



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101959665 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 200980107285. 6

代理人 梁谋 李炳爱

(22) 申请日 2009. 02. 04

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

08152134. 6 2008. 02. 29 EP

61/068197 2008. 03. 05 US

B29C 45/00 (2006. 01)

C08F 297/08 (2006. 01)

C08L 23/14 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 26

(56) 对比文件

CN 100343327 C, 2007. 10. 17,

CN 1045983 A, 1990. 10. 10,

CN 1662598 A, 2005. 08. 31,

EP 0603723 A1, 1994. 06. 29,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/051269 2009. 02. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/106411 EN 2009. 09. 03

审查员 徐宁

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 P·马萨里 M·恰拉福尼

G·比翁迪尼 P·戈贝尔蒂

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

聚烯烃组合物

(57) 摘要

聚烯烃组合物,包含重量百分数:1)75-85% 丙烯共聚物,所述共聚物包含至多15%重量的 乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃,在室温下可溶于 Xilene 中的流分低于6%重量,和2)15-25%乙 烯与一种或多种C₄-C₁₀α-烯烃的共聚物,包含 10-25%重量的所述C₄-C₁₀α-烯烃;所述组合物 具有在230℃、2.16kg测量小于2.5g/10min的 MFR值,14-22%重量的乙烯总量,小于4.5%重量 的C₄-C₁₀α-烯烃总量,等于或高于4的乙烯总 量与C₄-C₁₀α-烯烃总量的比值,在室温下可溶 于二甲苯中的总流分等于或小于1.5dl/g的固 有粘度值,和等于或高于0.80的组分2)的量与 C₄-C₁₀α-烯烃在组分2)中的量的比值。

1. 一种聚烯烃组合物,包含以重量百分数计的下列组分:

1) 77-83%的丙烯共聚物,所述共聚物包含至多 15%重量的乙烯和 / 或 C_4-C_{10} α -烯烃,在室温下可溶于二甲苯中的级分低于 6%重量,和

2) 17-23%的乙烯与一种或多种 C_4-C_{10} α -烯烃的共聚物,包含 10-25%重量的所述 C_4-C_{10} α -烯烃;

所述组合物具有

- 小于 2.5g/10min 的 MFR 值,其中所述 MFR 在 230°C 和 2.16Kg 根据 ISO1133 符合 ASTM D1238 条件 L 测定,

- 14-22%重量的乙烯总量,

- 2.5-4%重量的 C_4-C_{10} α -烯烃总量,

- 等于或高于 4 的乙烯总量与 C_4-C_{10} α -烯烃总量的比值,

- 等于或小于 1.5dl/g 的在室温下可溶于二甲苯中的总级分的特性粘度值,其中所述特性粘度在 135°C 下在四氢萘中测定,和

- 等于或高于 0.80 的组分 2) 的量与 C_4-C_{10} α -烯烃在组分 2) 中的量的比值。

2. 权利要求 1 的聚烯烃组合物,其中根据 ISO178 调节 24 小时后测定的弯曲模量大于 700MPa。

3. 权利要求 1 的聚烯烃组合物,具有等于或低于 -20°C 的韧 / 脆转变温度。

4. 一种通过相继聚合制备权利要求 1 的聚烯烃组合物的方法,该方法在至少两个相继聚合阶段进行,每个后续聚合阶段都在前一聚合阶段刚形成的聚合材料的存在下进行。

5. 包含权利要求 1 的聚烯烃组合物的挤出吹塑成型物品。

6. 含权利要求 1 的聚烯烃组合物的采用瓶形式的挤出吹塑成型物品。

聚烯烃组合物

[0001] 本发明涉及聚烯烃组合物,所述组合物包含含有乙烯和 / 或其它 α - 烯烃作为共聚单体的丙烯无规共聚物,和乙烯与 C_4 - C_{10} α - 烯烃的共聚物。

[0002] 本发明的组合物可以很容易转化为各种成品或半成品。具体来讲,它们适合用于制备挤出吹塑物品。

[0003] 本领域众所周知丙烯共聚物可以方便地用于挤出法,特别是获得挤出吹塑物品,因为它们具有良好的物理-机械性质平衡。常用于挤出法的丙烯共聚物具有合适的劲度和冲击性和良好的光学特性即低浊度值的优势。

