



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809084 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200880109448. X

C08J 5/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 26

C08F 210/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

07117379. 3 2007. 09. 27 EP

(56) 对比文件

US 6716921 B1, 2004. 04. 06, 全文.

CN 1219180 A, 1999. 06. 09, 全文.

CN 1612902 A, 2005. 05. 04, 全文.

CN 1596272 A, 2005. 03. 16, 全文.

US 6187402 B1, 2001. 02. 13, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/061127 2008. 08. 26

审查员 曹敏芳

(87) PCT申请的公布数据

W02009/040201 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 博里利斯技术有限公司

地址 芬兰波尔沃

(72) 发明人 乔基姆·菲尔翟戈

马卡斯·噶雷特哪

普瑞佑·雅斯克莱宁 波·马尔姆

托尼娅·斯盖德尼格

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 周文强 李献忠

(51) Int. Cl.

C08L 23/14 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

具有改善的光学和机械性能的聚烯烃组合物

(57) 摘要

新型聚烯烃组合物,其包含 (A) 第一丙烯-乙烯随机共聚物和 (B) 第二丙烯-乙烯随机共聚物,其中该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 1-10wt %, 而 $MFR(AB)$ 为 3-20g/10min, 其条件为 $CM_{AB} > CM_A$ 且 $MFR(A)/MFR(AB) > 1.45$, 且其中该聚烯烃组合物进一步具有在该聚合物链中 ≥ 0.945 的乙烯分布随机性 R。由该新型聚烯烃组合物制成的制品甚至在热灭菌步骤后仍具有出色的光学性能。

1. 聚烯烃组合物,其包含

(A) 第一丙烯-乙烯随机共聚物,其乙烯含量 CM_A 为 1.0-6wt%,且根据 ISO 1133 测得的 MFR(A) 为 5-40g/10min,以及

(B) 第二丙烯-乙烯随机共聚物,其中

该第二丙烯-乙烯随机共聚物 (B) 的乙烯含量 CM_B 大于该第一丙烯-乙烯随机共聚物 (A) 的乙烯含量 CM_A ,且

该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 2.5-6wt%,而根据 ISO1133 测得的 MFR(AB) 为 3-20g/10min,其条件为 $CM_{AB} > CM_A$ 且 $MFR(A)/MFR(AB) > 1.45$,且其中该聚烯烃组合物进一步具有在该聚合物链中 ≥ 0.945 的乙烯分布随机性 R,

其中,该组合物包含 20-80wt%丙烯-乙烯随机共聚物 (A) 和 80-20wt%丙烯-乙烯随机共聚物 (B)。

2. 聚烯烃组合物,其包含

(A) 第一丙烯-乙烯随机共聚物,其乙烯含量 CM_A 为 1.0-6wt%,且根据 ISO 1133 测得的 MFR(A) 为 5-40g/10min,以及

(B) 第二丙烯-乙烯随机共聚物,其中

该第二丙烯-乙烯随机共聚物 (B) 的乙烯含量 CM_B 大于该第一丙烯-乙烯随机共聚物 (A) 的乙烯含量 CM_A ,且

该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 2.5-6wt%,而根据 ISO1133 测得的 MFR(AB) 为 3-20g/10min,其条件为 $CM_{AB} > CM_A$ 且其中该聚烯烃组合物显示了 0.67 或更大的广度 B,且其中该聚烯烃组合物进一步具有在该聚合物链中 ≥ 0.945 的乙烯分布随机性 R,

其中,该组合物包含 20-80wt%丙烯-乙烯随机共聚物 (A) 和 80-20wt%丙烯-乙烯随机共聚物 (B)。

3. 如权利要求 1 或 2 任意一项所述的聚烯烃组合物,其多分散性 (M_w/M_n) 不超过 4。

4. 如权利要求 1 或 2 任意一项所述的聚烯烃组合物,其特征在于通过差示扫描量热法 (DSC) 测定的以 $^{\circ}C$ 表示的熔解温度 T_m 满足关系 $T_m \leq 162.5 - 5.4 * CM_{AB}$,其中 CM_{AB} 指该聚烯烃组合物中乙烯的质量百分含量。

5. 如权利要求 1 或 2 任意一项所述的聚烯烃组合物,其特征在于通过差示扫描量热法 (DSC) 测定的以 $^{\circ}C$ 表示的熔解温度 T_m 不小于 $125^{\circ}C$ 并低于 $160^{\circ}C$ 。

6. 如权利要求 1 或 2 任意一项所述的聚烯烃组合物,其特征在于当其被加工成为厚度 $80 \mu m$ 的流延薄膜时,表示为 Δ 浊度的透明度不超过 10.0%,该 Δ 浊度为根据 ASTM D 1003 在 $121^{\circ}C$ 灭菌 30 分钟测得的浊度值和灭菌前的浊度值的差值。

7. 生产如前述任意一项权利要求所述的聚烯烃组合物的方法,其包括如下步骤

(A) 通过以下步骤制备烯烃聚合催化剂

a) 通过将 2 族金属与电子供体或其前体在有机液体反应介质中的反应制备所述金属和所述电子供体的络合物的溶液;

b) 将所述络合物的所述溶液添加至 4-6 族任意一个的过渡金属的至少一种化合物以生成分散相的乳液,其包含 50mol% 以上的在所述络合物中的该 2 族金属;

c) 搅拌该乳液,该搅拌可选地在乳液稳定剂存在下进行,从而将所述分散相的液滴维持在合适的 $5-200 \mu m$ 的平均粒度范围内;

d) 固化所述分散相的所述液滴 ; 并

e) 回收所得的烯烃聚合催化剂的固化颗粒,

(B) 通过包含如下成分的烯烃聚合催化剂系统的存在下聚合丙烯和乙烯生成乙烯含量 CM_A 为 1.0-6wt% 且 MFR(A) 为 5-40g/10min 的第一丙烯 - 乙烯随机共聚物 (A)

(B1) 烯烃聚合催化剂

(B2) 包含铝烷基化合物的辅催化剂, 和

(B3) 包含硅烷化合物的外部供体, 并

(C) 通过在该烯烃聚合催化剂系统的存在下聚合丙烯和乙烯生成第二丙烯 - 乙烯随机共聚物 (B), 该第二丙烯 - 乙烯随机共聚物 (B) 的乙烯含量 CM_B 大于该第一丙烯 - 乙烯随机共聚物 (A) 的乙烯含量 CM_A , 从而使

该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 2.5-6wt% 且 MFR(AB) 为 3-20g/10min, 其条件为 $CM_{AB} > CM_A$ 且 $MFR(A)/MFR(AB) > 1.45$, 且该聚合物链中的乙烯分布随机性 $R \geq 0.945$ 。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述平均粒度范围为 10-100 μm 。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法, 其特征在于所述平均粒度范围为 20-50 μm 。

10. 生产如前述任意一项权利要求所述的聚烯烃组合物的方法, 其包括如下步骤

(A) 通过以下步骤制备烯烃聚合催化剂

a) 通过将 2 族金属与电子供体或其前体在有机液体反应介质中的反应制备所述金属和所述电子供体的络合物的溶液 ;

b) 将所述络合物的所述溶液添加至 4-6 族任意一个的过渡金属的至少一种化合物以生成分散相的乳液, 其包含 50mol% 以上的在所述络合物中的该 2 族金属 ;

c) 搅拌该乳液, 该搅拌可选地在乳液稳定剂存在下进行, 从而将所述分散相的液滴维持在合适的 5-200 μm 的平均粒度范围内 ;

d) 固化所述分散相的所述液滴 ; 并

e) 回收所得的烯烃聚合催化剂的固化颗粒,

(B) 通过包含如下成分的烯烃聚合催化剂系统的存在下聚合丙烯和乙烯生成乙烯含量 CM_A 为 1.0-6wt% 且 MFR(A) 为 5-40g/10min 的第一丙烯 - 乙烯随机共聚物 (A)

(B1) 烯烃聚合催化剂

(B2) 包含铝烷基化合物的辅催化剂, 和

(B3) 包含硅烷化合物的外部供体, 并

(C) 通过在该烯烃聚合催化剂系统的存在下聚合丙烯和乙烯生成第二丙烯 - 乙烯随机共聚物 (B), 该第二丙烯 - 乙烯随机共聚物 (B) 的乙烯含量 CM_B 大于该第一丙烯 - 乙烯随机共聚物 (A) 的乙烯含量 CM_A , 从而使

