



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106947166 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201610928607.5

C08L 23/18(2006.01)

(22)申请日 2010.11.18

(30)优先权数据

09176916.6 2009.11.24 EP

(62)分案原申请数据

201080053267.7 2010.11.18

(71)申请人 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 G.佩勒加蒂 M.格拉齐

S.斯帕塔罗

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周李军

(51)Int.Cl.

C08L 23/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

具有改善密封能力的聚烯烃组合物

(57)摘要

一种具有改善密封能力的聚烯烃组合物,所述组合物包含70至95%一种或多种丙烯与一种或多种选自乙烯、C₄-C₈ α -烯烃及其组合的共聚单体的共聚物,其中(A)中共聚单体含量为5至25%;和5至30%重量具有60MPa或更小弯曲模量的1-丁烯(共聚物)聚合物(B)。

1. 聚烯烃组合物,所述聚烯烃组合物包含均以重量百分数计:

A) 70至95%一种或多种丙烯与一种或多种选自乙烯、C₄-C₈ α-烯烃及其组合的共聚单体的共聚物,其中(A)中共聚单体含量为5至25%,优选7至20%;

B) 5至30% 1-丁烯(共聚物)聚合物,所述(共聚物)聚合物具有:

- 75%重量或更多(优选80%重量或更多,更优选84%重量或更多,甚至更优选90%重量或更多)1-丁烯衍生单元的含量;

- 60MPa或更小(优选40MPa或更小,更优选30MPa或更小)的弯曲模量。

2. 权利要求1的聚烯烃组合物,所述聚烯烃组合物具有等于或大于2g/10min的MFR。

3. 权利要求1的聚烯烃组合物,其中组分A)包含,所有百分数均以重量计:

A^I) 15-80%(优选20-60%,更优选20-50%)一种或多种丙烯共聚物,所述共聚物选自(A^I 1)包含1-7%乙烯的丙烯/乙烯共聚物;(A^I 2)包含2至小于14%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物;(A^I 3)包含0.5-4.5%乙烯和2-6%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与乙烯和一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物,其条件为(A^I 3)中乙烯和C₄-C₈ α-烯烃的总含量等于或低于6.5%;

A^{II}) 20-85%(优选40-80%,更优选50-80%)一种或多种丙烯共聚物,所述共聚物选自(A^{II} 1)包含14%至30%(优选14.5%至25%)C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物;(A^{II} 2)包含0.5-5%乙烯和9-30%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与乙烯和一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物。

4. 权利要求1的聚烯烃组合物,其中组分A)包含,所有百分数均以重量计:

A^I) 15%至60%(优选20%至60%,更优选20%至50%)丙烯与 C₄-C₈ α-烯烃(优选丁烯)的共聚物,所述共聚物包含大于10%,优选11%或更多,但小于14%,更优选最多13%-13.5%的所述C₄-C₈ α-烯烃;

A^{II}) 40%至85%(优选40%至80%,更优选50%至80%)丙烯与 C₄-C₈ α-烯烃(优选1-丁烯)的共聚物,所述共聚物包含14%至30%(优选14.5%至25%,更优选14.5%至22%)所述C₄-C₈ α-烯烃,和任选0.5%至3%乙烯;

其条件为丙烯聚合物组合物中C₄-C₈ α-烯烃的总含量高于10%。

5. 权利要求1的聚烯烃组合物,其中组分A)具有2.5至10g/10min的MFR值。

6. 权利要求1的聚烯烃组合物,其中组分(B)选自:

B1) 1-丁烯均聚物或1-丁烯与至少另一种α-烯烃的共聚物,优选丙烯作为共聚单体,所述均聚物或共聚物具有25至55%的全同立构五元组分百分数(mmmm%);

B2) 1-丁烯/乙烯共聚物,所述共聚物具有等于或高于96%的全同立构五元组分百分数(mmmm%),并且乙烯单元的总含量为10-25%摩尔;

B3) 1-丁烯聚合物,所述聚合物具有通过GPC测定低于3的分子量分布(Mw/Mn),并且具有至少一种以下性质:

- 没有在DSC可检测的熔点(T_mII);