[0004] 长期以来已知通过机械混合或相继聚合可通过加入足量丙烯-乙烯弹性体共聚物改良聚丙烯的抗冲击性;但是,这种共聚物通常损失其透明度。

[0005] 本领域已知通过乙烯与 α - 烯烃的弹性体共聚物形成的包含结晶聚丙烯基体和橡胶相的低 MFR 组合物,具体来讲描述于欧洲专利 0373660。公开的组合物在低温下具有改良的抗冲击性和良好的透明度;只有当共聚单体在结晶和橡胶组分中的含量和固有粘度达到某些临界值时才实现性质的平衡。

[0006] 但是,仍然需要性质平衡改良特别是在低温下具有良好透明度和抗冲击性的具有低 MFR 的组合物,用于例如片板挤出 (sheet extrusion) / 热压成形、制袋-充填-封合 (form-fill-seal) 和吹塑成形,已知所述应用,特别是在使用异相组合物时,可在模制品成型和 / 或再加热 / 退火后表现不利的透明度损失。

[0007] 因此,仍继续需要具有为特殊的目标用途而平衡的改良性质的这类组合物。

[0008] 现在通过本发明的聚烯烃组合物已获得新的和有价值的性质平衡,所述组合物包含重量 (指组合物的重量) 百分数:

[0009] 1) 75-85%, 优选 77-83% 丙烯共聚物,所述共聚物包含至多 15%、优选 2.5-5%、更优选 2.5-3.5% 重量的乙烯和 / 或 C_4 - C_{10} α - 烯烃,在室温下可溶于 Xilene 中的流分 (Xsm) 低于 6%, 优选 3-5.5%, 更优选 3.5-5.5% 重量 (指组分 1 的重量), 和

[0010] 2) 15-25%, 优选 17-23% 乙烯与一种或多种 C_4 - C_{10} α - 烯烃的共聚物, 包含 10-25%、优选 12-20% 重量 (指组分 2 的重量) 所述 C_4 - C_{10} α - 烯烃;

[0011] 所述组合物具有

[0012] - 在 230°C 和 2.16kg 测量小于 2.5g/10min、优选 1.5-2g/10min 的 MFR 值,

[0013] - 14-22% 重量的乙烯总量,

[0014] - 小于 4.5%、优选 2.5-4%、更优选 3-4% 重量的 C_4 - C_{10} α - 烯烃总量,

[0015] - 等于或高于 4、优选高于 5 的乙烯总量与 C_4 - C_{10} α - 烯烃总量的比值,

[0016] - 在室温下可溶于二甲苯中的总流分等于或小于 1.5dl/g、优选 1.1-1.5dl/g 的固有粘度值, 和

[0017] - 等于或高于 0.80、优选高于 0.9、更优选高于 1 的组分 2) 的量 (Split2) 与组分 2) 中 C_4 - C_{10} α - 烯烃量 (即 Split 2 / 组分 2) 中共聚单体的比值。

[0018] 本发明组合物的其它优选特征是:

[0019] - 参考组合物的重量,在室温下可溶于二甲苯的组合物总流分 (Xstot) 为 18% 重

量或更低；

[0020] - 参考组分 2) 的重量,在室温下可溶于二甲苯的组分 2) 流分为至少 40%重量或更多；

[0021] - 在室温下可溶于二甲苯的组合物总流分与可溶于 xilene 的组分 1) 流分的比值 (X_{stot}/X_{sm}) 为 2-4, 优选 2.5-3.5；

[0022] - 弯曲模量高于 700MPa。

[0023] 韧 / 脆转变温度通常等于或低于 -20°C , 预计下限为约 -60°C 。

[0024] 从以上定义清楚用于本说明书的术语“共聚物”包括含有不止一种共聚单体的聚合物。

[0025] 如上文限定的共聚物组分 2), 优选在室温下在二甲苯中的溶解度大于 40%重量, 包括低晶至无定形材料, 通常表现弹性特征, 由此可用“弹性体”或“橡胶样”组分表示。

[0026] 本发明的组合物提供有价值的性质组合, 特别是根据本说明书指定的方法在瓶上测量的抗冲击性 (根据韧 / 脆转变温度和 Izod 抗冲击性) 和顶负荷、冲击和透明度的组合。

