 $-SiR^8_2-$ 的桥,其中各个 R^8 独立地是直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团,甚至更优选直链或支链 C_1-C_6 烷基基团,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或叔丁基,甚至更优选两个 R^8 相同并且选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或叔丁基,甚至更优选甲基或乙基,甚至更优选两个 R^8 是甲基;

[0085] n 为1或2,优选各个 n 为1;

[0086] R^1 和 $R^{1'}$ 相同或可以不同并且可以是直链或支链 C_1 至 C_4 烷基基团,例如甲基、叔丁基;

[0087] R^2 和 $R^{2'}$ 相同或可以不同并且是 CH_2-R^9 基团,其中 R^9 是H或直链或支链 C_1-C_3 -烷基,最优选H;

[0088] R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同并且可以是H或直链或支链 C_1-C_4 -烷基基团,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基,或OR基团,其中R是 C_1-C_3 -烷基基团;

[0089] R^6 和 $R^{6'}$ 相同或不同并且可以是H或 $C(R^{10})_3$ 基团,其中 R^{10} 是相同或不同的并且 R^{10} 可以是H或 $C(R^{10})_3$ 基团,其中 R^{10} 是相同或不同的并且 R^{10} 可以是直链或支链 C_1-C_3 -烷基基团;

[0090] 或者 R^5 和 R^6 和/或 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 一起形成与茛基部分的苯环稠合的未取代的5-6元环;

[0091] 并且

[0092] R^7 和 $R^{7'}$ 是H。

[0093] 在一种变形中, R^5 和 R^6 以及 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 均一起形成与茛基部分的苯环稠合的未取代的4-7元环,优选5-6元环,并且任选地和优选地, R^2 和 $R^{2'}$ 各自是 C_1 至 C_4 烷基基团,更优选甲基。更优选地, R^5 和 R^6 以及 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 均形成与茛基部分的苯环稠合的未取代的5元环并且任选地和优选地, R^2 和 $R^{2'}$ 各自是甲基基团。

[0094] 在另一种变形中,还可能的是在两个配体处, R^5 和 R^6 以及 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 是氢。

[0095] 仍然进一步可能的是,仅配体中的一个在5位和6位是未取代的。换句话说, R^5 和 R^6 或 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 是氢。

[0096] 尤其优选的式(I)的络合物是

[0097] -外消旋-二甲基硅烷叉基双[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-二环戊二烯并苯-1-基]二氯化锆

[0098] -外消旋-二甲基硅烷叉基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-茛-1-基]1[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茛-1-基]二氯化锆。

[0099] 制备根据式(I)的化合物的合适方法是本领域熟知的,并且尤其描述于EP 2 891 667和WO 2015/158790,将其通过引用并入本文。

[0100] 在一种优选的变形中,多相丙烯聚合物(HECO)包含

[0101] a) 65至90重量%,优选70至90重量%并且最优选70至80重量%的选自丙烯均聚物或无规共聚物(PP)的基体组分(M);和

[0102] b) 10至35重量%,优选10至30重量%并且最优选20至30重量%的分散在丙烯均聚物或无规共聚物(PP)中的乙烯-丙烯橡胶(EPR);

[0103] 其中

[0104] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有

[0105] -10.0至17.0重量%,优选11.0至17.0重量%并且最优选12.0至16.0重量%的乙烯含量;

[0106] -在1.6dl/g至3.5dl/g的范围内,优选在2.0至3.0dl/g的范围内,更优选2.0至2.6dl/g的范围内的根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV);

[0107] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有至少0.4摩尔%至不高于1.5摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷;

[0108] 并且

[0109] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)高于二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV),更优选二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.25dl/g,并且最优选二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.50dl/g;

[0110] 和/或,优选地和

[0111] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)与二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)的比率在1.0至5.0,优选1.0至3.5并且最优选1.2至3.0的范围内;

[0112] 和/或,优选地和

[0113] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的玻璃化转变温度为-29.0°C或更高,例如-28.0°C或更高,优选-29.0°C至-25.0°C,更优选-28.0至-26.0°C并且最优选-28.0至-27.0°C。

[0114] 在另一种优选的变形中,多相丙烯聚合物(HECO)包含

[0115] a) 65至90重量%,优选70至90重量%并且最优选70至80重量%的选自丙烯均聚物或无规共聚物(PP)的基体组分(M);和

[0116] b) 10至35重量%,优选10至30重量%并且最优选20至30重量%的分散在丙烯均聚物或无规共聚物(PP)中的乙烯-丙烯橡胶(EPR);

[0117] 其中

[0118] 多相丙烯聚合物(HECO)具有的在230°C并且在2.16kg的负荷下根据ISO 1133测定的MFR为3.0至100g/10min,更优选3.0至40g/10min,并且最优选4.0至20g/10min;

[0119] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有

[0120] -10.0至17.0重量%,优选11.0至17.0重量%并且最优选12.0至16.0重量%的乙烯含量;

[0121] -在1.6dl/g至3.5dl/g的范围内,优选在2.0至3.0dl/g的范围内,更优选2.0至2.6dl/g的范围内的根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV);

[0122] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有至少0.4摩尔%至不高于1.5摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷;

[0123] 并且

[0124] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)高于二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV),更优选二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.25dl/g,并且最优选二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.50dl/g;

[0125] 和/或,优选地和

[0126] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)与二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)的比率在1.0至5.0,优选1.0至3.5并且最优选1.2至3.0的范围内;

[0127] 和/或,优选地和

[0128] 二甲苯冷可溶物级分(XCS)的玻璃化转变温度为-29.0°C或更高,例如-28.0°C或更高,优选-29.0°C至-25.0°C,更优选-28.0至-26.0°C并且最优选-28.0至-27.0°C。

[0129] 在又一种优选的变形中,多相丙烯聚合物(HECO)包含

[0130] a) 70至90重量%,优选70至80重量%的选自丙烯均聚物或无规共聚物(PP)的基体组分(M);和

[0131] b) 10至30重量%，优选20至30重量%的分散在丙烯均聚物或无规共聚物(PP)中的乙烯-丙烯橡胶(EPR)；

[0132] 其中

[0133] 多相丙烯聚合物(HECO)具有的在230℃并且在2.16kg的负荷下根据ISO 1133测定的MFR为3.0至40g/10min, 优选4.0至20g/10min；