- 在老化后可测量的熔融焓(ΔH_f)。

7. 单或多层薄膜或片,其中至少一层包括权利要求1的组合物。

具有改善密封能力的聚烯烃组合物

[0001] 本申请是申请日为2010年11月18日,申请号为201080053267.7,发明名称为“具有改善密封能力的聚烯烃组合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于制备可热密封薄膜的包含丙烯共聚物和1-丁烯聚合物的聚烯烃组合物及其片和薄膜。

背景技术

[0003] 在现有技术,将丙烯与其它烯烃(主要乙烯,1-丁烯或两者)的结晶共聚物或这些共聚物与其它烯烃聚合物的混合物称为可热密封材料。

[0004] 在配位催化剂存在下,通过丙烯与少量其它烯烃共聚单体聚合,得到这些结晶共聚物。

[0005] 经聚合共聚单体单元在统计上分布于所得共聚物,并且所述共聚物的熔点结果低于结晶丙烯均聚物的熔点。所述共聚物的始封温度(以后详细定义)也有利地低。

[0006] 为了发现热密封能力(如低始封温度显示)和其它有用性质(如在有机溶剂的溶解性、光学性质(雾度和光泽)和流变性质)之间的良好平衡,在现有技术公开很多技术解决方法。

[0007] 具体地讲,已公布欧洲专利申请483523公开在聚合过程中直接制备的组合物,所述组合物具有低始封温度和室温在二甲苯或在50°C在正己烷中低可溶部分含量。这些组合物包含(以重量计):

- 30-60%包含80-98%丙烯的丙烯和 C₄-C₈ α-烯烃的共聚物;

- 35-70%丙烯与乙烯和任选1-10% C₄-C₈ α-烯烃的共聚物,其中乙烯的含量在C₄-C₈ α-烯烃不存在时为5-10%,或在C₄-C₈ α-烯烃存在时为0.5-5%。

[0008] 已公布欧洲专利申请674991公开在聚合过程中直接制备的其它组合物,所述组合物除了具有低始封温度和有机溶剂中的低可溶聚合物部分含量外,还具有良好的油墨附着力。这些组合物包含(以重量计):

- 20-60%包含1至5%乙烯的丙烯与乙烯的共聚物;

- 40-80%丙烯与乙烯和 C₄-C₈ α-烯烃的共聚物,乙烯含量为1-5%,C₄-C₈ α-烯烃含量为6-15%;

组合物中乙烯的总含量为1-5%,组合物中C₄-C₈ α-烯烃的总含量为2.4-12%。

[0009] 包含两种不同丙烯与较高α-烯烃的共聚物的其它可热密封组合物公开于已公布欧洲专利申请560326和US-A-5948547。

[0010] 在W0 00/11076中描述具有改善性质的可热密封组合物。一般通过序列聚合制备的前体降解得到的这些组合物包含(重量百分数):

- 20-80%一种或多种丙烯共聚物,所述共聚物选自(i)包含1-7%乙烯的丙烯/乙烯共聚物;(ii)包含2-10%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物;(iii)包含

0.5-4.5%乙烯和2-6%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与乙烯和一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物,其条件为乙烯和C₄-C₈ α-烯烃的总含量等于或低于6.5%;

-20-80%一种或多种丙烯共聚物,所述共聚物选自包含大于10%至30%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物;和包含1-7%乙烯和6-15%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与乙烯和一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物。

[0011] 在W003031514中描述丙烯聚合物组合物,所述组合物具有热封能力、在有机溶剂中低可溶部分含量和光学性质(特别是很低雾度和高光泽)的特别有价值平衡,所述组合物包含:

A) 15%至60%丙烯与 C₄-C₈ α-烯烃(优选丁烯)的共聚物,所述共聚物包含大于10%但小于14%所述C₄-C₈ α-烯烃;

B) 40%至85%丙烯与 C₄-C₈ α-烯烃的共聚物,所述共聚物包含14%至30%所述C₄-C₈ α-烯烃和任选0.5%至3%乙烯;

其条件为丙烯聚合物组合物中C₄-C₈ α-烯烃的总含量高于10%。

[0012] 这些组合物也可经过降解,以达到所需流变性质,特别是足够高MFR(熔体流速)值。

发明内容

[0013] 现在已意外地发现,通过较大量特定丙烯共聚物与具有低弯曲模量值的1-丁烯聚合物混合,得到热封性和光学性质(特别是低雾度和高光泽)的进一步改善平衡。

[0014] 因此,本发明提供聚烯烃组合物,所述组合物包含(以重量计):