[0027] 所述 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ α - 烯烃, 作为或可作为共聚单体存在于本发明的组分和流分中, 用式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 表示, 其中 R 是具有 2-8 个碳原子的直链或支链烷基, 或者芳基 (特别是苯基)。

[0028] 所述 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ α - 烯烃的实例是 1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、4- 甲基-1- 戊烯和 1- 辛烯。特别优选 1- 丁烯。

[0029] 本发明的组合物可通过相继聚合制备, 包括至少两个相继步骤, 其中组分 1) 和 2) 在单独相继进行的步骤中制备, 除了第一步之外, 每一步都在形成的聚合物和用于前一步的催化剂的存在下操作。虽然只在第一步加入催化剂, 但其活性在所有后续步骤中仍然有效。

[0030] 优选在组分 2) 之前制备组分 1)。

[0031] 因此, 本发明还涉及制备如上所述聚烯烃组合物的方法, 所述方法包括至少两个相继聚合阶段, 每个后续聚合阶段都在前面刚进行的聚合反应中形成的聚合材料的存在下进行, 其中丙烯与共聚物组分 1) 的聚合阶段在至少一个阶段进行, 然后进行乙烯和一种或多种 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ α - 烯烃混合物与弹性体聚合物组分 2) 的至少一个共聚阶段。聚合阶段可在立体特异性 Ziegler-Natta 催化剂的存在下进行。

[0032] 根据优选实施方案, 所有聚合阶段都在催化剂的存在下进行, 包括三烷基铝化合物, 任选电子供体, 和固体催化剂组分, 包括 Ti 的卤化物或卤素-醇化物和支撑在无水氯化镁上的电子供体化合物。具有上述特征的催化剂在专利文献中众所周知; 特别有利的是描述于 USP4, 399, 054 和 EP-A-45977 的催化剂。其它实例可参阅 USP 4, 472, 524。

[0033] 优选聚合催化剂是 Ziegler-Natta 催化剂, 所述催化剂包括含有下列的固体催化剂组分:

[0034] a) Mg、Ti 和卤素和电子供体 (内部供体),

[0035] b) 烷基铝化合物, 和任选 (但优选),

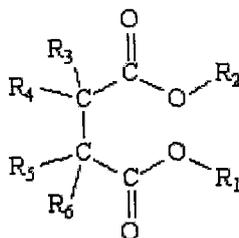
[0036] c) 一种或多种电子供体化合物 (外部供体)。

[0037] 内部供体优选选自单或二羧酸有机酸的酯如苯甲酸酯、丙二酸酯、邻苯二甲酸酯和某些琥珀酸酯。它们描述于例如美国专利 4522930、欧洲专利 45977 和国际专利申请 WO 00/63261 和 WO 01/57099。特别合适的是邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯。优选邻苯二甲酸烷基

酯,如邻苯二甲酸二异丁酯、二辛酯和二苯酯和邻苯二甲酸苄酯-丁酯。

[0038] 在琥珀酸酯中,优选选自下式 (I) 的琥珀酸酯:

[0039]

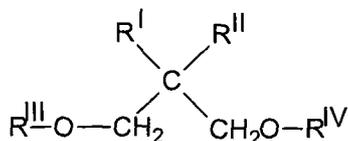


[0040] 其中基团 R_1 和 R_2 相互之间相同或不同,是 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,任选包含杂原子;基团 R_3 - R_6 相互之间相同或不同,是氢或 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,任选包含杂原子,与同一个碳原子连接的基团 R_3 - R_6 可连接一起以形成环;前提是当 R_3 - R_5 同时是氢时, R_6 基团选自具有 3-20 个碳原子的伯分支、仲或叔烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基。

[0041] 用作共催化剂的 A1-烷基化合物包含 A1-三烷基,如 A1-三乙基、A1-三异丁基、A1-三正丁基,和直链或环状 A1-烷基化合物,包含通过 O 或 N 原子或者 SO_4 或 SO_3 基团相互结合的两个或多个 A1 原子。通常使用使 A1/Ti 比值为 1-1000 的量的 A1-烷基化合物。

[0042] 外部供体 (c) 可与式 (I) 的琥珀酸酯为同一类型或不同。合适的外部电子供体化合物包括硅化合物、醚、酯如邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、还具有与式 (I) 不同的结构的琥珀酸酯、胺、杂环化合物,特别是 2,2,6,6-四甲基哌啶、酮和通式 (II) 的 1,3-二醚:

[0043]



[0044] 其中 R^I 和 R^{II} 相同或不同,是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 环烷基或 C_7 - C_{18} 芳基; R^{III} 和 R^{IV} 相同或不同,是 C_1 - C_4 烷基;或者 1,3-二醚,其中 2 位的碳原子属于由 5、6 或 7 个碳原子组成并含有 2 或 3 个不饱和态的环状或多环结构。

[0045] 这种类型的醚描述于公开的欧洲专利申请 361493 和 728769。

[0046] 可用作外部供体的优选电子供体化合物包括含有至少一个 Si-OR 键的芳族硅化合物,其中 R 是烃基。特别优选的外部供体化合物是式 $R_a^7 R_b^8 Si(OR^9)_c$ 的硅化合物,其中 a 和 b 是整数 0-2, c 是整数 1-3,总数 (a+b+c) 是 4; R^7 、 R^8 和 R^9 是任选包含杂原子的 C_1 - C_{18} 烃基。特别优选硅化合物,其中 a 是 1, b 是 1, c 是 2, R^7 和 R^8 中至少一个选自任选包含杂原子的具有 3-10 个碳原子的支链烷基、烯基、亚烷基、环烷基或芳基, R^9 是 C_1 - C_{10} 烷基,特别是甲基。此类优选硅化合物的实例是环己基三甲氧基甲硅烷、叔丁基三甲氧基甲硅烷、叔己基三甲氧基甲硅烷、环己基甲基二甲氧基甲硅烷、3,3,3-三氟丙基-2-乙基哌啶基-二甲氧基甲硅烷、二苯基二甲氧基甲硅烷、甲基-叔丁基二甲氧基甲硅烷、二环戊基二甲氧基甲硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基甲硅烷、(1,1,1-三氟代-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基甲硅烷和 (1,1,1-三氟代-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基甲硅烷。另外,还优选硅化合物,其中 a 是 0, c 是 3, R^8 是支链烷基或环烷基,任选含有杂原子, R^9 是甲基。特别优选硅化合物的具体实例是 (叔丁基) $_2 Si(OCH_3)_2$ 、(环己基)(甲基) $Si(OCH_3)_2$ 、(苯基) $_2 Si(OCH_3)_2$ 、

(环戊基)₂Si(OCH₃)₂和二异丙基二甲氧基甲硅烷。

[0047] 优选使用一定量的电子供体化合物(c)以便有机铝化合物与上述电子供体化合物(c)的摩尔比为0.1-500、更优选1-300、特别是3-30。

[0048] 如上所述,除了以上电子供体之外,固体催化剂组分包含Ti、Mg和卤素。具体来讲,催化剂组分包含具有至少一个Ti-卤素键的钛化合物和支持在Mg卤化物上的上述电子供体化合物。镁卤化物优选是活化型MgCl₂,这在专利文献中众所周知是Ziegler-Natta催化剂的支持物。专利USP 4,298,718和USP 4,495,338首先描述这些化合物在Ziegler-Natta催化剂中的用途。从这些专利中已知用作烯烃聚合的催化剂组分中的支持物或共支持物的镁二卤化物的特征在于X线谱,其中出现在无活性卤化物谱内的最强衍射线的强度减小,被卤素代替,该卤素的最大强度与更强线的相比向更低角度移位。

[0049] 优选钛化合物是TiCl₄和TiCl₃;此外,还可以使用式Ti(OR)_{n-y}X_y的Ti-卤代醇化合物,其中n是钛的化学价,y是1-n的数,X是卤素,R是具有1-10个碳原子的烃基。

[0050] 可按照本领域众所周知和描述的几种方法制备固体催化剂组分。

[0051] 根据优选方法,可通过使式Ti(OR)_{n-y}X_y(其中n是钛的化学价,y是1-n,优选TiCl₄)的钛化合物与用从式MgCl₂·pROH(其中p是0.1-6,优选2-3.5,R是具有1-18个碳原子的烃基)加合物衍生的氯化镁反应制备固体催化剂组分。可在加合物熔化温度(100-130℃)下在搅拌条件下操作,通过在与加合物不混溶的惰性烃的存在下使醇与氯化镁混合,适当制备球形加合物。然后,将乳液快速猝灭,从而导致球形颗粒形式的加合物固化。