该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 2.5-6wt% 且 MFR(AB) 为 3-20g/10min, 其条件为 $CM_{AB} > CM_A$ 且其中该聚烯烃组合物具有 0.67 或更大的广度 B 且具有在该聚合物链中 ≥ 0.945 的乙烯分布随机性 R。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于所述平均粒度范围为 10-100 μm 。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的方法, 其特征在于所述平均粒度范围为 20-50 μm 。

13. 包含如权利要求 1-6 任意一项所述的聚烯烃组合物的物品。

14. 如权利要求 13 所述的物品, 其为吹塑薄膜或流延薄膜。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的物品,其特征在于该物品用于食品包装或医疗用品。

16. 如权利要求 13-14 中一项所述的物品,其特征在于该物品选自食品包装膜或用于保留和 / 或储存和 / 或引导治疗性液体的容器以及用于保留和 / 或储存和 / 或引导血液或其成分的物品。

17. 如权利要求 16 所述的物品,其特征在于所述的容器是导管或软管。

具有改善的光学和机械性能的聚烯烃组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃组合物及其生产方法。本发明进一步涉及包含上述聚烯烃组合物的制品,该制品甚至在灭菌步骤后仍具有改善的光学性能,从而使得它们非常适于食物和医学应用。

背景技术

[0002] 聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃广泛用于包装应用,且越来越多地用于常需要将材料灭菌的医疗领域和药物包装中。丙烯随机共聚物特别适合这些应用。特别是在食品包装和医疗应用中,由丙烯随机共聚物制备或基本由其组成的膜必需被灭菌。最常见的灭菌步骤是使用热(蒸汽)、辐射(beta辐射、电子或gamma辐射)或者化学品(通常为环氧乙烷)。这种灭菌步骤影响机械和光学性能,有时还明显影响材料的感官性能。

[0003] 蒸汽灭菌通常在 120-130℃ 的温度范围内进行,常会导致聚丙烯的晶后和物理老化。此外,该材料倾向于变得更硬和更脆。光扰动也剧烈增加,并明显增加了透明物品的浊度。

[0004] 特别在 121℃ 下持续 30 分钟的蒸汽灭菌中,由 α -烯烃共聚物制成的膜的结晶性明显增加,导致模数和浊度的增加以及明显的脆变。因此,进一步观察到抗冲击强度的减少。

[0005] 为了克服上述缺陷,已经尝试增加丙烯共聚物的聚合物链中结合的单体的均匀性。在包装领域,丙烯-乙烯随机共聚物由于具有改善的透明度、相对较软、更低的密封温度和适中低温抗冲击强度而获得了越来越多的关注。然而,向丙烯聚合物链结合共聚单体在该聚合物链中集中了立体缺陷(stereo defects),这进而导致了该丙烯共聚物的分子间不均一性。该种不均一性增加了上述指出的缺陷,特别是在该种丙烯共聚组合物制成的膜被灭菌之后。

[0006] 针对上述问题,已经提出了多个方案来获得可生产成为具有改善的光学和机械性能的膜的聚烯烃组合物。

[0007] EP 1 008 626 A1 提出了一种由聚烯烃树脂制成的用于热灭菌的中空容器,其具有出色的透明度和抗冲击强度,并引起极少的气味散发,且即使在使用蒸汽进行热灭菌后仍然可以保留这些性能。该材料的特征在于灭菌前的浊度值和灭菌后的浊度值之间的浊度值差(Δ 浊度)为 1-20%,该值可根据 ASTM D1330 对 121℃ 下进行 20 分钟热灭菌处理的厚度为 0.5mm 的树脂试样测得。在任意情况下,上述 Δ 浊度值范围仍不令人满意。

[0008] US 6,231,936B1 披露了包装材料和医疗装置等制品,该制品具有增强的耐辐射和耐热性,其由从 99wt% -50wt% 的同聚化或共聚化聚丙烯和通过单位点催化生产的约 1wt% -50wt% 的聚丙烯的混合物所制备。在该文献中描述的聚合物混合物通常包含了通过单位点催化(优选使用茂金属催化剂)生产的同聚丙烯和聚乙烯。也可混入聚丙烯随机共聚物。该文献报道了当特定的单位点催化聚乙烯被混入聚丙烯时具有提高耐脆变和着色的作用。

[0009] WO 03/064522A1 披露了可使用蒸汽在至少 121℃ 下灭菌和 / 或可通过辐射灭菌的非刚性或柔性材料, 其中该材料包含了以熔解温度和挠曲模量 (Emod) 为特征的特定聚丙烯。该文献报道了在至少 121℃ 的温度下蒸汽灭菌之后保留了小于 10% 的浊度透明度指数和超过 80% 的光泽亮度指数。可通过这些材料制备适于制药和医疗应用的膜。据观察未测得该膜中所含的成分转移至由该膜制成的袋中储存的溶液。

[0010] 考虑上述方案, α - 烯烃共聚物树脂在实现灭菌后的出色光学性能以及灭菌后出色的机械性能方面仍不令人满意。

发明内容

[0011] 因此, 本发明的一个目标是提供改良的聚烯烃组合物, 其克服了上述讨论的不足。

[0012] 本发明的另一个目标是提供制备该种具有改良的光学和机械性能的聚烯烃组合物的方法。

[0013] 此外, 本发明的一个目标是提供包含上述聚烯烃组合物的膜。

[0014] 进一步地, 本发明的一个目标是在医疗和食物应用中使用上述 α - 烯烃聚合物组合物。

[0015] 本发明基于如下发现: 上述讨论的现有技术的不足可通过包含如下的聚烯烃组合物的特殊设计得以克服:

[0016] (A) 第一丙烯 - 乙烯随机共聚物, 其乙烯含量 CM_A 为 0.5-8wt%, 且 MFR(A) 为 5-40g/10min, 以及

[0017] (B) 第二丙烯 - 乙烯随机共聚物, 其中

[0018] 该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 1-10wt%, 而 MFR(AB) 为 3-20g/10min, 其条件为 $CM_{AB} > CM_A$ 且 $MFR(A)/MFR(AB) > 1.45$, 且其中该聚烯烃组合物进一步具有在该聚合物链中 ≥ 0.945 的乙烯分布随机性 R。

[0019] 相应地, 本发明基于包含了至少两种不同的丙烯 - 乙烯随机共聚物的聚烯烃组合物。这些丙烯 - 乙烯随机共聚物具有不同的乙烯含量。(B) 的乙烯含量 CM_B 大于 (A) 的乙烯含量 CM_A , 同样导致了聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 高于 (A) 的乙烯含量 CM_A 。此外, 这些丙烯 - 乙烯随机共聚物具有不同 MFR。(B) 的 MFR(B) 小于 (A) 的 MFR(A), 同样导致聚烯烃组合物的 MFR(AB) 小于 (A) 的 MFR(A), 且使得 $MFR(A)/MFR(AB)$ 的比例大于 1.45。

[0020] 更进一步, 本发明基于至少为 0.945 的丙烯聚合物链中乙烯分布总体随机性 R。

[0021] 此处所用的随机性 R 定义为随机结合的乙烯的量与该丙烯 - 乙烯随机共聚物中乙烯的总量的比例。乙烯的总量是随机结合乙烯的相应量和以嵌块方式结合的乙烯的量的总和。两种量 (“随机 - 乙烯” 和 “嵌段 - 乙烯”) 均可通过 FTIR 测定。乙烯的总浓度对应于 733cm^{-1} 处的峰高。嵌段 - 乙烯的浓度对应于 720cm^{-1} 处的峰面积。随机 - 乙烯的浓度计算为总乙烯减去嵌段 - 乙烯的差。相应的乙烯量可通过以 ^{13}C -NMR 建立校正曲线的 FTIR 光谱测定。

[0022] 通过略微不同的替代性定义, 本发明的目标可通过包含如下的聚烯烃组合物实现

[0023] (A) 第一丙烯 - 乙烯随机共聚物, 其乙烯含量 CM_A 为 0.5-8wt%, 且 MFR(A) 为 5-40g/10min, 以及

[0024] (B) 第二丙烯 - 乙烯随机共聚物, 其中

[0025] 该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 1-10wt%，而 MFR(AB) 为 3-20g/10min，其条件为 $CM_{AB} > CM_A$ 且其中该聚烯烃组合物显示了 0.67 或更大的广度 B，且其中该聚烯烃组合物进一步具有在该聚合物链中 ≥ 0.945 的乙烯分布随机性 R。

[0026] 共聚单体含量和随机性如上文定义。此外，总体的聚烯烃组合物的特征为至少为 0.67 的广度 B。

[0027] 此处所用的广度 B 可通过 Carreau-Yasuda 方程确定：

$$[0028] \quad \eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^B \right]^{(n-1)/B}$$