A) 70至95%重量(优选75至90%重量,更优选80至90%重量)一种或多种丙烯与一种或多种选自乙烯、C₄-C₈ α-烯烃及其组合的共聚单体的共聚物,其中(A)中共聚单体含量为5至25%重量,优选7至20%重量;

B) 5至30%(优选10至25%,更优选10至20%) 1-丁烯(共聚物)聚合物,所述(共聚物)聚合物具有:

- 75%重量或更多(优选80%重量或更多,更优选84%重量或更多,甚至更优选90%重量或更多) 1-丁烯衍生单元的含量;

- 60MPa或更小(优选40MPa或更小,更优选30MPa或更小)的弯曲模量。

[0015] A) 和B) 的所述量是指A) 和B) 的总重量。

[0016] 如前所述,本发明的组合物具有低始封温度(优选低于100℃,更优选低于90℃),低雾度值(根据实施例中的所述的方法对薄膜测量,优选低于1%,更优选等于或低于0.5%),和高光泽值(根据实施例中的所述的方法对薄膜测量,优选高于85% o)。

[0017] 除了减小热封性和良好光学性质的所述平衡外,本发明的组合物还基本不含凝胶(也称为“鱼眼”),这是改善均匀性和提高加工性的量度。

[0018] 在本发明的组合物中,特别优选的是具有等于或大于2g/10min的MFR值的组合物,更优选等于或大于6g/10min.,最优选等于或大于7g/10min.,上限表示为15g/10min.实际上,这些组合物特别适用于需要熔融加工条件,如一般用于制造双取向聚丙烯(BOPP)薄膜的双泡方法的条件。

[0019] 从以上丙烯共聚物(A)的定义,很明显术语“共聚物”包括包含多于一种共聚单体

的聚合物。

[0020] C₄-C₈ α-烯烃和以后作为烯烃共聚物中共聚单体报告的所有α-烯烃选自具有式CH₂=CHR的烯烃,其中R为直链或支链烷基或具有适合数目碳原子的芳基;因此,例如对于C₃-C₁₀ α-烯烃1至8个碳原子,或者对于C₄-C₁₀ α-烯烃2至8个碳原子。

[0021] C₃-C₁₀ α-烯烃的具体实例为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和1-辛烯。

[0022] 组分(A)的优选实例为包含以下组分的组合物(以重量计):

A^I) 15-80%(优选20-60%,更优选20-50%)一种或多种丙烯共聚物,所述共聚物选自(A^I 1)包含1-7%乙烯的丙烯/乙烯共聚物;(A^I 2)包含2至小于14%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物;(A^I 3)包含0.5-4.5%乙烯和2-6%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与乙烯和一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物,其条件为(A^I 3)中乙烯和C₄-C₈ α-烯烃的总含量等于或低于6.5%;

A^{II}) 20-85%(优选40-80%,更优选50-80%)一种或多种丙烯共聚物,所述共聚物选自(A^{II} 1)包含14%至30%(优选14.5%至25%)C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物;(A^{II} 2)包含0.5-5%乙烯和9-30%C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与乙烯和一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物。

[0023] 组分(A)的特别优选实例为包含以下组分的组合物(以重量计):

A^I) 15%至60%(优选20%至60%,更优选20%至50%)丙烯与C₄-C₈ α-烯烃(优选丁烯)的共聚物,所述共聚物包含大于10%,优选11%或更多,但小于14%,更优选最多13%-13.5%的所述C₄-C₈ α-烯烃;

A^{II}) 40%至85%(优选40%至80%,更优选50%至80%)丙烯与C₄-C₈ α-烯烃(优选丁烯)的共聚物,所述共聚物包含14%至30%(优选14.5%至25%,更优选14.5%至22%)所述C₄-C₈ α-烯烃;和任选0.5%至3%乙烯;

其条件为丙烯聚合物组合物中C₄-C₈ α-烯烃的总含量高于10%。

[0024] 这些组合物及其制备在前述W003/031514中公开。

[0025] 所述共聚物中或丙烯的优选共聚单体为乙烯和1-丁烯。

[0026] 优选包含组分(A^I)和(A^{II})的所述丙烯聚合物组合物中C₄-C₈ α-烯烃的总含量等于或大于13%,更优选大于14.5%,并且最高20%-25%。