[0052] 根据这种方法制备的球形加合物实例描述于USP 4,399,054和USP 4,469,648。可将由此所得加合物直接与Ti化合物反应,或者可将其事先进行热控制脱醇(80-130℃)以便获得加合物,其中醇的摩尔数通常低于3,优选0.1-2.5。可通过使加合物(脱醇或诸如此类)悬浮于冷TiCl₄(通常为0℃)中进行与Ti化合物的反应;将混合物加热至80-130℃,在该温度下保持0.5-2小时。可以一次或多次用TiCl₄处理。可在用TiCl₄处理过程中加入电子供体化合物。

[0053] 无论使用何种制备方法,优选电子供体化合物的最终量与MgCl₂的摩尔比为0.01-1,更优选0.05-0.5。

[0054] 所述催化剂组分和催化剂描述于WO 00/63261和WO 01/57099。

[0055] 可将催化剂与小量烯烃预接触(预聚合),使催化剂保持在烃溶剂中的混悬液内,在环境温度至60℃的温度下聚合,由此产生与催化剂重量相比0.5-3倍量的聚合物。操作还可在液体单体中进行,在这种情况下,得到与催化剂重量相比1000倍量的聚合物。

[0056] 通过使用上述催化剂,获得球形颗粒形式的聚烯烃组合物,颗粒的平均直径为约250-7,000 μm,流动性小于30秒,堆密度(压紧的)大于0.4g/ml。

[0057] 聚合阶段可在液相、气相或液-气相进行。优选共聚物组分1)的聚合在液体单体(如用液体丙烯作为稀释剂)中进行,而弹性体共聚物组分2)的共聚阶段在气相进行。或者,所有相继聚合阶段都可在气相进行。

[0058] 制备聚合物组分1)和制备弹性体共聚物组分2)的聚合阶段的反应温度可以相同或不同,优选40-100℃;更优选制备聚合物组分1)的反应温度为50-80℃,制备聚合物组分2)的反应温度为70-100℃。

[0059] 如果在液体单体中进行,制备聚合物组分 1) 的聚合阶段的压力是可对抗所用操作温度下液体丙烯的蒸气压的压力,并且其可被用于输送催化剂混合物的小量惰性稀释剂的蒸气压、被任选单体的过压和被用作分子量调节剂的氢修饰。

[0060] 如果在液相进行,聚合压力优选 33-43bar,如果在气相进行,优选 5-30bar。与阶段相比的保留时间取决于聚合物组分 1) 与 2) 之间的所需比值,可通常为 15 分钟-8 小时。可使用本领域已知的常规分子量调节剂,如链转移剂(如氢或 $ZnEt_2$)。

[0061] 还可通过单独制备所述组分 1) 和 2) 获得本发明的组合物,通过用与前面描述相同的催化剂和在基本相同(但将不进行整个相继聚合过程,而是将在单独聚合步骤钟制备所述组分)的聚合条件下操作,然后使熔化或软化状态的所述组分机械共混。可使用常规混合装置,如螺杆挤出机,特别是双螺杆挤出机。

[0062] 本发明的组合物还可包含本领域常用的添加剂,如抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂、成核剂、着色剂和填充剂。

[0063] 具体来讲,加入成核剂可明显改善重要的物理-机械性质,如弯曲模量、热变形温度(HDT)、所得拉伸强度和透明度。

[0064] 成核剂的代表性实例是苯甲酸钠、滑石粉和 1,3- 和 2,4- 二亚苄基山梨醇。

[0065] 与总重量相比,优选加入本发明组合物中的成核剂的量为 0.01-2% 重量,更优选 0.05-1% 重量。

[0066] 加入无机填充剂如滑石粉、碳酸钙和矿物纤维还可改善一些机械性质,如弯曲模量和 HDT。

[0067] 本发明的细节在以下实施例中给出,这些实施例用于解释本发明,并非限制本发明。

[0068] 通过用以下测试方法获得表中显示的数据。

[0069] - 进料气体的摩尔比

[0070] 通过气相层析测定。

[0071] - 聚合物的乙烯和 1-丁烯含量

[0072] 通过 I. R. 波谱测定。

[0073] - 熔体流动速率(MFR)