[0029] 其中 η_0 为零剪切粘度， λ 为与临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{crit}$ （低剪切速率下的零剪切速率线和高剪切速率下的幂律区相交处的剪切速率）的倒数相同的特征松弛时间， n 为高剪切速率下的“幂律指数”， B 为过渡广度参数。该流量曲线模型的模型参数可与分子量分布的特征量相关（Bernreiter 等人，Polym. Testing 11,89,1992）。这些参数确定的细节也可在上述文献中发现。

[0030] 对于每一个上述实施方式，本发明的聚烯烃组合物的特征在于该组合物的特定形态（即，分子量分布的广度），其可表达为上述指定的 MFR 比例或上述指定的广度 B，每种情况下结合该聚合物链中乙烯分布的高随机性 R。因此，本发明的聚烯烃组合物非常适于透明膜应用，其中这些膜被灭菌或巴氏消毒。

[0031] 本领域中的蒸汽灭菌在介于 120°C 和 130°C、优选 121°C 的温度下进行，持续 10 分钟至 1 小时，优选持续 30 分钟。其他侵略性更低的技术如巴氏消毒也可以使用。辐射灭菌是另一选择。

[0032] 此处所用的灭菌通过饱和蒸汽在 121°C 下持续 30 分钟实现。在本申请中使用术语“灭菌”时，表示前述的这些条件。

[0033] 本发明特别地发现当共聚物中的乙烯含量和 MFR 比例或广度 B 被调整至指定值，且当共聚单体的结合以特别均一的方式实现以尽可能避免立体缺陷时，由本发明的聚烯烃组合物制成的制品可具有出色的耐灭菌（特别是蒸汽灭菌）性能。

[0034] 根据本发明的第一实施方式，MFR- 比例 $MFR(A)/MFR(AB)$ 大于 1.45，优选至少为 1.60，更优选至少 1.70，最优选至少 1.80。

[0035] 根据本发明的第二实施方式，广度参数 B 大于 0.67，优选至少为 0.68，更优选至少 0.69，最优选至少 0.70。

[0036] 本发明的聚烯烃组合物的 MFR(AB) 为 3-20g/10min，优选 5-17g/10min，更优选 7-15g/10min，最优选 9-14g/10min。

[0037] 根据本发明的实施方式，该丙烯-乙烯随机共聚物 (A) 的 MFR(A) 为 5-100g/10min，优选 5-50g/10min，更优选 10-40g/10min，最优选 15-30g/10min。

[0038] 第二丙烯-乙烯随机共聚物的 MFR(B) 经选择使得满足所需的 MFR 比例 $MFR(A)/MFR(AB) > 1.45$ 。已令人惊奇地观察到，当满足该标准时，可得到特别改良的耐灭菌性能。

[0039] 本发明的聚烯烃组合物的基本要求是该聚合物链中乙烯分布的特定最小随机性，其被要求至少为 0.945。

[0040] 特别地优选本发明所用的丙烯-乙烯随机共聚物显示 ≥ 0.950 的聚合物链中乙烯分布随机性 R。更高的 R 值表示乙烯在该聚合物链中更均一（即，随机）地结合。耐灭菌性能通常随着随机性的升高而增加。

[0041] 在本发明的聚烯烃组合物中,第一丙烯-乙烯随机共聚物(A)的乙烯含量 CM_A 通常介于0.5-8wt%。优选地,该第一丙烯-乙烯随机共聚物(A)的乙烯含量 CM_A 介于0.8-7wt%,更优选地介于1.0-6wt%,最优选介于1.5-5wt%。根据进一步优选的实施方式,该第一丙烯-乙烯随机共聚物的乙烯含量 CM_A 不超过4wt%,更优选地, CM_A 不超过3wt%。

[0042] 在本发明的聚烯烃组合物中,该聚烯烃组合物的总乙烯含量 CM_{AB} 通常介于1-10wt%。总乙烯含量 CM_{AB} 始终高于该第一丙烯-乙烯随机共聚物(A)的乙烯含量,因此该第二丙烯-乙烯随机共聚物(B)的乙烯含量也高于 CM_A 。优选地,该聚烯烃组合物中的乙烯含量 CM_{AB} 为1.5-8wt%,更优选2-7wt%,最优选2.5-6wt%。根据进一步优选的实施方式,乙烯含量 CM_{AB} 不超过5wt%,更进一步优选地, CM_{AB} 不超过4wt%。

[0043] 优选地,比例 CM_{AB}/CM_A 为1.1-3,更优选1.2-2.5,依然更优选1.3-2.0,最优选1.4-1.8。

[0044] 本发明的聚烯烃组合物通常具有 ≥ 4 ,优选 ≥ 4.3 ,最优选 ≥ 4.5 的多分散性(M_w/M_n)。

[0045] 对于本发明的聚烯烃组合物,优选其包含有效量的丙烯-乙烯随机共聚物(A)和(B)。相应地,本发明的聚烯烃组合物包含最宽范围20-80wt%的丙烯-乙烯随机共聚物(A)和80-20的丙烯-乙烯随机共聚物(B)。优选地,该聚烯烃组合物包含30-70wt%(A),更优选包含40-60wt%(A),最优选包含45-55wt%(A)。优选地,该聚烯烃组合物包含70-30wt%(B),更优选包含60-40wt%(B),最优选包含55-45wt%(B)。

[0046] 本发明的聚烯烃组合物可包含常用的添加剂,如:酚抗氧化剂、含磷抗氧化剂、C-自由基净化剂、酸净化剂、UV-稳定剂、抗静电剂、成核剂、增滑剂和防结块剂。这些成分已为技术人员公知,可以常见的量使用,并可由技术人员根据他们的要求或者该聚烯烃组合物使用的相应目的进行选择。相应的,还可理解该丙烯-乙烯随机共聚物的重量的总和并不总是正好达到100wt%,而是一定程度低于100wt%,这取决于添加剂的量,添加剂的总量通常不超过5wt%。

[0047] 本发明的聚烯烃组合还可用于制备与其它聚烯烃如聚乙烯(LLDPE、LDPE、HDPE、MDPE、VLDPE)、乙烯-丙烯橡胶(EPR)等的混合物。对于该种混合物,优选最终的混合物包含不超过20wt%的该其它聚烯烃。

[0048] 当该聚烯烃组合物的共聚单体含量 CM_{AB} 和熔点的关系满足下式时可得到在耐灭菌性能方面的优势

[0049] $T_m < 162.5 - 5.4 * CM_{AB}$,

[0050] 其中 CM_{AB} 指该聚烯烃组合物中以wt%表示的乙烯含量, T_m 指该聚烯烃组合物以℃表示的熔解温度,其可通过差示扫描量热法(DSC)测定。

[0051] 根据本发明优选实施方式的聚烯烃组合物的熔解温度低于160℃,更优选低于150℃。优选该聚烯烃组合物的熔解温度至少为125℃,优选至少130℃。

[0052] 本发明的聚烯烃组合物通常用于获得膜,由该膜可生产所需的最终用途的制品。该膜可通过本领域技术人员已知的任意方法制备,但优选通过流延或吹塑薄膜方法生产。也可使用叠辊(roll stack)法。

[0053] 流延薄膜技术

[0054] 在该种用于生产聚合物膜的技术中,熔解的聚合物由挤出机(通常为单螺杆)从缝模挤出至第一冷却辊上。由第二辊(咬送辊或卷取辊)从该冷却辊卷取已经固化的膜,并在修剪边缘后运输至缠绕装置。

[0055] 采用水接触冷却环的吹塑薄膜技术

[0056] 在该种用于生产聚合物膜的技术中,熔解的聚合物由挤出机(通常为单螺杆)从管形模挤出并吹成管。该薄膜管的外侧与水冷却环接触,并迅速冷却。已经固化的薄膜管然后被卷取辊展平并送至缠绕器。

[0057] 具体的描述可参见" Polypropylene Handbook", edited by Edward P. Moore, Jr., Hanser Publishers, 1996。

[0058] 采用空气淬火的吹塑薄膜技术

[0059] 在空气淬火吹塑薄膜的生产步骤中,该薄膜以至少 1.5 的吹胀比、优选至少 2.0 的吹胀比、更优选至少 2.5 的吹胀比进行制备。

[0060] 该种空气淬火吹塑薄膜挤出的技术已经公知用于生产塑料薄膜。在一种有利的方法中,塑料(例如低密度、线性低密度和高密度聚乙烯)通过环形模挤出形成薄膜。通过模的中心导入空气以维持该膜的气泡形状,该过程使该膜的直径增加了约 1.5-6 倍,随后该气泡在辊上塌陷。在现有技术中已经存在多种该类方法。多数有关吹塑聚烯烃薄膜的披露方法用于聚乙烯,但本领域技术人员可不经额外实验对这些方法进行微小修改后使其适用于本发明的聚烯烃组合物。

