

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02812993.8

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100386354C

[22] 申请日 2002.6.26 [21] 申请号 02812993.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.27 [33] EP [31] 01115471.3

[86] 国际申请 PCT/EP2002/007081 2002.6.26

[87] 国际公布 WO2003/002625 英 2003.1.9

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.26

[73] 专利权人 北方技术股份有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 皮尔约·耶斯凯莱伊宁

诺贝特·哈夫纳 佩伊维·皮特凯宁

马尔库什·加莱特纳

奥利·图奥米宁

维尔弗里德·托尔特施

[56] 参考文献

CN1268959A 2000.10.4

WO98/59002A 1998.12.30

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 5 页 说明书 17 页 附图 7 页

[54] 发明名称

丙烯无规共聚物及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种制备丙烯无规共聚物的方法，其包括使丙烯与共聚单体在催化剂的存在下在多级法中进行聚合，所述共聚单体是乙烯或者含有至少 4 个碳原子的 α -烯烃，所述多级法包括在包含至少一个浆液反应器的第一反应区中使丙烯与共聚单体聚合生成第一聚合产物，将所述第一产物传输到包含至少一个气相反应器的第二反应区中，并在所述第一聚合产物的存在下在所述气相反应器中将丙烯与共聚单体聚合，其中气相反应器中的温度比浆液反应器中的温度高至少 10℃，并涉及通过这一方法可得到的聚合物。此外，本发明涉及通过使丙烯与共聚单体共聚而制备的丙烯无规共聚物，其中共聚单体的分布根据 TREF 法测定为多峰，优选双峰；涉及通过使丙烯与共聚单体共聚而制备的丙烯无规共聚物，其中共聚物具有的洗提间隔根据 TREF

法测定为 50℃ 或以上；涉及通过使丙烯与共聚单体共聚而制备的丙烯无规共聚物，其中无规共聚物是单峰聚合物且通过 TREF 法测定的洗提间隔由等式 $Y \leq 4.5 \cdot m + 16$ 给出，其中 Y 是洗提间隔，单位是℃，m 是共聚物中乙烯的百分比，单位是 wt%，以及涉及这种共聚物在制备薄膜、通过吹塑或者注塑制备制品，制备纤维或者管道方面的用途。

1. 一种制备丙烯无规共聚物的方法，其包括使丙烯与共聚单体在催化剂的存在下在多级法中进行聚合，所述共聚单体是乙烯或者含有至少4个碳原子的 α -烯烃，所述多级法包括在包含至少一个浆液反应器的第一反应区中使丙烯与共聚单体聚合生成第一聚合产物，将所述第一产物传输到包含至少一个气相反应器的第二反应区中，并在所述第一聚合产物的存在下在所述气相反应器中将丙烯与共聚单体聚合，其中气相反应器中的温度至少比浆液反应器中的温度高10℃，并且为80℃或以上。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述气相反应器的温度至少比所述浆液反应器的温度高至少15℃。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中在气相反应器中生成产物的共聚单体含量比浆液反应器中生成产物的共聚单体含量要高。

4. 根据权利要求3的方法，其中在气相反应器中生成产物的共聚单体含量比浆液反应器中生成产物的共聚单体含量高至少0.5wt%。

5. 根据权利要求1或2的方法，其中所述共聚单体是乙烯。

6. 根据权利要求5的方法，其中在浆液反应器中生成产物的乙烯含量为2-6wt%。

7. 根据权利要求5的方法，其中在气相反应器中生成产物的乙烯含量为3-12wt%。

8. 根据权利要求1或2的方法，其中浆液反应器是本体反应器。

9. 根据权利要求1或2的方法，其中浆液反应器中的温度为70℃或以上。

10. 根据权利要求1或2的方法，其中浆液反应器和气相反应器之间的产量分成为30:70-70:30。

11. 根据权利要求1或2的方法，其中催化剂是齐格勒-纳塔型催化剂体系，包括催化剂组分、助催化剂组分和外部给体。

12. 一种通过权利要求1-12任一项的方法获得的丙烯无规共聚物。

13. 根据权利要求12的丙烯无规共聚物，其根据TREF法测定的洗提间隔是50℃或以上。

14. 根据权利要求12或13的丙烯无规共聚物，其熔融温度 T_m 为135℃或者更高。

15. 根据权利要求12或13的丙烯无规共聚物，其乙烯含量为6wt%或者更低。

16. 根据权利要求14的丙烯无规共聚物，其乙烯含量为6wt%或者更低。

17. 根据权利要求12或13的丙烯无规共聚物，其中共聚单体为乙烯。

18. 根据权利要求14的丙烯无规共聚物，其中共聚单体为乙烯。

19. 根据权利要求15的丙烯无规共聚物，其中共聚单体为乙烯。

-
20. 根据权利要求16的丙烯无规共聚物，其中共聚单体为乙烯。
21. 根据权利要求12或13的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是3wt%或以上。
22. 根据权利要求14的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是3wt%或以上。
23. 根据权利要求15的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是3wt%或以上。
24. 根据权利要求17的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是3wt%或以上。
25. 根据权利要求16，18，19或20任一项的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是3wt%或以上。
26. 根据权利要求12或13的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是12wt%或更低。
27. 根据权利要求14的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是12wt%或更低。
28. 根据权利要求15的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是12wt%或更低。
29. 根据权利要求17的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是12wt%或更低。
30. 根据权利要求21的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是12wt%