[0074] 在 230°C 和 2.16Kg 根据 ISO 1133 测定;符合 ASTM D 1238,条件 L(MFR "L")。

[0075] - 二甲苯可溶性和不溶性流分

[0076] 如下测定:

[0077] 将 2.5g 聚合物和 250ml 二甲苯引入配备冷冻器和磁搅拌器的玻璃烧瓶内。30 分钟内使温度上升至溶剂沸点。然后将由此所得透明溶液保持回流,再搅拌 30 分钟。将闭合的烧瓶在 100°C 保持 10-15 分钟,在 25°C 恒温水浴中保持 30 分钟。将由此形成的固体在快速滤纸上过滤。将 100ml 滤液倒在事前称重的铝容器中,该容器在氮气流下在加热板上加热,以蒸发除去溶剂。然后将容器在 80°C 烘箱中真空放置直至达到恒重。然后计算在室温下可溶于二甲苯中的聚合物重量百分数。

[0078] - 固有粘度(I. V.)

[0079] 在 135°C 下在四氢萘中测定。

[0080] - 弯曲模量

- [0081] 根据 ISO 178 调节 24 小时后测定。
- [0082] -Izod 冲击强度 (缺口)
- [0083] 在根据 ISO 1873 制备的 T-bar 样品上,根据 ISO180/1A 调节 24 小时后测定。
- [0084] -斑样本的制备
- [0085] 用于 D/B 测量的斑:
- [0086] 用具有 90 吨夹紧力的 Negri Bossi™ 型 (NB 90) 注射压机制备具有 127×127×1.5mm 尺度的用于测量 D/B 的斑。形成矩形斑 (127×127×1.5mm)。
- [0087] 主要加工参数报道如下:
- [0088] 反压 (bar) :20
- [0089] 注射时间 (s) :3
- [0090] 最大注射压 (MPa) :14
- [0091] 水注射压 (MPa) :6-3
- [0092] 第一保持水压 (MPa) :4±2
- [0093] 第一保持时间 (s) :3
- [0094] 第二保持水压 (MPa) :3±2
- [0095] 第二保持时间 (s) :7
- [0096] 冷却时间 (s) :20
- [0097] 成型温度 (°C) :60
- [0098] 熔化温度是 220-280°C。
- [0099] 用于浊度测量的斑
- [0100] 用 1 秒注射时间、230°C 温度和 40°C 成型温度通过注射成型制备 1mm 厚的用于浊度测量的斑。
- [0101] 注射压机是具有 50 吨夹紧力的 Battenfeld™ type BA 500CD。插入铸件导致形成两个斑 (各 55×60×1mm)。
- [0102] -瓶样本的制备
- [0103] 用吹塑机 AUTOMA SPEED 3M-Extrusion continuous Incline Shuttle,由实施例的组合物制备圆筒形 1L 瓶 (35g)。
- [0104] 主要加工参数报道如下:
- [0105] 螺杆直径 70mm
- [0106] 长度 / 直径 (L/D) 比 24
- [0107] 熔化温度 180°C,
- [0108] 成型温度 25°C
- [0109] 根据下文描述的方法测试瓶的抗冲击 (在 4°C 和 23°C)、浊度和顶负荷性质。
- [0110] -韧 / 脆转变温度 (D/B)
- [0111] 根据下文指定的方法测定。
- [0112] 用自动、电脑化打击的锤通过冲击测定双轴抗冲击性。
- [0113] 通过用圆形手动穿孔机 (38mm 直径) 切割,由如上文描述制备的斑获得圆形测试样本。将它们 在 23°C 和 50RH 下调节至少 12 小时,然后在测试温度恒温浴中放置 1 小时。
- [0114] 在用锤 (5.3kg, 具有 1.27cm 直径的半球形冲) 击打放在环支持物上的圆形样品的

冲击过程中检测力量 - 时间曲线。所用机器是 CEAST6758/000 type model No.2。

[0115] D/B 转变温度指接受所述冲击测试时 50% 样品发生脆性断裂的温度。

[0116] - 斑的浊度

[0117] 按照下文指定的方法测定。

[0118] 将斑在 $50 \pm 5\%$ 相对湿度和 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 温度下调节 12-48 小时。