[0134] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有

[0135] -10.0至17.0重量%，优选11.0至17.0重量%并且最优选12.0至16.0重量%的乙烯含量；

[0136] -在2.0至3.0dl/g, 优选2.0至2.6dl/g的范围内的根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV)；

[0137] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有至少0.4摩尔%至不高于1.5摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷；

[0138] 并且

[0139] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.25dl/g, 优选二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.50dl/g；

[0140] 和/或, 优选地和

[0141] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)与二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)的比率在1.0至3.5, 优选1.2至3.0的范围内；

[0142] 和/或, 优选地和

[0143] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的玻璃化转变温度为-29.0℃至-25.0℃, 更优选-28.0至-26.0℃并且最优选-28.0至-27.0℃。

[0144] 在又一种优选的变形中, 多相丙烯聚合物(HECO)包含

[0145] a) 70至90重量%，优选70至80重量%的选自丙烯均聚物或无规共聚物(PP)的基体组分(M)；和

[0146] b) 10至30重量%，优选20至30重量%的分散在丙烯均聚物或无规共聚物(PP)中的乙烯-丙烯橡胶(EPR)；

[0147] 其中

[0148] 多相丙烯聚合物(HECO)具有的在230℃并且在2.16kg的负荷下根据ISO 1133测定的MFR为3.0至40g/10min, 优选4.0至20g/10min；

[0149] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷可溶物级分(XCS)具有

[0150] -11.0至17.0重量%，优选12.0至16.0重量%的乙烯含量；

[0151] -在2.0至3.0dl/g, 优选2.0至2.6dl/g的范围内的根据ISO 1628-1:2009测定的特性粘度(IV)；

[0152] 多相丙烯聚合物(HECO)的二甲苯冷不溶物级分(XCI)具有至少0.4摩尔%至不高于1.5摩尔%的量的2,1-赤型区域缺陷；

[0153] 并且

[0154] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.25dl/g, 优选二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)比二甲苯冷不溶物

级分(XCI)的特性粘度(IV)高0.50dl/g;

[0155] 并且

[0156] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的特性粘度(IV)与二甲苯冷不溶物级分(XCI)的特性粘度(IV)的比率在1.0至3.5,优选1.2至3.0的范围内;

[0157] 并且

[0158] -二甲苯冷可溶物级分(XCS)的玻璃化转变温度为-29.0°C至-25.0°C,更优选-28.0至-26.0°C并且最优选-28.0至-27.0°C。

[0159] 助催化剂

[0160] 为了形成活性催化种,通常需要采用如本领域熟知的助催化剂。包含用于活化茂金属催化剂的一种或多种第13族金属的化合物(例如有机铝化合物或硼酸酯)的助催化剂适用于本发明。因此,助催化剂优选是铝氧烷,例如MAO。还已知硼酸酯助催化剂,如B(C₆F₅)₃、C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄、(C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄或Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻。合适的助催化剂描述于W02013/007650,将其通过引用并入本文。

[0161] 助催化剂的合适量对于本领域技术人员是熟知的。

[0162] 催化剂的制造

[0163] 理想地以固体颗粒形式提供用于制造本发明的多相共聚物的催化剂,但是该催化剂是未被负载的,即没有使用外部载体。为了提供固体形式同时不使用外部载体的本发明催化剂,优选使用液液乳液体系。该方法涉及在溶剂中形成分散催化剂组分(i)和(ii),以及使所述分散的液滴固化以形成固体粒子。

[0164] 特别地,所述方法涉及制备一种或多种催化剂组分的溶液;将所述溶液分散在溶剂中以形成乳液,其中所述一种或多种催化剂组分存在于分散相的液滴中;在没有外部颗粒状多孔负载体的情况下,将催化剂组分固定在分散液滴中以形成包含所述催化剂的固体粒子,以及任选地回收所述粒子。

[0165] 这种方法使得能够制备具有改善的形态(例如具有预定的球形形状和粒度)的活性催化剂粒子,并且没有使用任何添加的外部多孔负载体材料,如无机氧化物,例如二氧化硅。还可以获得期望的表面性质。W02013/007650包含这种方法的全面细节,因此通过引用将其整体并入本文。

[0166] 催化剂预聚合

[0167] 作为缺点,使用多相、非负载催化剂(即“自负载”催化剂)可能会具有在某种程度上溶解在聚合介质中的趋势,即一些活性催化剂组分可能在淤浆聚合期间从催化剂粒子中浸出,从而可能失去催化剂的初始良好形态。这些浸出的催化剂组分非常活泼,可能在聚合期间引起问题。因此,浸出组分的量应最小化,即所有的催化剂组分应保持为多相形式。

[0168] 此外,由于催化剂体系中的大量催化活性种,因此自负载催化剂在聚合开始时产生高温,这会导致产物材料熔融。两种效应,即催化剂体系的部分溶解和热产生,都可能引起结垢、结片以及聚合物材料形态的劣化。

[0169] 为了使与高活性或浸出相关的可能问题最小化,优选在将催化剂用于聚合过程之前对其进行“预聚合”。需要注意的是,在这方面,预聚合是催化剂制备过程的一部分,是在形成固体催化剂之后进行的步骤。这种催化剂预聚合步骤不是实际聚合配置的一部分,其也可能包括常规的方法预聚合步骤。在催化剂预聚合步骤之后,获得固体催化剂并将其用

于聚合。这样的催化剂预聚合步骤也被称为“离线预聚合步骤”或“离线预聚合”。

[0170] 催化剂“预聚合”在前文所述的液-液乳液方法的固化步骤之后进行。预聚合可以通过本领域描述的已知方法进行,例如在WO 2010/052263、WO 2010/052260或WO 2010/052264中描述的方法,将其全部内容通过引用整体并入本文。本文中描述了本发明这个方面的优选实施方案。