或更低。

31. 根据权利要求25的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是12wt%或更低。

32. 根据权利要求16，18-20和22-24任一项的丙烯无规共聚物，其中乙烯总含量是12wt%或更低。

33. 根据权利要求12或13的丙烯无规共聚物，其中二甲苯可溶物的含量是4-24wt%。

34. 根据权利要求14的丙烯无规共聚物，其中二甲苯可溶物的含量是4-24wt%。

35. 根据权利要求15的丙烯无规共聚物，其中二甲苯可溶物的含量是4-24wt%。

36. 根据权利要求17的丙烯无规共聚物，其中二甲苯可溶物的含量是4-24wt%。

37. 根据权利要求21的丙烯无规共聚物，其中二甲苯可溶物的含量是4-24wt%。

38. 根据权利要求25的丙烯无规共聚物，其中二甲苯可溶物的含量是4-24wt%。

39. 根据权利要求26的丙烯无规共聚物，其中二甲苯可溶物的含量是4-24wt%。

40. 根据权利要求32的丙烯无规共聚物，其中二甲苯可溶物的含

量是4-24wt%。

41. 根据权利要求16, 18-20, 22-24和27-31任一项的丙烯无规共聚物, 其中二甲苯可溶物的含量是4-24wt%。

42. 一种薄膜, 其包括根据权利要求12-41中任何一项的共聚物。

43. 一种制品, 其包括根据权利要求12-41中任何一项的共聚物, 其中所述制品通过吹塑制备。

44. 一种制品, 其包括根据权利要求12-41中任何一项的共聚物, 其中所述制品通过注塑制备。

45. 一种纤维, 其包括根据权利要求12-41中任何一项的共聚物。

46. 一种管道, 其包括根据权利要求12-41中任何一项的共聚物。

47. 根据权利要求12-41中任何一项的共聚物在制备薄膜、通过吹塑或者注塑制备制品、制备纤维或者管道方面的用途。

丙烯无规共聚物及其制备方法

本发明涉及通过将丙烯与共聚单体共聚而制备的丙烯无规共聚物，所述共聚单体为乙烯或含有至少4个碳原子的 α -烯烃，特别是乙烯，以及涉及制备这种共聚物的方法。

已经发现，丙烯无规共聚物，特别是与乙烯共聚单体形成的无规共聚物可广泛地用于例如制备聚合物膜，制备通过吹塑或者注塑生成的制品，以及制备纤维和管道。在这些应用当中，最重要的是用于制备薄膜。这种薄膜可以，例如用于包装，比如食品包装。

一般说来，为了制备丙烯无规共聚物，要将丙烯与 α -烯烃在适当催化剂的存在下在浆液或者气相聚合反应中共聚。共聚单体的量通常不超过全部聚合物的10mol%。

在制备这种无规共聚物的过程中，最好是共聚单体在成品聚合物中随机分布，即共聚单体单元不形成只包含这种共聚单体单元的嵌段，取而代之的是作为单一单元均匀分布在主要组成聚合物链的聚丙烯嵌段之中。

制备丙烯无规共聚物的常规方法通常只能允许制备具有预定共聚单体分布的共聚物。这种分布只能通过改变工艺温度而调整到有限的程度。

但是，众所周知，共聚物的重要性能，比如含有该共聚物的薄膜的透明度或者共聚物中二甲苯可溶物的含量受到共聚单体分布决定性的影响。

人们也已经发现，在根据常规方法制备的丙烯无规共聚物当中，共聚单体集结成短的聚合物链。这会对聚合物材料的性能造成消极的影响并增加不希望的二甲苯可溶物的含量。

因此，本发明的一个目的是提供一种制备丙烯无规共聚物的方法，该方法使得共聚单体的分布处于很宽的范围，由此可提供这样的无规共聚物材料，其性能可以通过设计共聚单体的分布而得以精密的调整。

本发明的另一个目的是提供一种制备具有降低二甲苯可溶物含量的丙烯无规共聚物的方法。

本发明是基于下列发现，通过一种多级法来制备丙烯无规共聚物可以实现上述目的，所述多级法包括至少两个反应区，在这两个反应区中相继将丙烯与共聚单体共聚，其中不同的反应区在不同的温度下操作。

因此，本发明提供一种制备丙烯无规共聚物的方法，其包括使丙烯与共聚单体在催化剂的存在下在多级法中进行聚合，所述共聚单体是乙烯或者含有至少4个碳原子的 α -烯烃，所述多级法包括在包含至少一个浆液反应器的第一反应区中使丙烯与共聚单体聚合生成第一聚合产物，将所述第一产物传输到包含至少一个气相反应器的第二反应区中，并在所述第一聚合产物的存在下在所述气相反应器中将丙烯与共聚单体聚合，其中气相反应器中的温度至少比浆液反应器中的温度高10℃。