[0119] 用于测试的仪器是具有配备 G.E. 1209 灯和滤器 C 的 Haze-meter UX-10 的 Gardner 光度计。通过在没有样品的情况下测量 (0% Haze) 和阻断光束测量 (100% Haze) 进行仪器校准。

[0120] 规范 ASTM-D1003 给出测量和计算原则。

[0121] 在 5 个斑上进行浊度测量。

[0122] - 熔化和结晶温度 (T_m 和 T_c) :

[0123] 以每分钟 20°C 的温度变化, 根据 ISO 11357/3 测定 DSC。

[0124] - 瓶的顶负荷

[0125] 使用 Instron 测力计, 配备 0.2gr 平衡精度和 0.01mm 精度测微计。在 $23^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ 和 50% 相对湿度条件下至少 12 小时后, 将瓶放在测力计的两个板之间, 用 5cm/min 的板应力速度压缩。记录瓶塌陷的应力, 数值以 N 表示。顶负荷值是在 10 个瓶上测量的平均值。

[0126] - 对瓶的冲击

[0127] 在装满 7/8 水的样品瓶上测量冲击。在测试温度 (23°C 和 4°C) 下调节 2 小时后, 让瓶从渐增的高度 (至多 280cm) 落下。表 2 报道的参数是 50% 瓶破裂的高度。

[0128] - 瓶的浊度

[0129] 使用与测量斑浊度的相同方法和仪器。从瓶壁上切下 0.5mm 平均厚度的样品以获得样品架可抓紧的平坦样品, 根据以上规范 ASTM-D1003。

[0130] 在 5 个样品上进行浊度测量。

[0131] 实施例 1-5 和对比 1C

[0132] 在根据混合液 - 气聚合技术连续操作的设备中, 在表 1 指定的条件下运行。

[0133] 在一系列的两个反应器中在催化剂系统的存在下进行聚合, 所述反应器配备将产物从一个反应器转移至紧接着的另一个反应器的装置。

[0134] 固体催化剂组分的制备

[0135] 按照欧洲专利 EP728769 实施例 5 第 48-55 行制备 Ziegler-Natta 催化剂。用三乙基铝 (TEAL) 作为共催化剂, 二环戊基二甲氧基甲硅烷作为外部供体, 重量比如表 1 显示。

[0136] 催化剂系统和预聚合处理

[0137] 使上文描述的固体催化剂组分在 12°C 与三乙基铝 (TEAL) 接触 24 分钟, 二环戊基二甲氧基甲硅烷 (DCPMS) 作为外电子供体组分。TEAL 与固体催化剂组分的重量比和 TEAL 与 DCPMS 的重量比在表 1 中指明。

[0138] 通过在 20°C 使催化剂系统在液体丙烯的混悬液中保持约 5 分钟使其预聚合, 然后将其引入第一聚合反应器内。

[0139] 聚合

[0140] 在一系列的两个反应器中连续进行聚合, 所述反应器配备将产物从一个反应器转移至紧接着的另一个反应器的装置。第一反应器是液相反应器, 第二反应器是流化床气相

反应器。在第一反应器中制备聚合物组分 1),而在第二反应器中制备聚合物组分 2)。

[0141] 在反应过程中保持温度和压力不变。用氢作为分子量调节剂。

[0142] 通过气相层析连续分析气相(丙烯、乙烯和氢)。

[0143] 在运行结束时排出粉状物,在氮气流下干燥。

[0144] 从由此所得聚合物中测量获得表 1 和 2 报道的与终聚合物组合物中 Xilene 可溶性和共聚单体含量有关的数据,必要时加以稳定。

[0145] 然后将聚合物颗粒引入挤出机中,其中使它们与 1500ppm 以 Irganox B 215 名称购自 Ciba-Geigy 的商品添加剂(由 1 份季戊四醇四 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯和 2 份三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯组成)、500ppm 硬脂酸钙和 1800ppm 以 Millad 3988 名称购自 Milliken 的 1,3:2,4-双(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇透明剂混合。在双螺杆挤出机中在氮气气氛下挤出聚合物颗粒,转速为 220rpm,熔化温度为 200-250°C。

[0146] 从由此挤出的聚合物和根据所述方法所得瓶上测量获得表 2 报道的与终聚合物组合物物理-机械性质有关的数据。

[0147] 参考实施例 (1R)