[0027] 优选共聚物(A^I)基本不含乙烯。

[0028] 在230℃用2.16kg负荷测量,丙烯共聚物或丙烯共聚物组合物(A)的优选MFR值为2至15g/10min,更优选2.5至10g/10min。

[0029] 所述MFR值可直接在聚合中得到,或者通过使具有较低MFR值的前体聚合物或聚合物组合物经过降解得到。

[0030] 通过在聚合过程中使用Ziegler-Natta催化剂或基于金属茂的催化剂系统,可制备丙烯的所有所述共聚物。

[0031] 所述催化剂和聚合方法在现有技术已知。

[0032] 可使用在现有技术已知的常规分子量调节剂,如链转移剂(例如,氢或ZnEt₂)。

[0033] Ziegler-Natta催化剂的优选实例为负载型催化剂系统,所述催化剂系统包含三烷基铝化合物、任选的电子给体和包含负载于无水氯化镁上的Ti的卤化物或卤素-醇化物

和任选的电子给体化合物的固体催化剂组分。具有上述特征的催化剂和利用这些催化剂的聚合方法在专利文献中熟知,USP 4,399,054和EP-A-45 977中所述的催化剂和聚合方法特别有利。其它实例可发现于USP 4,472,524。

[0034] 基于金属茂的催化剂系统的优选实例描述于US2006/0020096和W098/040419。

[0035] 聚合条件一般不需要不同于利用Ziegler-Natta催化剂的那些条件。

[0036] 如此得到的丙烯的共聚物可在熔融态用常规设备和技术掺合,以得到以前限定的组合物。在替代方案中,通过在至少两个序列步骤中进行,可直接在聚合中得到所述组合物,其中在生成的聚合物和前面步骤中使用的催化剂存在下,在各步骤操作的单独随后步骤制备共聚物组分。

[0037] 在使用时,降解处理可通过任何方法并且在有效减小烯烃聚合物分子量的现有技术已知的条件下进行。

[0038] 具体地讲,已知优选在自由基引发剂存在下,如电离辐射或化学引发剂,可通过加热(热降解)减小烯烃聚合物的分子量。

[0039] 在化学引发剂中,有机过氧化物特别优选,具体实例为2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷和过氧化二枯基。

[0040] 利用化学引发剂降解处理可在熔融态处理聚合物一般使用的常规设备中进行,特别如单螺杆或双螺杆挤出机。优选在惰性气氛下操作,例如,在氮下。

[0041] 要加到聚烯烃组合物的化学引发剂的量可很容易由本领域的技术人员根据起始MFR值和所需最终MFR值决定。一般该量为100至700ppm范围。

[0042] 降解温度优选为180至300℃。

[0043] 本文所用术语“1-丁烯(共聚物)聚合物”是指具有弹性体到塑性体性质并且一般也称为“塑性体”的1-丁烯均聚物、共聚物及其组合物。“1-丁烯(共聚物)聚合物”组分(B)显示低弯曲模量,优选也显示低结晶性(通过X射线测量小于40%,优选小于35%)。

[0044] 为或可作为共聚单体存在于本发明的组合物的组分(B)的优选 α -烯烃为乙烯、丙烯和式 $H_2CH=CHR$ 的 α -烯烃,其中R为 C_3-6 直链或支链烷基,如1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。丙烯和乙烯特别优选作为共聚单体。

[0045] 组分(B)的肖氏A硬度(ISO868)优选等于或小于90点。

[0046] 优选选自以后描述的聚合物(B1)至(B3)。

[0047] (B1)为1-丁烯均聚物或1-丁烯与至少另一种 α -烯烃的共聚物,优选用丙烯作为共聚单体,所述均聚物或共聚物具有25至55%的全同立构五元组分百分数(mmmm%),并任选具有至少一种以下性质:

- 在135℃在1,2,3,4-四氢化萘中测量的特性粘度 $[\eta]$ 为0.6至3dL/g;
- 在0℃的二甲苯不溶部分量为3至60%重量。

[0048] (B2)为1-丁烯/乙烯共聚物,所述共聚物具有等于或高于96%的全同立构五元组分百分数(mmmm%),并且乙烯单元的总含量为10-25%摩尔,相当于约5-15%重量。

[0049] 1-丁烯/乙烯聚合物(B2)可有利为由以下组分组成的组合物:

- 第一共聚物,所述共聚物具有小于10%摩尔乙烯衍生单元,优选1至9%摩尔;和
- 第二共聚物,所述共聚物具有高于10%摩尔乙烯衍生单元含量,例如15至40%摩尔,其条件为乙烯衍生单元的总含量为10至25%摩尔以上所述范围。高度改性组分(第二共

聚物)一般具有弹性体性质,因此,组分(B2)可以为多相组合物。

[0050] (B3)为1-丁烯聚合物,所述聚合物具有通过GPC测定低于3的分子量分布(M_w/M_n),并且具有至少一种以下性质:

- 根据以下所述DSC方法测量,没有在DSC可检测的熔点(T_{mII});
- 在老化后可测量的熔融焓(ΔH_f)。具体地讲,当存在时,在室温老化10天后测量的(B3)的熔融焓小于25J/g,优选4至20J/g。

[0051] 热性质定义

- 热性质(熔融温度和焓)通过差示扫描量热法(D.S.C.)在Perkin Elmer DSC-7仪器上测定。1-丁烯均聚物和共聚物的熔融温度根据以下详细方法测定。

[0052] - T_{mI} (结晶型I的熔融温度)为在 T_{mII} (结晶型II的熔融温度峰)后从低温侧开始的DSC温谱图发现的第二峰温度。存在时,在室温储存样品10天,以允许结晶型I和II稳定后,测量 T_{mI} 。实际上,已知在制备基于1-丁烯的聚合物时,它们通常从它们的溶液中以四方晶型II结晶,然后自发转变成热力学稳定的三方晶型I,如J. Appl. Phys. 1964,35,3241和Macromolecules 1998,31中报告。

[0053] - T_{mII} (在第二加热运行中测量):将从聚合得到的已称重样品(5-10mg)密封到铝盘中,并利用相当于20°C/分钟的扫描速率在200°C加热。将样品保持在200°C经历5分钟,以允许所有微晶完全熔融。接着,在用相当于10°C/分钟的扫描速率冷却到-20°C后,将峰温度作为结晶温度(T_c)。在-20°C放置5分钟后,将样品在200°C第二次加热,扫描速率相当于10°C/分钟。在此第二加热运行后,将从低温侧开始发现的第一峰温度认为是熔融温度(T_{mII}),将面积认为是结晶型II的熔融焓(ΔH_{fII}),存在时,也是此测量条件中的总熔融焓。

[0054] - 10天后熔融焓:将从聚合得到的已称重样品(5-10mg)密封到铝盘中,并利用相当于20°C/分钟的扫描速率在200°C加热。将样品保持在200°C经历5分钟,以允许所有微晶完全熔融。然后,在室温储存样品10天。10天后,使样品经过DSC,冷却到-20°C,然后在200°C加热,扫描速率相当于10°C/分钟。在此加热运行中,将从低温侧开始发现的第一峰温度认为是熔融温度(T_{mI} 实质等于 T_{mII}),将面积认为是10天后的总熔融焓(ΔH_f)。

[0055] 在 T_{mII} (在第二加热运行)不可检测(nd)时,测量 ΔH_f ,将其认为是只在室温(25°C)储存(10天)后的情况下显示的低结晶度的特征。

[0056] 在低立体专一性Ziegler-Natta催化剂存在下,可通过单体聚合制备1-丁烯(共聚物)聚合物(B1)和(B2),所述催化剂包含(a)固体组分,包含负载于 $MgCl_2$ 上的Ti化合物和内电子给体化合物;(b)烷基铝化合物;和任选的(c)外电子给体化合物。在制备(共聚物)聚合物(B1)的方法的优选方面,不使用外电子给体化合物,以免增加催化剂的立构规整能力。在使用外给体的情况下,使用的量和形式应例如不产生太高量高立构规整聚合物,如国际申请W02006/042815中所述。因此得到的1-丁烯(共聚物)聚合物一般具有25至55%的全同立构五元组分含量(mmmm%)。在立体有择Ziegler Natta催化剂存在下,可通过单体聚合制备1-丁烯(共聚物)聚合物(B2),其中选择外电子给体化合物(c),并根据国际申请W02004/048424中所述的方法的量使用。