[0061] 例如通常有利地改变冷却,因为本领域认识到聚丙烯冷却和结晶的速率不同于聚乙烯。

[0062] 因此,对冷却参数的调整通常可在所需的出料速度下生成更稳定的气泡。

[0063] 在吹塑薄膜的形成中,该聚合物熔解物通过底部或侧面进入环状模。该熔解物被推动通过围绕模内心轴表面的螺旋沟槽,并作为厚壁管被挤出模开口。如前所述,该管膨胀为所需直径的气泡,并相应减少厚度。

[0064] 单轴定向聚丙烯薄膜(MOPP)

[0065] 基于流延薄膜,在缠绕之前于熔解温度以下采用固态定向步骤。

[0066] 双轴定向聚丙烯薄膜(BOPP)

[0067] 在该方法中采用了两种主要的技术,其具体描述于 A. Ajji & M. M. Dumoulin, Biaxially oriented polypropylene (BOPP) process, in: J. Karger-Kocsis (Ed.) Polypropylene: An A-Z Reference, Kluwer, Dordrecht 1999, 60-67。

[0068] 制品,特别是根据本发明的膜,可有利地用于包装应用,例如用于食品包装,特别是作为食品包裹薄膜。

[0069] 本发明的聚烯烃组合物的特别优选的应用是由本发明的材料或膜制成或包含该材料或膜的医疗制品。该种医疗制品可经过设计使得该制品被使用时本发明的材料或膜至少部分接触生物或治疗材料。

[0070] 制品(例如包含本发明的材料和膜的容器)适用于,例如,保留和/或储存治疗性流体、形成引导治疗性流体的导管或软管、保留和/或储存和/或引导血液或其成分或者生物组织或药物、蛋白或肽,例如,单克隆抗体;或者采集生物流体或材料,更具体而言可作为引流袋。

[0071] 本发明还涉及对制品灭菌的方法,其中该制品包含了根据本发明定义的聚烯烃组合物。优选地,该灭菌方法在升高的温度下进行。依然更优选地,该灭菌为蒸汽灭菌,且在介于 120–130℃ 的温度下,更优选在 121℃ 下持续 30 分钟实现灭菌。

[0072] 丙烯–乙烯随机共聚物的生产

[0073] 生产丙烯–乙烯随机共聚物的聚合方法可以是利用已知方法并在液相中(可选地存在惰性稀释剂)或在气相中或通过液气混合技术操作的连续方法或分批方法。

[0074] 相应地,该丙烯–乙烯随机共聚物可通过丙烯和乙烯聚合的单或多步骤方法生产,例如采用下文所述催化剂的整体聚合、气相聚合、浆料聚合、溶液聚合或其组合。优选地,共聚物在一个或两个环式反应器中或在环式和气相反应器的组合中制备。这些方法已为本领域技术人员公知。

[0075] 根据本发明的实施方式,该丙烯–乙烯随机共聚物(A)和(B)为单独聚合。为了最终获得该聚烯烃组合物,(A)和(B)与任意需要的添加剂被复合在一起。

[0076] 根据本发明优选的实施方式,该聚烯烃组合物至少可由基于在至少一个浆料反应器中的第一聚合步骤和在优选包含一个气相反应器的第二聚合步骤的聚合方法生产。优选的浆料反应器为环式反应器。

[0077] 用于生产该随机丙烯共聚物的优选反应器排列为两个连续环式反应器或一个环式反应器后接一个气相反应器。

[0078] 在该催化剂系统被实际用于聚合过程之前,它通常与少量的 α -烯烃(优选丙烯)预聚合,从而提高催化剂性能并改善终产物的形态。

[0079] 在该方法的第一聚合步骤中,该可选的预聚合催化剂系统和由丙烯和乙烯组成的单体投料被投入反应器中。该投料中共聚单体的量最多可为 12wt%。该投料中乙烯的可能最大量取决于在该第一聚合步骤中生成的是丙烯–乙烯随机共聚物(A)还是(B)。如果该第一聚合步骤中生成(A),该投料中的乙烯含量可最高为约 8wt%,从而使得(A)中的乙烯含量不超过 8wt%。

[0080] 聚合可在催化剂系统存在下,在低于 110℃ 的温度和 10–100bar 范围内(优选 30–70bar)的压力下进行。优选地,实施该聚合的条件可使得 20–80wt%、优选 30–70wt% 的终产物在该第一反应器中聚合。

[0081] 作为传统方法,氢可根据需要添加至该第一反应器以调节聚合物的分子量。

[0082] 聚合在第一反应器中完成后,该反应介质被转移至第二反应器,后者可以是气相反应器。如果该第二反应器也是环式反应器,可采用与第一反应器相同的聚合条件范围。

[0083] 在第二反应器中形成了 80–20wt%、优选 70–30wt% 的最终聚合物。在该第二反应器中,如果其为气相反应器,则聚合可在 60–90℃ 的温度和高于 5bar(优选高于 10bar)的压力下进行。丙烯和乙烯可被添加至该第二反应器。如需要,也可将氢添加至该气相反应器。

[0084] 对聚合条件和反应参数的精确控制属于现有技术。在该第一和可选的第二反应器中的聚合完成后,可通过常规步骤回收该聚合物产物。

[0085] 所得的聚合物颗粒可在常规的配合挤出机中与各种添加剂制粒,该添加剂常用于热塑性聚合物组合物,例如稳定剂、抗氧化剂、酸中和剂、紫外吸收剂、抗静电剂等。

[0086] 优选用于本发明所用丙烯–乙烯随机共聚物的聚合的催化剂系统包含 2 族金属和含 4–6 族金属催化剂(包含内部电子供体)。该催化剂系统进一步包含具有铝烷基化合物

的辅催化剂；以及含有硅烷化合物的外部电子供体。可用于本发明的催化剂系统的特别范例披露于，例如，WO 03/000754 和 EP 1 484 345，均在此引入作为参考。

[0087] 根据生产该种催化剂的方法的优选实施方式，它作为具有预定大小范围的颗粒形式提供。该种优选方法包括如下步骤：

[0088] a) 通过将 2 族金属与电子供体或其前体在有机液体反应介质中反应制备所述金属和所述电子供体的络合物的溶液；

[0089] b) 将所述络合物的所述溶液添加至 4-6 族任意一个的过渡金属的至少一种化合物以生成分散相的乳液，其包含 50mol % 以上的在所述络合物中的该 2 族金属；

[0090] c) 搅拌该乳液，该搅拌可选地在乳液稳定剂存在下进行，从而将所述分散相的液滴维持在合适的 5-200 μm 、优选 10-100 μm 、更优选 20-50 μm 的平均粒度范围内；

[0091] d) 固化所述分散相的所述液滴；并

[0092] e) 回收所得的烯烃聚合催化剂的固化颗粒。

[0093] 用于生产本发明的聚烯烃组合物的优选方法包括前述生产该烯烃聚合催化剂的步骤，以及随后通过在包含如下成分的烯烃聚合催化剂系统的存在下聚合丙烯和乙烯得到乙烯含量 CM_A 为 0.5-8wt % 且 MFR(A) 为 5-40g/10min 的第一丙烯-乙烯随机共聚物 (A)

[0094] • 烯烃聚合催化剂

[0095] • 包含铝烷基化合物的辅催化剂，和

[0096] • 包含硅烷化合物的外部供体，并

[0097] 通过在该烯烃聚合催化剂系统的存在下聚合丙烯和乙烯生成第二丙烯-乙烯随机共聚物 (B)，从而使该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 1-10wt % 且 MFR(AB) 为 3-20g/10min，其条件为 $\text{CM}_{AB} > \text{CM}_A$ 且 $\text{MFR}(A)/\text{MFR}(AB) > 1.45$ ，且该聚合物链中的乙烯分布随机性 $R \geq 0.945$ 。

[0098] 用于生产本发明的聚烯烃组合物的进一步优选方法包括前述生产该烯烃聚合催化剂的步骤，以及随后通过在包含如下成分的烯烃聚合催化剂系统的存在下聚合丙烯和乙烯得到乙烯含量 CM_A 为 0.5-8wt % 且 MFR(A) 为 5-40g/10min 的第一丙烯-乙烯随机共聚物 (A)