[0171] 作为催化剂预聚合步骤中的单体,优选使用 α -烯烃。优选使用 C_2-C_{10} α 烯烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、苯乙烯和乙烯基环己烯。最优的 α -烯烃是乙烯和丙烯。催化剂预聚合可以在气相中或在惰性稀释剂中进行,典型地在油或氟化烃中进行,优选在氟化烃或氟化烃的混合物中进行。优选使用全氟化烃。这样的(全)氟化烃的熔点典型地在0至140°C的范围内,优选在30至120°C的范围内,例如在50至110°C的范围内。

[0172] 在催化剂预聚合在氟化烃中进行的情况下,预聚合步骤的温度低于70°C,例如在-30至70°C的范围内,优选在0至65°C的范围内并且更优选在20至55°C的范围内。

[0173] 预聚合容器内的压力优选高于大气压以使最终浸入到催化剂容器中的空气和/或湿气最小化。优选地,压力在至少1至15巴,优选2至10巴的范围内。预聚合容器优选保持在惰性气氛中,如保持在氮气或氩气或者类似气氛下。

[0174] 持续进行预聚合直至达到定义为聚合物基体的重量/预聚合步骤之前的固体催化剂的重量的聚合度。该聚合度低于25,优选为0.5至10.0,更优选为1.0至8.0,最优为2.0至6.0。

[0175] 催化剂预聚合步骤的使用提供了使催化剂组分的浸出最小化并且因此使局部过热最小化的优点。

[0176] 在预聚合之后,将催化剂分离并储存。

[0177] 聚合

[0178] 此外,本发明涉及一种用于制备根据本发明的多相丙烯聚合物(HECO)的方法。

[0179] 本发明的聚合物可以通过共混已分别形成的必要组分来制备。然而,聚合物典型地且优选地以本领域熟知的多步法制备。优选的多阶段方法是“环管-气相”-法,如由Borealis A/S, Denmark所开发的(称为BORSTAR (R) 技术),例如描述于专利文献,如EP-A-0887379或WO 92/12182中。

[0180] 本发明优选地涉及在至少两个步骤的方法中共聚合丙烯、乙烯和任选的如上文和下文所定义的其他共聚单体,以形成多相丙烯聚合物(HECO)。优选地,丙烯和乙烯是所使用的仅有的单体。

[0181] 本发明的方法中的聚合可以在两个或更多个,例如2个或3个聚合反应器中进行。该方法还可以涉及预聚合反应。这种预聚合步骤是聚合物合成中通常使用的常规步骤,并且区别于上述的催化剂预聚合步骤。

[0182] 理想地,本发明的方法采用三个主要反应器,即以本体操作的第一反应器、第一气相反应器和第二气相反应器。如上所概述的,该方法还可以利用预聚合步骤。这个预聚合步骤可以在第一反应器中进行,或者可以在不是上述主要反应器中的一个的预聚合反应器中进行。在实验室规模聚合的情况下,预聚合通常在第一(本体)反应器中进行,而在较大规模的生产中,预聚合通常在不是上述主要反应器中的一个的预聚合反应器中进行。

[0183] 本发明的创造性方法形成了多相丙烯聚合物(HECO)。在该聚合物中,优选的是,第一组分(基体组分(M))是丙烯均聚物或无规共聚物,优选是丙烯均聚物,并且随后与共聚物非晶级分结合而形成本发明的多相丙烯聚合物(HECO)。通常部分结晶的EPR级分优选在基体组分形成之后形成,并且优选在气相中形成。

[0184] 因此,理想地,在本体步骤和第一气相步骤中形成作为基体组分(M)的丙烯均聚物或无规共聚物,优选丙烯均聚物,并且在第二气相步骤中形成EPR部分结晶相。

[0185] 对于本体和气相共聚合反应,所使用的反应温度通常在60至115℃(例如70至110℃)的范围内,对于气相反应,反应器压力通常在10至40巴的范围内,其中本体聚合在稍微更高的压力下操作。停留时间通常为0.25至8小时(例如0.3至3小时)。所使用的气体是单体,任选地作为与非反应性气体如氮气或丙烷的混合物。本发明的一个特别的特征在于,聚合在至少60℃的温度下进行。

[0186] 通常,所使用的催化剂的量取决于催化剂的性质、反应器的类型和条件以及聚合物产物所需的性质。如本领域中熟知的,氢气可用于控制聚合物的分子量。

[0187] 可以利用本发明的催化剂来制备多相丙烯聚合物(HECO),并且这种催化剂在液相和气相中的活性都比利用标准茂金属获得的活性显著更好。在本体和气相中的较高活性使得本发明的那些催化剂成为优选的催化剂。

[0188] 因此,通常,用于制造本发明的聚合物的催化剂可以提供:

[0189] 在本体丙烯聚合中的高活性;

[0190] 在气相中的C₂/C₃共聚合中获得的高活性;