[0057] 1-丁烯(共聚物)聚合物(B1)和(B2)所用的聚合方法可根据已知技术进行,例如,用液体惰性烃作为稀释剂进行淤浆聚合,或者用例如液体1-丁烯作为反应介质进行溶液聚

合。另外,也可在一个或多个流化床或机械搅拌床反应器操作的气相进行聚合方法。在液体1-丁烯作为反应介质进行的聚合非常优选。

[0058] 聚合一般在20至120℃温度进行,优选40至90℃。聚合可在相同或不同反应条件下操作的一个或多个反应器中进行,例如分子量调节剂的浓度、共聚单体浓度、外电子给体浓度、温度、压力等。

[0059] 1-丁烯聚合物(B3)可以为1-丁烯/乙烯共聚物或1-丁烯/乙烯/丙烯共聚物,在聚合条件下,在金属茂催化剂系统存在下,通过使1-丁烯和乙烯和任选的丙烯接触得到所述共聚物,催化剂系统可通过使以下化合物接触得到:

立体刚性金属茂化合物;

铝氧烷或能够生成烷基金属茂阳离子的化合物;和任选的

有机铝化合物。

[0060] 这些1-丁烯金属茂共聚物(B3)、催化剂和方法的实例可发现于WO 2004/099269和WO 2009/000637。

[0061] 根据本发明聚合1-丁烯聚合物(B3)所用方法可在液相在惰性烃溶剂存在或不存在下进行,例如,在浆料中,或者在气相中进行。烃溶剂可以为芳族化合物,如甲苯,或者为脂族化合物,如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷或环己烷。优选本发明的聚合物(B3)通过溶液方法获得,即,在液相中进行的方法,其中聚合物完全或部分溶于反应介质。

[0062] 通常,聚合温度在-100℃和+200℃之间,优选在40℃和90℃之间,更优选在50℃和80℃之间。聚合压力一般在0.5和100bar之间。

[0063] 聚合温度越低,所得聚合物的最终分子量越高。

[0064] 1-丁烯聚合物(B3)也可有利为由以下组分组成的组合物:

i) 80%重量或更多具有以上所述(B3)的性质的1-丁烯聚合物;

ii) 最高20%重量结晶丙烯聚合物;

其条件为组合物(i)+(ii)中乙烯和/或丙烯衍生单元的总含量为等于或小于25%重量的量。

[0065] 通过在线混合最高20%重量所述结晶丙烯聚合物组分(ii),可有利地改善(i)的总体可操纵性,而不实质破坏其它机械性质。结晶丙烯聚合物一般具有在230℃和2.16kg负荷2至10g/10min的熔体流速(MFR)值,DSC熔融温度为130℃至160℃。

[0066] 本发明的组合物可通过熔融和混合组分获得,混合在一般180至310℃的温度在混合设备中进行,优选190至280℃,更优选200至250℃。

[0067] 为此,可使用任何已知设备和技术。

[0068] 在本文中,可用的熔融混合设备特别为挤出机或捏和机,特别优选为双螺杆挤出机。也可在混合设备中在室温将组分预混。

[0069] 本发明的组合物也可包含在现有技术常用的添加剂,如抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂、着色剂和填料。