[0099] • 烯烃聚合催化剂

[0100] • 包含铝烷基化合物的辅催化剂，和

[0101] • 包含硅烷化合物的外部供体，并

[0102] 通过在该烯烃聚合催化剂系统的存在下聚合丙烯和乙烯生成第二丙烯-乙烯随机共聚物 (B)，从而使该聚烯烃组合物的乙烯含量 CM_{AB} 为 1-10wt % 且 MFR(AB) 为 3-20g/10min，其条件为 $\text{CM}_{AB} > \text{CM}_A$ 且其中该聚烯烃组合物具有 0.67 或更大的广度 B 且具有在该聚合物链中 ≥ 0.945 的乙烯分布随机性 R。

[0103] 该聚合物链中乙烯分布的随机性 $R \geq 0.945$ 可通过采用上述烯烃聚合催化剂系统实现。

[0104] 在催化剂的制备中所用的 2 族金属优选为镁，且用于与该 2 族金属化合物反应的该液体有机介质优选包含 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳香族烃（优选甲苯）。

[0105] 与该 2 族金属化合物反应的电子供体化合物优选为芳香族羧酸或二酸的单或二酯，后者能够形成螯合状结构的络合物。所述芳香族羧酸酯或二酯可通过芳香族羧酸氯化

物或二酸二氯化物与 C_2-C_{16} 烷醇和 / 或二醇（优选邻苯二甲酸二辛酯或双（2-乙基己基）邻苯二甲酸酯）的反应原位形成。

[0106] 制备该 2 族金属络合物的反应通常在 20-80℃ 的温度下进行, 当该 2 族金属为镁时, 该镁络合物的制备可有利地在 50-70℃ 的温度下进行。

[0107] 4-6 族金属的化合物优选为 4 族金属的化合物。该 4 族金属优选钛, 与 2 族金属的络合物反应的化合物优选为卤化物。

[0108] 在本发明仍然进一步的实施方式中, 4-6 族金属的化合物还可选自 5 族和 6 族金属, 例如 Cu、Fe、Co、Ni 和 / 或 Pd 化合物。

[0109] 在该催化剂生产方法的优选实施方式中, 在固化该分散相的所述颗粒之前向该反应混合物中添加紊流减少剂 (TMA), TMA 呈惰性, 并可在反应条件下溶解于该反应混合物。

[0110] 该紊流减少剂 (TMA) 或其混合物优选具有线性脂肪族碳骨架链的聚合物, 其可仅通过短侧链进行支链化, 从而在搅拌时带来均一的流动条件。所述 TMA 特别优选地选自具有约 $1-40 \times 10^6$ 的高分子量 Mw (通过凝胶渗透色谱测定) 的 α -烯烃聚合物或其混合物。特别优选的是具有 6-20 个碳原子的 α -烯烃单体的聚合物, 更优选具有上述分子量和总体骨架结构的聚辛烯、聚壬烯、聚癸烯、聚十一碳烯或十二碳烯或其混合物, 最优选的 TMA 为聚聚癸烯。

[0111] 通常, 所述紊流减少剂可在颗粒形成开始前 (即, 至少在该乳液的固化之前) 的任意方法步骤中添加, 且根据该反应混合物的总重以 1-1000ppm、优选 5-100ppm、更优选 5-50ppm 的量添加至乳液。

[0112] 本发明的丙烯-乙烯随机共聚物的制备中使用的催化剂的生产方法的优选实施方式包括: 通过烷氧基镁化合物和电子供体或其前体在包含 C_6-C_{10} 芳香族烃或 C_6-C_{10} 芳香族烃和 C_5-C_9 脂肪族烃混合物的 C_6-C_{10} 芳香族液体反应介质中反应制备镁络合物的溶液; 将所述镁络合物与至少一种四价的 4 族金属的化合物在大于 10℃ 且小于 60℃ 的温度下反应, 从而生成浓稠的乳液, 在 4 族金属 /Mg 摩尔比例为 10-100 的油分散相中 TiCl₄/ 甲苯不溶的油分散相的 4 族金属 /Mg 比例为 0.1-10; 通过在乳液稳定剂的存在下搅拌将所述分散相的液滴维持在 5-200 μm 的大小范围内, 同时加热该乳液以固化所述液滴, 并在固化所述分散相的所述液滴之前向该反应混合物中添加紊流减少剂, 所述紊流减少剂呈惰性, 并可在反应条件下溶解于该反应混合物; 并通过加热固化该分散相的所述颗粒并回收所得的催化剂颗粒。

[0113] 因此, 所述分散和分散相可通过如下事实彼此区分: 当该浓稠的油与含于甲苯的四氯化钛溶液接触时不能溶解。用于建立该种标准的合适 TiCl₄/ 甲苯溶液是摩尔比为 0.1-0.3 的 TiCl₄/ 甲苯。该分散和分散相还可通过如下事实区分: 通过相应 4 族金属 /Mg 摩尔比的比较揭示, 提供用于与 4 族金属化合物反应的 Mg (作为络合物) 的大部分存在于该分散相中。

[0114] 因此, 事实上作为最终催化剂前体的该 Mg 络合物与 4 族金属的基本整个反应产物都成为分散相, 并通过进一步的加工步骤被加工成为最终的干颗粒形式。仍然包含有用量的 4 族金属的分散相可重新加工以回收该金属。

[0115] 通过在低温下 (特别是 10℃ 以上且 60℃ 以下, 优选介于 20℃ -50℃) 进行 Mg 络合物 / 4 族金属化合物的反应可支持形成两相而非单相的反应产物。由于两相会自然地分

离成为下方的浓稠相和上清相,有必要通过搅拌(优选在乳液稳定剂的存在下)使该反应产物保持为乳液。

[0116] 由该乳液的分散相得到的颗粒具有均一的大小、形状(球形),从而使得最终的催化剂在烯烃聚合中极为有效。该形态在加热固化该颗粒的过程中被保留,并当然地在最终洗涤和干燥步骤中得以保留。相反地,很难通过沉淀实现该种形态,因为该过程的成核和生长基本无法控制,且存在大量的可变因素影响该事件。

[0117] 该电子供体优选为芳香族羧酸酯,特别优选的酯为苯二甲酸二辛酯和双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯。该供体可常规地通过芳香族羧酸氯化物前体与 C_2-C_{16} 烷醇和/或二醇的反应原位形成。该液体反应介质优选包含甲苯。

[0118] 此外,可以本领域已知的方式额外地使用乳化剂/乳液稳定剂以促进乳液的形成和/或稳定该乳液。针对所述目的可以使用如表面活性剂,例如基于丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物的类别。优选地,所述乳液稳定剂为丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物,特别是在酯侧链中具有 10 个以上、优选 12 个碳原子以上并优选少于 30 个、优选 12-20 个碳原子的中等大小酯侧链的聚合物。特别优选不带支链的 $C_{12}-C_{20}$ 丙烯酸酯,例如聚(十六烷基)-甲基丙烯酸酯和聚(十八烷基)-甲基丙烯酸酯。

[0119] 已发现当浓稠油中的 4 族金属/Mg 的摩尔比为 1 比 5(优选 2 比 4),而分散相油中的比例为 55 比 65 时可得到最佳结果。一般而言,分散相油中的 4 族金属/Mg 摩尔比例与浓稠油中的相应比例的比值至少为 10。

[0120] 通过加热固化分散相液滴可适当地在 70-150°C,通常为 90-110°C 的温度下进行。

[0121] 最终获得的催化剂是平均大小范围在 5-200 μm ,优选 10-100,更优选 20-50 μm 的所需形式的颗粒。

[0122] 该试剂可以任何顺序被添加至该芳香族反应介质。然而,优选在第一步骤中该烷氧基镁化合物与该电子供体的羧酸氯化物前体反应形成中间体;在第二步骤中所得的产物进一步与该 4 族金属反应。该镁化合物优选在每个烷氧基基团包含 1-20 个碳原子,且该羧酸应包含至少 8 个碳原子。

[0123] 该镁化合物、羧酸氯化物和醇的反应可在 20-80°C,优选 50-70°C 范围内的温度下令人满意地进行。该反应的产物“Mg 络合物”与 4 族金属化合物在更低温度下反应,从而形成两相的油包油产物。