[0191] 良好的聚合物形态。

[0192] 组合物

[0193] 此外,本发明涉及一种组合物,其包含

[0194] -根据本发明的多相丙烯聚合物(HECO);和

[0195] -成核剂(NA)。

[0196] 组合物还可以包含无机填料,然而其不是优选的。

[0197] 通常,多相丙烯聚合物(HECO)占组合物的至少90.0重量%,优选占组合物的至少95.0重量%,最优选占组合物的至少97.5重量%。

[0198] 通常,当聚丙烯的熔体固化时,成核剂促进晶核的形成,并且因此与非成核的聚丙烯相比,提高了成核聚丙烯的结晶速度和温度。

[0199] 如上所概述的,通过添加成核剂,可以进一步降低脆韧转变温度。

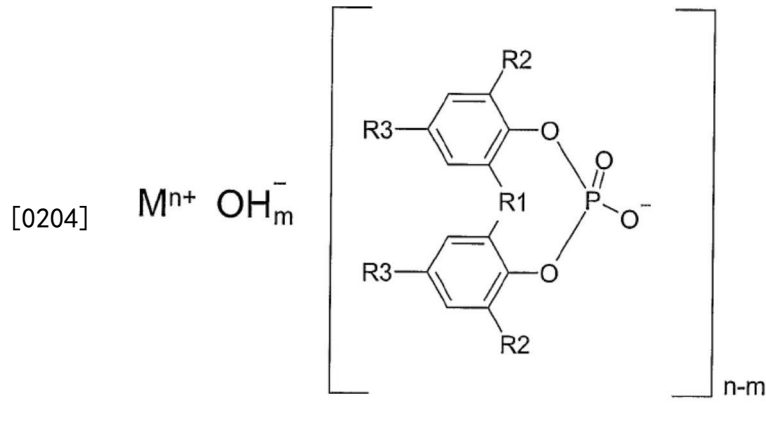
[0200] 成核剂优选为 α -成核剂。

[0201] 聚烯烃组合物通常含有至多2重量%的至少一种 α -成核剂。优选 α -成核剂的下限为0.001重量%。优选地,聚烯烃组合物包含0.005至0.5重量%,更优选0.01至0.3重量%,最优选0.04至0.25重量%的至少一种 α -成核剂。前一段落中的重量百分比是指存在的 α -成核剂的总量。

[0202] 少于0.001重量%的 α -成核剂的量通常不能产生所需水平的效果,而大于2重量%的 α -成核剂的量虽然产生所需的效果,但由于高价的成核剂,所以聚烯烃组合物变得太昂贵。

[0203] 可以用于本发明的聚烯烃组合物的 α -成核剂包括选自基于磷的成核剂的组的有

机 α -成核剂,例如由式I表示的磷酸酯金属盐。



[0205] 其中R1是氧、硫或具有1至10个碳原子的烃基;R2和R3中的每一个是氢或者具有1至10个碳原子的烃或烃基;R2和R3彼此可以相同或不同,两个R2、两个R3或R2和R3可以键合在一起形成环,M是一价至三价金属原子;n是1至3的整数并且m为0或1,条件是 $n > m$ 。

[0206] 由上式表示的 α 成核剂的优选实例包括2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基-苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸酯锂、2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸酯锂、2,2'-亚乙基-双(4-异丙基-6-叔丁基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸酯锂、2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸酯锂、双[2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基-苯基)-磷酸酯]钙、双[2,2'-硫代双(4-乙基-6-叔丁基苯基)-磷酸酯]钙、双[2,2'-硫代双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸酯]钙、双[2,2'-硫代双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸酯]镁、双[2,2'-硫代双(4-叔辛基苯基)磷酸酯]镁、2,2'-亚丁基-双(4,6-二甲基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚丁基-双(4,6-二-叔丁基-苯基)-磷酸酯钠、2,2'-叔辛基亚甲基-双(4,6-二甲基-苯基)-磷酸酯钠、2,2'-叔辛基亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯钠、双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯]钙、双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯]镁、双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯]钡、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)-磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸酯钠、(4,4'-二甲基-5,6'-二-叔丁基-2,2'-联苯基)磷酸酯钠、双-[(4,4'-二甲基-6,6'-二-叔丁基-2,2'-联苯基)磷酸酯]钙、2,2'-亚乙基-双(4-m-丁基-6-叔丁基-苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二-甲基苯基)-磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二-t-乙基-苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯钾、双[2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯]钙、双[2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯]镁、双[2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯]钡、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],或称为2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基-苯基磷酸)碱式铝)、三[2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-磷酸酯]铝。

[0207] 第二组基于磷的成核剂包括例如双[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)-6-羟基-12H-二苯并-[d,g]-二氧杂-磷杂八环-6-氧化]羟基铝(aluminium-hydroxy-bis[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-6-hydroxy-12H-dibenzo-[d,g]-dioxaphosphocin-6-oxidato],或称为双[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)-6-羟基-12H-二苯并-[d,g]-二氧

杂-磷杂环辛二烯-6-氧合]羟基铝)及其与Li-肉豆蔻酸盐或Li-硬脂酸盐的共混物。

[0208] 在这些基于磷的成核剂之中,尤其优选2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸酯钠或双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基-苯基)-磷酸酯]羟基铝或双-[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)-6-羟基-12H-二苯并-[d,g]-二氧杂-磷杂八环-6-氧化]羟基铝或其与Li-肉豆蔻酸盐或Li-硬脂酸盐的共混物。

[0209] 此外,基于山梨糖醇的成核剂,即二(烷基亚苄基)山梨糖醇,例如1,3:2,4-25二亚苄基山梨糖醇、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)山梨糖醇或松香也可以用作成核剂,以及诺尼醇(nonitol)衍生物,例如1,2,3-三脱氧-4,6;5,7-双-0-[(4-丙基苯基)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,其中优选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。

[0210] 其他合适的 α -成核剂是选自由乙烯基环烷烃聚合物和乙烯基烷烃聚合物组成的组中的聚合物成核剂。利用这些聚合物成核剂进行成核是通过特殊的反应器技术(其中催化剂与单体如例如乙烯基环己烷(VCH)预聚合)或者通过将丙烯聚合物与乙烯基(环)烷烃聚合物共混来完成的。这些方法更详细地描述于例如EP 0 316 187 A2和WO 99/24479中,将其公开内容通过引用并入本文。

[0211] 另外,用于本发明的聚烯烃组合物的合适 α -成核剂是如例如在Macromolecules 2005,38,3688-3695中描述的成核剂,将其公开内容通过引用并入本文。

[0212] 成核剂如ADK NA-11(亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸酯钠盐)和ADK NA-21(包含双[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)-6-羟基-12H-二苯并-[d,g]-二氧杂-磷杂八环-6-氧化]羟基铝)可商购获自Asahi Denka Kokai并且属于优选添加至本发明的聚烯烃组合物中的成核剂。可得自Milliken&Company的Millad 3988 1,3:2,4双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇、Millad 3905和Millad 3940是可以用于本发明的成核剂的其他实例。

[0213] 可以用于本发明的组合物的其他商购可得的 α -成核剂例如是来自Ciba Speciality Chemicals的Irgaclear XT 386(N-[3,5-双-(2,2-二甲基-丙酰基氨基)-苯基]-2,2-二甲基丙酰胺)、来自Milliken&Company的Hyperform HPN-68L和Hyperform HPN-20E。