[0070] 在可由前述性质可能产生的各种应用中,本发明的组合物特别用于制备薄膜和片。

[0071] 薄膜一般特征为小于100μm的厚度,而片一般具有大于或等于100μm的厚度。

[0072] 薄膜和片均可为单层或多层。

[0073] 在多层薄膜或片的情况下,至少一层包括本发明的组合物。不包括本发明的组合物的各层可由其它烯烃聚合物组成,如聚丙烯或聚乙烯。

具体实施方式

[0074] 一般地讲,本发明的薄膜和片可通过已知技术制备,如挤出和压延。包含本发明的组合物的薄膜的具体实例以下公开于测定始封温度(S.I.T.)的试验中。

[0075] 细节在以下实施例中给出,这些实施例为了说明给出,而不限制本发明。

[0076] 除非有差别地说明,用以下检验方法确定详述和实施例中报告的性质。

[0077] 聚合物的乙烯和1-丁烯含量

通过I.R.光谱测定。

[0078] 熔体流速MFR

根据ISO 1133测量,对于丙烯(共聚物)聚合物,在230℃利用2.16kg负荷,对于1-丁烯(共聚物)聚合物,在190℃利用2.16kg负荷。

[0079] 特性粘度 $[\eta]$

在135℃,在1,2,3,4-四氢化萘中测量。

[0080] 弯曲模量

根据ISO 178测量。

[0081] 1-丁烯聚合物:测定在0℃在二甲苯中的溶解度(重量%)

在135℃,将2.5g聚合物在搅拌下溶于250ml二甲苯。20分钟后,在搅拌下使溶液冷却到0℃,然后沉降30分钟。用滤纸过滤沉淀,在氮流下使溶液蒸发,残余物在真空下在140℃干燥,直至恒重。然后计算在0℃在二甲苯中可溶解的聚合物的重量百分数。将在室温不溶于二甲苯的聚合物的重量百分数认为是聚合物的全同立构指数。

[0082] 丙烯聚合物:测定在室温在二甲苯中的溶解度(重量%)

在135℃,将2.5g聚合物在搅拌下溶于250ml二甲苯。20分钟后,在搅拌下使溶液冷却到25℃,然后沉降30分钟。用滤纸过滤沉淀,在氮流下使溶液蒸发,残余物在真空下在80℃干燥,直至恒重。然后计算在室温溶于二甲苯的聚合物的重量百分数。将在室温不溶于二甲苯的聚合物的重量百分数认为是聚合物的全同立构指数。此值基本相当于用沸腾正庚烷萃取测定的全同立构指数,由定义构成聚丙烯的全同立构指数。

[0083] 熔融温度和熔化焓

利用20K/分钟的加热速率,根据ISO 11357,第3部分通过DSC测定。

[0084] MWD和 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定

MWD,特别是比率 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$,用在135℃操作的装配有TSK柱组(类型GMHXL-HT)的Waters 150-C ALC/GPC系统测定,用1,2-二氯苯作为溶剂(ODCB)(用0.1vol. 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)稳定化),流速1ml/min。在140℃温度,通过连续搅拌1小时使样品溶于ODCB。

[0085] 使溶液过滤通过0.45 μ m Teflon膜。使滤液(浓度0.08-1.2g/l,注射体积300 μ l)经过GPC。用聚苯乙烯的单分散部分(由Polymer Laboratories(聚合物实验室)提供)作为标准。使用PS($K=7.11 \times 10^{-5}$ dl/g; $a=0.743$)和PB($K=1.18 \times 10^{-4}$ dl/g; $a=0.725$)的Mark-Houwink常数的线性组合,进行1-丁烯聚合物的普适校正。

[0086] 测定X-射线结晶度

使用X-射线衍射粉末衍射仪,用Cu-K α 1辐射利用固定狭缝,以每6秒0.1°的步长收集衍射角 $2\Theta=5^\circ$ 和 $2\Theta=35^\circ$ 之间的光谱,测定X-射线结晶度。

[0087] 对约1.5-2.5mm厚度和2.5-4.0cm直径的盘形压模样品进行测量。这些样品在压模机在 $200^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 没有任何明显施压下经10分钟得到,然后施加约10Kg/cm²压力约数秒,并重复此最后操作3次。

[0088] 通过限定整个光谱的适合线性基线,并计算光谱分布和基线之间的总面积(Ta),以计数/秒 2Θ 表示,用衍射图导出结晶度必须的所有元素。

[0089] 然后,沿着整个光谱根据两相模型分离非晶区域与结晶区域,限定适合非晶分布。因此,可将非晶面积(Aa)计算为非晶分布和基线之间的面积,以计数/秒 2Θ 表示;而将结晶面积(Ca)计算为 $\text{Ca}=\text{Ta}-\text{Aa}$,以计数/秒 2Θ 表示。

[0090] 然后根据以下公式计算样品的结晶度:

$$\%Cr = 100 \times \text{Ca} / \text{Ta}$$

始封温度(S.I.T.)