[0124] 用作溶剂的该反应介质可以是芳香族烃或芳香族和脂肪族烃的混合物,后者包含了优选 5-9 个碳原子,更优选 5-7 个碳原子,或其混合物。优选地,在该反应中作为溶剂使用的液体反应介质为芳香族烃,并更优选地选自如下的烃:例如取代的和未取代的苯,优选烷基化的苯,更优选甲苯和二甲苯,最优选甲苯。所述芳香族介质与镁的摩尔比优选小于 10,例如 4-10,优选 5-9。

[0125] 该烷氧基镁化合物基团优选地选自二烷氧基镁,镁二卤化物和醇的络合物,以及镁二卤化物和二烷氧基镁的络合物。它可以是醇和选自二烷基镁、烷基镁烷氧化物、烷基镁卤化物和镁二卤化物的镁化合物的反应产物。它可进一步选自二烷氧基镁、二芳氧基镁、烷氧基镁卤化物、芳氧基镁卤化物、烷基镁烷氧化物、芳基镁烷氧化物和烷基镁芳氧化物。

[0126] 镁二烷氧化物可以是镁二卤化物如二氯化镁或者式 $R'_xR''_yMg$ 的二烷基镁的反应产物,其中 $x+y=2$, x 和 y 在 0.3-1.7 范围内, R' 和 R'' 的每一个为相同或不同的

C₁-C₂₀ 烷基, 优选相同或不同的 C₄-C₁₀ 烷基。典型的烷基镁为乙基丁基镁、二丁基镁、二丙基镁、丙基丁基镁、二戊基镁、丁基戊基镁、丁基辛基镁和二辛基镁。优选地, R' 为丁基基团而 R'' 为辛基基团, 即, 该二烷基镁化合物为丁基辛基镁, 最优选该二烷基镁化合物为 Mg[(Bu)_{1.5}(Oct)_{0.5}]。

[0127] 二烷基镁、烷基镁烷氧化物或镁二卤化物可与多羟醇 R(OH)_m (其中 m 在 2-4 范围内) 或单羟醇 ROH 或其混合物反应。

[0128] 典型的 C₂-C₆ 多羟醇可以是直链或支链化的, 并包括乙二醇、丙二醇、亚丙基二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、频那醇、二乙二醇、三乙二醇以及丙三醇等三醇、羟甲基丙烷和季戊四醇。

[0129] 该芳香族反应介质还可包含单羟醇, 其可以是直链或支链。典型的 C₁-C₅ 单羟醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、仲戊醇、叔戊醇、二乙基甲醇、akt. 戊醇、仲异戊醇、叔丁基甲醇。典型的 C₆-C₁₀ 单羟醇为己醇、2-乙基-1-丁醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、2-庚醇、4-庚醇、2,4-二甲基-3-戊醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-壬醇、5-壬醇、二异丁基甲醇、1-癸醇和 2,7-二甲基-2-辛醇。典型的 > C₁₀ 单羟醇为 n-1-十一烷醇、n-1-十二烷醇、n-1-十三烷醇、n-1-十四烷醇、n-1-十五烷醇、1-十六烷醇、n-1-十七烷醇和 n-1-十八烷醇。该单羟醇可以是不饱和的, 只要不是催化剂毒物。

[0130] 优选地单羟醇为式 ROH 的单羟醇, 其中 R 为 C₂-C₁₆ 烷基基团, 最优选 C₄-C₁₂ 烷基基团, 特别是 2-乙基-1-己醇或 1-辛醇。

[0131] 优选地, 基本上所有的芳香族羧酸酯是羧酸卤化物 (优选二羧酸卤化物, 更优选不饱和的二羧酸二卤化物, 最优选苯二甲酸二氯化物) 与该单羟醇的反应产物。

[0132] 含有卤素的四价 4 族金属的化合物优选为四卤化钛。与四卤化钛等同的是烷氧基卤化钛和卤化剂的组合, 其能够原位形成四卤化钛。最优选的卤化物是氯化物。

[0133] 已知, 在该催化剂制备过程中添加至少一种卤化烃可以获得更好的催化活性。反应活性卤化烃优选具有式 R' " X' " _n, 其中 R' " 为 C₁-C₂₀ 烃基基团, 特别是 C₁-C₁₀ 脂肪族烃基基团, X' " 为卤素, 优选氯, n 为 1-4 的整数。

[0134] 该种氯化烃包括一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷 (氯仿)、四氯甲烷、一氯乙烷、(1,1)-二氯乙烷、(1,2)-二氯乙烷、(1,1,1)-三氯乙烷、(1,1,2)-三氯乙烷、(1,1,1,2) 四氯乙烷、(1,1,2,2) 四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、(1,2)-二氯丙烷、(1,3)-二氯丙烷、(1,2,3)-三氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、异丁基氯、叔丁基氯、(1,4)-二氯丁烷、1-氯戊烷和 (1,5)-二氯戊烷。该氯化的烃还可以是不饱和的, 只要该不饱和不在最终催化剂中作为催化剂毒物。

[0135] 在上文的式中, R' " 优选 C₁-C₁₀ 烷基基团, X' " 优选氯, n 优选 1 或 2。优选的化合物包括丁基氯 (BuCl)、二氯烷烃如 (1,4)-二氯丁烷和叔丁基氯。

[0136] 此处所述的催化剂制备可分批、半连续或连续进行。在该种半连续或连续方法中, 该 2 族金属和所述电子供体的络合物 (通过所述金属的化合物与所述电子供体在有机液体反应介质中的反应制备得到) 的溶液与溶解在相同或不同有机反应介质中的至少一种过渡金属的化合物混合。然后将所谓的溶液进行搅拌 (可在乳液稳定剂的存在下进行搅拌), 然后将搅拌的乳液投入温度梯度反应器, 其中该乳液经历温度梯度, 从而固化该乳液的分

散相的液滴。TMA 优选在将该搅拌溶液投入温度梯度反应器之前包含在该络合物溶液中被添加至该溶液。

[0137] 在将所述搅拌乳液投入该温度梯度反应器时,可额外地向该梯度反应器投入与该液滴不溶的惰性溶剂,用以增加液滴形成并带来该催化剂颗粒的均一粒径,该颗粒在通过所述线时在该温度梯度反应器中形成。该种额外的溶剂可与上文具体解释的用于制备 2 族金属络合物溶液的有机液体反应介质相同。

[0138] 该催化剂的固化颗粒可随后通过流内过滤单元回收,并优选的进行洗涤以去除未反应的起始原料。

[0139] 所回收的颗粒产品用烃(优选地选自芳香族和脂肪族烃,优选甲苯,特别是热(例如,90℃)甲苯)至少洗涤一次,优选至少两次,最优选至少三次,其包含了少量的,优选约 0.01-10vol% 的 TiCl_4 或烷基氯化铝,例如二乙基氯化铝(DEAC)。进一步的洗涤步骤可以有利地以庚烷进行,最优选以热(例如,90℃)庚烷进行,并进一步以戊烷洗涤。洗涤步骤通常包括数个子步骤。优选的洗涤顺序为,例如,用 90℃ 的甲苯洗涤一次,用 90℃ 的戊烷洗涤两次,再用室温的戊烷洗涤一次或两次。

[0140] 最后,通过例如蒸发或吹氮气干燥洗涤的催化剂。

[0141] 洗涤和干燥后,该催化剂可被储存待用或者可进行进一步处理或者立即被投入聚合反应器。

[0142] 根据本发明使用的该催化剂系统还可包含烷基铝化合物,其优选具有通式 $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$,其中 R 表示具有 1-20 个、优选 1-10 个、更优选 1-6 个碳原子的直链或支链化的烷基基团, X 表示卤素而 n 表示 0、1、2 或 3,其中该烷基铝在该催化剂的固化颗粒回收之前被加入并与该搅拌乳液的分散相的液滴接触。

[0143] 进一步地优选至少部分该铝化合物以纯化合物形式或溶液形式由乳液形成开始之前的短时间内添加直至向洗涤液体(如甲苯)中添加,添加的量使得该颗粒中最终的 Al 含量为最终催化剂颗粒重量的 0.05-1wt%,优选 0.1-0.8wt%,最优选 0.2-0.7wt%。最优选的 Al 含量可随着 Al 化合物类型和添加步骤而变化。例如,在部分情况下,最优选的量可以是 0.1-0.4wt%。

[0144] 更进一步地,优选使用三 $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_6)$ -烷基铝化合物,最优选使用三乙基铝。