[0214] 在以上提及的所有 α -成核剂之中,基于双[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)-6-羟基-12H-二苯并-[d,g]-二氧杂-磷杂八环-6-氧化]羟基铝的成核剂,例如ADK NA-21、NA-21E、NA-21F等,2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸酯钠(ADK NA-11),双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基-苯基)-磷酸酯]羟基铝,基于山梨糖醇的成核剂,即二(烷基亚苄基)山梨糖醇,例如1,3:2,4-25二亚苄基山梨糖醇、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,以及诺尼醇衍生物,例如1,2,3-三脱氧-4,6;5,7-双-0-[(4-丙基苯基)亚甲基]诺尼醇,和苯-三酰胺,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,其中特别优选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-丙酰胺以及选自由乙烯基环烷烃聚合物和乙烯基烷烃聚合物组成的组中的聚合物成核剂。

[0215] 尤其优选的是可溶性成核剂,例如Millad 3988(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Millad NX8000(1,2,3-三脱氧-4,6;5,7-双-0-[(4-丙基苯基)亚甲基]诺尼醇)。

[0216] 组合物优选具有的熔融温度 T_m 为143至160°C。

[0217] 组合物优选具有的脆韧转变温度(BDTT)为-12.5°C或更低,更优选-15.0°C或更低并且最优选-17.5°C或更低。组合物的脆韧转变温度(BDTT)通常不低于-40°C。

[0218] 优选地,根据ISO 179-1eA:2000并且在-19°C的温度下测定的组合物的简支梁缺口冲击强度为至少4.0kJ/m²,更优选至少6.0kJ/m²。根据ISO 179-1eA:2000并且在-19°C的温度下测定的组合物的简支梁缺口冲击强度通常不高于25kJ/m²。

[0219] 优选地,根据ISO 179-1eA:2000并且在+23°C的温度下测定的组合物的简支梁缺口冲击强度为至少40.0kJ/m²,更优选至少45.0kJ/m²。根据ISO 179-1eA:2000并且在+23°C的温度下测定的组合物的简支梁缺口冲击强度通常不高于80kJ/m²。

[0220] 根据ISO 178测定的组合物的挠曲模量优选为至少600MPa,更优选为至少625MPa并且最优选为至少650MPa。通常,组合物的挠曲模量不超过950MPa。

[0221] 在1mm厚的试样上根据ASTM D 1003-07测定的多相丙烯聚合物(HECO)的雾度优选为80%或更低,更优选为75%或更低并且最优选为70%或更低。

[0222] 制品

[0223] 此外,本发明还涉及一种制品,其包含根据本发明的多相丙烯聚合物(HECO)或包含根据本发明的组合物。

[0224] 优选地,制品是薄膜,如流延、吹塑或BOPP薄膜,模制品,如注射成型、吹塑成型、滚塑成型(或旋转成型,rotomoulded)制品,挤出涂层。特别优选的制品是包装制品,例如包装薄膜,如重型袋、卫生薄膜、层压薄膜和软包装薄膜。

[0225] 由于其优异的低温性能,包含根据本发明的多相丙烯聚合物(HECO)或包含根据本发明的组合物的薄膜是用于冷冻包装的理想选择。

[0226] 现在将通过以下非限制性实施例描述本发明。

具体实施方式

[0227] 实验部分

[0228] 特性粘度根据DIN ISO 1628:2009(在萘烷中在135°C)测量。

[0229] 简支梁缺口冲击强度根据ISO 179-1eA:2000在80×10×4mm³的V型-缺口样品上在23°C(简支梁冲击强度(23°C))和-19°C(简支梁冲击强度(-19°C))下测定。使用1.5m/s的标准冲击速度。尺寸为80×10×4mm³的测试试样切割自依照ISO 1873-2通过注射成型制备的ISO多条试样的中心部分。

[0230] 挠曲模量在根据EN ISO 1873-2通过注射成型制备的尺寸为80×10×4mm³(长度×宽度×厚度)的测试试样上,以2mm/min的测试速度和100N的力根据ISO 178测定,其中支架之间的跨度的长度为64mm。

[0231] 通过NMR光谱法定量微结构

[0232] 使用定量核磁共振(NMR)光谱法来定量丙烯均聚物的全同立构规整度和区域规则性。

[0233] 使用对于 ^1H 和 ^{13}C 分别在400.15和100.62MHz下运行的Bruker Advance III 400NMR光谱仪在溶液态下记录定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱。对所有气动装置使用氮气,在125°C下使用 ^{13}C 优化的10mm扩展温度探头记录所有的光谱。

[0234] 对于丙烯均聚物,将大约200mg的材料溶解在1,2-四氯乙烷- d_2 (TCE- d_2)中。为了确保均质溶液,在加热块中的初始样品制备之后,将NMR管在旋转烘箱中进一步加热至少1小时。在插入到磁体中之后,将该管以10Hz旋转。选择这种设置主要是为了立构规整度分布定量所需的高分辨率(Busico,V.,Cipullo,R.,Prog.Polym.Sci.26(2001)443;Busico,V.;Cipullo,R.,Monaco,G.,Vacatello,M.,Segre,A.L.,Macromolecules 30(1997)6251)。采用标准的单脉冲激励,利用NOE和双级WALTZ16去耦方案(Zhou,Z.,Kuemmerle,R.,Qiu,X.,Redwine,D.,Cong,R.,Taha,A.,Baugh,D.Winniford,B.,J.Mag.Reson.187(2007)225;Busico,V.,Carbonniere,P.,Cipullo,R.,Pellecchia,R.,Severn,J.,Talarico,G.,Macromol.Rapid Commun.2007,28,11289)。每个光谱总共获取8192(8k)个瞬态信号。

[0235] 利用专有计算机程序,对定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱进行处理、积分并由积分确定相关的定量性质。

[0236] 对于丙烯均聚物,所有化学位移内部参考在21.85ppm处的甲基全同立构五单元组(mmmm)。

[0237] 观察到了对应于区域缺陷(Resconi,L.,Cavallo,L.,Fait,A.,Piemontesi,F.,Chem.Rev.2000,100,1253;Wang,W-J.,Zhu,S.,Macromolecules 33(2000),1157;Cheng,H.N.,Macromolecules 17(1984),1950)或共聚单体的特征信号。