测定如下。

[0091] 制备薄膜样品

在单螺杆Collin挤出机(螺杆的长度/直径比:25)中,在7m/min薄膜拉伸速度和210-250℃熔融温度,通过挤出各试验组合物制备具有50 μm 厚度的一些薄膜。将各所得薄膜叠加在具有97的全同立构规整度指数和2g/10min的MFR L的丙烯均聚物的1000 μm 厚薄膜上。在200℃,在9000kg负荷保持5分钟下,在Carver压力机中使叠加的薄膜相互接合。

[0092] 在150℃利用TM Long薄膜拉伸机,纵向和横向(即,双轴向)拉伸所得层压材料6倍,因此得到20 μm 厚薄膜(18 μm 均聚物+2 μm 试验组合物)。

[0093] 从薄膜切割2 $\times$ 5cm样品。

[0094] 测定S.I.T.

对于各试验,将以上样品的两个对齐叠加,相邻层为具体试验组合物的层。经叠加的样品用Brugger Feinmechanik Sealer密封器HSG-ETK 745型沿着一个5cm边密封。密封时间为在0.1N/mm²压力5秒。从小于试验组合物熔融温度约10℃开始,为各封口增加密封温度。使经密封样品冷却,然后将它们的未密封端贴到Instron机上,在机上以50mm/min牵引速度试验。

[0095] S.I.T.是在所述试验条件施加至少2牛顿负荷时密封不裂开/打开的最低密封温度。

[0096] 薄膜雾度

对如S.I.T.试验所述制备的试验组合物的50 μm 厚薄膜测定。对从薄膜中心区域切割的50 $\times$ 50mm部分进行测量。

[0097] 试验所用仪器为Gardner光度计,利用装配有G.E. 1209灯和滤光器C的Haze-meter UX-10雾度计。通过在样品不存在下(0%雾度)和利用截获光束(100%雾度)测量,进行仪器校准。

[0098] 薄膜光泽

对关于雾度的相同样品进行测定。

[0099] 对于入射测量, 试验所用仪器为1020型Zehntner光度计。通过在具有96.2%标准光泽的黑玻璃上以60°入射角测量, 在具有55.4%标准光泽的黑玻璃上以45°入射角测量, 进行校准。

[0100] 实施例1

用以下材料作为组分A) 和B)。

[0101] 组分A)

具有5g/10min的MFR的丙烯共聚物组合物, 根据W003/031514的实施例6制备, 所述组合物包含(以重量计):

A^I) 30%包含12%重量1-丁烯的丙烯与1-丁烯的共聚物;

A^{II}) 70%包含1%重量乙烯和16%重量1-丁烯的丙烯与乙烯和1-丁烯的共聚物。

[0102] 通过用过氧化物热处理具有约1g/10min的初始MFR的原态聚合组合物, 得到5g/10min的MFR。

[0103] 组分B)

包含4%重量丙烯的1-丁烯/丙烯共聚物具有以下性质:

- 弯曲模量为45.9MPa;
- MFR 为38g/10min;
- 全同立构五元组分百分数 (mmmm%) 为约50%;
- 在135°C在1,2,3,4-四氢化萘中测量的特性粘度 $[\eta]$ 为0.87dL/g;
- 在0°C的二甲苯不溶部分量为43%重量;
- 肖氏A硬度为87.5。

[0104] 使用W02006/042815所述的催化剂和聚合方法制备这些聚合物, 随后用有机过氧化物热处理, 以使MFR从约0.5g/10min的原态聚合值增加到38g/10min的所述最终值。

[0105] 通过熔融混合制备最终组合物

以表1中报告的量熔融混合组分(A) 和(B), 并进行试验。

[0106] 薄膜样品基本不含凝胶。

[0107] 试验结果也报告于表 1 中。

[0108] 在氮气气氛下, 在双螺杆挤出机中以250rpm旋转速度和200-250°C熔融温度进行熔融混合。

[0109] 比较实施例1

为了比较, 在表1中报告纯态(A) 组合物的性质。

[0110] 表1

组合物(%重量)	实施例1	比较实施例 1
组分A)	85	100
组分B)	15	0
性质		
MFR	8.2	5
S.I.T., °C	85	98
雾度, %	0.16	0.10
光泽, %	92.2	90.6