[0145] 在 Ziegler-Natta 催化剂中,烷基铝化合物被用作辅催化剂,即,用于活化该催化剂。在聚丙烯催化剂的活化过程中,烷基铝不仅还原和烷基化该活化金属,还能影响供体组成。已经公知烷基铝化合物可以去除用作内部供体的羧酸酯。同时,外部供体可被固定在该催化剂上。典型地,三乙基铝(TEAl)被用作辅催化剂,而硅烷被用作外部供体,如文献 Sacci, M. C;Forlini, F.;Tritto I. And Locatelli P., Macromolecules, 1996, 29, 3341-3345 和 Sacci, M. C;Tritto J.;Shan, C. 和 Mendichi, R., Macromolecules, 1991, 24, 6823-6826 所披露。

[0146] 在本发明所用的催化剂中,该内部供体(优选双(2-乙基己基)苯二甲酸酯(DOP))可通过使用烷基铝化合物从催化剂中明显提取。提取的水平取决于该烷基铝的浓度。浓度越高,就可提取越多的内部供体。此外,外部供体与烷基铝的一起添加可以改善供体交换。反应时间越长,越多的外部供体会结合到催化剂上。

[0147] 特别优选的外部供体为如下任意的供体:环己基甲基二甲氧基硅烷、二环戊

基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷以及二叔丁基二甲氧基硅烷。最优选的是环己基甲基二甲氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷,特别优选环己基甲基二甲氧基硅烷。

[0148] 优选在该催化剂颗粒固化后向该催化剂添加含有烷基铝和外部供体的有机溶剂(例如,戊烷)的溶液。

[0149] 通过上述方法获得的催化剂是非固载化的 Ziegler-Natta 催化剂。与传统催化剂如传统 Ziegler-Natta 催化剂不同,非固载化的催化剂不使用任意外部载体,其支撑在硅石或 MgCl_2 上。

[0150] 催化剂系统产品其它优选的实施方式包括 WO 03/000754 中所述的所有优选实施方式。

[0151] 特别优选地,本发明的聚烯烃组合物在生产成为厚度为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 的流延薄膜时显示了用 121°C 灭菌 30 分钟后的浊度值和灭菌前浊度值的差(Δ 浊度)表示的透明度不超过 10.0%。优选的 Δ 浊度范围为 0.1–8.0%,更优选 0.1–7.0%。

[0152] 灭菌通常在 120°C 和 130°C 之间,优选 121°C 下进行,持续 10 分钟至 1 小时,优选 30 分钟。

[0153] 此外,本发明的聚烯烃组合物可以优选的具有根据 ISO 178 测得的低于 1000MPa,更优选低于 900MPa 的弯曲模量。该聚烯烃组合物的弯曲模量优选至少 300MPa。

[0154] 此外,在本发明中该聚烯烃组合物优选具有通过差示扫描量热法(DSC)测得的 20–55%,更优选 30–50%的结晶性。

[0155] 聚合物的结晶性体现了该聚合物成分的分子内和分子间的有序程度。它可在根据 ISO 3146 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下进行的标准 DSC 实验中由熔解焓 ΔH_m 计算得到,并假定完全结晶丙烯同聚物的熔解焓为 209J/g (参见,例如以下的参考文献:Markus Gahleitner, Pirjo Jaaskelainen, Ewa Ratajski, Christian Paulik, Jens Reussner, Johannes Wolfschwenger & Wolfgang Neißl, Propylene-Ethylene Random Copolymers: Comonomer Effects on Crystallinity and Application Properties, J. Appl. Polym. Sci. 95 (2005) 1073–81)。

[0156] 进一步优选本发明的聚烯烃组合物中的二甲苯可溶物的含量为 0.5–10wt. %,更优选 1–8wt. %。

[0157] 本发明的聚烯烃组合物通常用于获得膜,由该膜可生产所需的最终用途的制品。该膜可通过本领域技术人员已知的任意方法制备,但优选通过流延薄膜方法或吹塑薄膜方法生产。也可使用叠辊(roll stack)法。

[0158] 所生产的膜可具有不同的厚度,优选介于 $20\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ 。包含本发明的聚烯烃组合物的膜厚为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的流延薄膜可适当地具有根据 ISO 527-2 测得的在纵向不超过 800MPa 的拉伸模量。

[0159] 包含本发明的聚烯烃组合物的膜厚为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 的流延薄膜可适当地具有如下特征:

[0160] 所生成的膜根据 ASTM D 1003 的浊度值不超过 2%,在 121°C 灭菌 30 分钟后根据 ASTM D 1003 的浊度值不超过 10%。

[0161] 1. 测定方法

[0162] a) 熔解物流速

[0163] 熔解物流速可根据 ISO 1133 测定,并以 g/10min 表示。MFR 体现了聚合物的流动性,进而体现了它的可加工性。熔解物流速越高,该聚合物的粘度越低。丙烯组合物和聚合物的 MFR 在 230℃ 下 2.16kg 负荷下测定。

[0164] b) 熔解温度 T_m

[0165] 熔解温度可通过差示扫描量热法 (DSC) 根据 ISO 3146 测定;它测定为在环境温度和 210℃ 之间 +10/-10/+10K/min 的顺序加热/冷却/加热的第二次加热扫描过程中的温度下的最大熔解峰。

[0166] c) 乙烯含量

[0167] 乙烯含量可采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测定,并以 733cm⁻¹ 处的峰高作为乙烯含量的量度。该测量在 50 μm 厚度的压塑成膜上进行,并采用根据 EN 17025 的 ¹³C-NMR 测量建立的校正曲线。

[0168] d) 膜的拉伸模量

[0169] 拉伸模量可根据 ISO 527-2 在 50 μm 厚的流延薄膜上以纵向和横向测定。

[0170] e) 浊度

[0171] 流延薄膜的浊度可参照 ASTM D 1003/92 在 80 μm 厚的流延薄膜和在根据 EN ISO 1873-2 制备的 60×60×2mm 的注塑试样上测定。

[0172] 可通过测量在 121℃ 灭菌 30 分钟之前和之后的浊度,并计算这些值的差值得到 Δ 浊度。

[0173] f) 二甲苯可溶物 (XS 或 XCS) 含量:

[0174] 为了测定 XS 分数,将 2.0g 聚合物在 135℃ 搅拌下溶解于 250ml 对二甲苯。30±2 分钟后,使该溶液在环境温度下冷却 5 分钟,然后在 23±0.5℃ 下沉降 30 分钟。用纸过滤器将溶液过滤进入两个 100ml 烧瓶中。将第一个 100ml 烧瓶中的溶液在氮气流中蒸发,并在 90℃ 下的真空中干燥残留物,直至达到恒重。然后可通过下式计算二甲苯可溶物 (XS) 分数:

$$[0175] \quad XS[\%] = (100m_1V_0)/(m_0V_1)$$

[0176] 其中 m_0 为初始聚合物量 [g], m_1 为残留物重量 [g], V_0 是初始体积 [ml], V_1 是分析样本的体积 [ml]。

[0177] g) 多分散性 (M_w/M_n)

[0178] 通过尺寸排阻色谱测定重量平均分子量 (M_w) 和数量平均分子量 (M_n) 和多分散性 = (M_w/M_n): M_w 、 M_n 和 (M_w/M_n) 可通过配备了两个混合床和一根 107A TSK-Ge1 柱 (TOSOH AAS 16S) 以及差示折光检测器的 Millipore Waters ALC/GPC 在 135℃ 的操作下测定。溶剂 1, 2, 4- 三氯苯的流速为 1ml/min。用窄分子量分布聚苯乙烯标准以及窄和宽聚丙烯来校正该柱。可参考 ISO 16014。

[0179] h) 弯曲模量

[0180] 弯曲模量可参照 ISO 178 对根据 EN ISO 1873-2 制备的 60×60×2mm 注塑试样进行测定。

[0181] i) 广度 B

[0182] 可采用流变学方法,基于用 RMS-800 流变性理学频谱计进行的动态测试测得的 G' (储能模量)、 G'' (损耗模量) 和 G_c (交换模量) 测定分子量分布。用一克聚合物制备

样本,所述样本厚度为 3mm,直径为 25mm;然后将其置于上述装置中,并逐渐升高温度,直至 90 分钟后达到 200℃ 的温度。在该温度下进行测试,其中 G' 和 G'' 作为频率的函数测定。

[0183] 根据 Cox/Merz 关系 (Cox and Merz, J. Polym. Sci. 28, 619, 1958), 复数粘度 η^* 可由储能和损耗模量得到

$$[0184] \quad \eta^* = \frac{(G'^2 + G''^2)^{1/2}}{\gamma'}$$

[0185] 为 $\omega = \gamma'$ 时的剪切粘度 $\eta(\gamma')$; ω 为频率而 γ' 为剪切速率。

[0186] 分子量分布可随后由广度参数 B 表征,通过 Carreau-Yasuda 方程确定:

$$[0187] \quad \eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 [1 + (\lambda \dot{\gamma})^B]^{(n-1)/B}$$