[0238] 通过在23.6-19.7ppm之间的甲基区域的积分来定量立构规整度分布,其中对与感兴趣的立体序列不相关的任何位点进行校正(Busico,V.,Cipullo,R.,Prog.Polym.Sci.26(2001)443;Busico,V.,Cipullo,R.,Monaco,G.,Vacatello,M.,Segre,A.L.,Macromolecules 30(1997)6251)。

[0239] 具体地,区域缺陷和共聚单体对立构规整度分布的定量的影响通过从立体序列的特定积分区域减去代表性的区域缺陷和共聚单体积分进行校正。

[0240] 全同立构规整度在五单元组水平测定并且报告为全同立构五单元组(mmmm)序列相对于全部五单元组序列的百分比:

[0241] $[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{全部五单元组的总和})$

[0242] 2,1赤型区域缺陷的存在通过在17.7和17.2ppm处存在两个甲基位点表明并且通过其他特征位点确认。没有观察到对应于其他类型的区域缺陷的特征信号(Resconi,L.,Cavallo,L.,Fait,A.,Piemontesi,F.,Chem.Rev.2000,100,1253)。

[0243] 2,1赤型区域缺陷的量利用在17.7和17.2ppm处的两个特征性甲基位点的平均积分来定量:

[0244] $P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$

[0245] 1,2主要(primary)插入的丙烯的量基于甲基区域进行定量,其中对于包括在该区域中与主要插入不相关的位点和从该区域排除的主要插入位点进行了校正:

[0246] $P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$

[0247] 丙烯的总量定量为主要插入的丙烯和所有其他存在的区域缺陷的总和:

$$[0248] \quad P_{\text{总}} = P_{12} + P_{21e}$$

[0249] 2,1赤型区域缺陷的摩尔百分比相对于全部丙烯进行定量:

$$[0250] \quad [21e] \text{ 摩尔} \% = 100 * (P_{21e} / P_{\text{总}})$$

[0251] 共聚单体含量通过定量核磁共振 (^{13}C -NMR) 光谱法在基本分配 (basic assignment) 之后测定 (例如“NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives”, A.J.Brandolini和D.D.Hills,2000,Marcel Dekker,Inc.New York)。调整实验参数以确保对用于该特定任务的定量光谱的测量 (例如“200and More NMR Experiments:A Practical Course”,S.Berger和S.Braun,2004,Wiley-VCH,Weinheim)。以本领域已知的方式利用代表性位点的信号积分的简单校正比率来计算量。

[0252] MFR₂ (230°C) 根据 ISO 1133 (230°C, 2.16kg 负荷) 测量。

[0253] 二甲苯冷可溶物级分 (XCS, 重量%) : 二甲苯中可溶的聚合物的量在 25°C 下根据 ISO16152; 第5版; 2005-07-01 测定。剩余物是二甲苯冷不溶物级分 (XCI)。

[0254] DSC 分析、熔融温度 (T_m) 和熔融热 (H_f)、结晶温度 (T_c) 和结晶热 (H_c) : 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。结晶温度 (T_c) 和结晶热 (H_c) 从冷却步骤测定, 而熔融温度 (T_m) 和熔融热 (H_f) 从第二加热步骤测定。

[0255] 玻璃化转变温度 T_g 根据 ISO 6721-7 通过动态力学分析测定。利用 2°C/min 的加热速率和 1Hz 的频率在 -100°C 和 +150°C 之间在压缩成型样品 ($40 \times 10 \times 1\text{mm}^3$) 上以扭转模式进行测量。

[0256] 脆韧转变温度 (BDTT) 的测定是基于如在 ISO 179-1eA 中所要求的几何形状为 $80 \times 10 \times 4\text{mm}^3$ 的 V 型-缺口试样上根据 ISO 179-2:2000 由简支梁仪表化冲击强度 (Charpy instrumented impact strength) 测定的 a(cN) 值。

[0257] a (cN) 值利用 1.5m/s 的冲击速度从 -40°C 至 +41°C 以 3°C 的间隔测定并且相对于温度绘图, 计算 BDTT 作为步阶增加的平均值。对于 BDTT 的测定的详细描述, 参考 Grein, C. 等人, Impact Modified Isotactic Polypropylene with Controlled Rubber Intrinsic Viscosities: Some New Aspects About Morphology and Fracture, J Appl Polymer Sci, 87 (2003), 1702-1712。

[0258] 雾度根据 ASTM D 1003-07 在 $60 \times 60 \times 1\text{mm}^3$ 的注射成型试样上测量。

[0259] GPC: 分子量平均值、分子量分布和多分散性指数 (M_n 、 M_w 、 M_w/M_n)

[0260] 分子量平均值 (M_w 、 M_n)、分子量分布 (MWD) 及其通过多分散性指数 $PDI = M_w/M_n$ 描述的宽度 (其中 M_n 是数均分子量并且 M_w 是重均分子量) 根据 ISO 16014-4:2003 和 ASTM D6474-99 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。利用来自 Tosoh Bioscience 的 2x GMHXL-HT 和 1xG7000HXL-HT TSK-凝胶柱和 1,2,4-三氯苯 (TCB, 用 250mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定) 作为溶剂在 140°C 并且以 1mL/min 的恒定流速, 使用装配有差示折射率检测器和在线粘度计的 Waters GPCV2000 仪器。每次分析注入 209.5 μL 的样品溶液。使用具有在 1kg/mol 至 12000kg/mol 范围内的至少 15 个窄 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准物的普适标定 (根据 ISO16014-2:2003) 来校准柱组。所使用的 PS、PE 和 PP 的 Mark Houwink 常数是按照 ASTM D6474-99。在向

GPC仪器进样之前,在连续温和的振荡下,通过将0.5-4.0mg的聚合物溶解在4mL(在140℃)的经稳定的TCB(与流动相相同)中并在最高160℃下保持最多3小时来制备所有样品。