[0148] 用于注射吹塑成型应用的丙烯共聚单体的量和市售获得的无规共聚物的性质作为参考实施例报道。

[0149] 表 1- 聚合过程

[0150]

实施例		1C	1	2	3	4	5
TEAL/固体催化剂组分	重量比	14	16	16	14	17	17
TEAL/DCPMS	摩尔比	3.3	3.6	3.6	3.5	6.3	6.3
1 st 液相反应器: 丙烯-乙烯共聚物-组分 1)							
聚合温度	°C	70	70	70	70	70	70
压力	MPa	39	39	39	39	39	39
保留时间	min	78	76	76	74	88	79
H ₂ 量	ppm	3256	3720	3720	4094	3421	3642
MFR "L"	g/10min	1.9	1.5	1.3	1.8	1.3	1.3
在组分 1)中的乙烯		2.7	2.8	2.6	2.7	3.1	3.3
组分 1)二甲苯可溶性流分(Xsm)	wt%	4.1		4.4	4.3	4.9	
组分 1)的量(Split 1)	wt%	84.2	80	82	79	78	80
1 st 气相反应器: 橡胶样乙烯-丁烯-1 共聚物-组分 2)							
聚合温度	°C	85	85	85	85	85	85
压力	bar	19	19	19	19	19	19
保留时间	min	21	23	23	24	26	18
H ₂ /C ₂ ⁻	摩尔比	0.23	0.24	0.24	0.22	0.25	0.25
C ₄ ⁻ /(C ₄ ⁻ +C ₂ ⁻)	摩尔比	0.40	0.40	0.40	0.33	0.31	0.29
组分 2)的量(Split 2)	wt%	15.8	20	18	21	22	20
在组分 2)中的丁烯-1-共聚单体	wt%	21	20	19	16	15	15
组分 2)的二甲苯可溶性流分	wt%	56		57	44	45	
在组分(2)中 Split 2/共聚单体比值		0.76	0.99	0.94	1.26	1.38	1.36

[0151] 注解: H₂量 = 在液体单体中的氢浓度; C₂⁻ = 乙烯; C₃⁻ = 丙烯; C₄⁻ = 丁烯-1

[0152] 表 2

[0153]

实施例		1R	1C	1	2	3	4	5
MFR "L"	g/10min	1.9	2.2	1.8	1.6	1.8	1.7	1.7
乙烯量(C ₂ tot)	wt%	4.4	14.8	18.3	16.8	19.1-19.8	20.7	20.7
丁烯-1 量 (C ₄ tot)	wt%	-	3.3	4.1	3.5	3.4	3.4	3.4
比 值 (C ₂ tot/C ₄ tot)			4.5	4.5	4.8	5.7	6.1	6.1
二甲苯可溶 性 流 分 (XStot)	wt%		12.3	14.2	13.9	12.6	13.6	13.0
二甲苯可溶 性流分的 I.V.	dl/g		1.26	1.42	1.39	1.43	1.34	1.33
弯曲模量	MPa	870	895	870	900	807	813	815
在 23°C 的 Izod 抗冲击性	kJ/m ²	45.3	49.5	58.7	57.8	54.9	61	61.6
在 0°C 的 Izod 抗冲击性	kJ/m ²	6.1	27.3	44.6	36.5	36.3	48.6	44.1
在 -20°C 的 Izod 抗冲击 性	kJ/m ²	-	3.2	3.9	3.5	3.4	3.9	3.3
D/B 转变温 度	°C	17	-19	-22.7	-29.4	-24	-24	-28
斑(1 mm)的 浊度	%	13.8	14.8	14.3	14.9	14.8	13.9	12.3
DSC Tm	%	143.3	149.5	149.1	149.7	150.2	147.5	146.3
DSC Tc	%	104.9	111.8	111.7	111.4	112.3	109.8	109.1
顶负荷	MPa	275	246	256	253	255	249	240
在 23°C 的冲 击	cm*	280	>280	>280	>280	>280	>280	>280
在 4°C 的冲 击	cm*	62	80-100	>280	>280	>280	>280	>280
瓶的浊度	%	19-28.7	24.4	25.3	25.2	26.3	23.7	24.4

[0154] *50%装满 7/8 水的瓶破裂的下落高度