[0188] 其中 η_0 为零剪切粘度, λ 为与临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{crit}$ (低剪切速率下的零剪切速率线和高剪切速率下的幂律区相交处的剪切速率) 的倒数相同的特征松弛时间, n 为高剪切速率下的“幂律指数”, B 为过渡广度参数。该流量曲线模型的模型参数可与分子量分布的特征量相关 (Bernreitner 等人, Polym. Testing 11, 89, 1992)。这些参数确定的细节也可在上述文献中发现。

[0189] 在本发明中,该广度参数 B 优选至少为 0.68,更优选至少 0.7。

[0190] j) 随机性 R

[0191] 此处所用的随机性 R 定义为随机结合的乙烯的量与该丙烯-乙烯随机共聚物中乙烯的总量的比例。乙烯的总量是随机结合乙烯的相应量和以嵌段方式结合的乙烯的量的总和。两种量 (“随机-乙烯”和“嵌段-乙烯”) 均可通过 FTIR 测定。乙烯的总浓度对应于 733cm^{-1} 处的峰高。嵌段-乙烯的浓度对应于 720cm^{-1} 处的峰面积。随机-乙烯的浓度计算为总乙烯减去嵌段-乙烯的差。相应的乙烯量可通过以 ^{13}C -NMR 建立校正曲线的 FTIR 光谱测定。

[0192] 720cm^{-1} 处的峰面积通过如下方式测定:

[0193] • 记录待测定随机性的样本的第一光谱

[0194] • 记录随机共聚物 (该共聚物具有约 4wt% 的乙烯) 的 XCU (不溶于冷二甲苯) 部分组成的样本的第二光谱。随机共聚物的 XCU 部分仅包含随机结合的乙烯。

[0195] • 电子升高/降低该第二光谱,使得在 733cm^{-1} 处的峰具有与第一光谱相同的高度。

[0196] • 从第一光谱减去由此修改的第二光谱。

[0197] • 现在可测定该第一光谱的 720cm^{-1} 处的峰的峰面积,并在校正曲线的帮助下确定相应的嵌段乙烯含量。

[0198] 2. 实施例

[0199] (a) 催化剂制备

[0200] Mg-络合物的制备

[0201] 在 20℃ 下向 150l 钢反应器添加 19.4kg 的 2-乙基己烷-1-醇。然后向充分搅拌的醇中缓慢添加 56.0kg 20% BOMAG A (商品名) $[\text{Mg}(\text{Bu})_{1.5}(\text{Oct})_{0.5}]$ 的甲苯溶液。然后将混合物的温度升高至 60℃,并使该反应物在该温度下反应 30 分钟。添加 5.5kg 的 1,2-邻苯二甲酰二氯后,将反应混合物在 60℃ 下继续搅拌 30 分钟以确保完全反应。然后在 60℃

下添加 13.8kg 1-氯丁烷,在该温度下继续搅拌 30 分钟。冷却至室温后,得到黄色溶液。

[0202] 催化剂制备

[0203] 将 100ml 的四氯化钛放入配备了机械搅拌器的 11 反应器。将混合速度调节至 110rpm。添加 50ml 正庚烷后,在 25℃ 下 10 分钟内向该充分搅拌的反应混合物添加 180ml 的 Mg-络合物溶液。添加后形成深红色乳液。添加 Mg-络合物后,添加含有 45mg 聚癸烯的 15ml 甲苯溶液。添加 10ml 的 **Viscoplex**[®] 1-254。添加后 10 分钟,将反应器的温度升高至 90℃,并在该温度下继续搅拌 30 分钟。沉降和过滤后,用含有 0.1vol% 二乙基氯化铝的 200ml 甲苯在 90℃ 下洗涤该固体 35 分钟。然后用两次 150ml 庚烷继续洗涤 10 分钟。然后从反应器中取出该催化剂,并作为具有 100ml 庚烷的浆料放入分离干燥容器。最后,通过向该催化剂床吹氮气在 60℃ 下干燥该固体催化剂。

[0204] (b) 聚烯烃组合物的生产及其性能

[0205] 一种连续多步骤方法被用于生产该聚烯烃组合物。该方法包括预聚合步骤,环式反应器和流化床气相反应器。

[0206] 将催化剂系统(催化剂,三乙基铝(TEA1)和环己基甲基二甲氧基硅烷(C-供体))和丙烯投入 30℃ 下操作的预聚合反应器。该预聚合的催化剂用于后续的聚合反应器中。

[0207] 将丙烯、乙烯和氢以及该预聚合的催化剂投入环式反应器中,该环式反应器作为主体反应器在 70-75℃ 的温度以及 55bar 的压力下操作。该单体以 50-100kg/h 的速度投入该环式反应器。该催化剂的投料量为 20-25g/吨单体。TEA1 的投料量为 0.2-0.3kg/吨单体。选择 40 : 1[mol/mol] 的 TEA1/供体比例。在该环式反应器中生成第一丙烯-乙烯随机共聚物(A)。

[0208] 然后,将聚合物的浆料流从该环式反应器投入在 85℃ 的温度和 20bar 的压力下操作的气相反应器。将更多的丙烯、乙烯和氢投入该气相反应器以控制最终聚合物的所需性能。在该气相反应器中生成第二丙烯-乙烯随机共聚物(B)。

[0209] 在组合了冷却辊和卷取辊,压辊直径 30mm 且缝模为 200×0.5mm 的单螺杆挤出机上生产流延薄膜。模中的熔解温度为 260℃。冷却辊和卷取辊的温度保持在 15℃。通过改变挤出量和卷曲速度的比例来调节 50 μm 和 80 μm 的膜厚。

[0210] 以下添加剂被加入用于生产本发明的膜的聚烯烃组合物中,以及加入用于在膜生产前生产比较膜的聚烯烃组合物中:0.05wt.% 硬脂酸钙、0.05wt.% **Irganox**[®] 1010、0.05wt.% **Irgafos**[®] 168、0.2wt.% 芥子酸酰胺以及 0.18wt.% 人工硅石(**Sylobloc**[®] 45)。

[0211] 实施例 1 和 2(E1 和 E2) 以及比较实施例 1 和 2(C1 和 C2) 的结果显示于表 1 中。

[0212] 表 1

[0213]			环式			GPR			
[0214]		MFR	C2	分数		MFR	C2	分数	MFR 比例
[0215]									随机性 R
								环式 /GPR	
[0216]		g/10min	wt%	%		g/10min	wt%	%	—
[0217]	E1	22.6	2.0	50.6		11.8	3.0	49.4	1.9
[0218]	C1	14.0	1.9	46.1		9.9	3.1	53.9	1.4
[0219]	E2	24.4	1.9	47.1		11.6	3.1	52.9	2.1
									—

[0220]	C2	14.2	2.0	49.7	9.9	3.2	50.3	1.4	0.972
[0221]		DSC			SEC			流变学 200℃	
[0222]		Tm	Hm	Mw	Mn	Mw/Mn	η 0 (CY)	B (CY)	XCS
[0223]		℃	J/g	kg/mol	kg/mol	—	Pa. s	—	wt%
[0224]	E1	143.2	86.2	295	66	4.5	2100	0.72	3.8
[0225]	C1	143.9	85.7	306	70	4.4	2410	0.66	4.5
[0226]	E2	143.5	82.9	295	66	4.5	2130	0.70	4.1
[0227]	C2	142.8	87.2	301	69	4.4	2380	0.66	4.3
[0228]		模塑试样		50 μ m 流延薄膜		80 μ m 流延薄膜			
[0229]		60×60×2mm FM 模塑		拉伸模量		光学			
[0230]		浊度	FM	MD	TD		浊度 bst.	浊度 st.	
[0231]		%	MPa	MPa	MPa		%	%	
[0232]	E1	82.7	898	558.9	563.0	0.2	7.2		
[0233]	C1	82	864	540.0	543.1	0.2	15.9		
[0234]	E2	81.5	892	550.2	565.2	0.8	8		
[0235]	C2	81.2	856	534.6	542.0	0.9	16.2		
[0236]	参数：								
[0237]	MFR	230℃ /2.16kg							
[0238]	C2	乙烯含量							
[0239]	XCS	冷二甲苯可溶物							
[0240]	FM	弯曲模量							
[0241]	bst.	灭菌前							
[0242]	St.	121℃ /0.5h 灭菌							