[0261] 催化剂制备

[0262] 催化剂1

[0263] 外消旋-二甲基硅烷叉基双[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-二环戊二烯并苯-1-基]二氯化锆,其依照WO 2015/158790中的通用程序制备,将其通过引用并入本文。

[0264] 催化剂2

[0265] 催化剂络合物外消旋-二甲基硅烷叉基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-茛-1-基]1[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茛-1-基]二氯化锆如WO 2013/007650中所公开的制备,将其通过引用并入本文。

[0266] 催化剂3

[0267] 这是根据EP 2 307 467的发明实施例制备的齐格勒-纳塔催化剂,将其通过引用并入本文。

[0268] 催化剂4

[0269] 外消旋-环己基甲基硅烷叉基双[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-茛-1-基]二氯化锆,其如WO 2010/052263 A1的实施例10中所述制备,将其通过引用并入本文。

[0270] 催化剂制备催化剂1、2和4:

[0271] 在手套箱内,将54μL干燥和脱气的全氟烷基乙基丙烯酸酯的混合物(用作表面活性剂)在隔膜瓶中与2mL的MAO混合并留置以反应过夜。第二天,在另一个隔膜瓶中将44.50mg的茂金属(0.051mmol,1当量)用4mL的MAO溶液溶解并在手套箱内留置以进行搅拌。

[0272] 在60分钟之后,将1mL的表面活性剂溶液和4mL的MAO-茂金属溶液连续加入到50mL乳化玻璃反应器中,该反应器含有在-10℃的40mL的PFC并且装配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL(450当量)。立即形成乳液并在-10℃/600rpm下搅拌15分钟。然后,将乳液经由2/4特氟龙管转移到100mL 90℃的热PFC中,并以600rpm搅拌直至转移完成,接着将速度降低到300rpm。在搅拌15分钟后,移除油浴并关掉搅拌器。使催化剂静置以沉降在PFC的顶部上,并在35分钟后,虹吸除去溶剂。将剩余的催化剂用氩气流在50℃下干燥2小时。

[0273] 离线预聚合程序:

[0274] 将如上所制备的催化剂根据以下程序进行预聚合。离线预聚合实验在125mL装配有气体进料管线和顶置式搅拌器的压力反应器中进行。在手套箱内将干燥和脱气的全氟-1,3-二甲基环己烷(PFC)(15ml)和所需量的要预聚合的催化剂装载到反应器中并将反应器密封。然后将反应器从手套箱中取出并放入到保持在25℃的水冷却浴内。然后连接顶置式搅拌器和进料管线。通过打开进入到反应器中的丙烯进料并将搅拌器速度设置在450rpm而开始实验。丙烯进料保持打开并且通过将反应器中的总压力保持恒定(约5barg)来补偿单体消耗。实验持续进行足以提供所需聚合度(DP)的聚合时间(17.5min)。然后,在打开之前将反应器放回到手套箱内,并将内容物倒入到玻璃容器中。蒸发PFC直至获得恒重,得到2.90g的预聚合催化剂。聚合度(DP)通过比重法和/或分析催化剂的灰分和/或铝含量来测定。

[0275]		催化剂1	催化剂2	催化剂4
	所使用的催化剂的量 [mg]	31.3	32.7	61.0
	预聚合催化剂的收率 [mg]	122	157	250
	预聚合度 g (PP) / g (cat)	2.9	3.8	3.1

[0276] 聚合

[0277] 如下所述的,已在20-L反应器中通过3-步聚合(本体均聚+气相(GP1)均聚+气相(GP2) C_2/C_3 共聚)制备了多相组合物。

[0278] 步骤1:本体丙烯均聚

[0279] 将体积为21.2dm³的含有0.2bar-g丙烯的搅拌高压釜(双螺旋搅拌器)用另外的3.97kg丙烯加上表中所示量的H₂填充。在使用250g丙烯流添加0.73mmol三乙基铝(Aldrich,1摩尔正己烷溶液)后,将溶液在20℃和250rpm下搅拌20分钟。然后如下面所述注入催化剂。在手套箱内将固体、预聚合的催化剂(如表中所示的类型)装载到的5-mL不锈钢瓶中,将该瓶连接至高压釜,然后将含有4ml正己烷并且用10巴的N₂加压的第二个5mL瓶在顶部添加,打开两个瓶之间的阀门,并将固体催化剂在N₂压力下与己烷接触2s,然后用250g丙烯冲洗到反应器中。将搅拌速度提高至250rpm,并在20℃下运行预聚合10min。在预聚合步骤结束时,搅拌速度升高至350rpm并且聚合温度升高至80℃。当内部反应器温度达到71℃时,经由热质量流量控制器以限定的流量添加表中所示量的H₂。在整个聚合过程中,反应器温度保持恒定。当温度低于设定的聚合温度2℃时开始测量聚合时间。

[0280] 步骤2:气相:丙烯均聚(GP1)

[0281] 在本体步骤完成后,将搅拌器速度调节至50rpm,并通过排气将反应器压力降低至低于设定压力0.5巴。然后将搅拌器速度设定为250rpm,反应器温度设定为80℃,并且经由MFC进料表中所示量的H₂。然后,经由MFC通过丙烯进料将反应器P和T保持恒定,直到已达到目标分裂。

[0282] 步骤3:气相:乙烯/丙烯共聚(GP2)

[0283] 当GP1已完成时,将搅拌器速度降低到50rpm。通过排气将反应器压力降低至0.3barg,将温度和控制装置设定为70℃。然后,以70g/min的流量用200g丙烯填充反应器,并再次冲洗至0.3barg。

[0284] 之后,将搅拌器速度调节至250rpm。然后,将反应器以所选的C₃/C₂单体比率(过渡进料,参见表)填充。过渡期间反应器填充的速度受气体流量控制器的最大流量限制。当反应器温度达到69℃且反应器压力达到设定值时,将进料的C₃/C₂混合物的组成变为目标共聚物组成,并且将温度和压力保持恒定,直至达到目标橡胶分裂所需量的C₃/C₂气体混合物已被消耗。

[0285] 通过将搅拌器速度设置为20rpm、将反应器冷却至30℃并闪蒸出挥发性组分来终止反应。

[0286] 在用N₂冲洗反应器两次并进行一个真空/N₂循环后,将产物取出并在通风橱中干燥过夜。向100g的聚合物中加入0.2重量%的紫罗兰醇(Iono1)和0.1重量%的PEPQ(溶解在丙酮中),然后在通风橱中干燥过夜,并在60℃的真空干燥箱中干燥2小时。

[0287]

表 1		RE1	IE2	IE3a
催化剂		1	2	1
预聚合				
停留时间	min	10	10	10
H ₂	Nl	0	0	0
本体聚合				
总 H ₂	Nl	1.5	3.0	1.5
停留时间	min	30	20	30
GP1 (均聚)				
H ₂	Nl	0.75	1.10	0.35
停留时间	min	63	55	71
GP2 (共聚)				
H ₂	Nl	0	0	0
停留时间	min	105	87	55

[0288]

C ₂ /C ₃ 比率 过渡	重量/重量	0.44	0.48	0.38
GP2 C ₃ 进料	g	470	369	429
GP2 C ₂ 进料	g	84	59	64
GP2 C ₂ /C ₃ 比率	重量/重量	0.18	0.16	0.15

[0289] RE: 参考例; IE: 发明实施例

[0290]

表2		CE3	CE4
催化剂		4	4
预聚合			
停留时间	min	10	10
H ₂	Nl	0	0
本体聚合			
总H ₂	Nl	1.8	2.0
停留时间	min	30	30
GP1 (均聚)			
H ₂	Nl	0.32	0.32
停留时间	min	54	68
GP2 (共聚)			
H ₂	Nl	0	0

停留时间	min	62	78
C ₂ /C ₃ 比率过渡	重量/重量	0.86	0.50
GP2C ₃ H ₆ 进料	g	490	423
GP2C ₂ H ₄ 进料	g	211	105
GP2C ₂ /C ₃ 比率	重量/重量	0.43	0.25

[0291] CE1是可商购获自Borealis AG, Austria的商业无规-多相共聚物Borsoft SD233CF。该聚合物基于常规的第4代齐格勒-纳塔类型催化剂。

[0292] 比较例CE2是30重量% Vistamaxx 6102 (一种乙烯含量为16重量%、密度为0.862g/cm³并且MFR (190 °C, 2.16kg) 为1.4g/10min的商业丙烯-乙烯弹性体(可获自ExxonMobil, USA)) 和70%PP-H(其是一种基于催化剂4并且在Borstar PP中试装置中在单个环管反应器中生产的MFR₂为30g/10min的单峰聚丙烯均聚物)的共混物。

[0293] 所有聚合物粉末均在实验室规模的24mm同向旋转双螺杆挤出机中与400ppm的硬脂酸钙(CAS号1592-23-0)、1000ppm由BASF AG, Germany供应的Irganox 1010 (四(3-(3', 5'-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸季戊四醇酯, CAS号6683-19-8)和500ppm由BASF AG Germany供应的Irgafos 168 (CAS号31570-04-4, 三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯)进行配混。

[0294] 在IE3b中,在配混步骤中,将实施例IE3a中获得的产物额外地用2000ppm的1,3:2,4-双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇(CAS号13586-56-2, DMDBS, 由Milliken, USA供应的型号Millad 3988)成核。

[0295] 下表中给出了分裂(split) [重量%]

表3	本体	GP1	GP2
RE1	43	26	31
IE2	40	31	29
IE3a	38	33	29
IE3b	38	33	29
CE3	34	33	33
CE4	35	30	35

[0297] 聚合物的性能如下

表 4		RE1	IE2	IE3a	IE3b
MFR GP1	g/10 min	35	35	35	35
MFR 总	g/10 min	8	13	9	9
2,1-赤型区域缺陷(XCI)	摩尔%	0.52	0.58	0.52	0.52
IV (XCI)	dl/g	1.65	1.64	1.63	1.63
IV (XCS)	dl/g	2.74	2.31	2.49	2.49
XCS 含量	重量%	26.8	30.7	28.6	28.6
C ₂ (XCS)	重量%	17.5	14.1	14.8	14.8
C ₂ 总	重量%	4.3	4.5	4.0	4.0
BDTT	°C	-10	-7	-10	-20
简支梁缺口冲击强度					
-19°C	kJ/m ²	4.8	3.2	4.8	8.3
+23°C	kJ/m ²	58.8	50.0	59.0	59.0

[0298]

[0299]

雾度 1 mm	%	67	65	45	31
挠曲模量	MPa	654	723	635	699
T _g (XCS)	°C	-30.0	-31.8	-27.6	-27.9
T _g (XCI)	°C	0.0	-2.2	-4.0	-3.8

[0300]

表5		CE1	CE2	CE3	CE4
MFR GP1	g/10min	8	35	35	35
MFR总	g/10min	7	16	35	34
2,1-赤型区域缺陷(XCI)	摩尔%	0	0.82	0.91	0.91
IV (XCI)	dl/g	2.37	1.64	1.64	1.64
IV (XCS)	dl/g	1.70	2.85	0.80	0.84
XCS 含量	[重量%]	23.0	30.8	32.9	27.0
C ₂ (XCS)	[重量%]	25.0	16.0	30.0	16.6
C ₂ 总	[重量%]	8.5	4.8	8.3	5.9
BDTT	°C	35	5	10	13
简支梁缺口冲击强度					
-19°C	kJ/m ²	1.9	3.9	5.6	2.3
+23°C	kJ/m ²	13.4	37.0	52.6	13.0
雾度1mm	[%]	65	84	77	25
挠曲模量	[MPa]	590	592	764	505
T _g (XCS)	°C	-50.0	-34.0	-44.6	-34.3
T _g (XCI)	°C	-6.1	-0.3	-0.8	-4.4

[0301] 如可以从以上表中看到的,本发明的聚合物显示出改善的机械和光学性能的组

合,特别是低的脆韧转变温度(BDTT)。此外,出乎意料地,通过添加成核剂,可以进一步降低BDTT。