使用本发明的方法可以制备出具有设计乙烯分布的丙烯无规共聚物，由此对生成聚合物的性能进行精密的调整。因此，通过本发明的方法，可以根据希望的应用场合而选择聚合物的性能，从而针对许多类型应用场合得到具有优良性能的聚合物。例如，通过本发明的方法，

一方面可以得到具有极窄共聚单体分布的丙烯无规共聚物，另一方面又可以提供所需要的，例如薄膜应用场合所需要的具有极宽多峰或者双峰共聚单体分布的聚合物。

此外，本发明方法的一个优点是由于设计的共聚单体分布，通常会得到二甲苯可溶物(XS)含量低的聚合物。因此，在加工过程中避免了可能由XS含量较高的聚合物所引起的问题。另外，甚至在得到XS含量相当高的聚合物的情况下，由于有利的共聚单体分布，这些XS值也不会成为有害的因素。

例如，对于丙烯无规共聚物最重要的作为薄膜材料的应用来说，本发明方法提供的共聚物具有低的密封引发温度SIT，优良的光学特性，比如优良的透明度和高光泽，高的机械强度和高的薄膜柔软性。

但是，通过本发明的方法还可以精密调整并由此使所生成无规共聚物的性能对于其他应用场合，比如吹塑、注塑、纤维和管道应用来说达到最优。例如，由根据本发明方法制备的共聚物制成的吹塑和注塑产品具有优良的光学特性、光泽和高的机械强度。此外，存在较少的味道和气味。

本发明的另一个优点是可以通过本发明的方法可以制备出具有高共聚单体含量，特别是乙烯含量的聚合物，这种聚合物当用于薄膜时不会导致薄膜喷霜，因此能提供并保持薄膜优良的光学特性，特别是透明度。

在本发明的方法中，气相反应器中的温度比浆液反应器中的温度要高至少10℃，更优选至少15℃。

在本发明的方法中，在气相反应器中生成产物的共聚单体含量可以比浆液反应器中生成产物的共聚单体含量低、相等或者更高。

当然，由于本发明方法的多级性质，在生成后两种产物不可分地彼此混合在一起。尽管如此，在气相反应器中生成产物的性能，比如其乙烯含量可以通过考虑浆液反应器产物和成品聚合物的相应值以及考虑产量分成来确定。

优选在本发明的方法中，气相反应器中所生成产物的共聚单体含量与浆液反应器中所生成产物的共聚单体含量相同或比它更高，特别优选气相反应器中所生成产物的共聚单体含量比浆液反应器中所生成产物的共聚单体含量要高。

本发明方法的这一优选实施方案会进一步增强该方法在设计共聚单体分布方面的灵活性并由此精密调整所生成聚合物的性能。

优选地，在气相反应器中生成产物的共聚单体含量比浆液反应器中生成产物的共聚单体含量高至少0.5wt%，更优选至少1wt%。

此外优选用于本发明的方法中并因此包含在本发明聚合物中的共聚单体是乙烯。丙烯-乙烯无规共聚物特别适合于如上所述的应用场合。

在本发明方法中，进一步优选浆液反应器中所生成产物的乙烯含量是2-6wt%，更优选2-4wt%。

进一步优选在气相反应器中所生成产物的乙烯含量是3-12wt%，更优选4-10wt%。

“浆液反应器”表示以本体或者浆液方式，包括超临界条件操作的任意反应器，比如连续或者简单的间歇式搅拌釜反应器或者环管反应器，其中聚合物以颗粒形式形成。

优选地，本发明方法中的浆液反应器以本体反应器的形式操作。
“本体”意指在含至少60wt%单体的反应介质中进行的聚合。

优选地，本体反应器是环管反应器。

此外优选在本发明的方法中，浆液反应器中的温度为70℃或以上。

更进一步优选在本发明的方法中，气相反应器中的温度为80℃或以上，更优选85℃或以上。

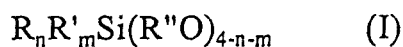
在本发明的方法中，在每一个不同的反应器-浆液反应器和气相反应器-当中，生成成品丙烯无规共聚物的一部分。在所述反应器之间的产量分成可以根据所生成共聚物的希望的性能进行调节。

优选在浆液反应器和气相反应器之间的产量分成为30:70-70:30，更优选40:60-60:40，而最优选45:55-55:45。

在本发明的方法中，适合于使丙烯与乙烯或者 α -烯烃聚合的所有催化剂，比如单活性中心催化剂和齐格勒-纳塔催化剂均可以使用。如果使用单活性中心催化剂的话，优选WO95/12627与WO00/34341中所述的那些。

在本发明方法的优选实施方案中，使用含有催化剂组分(还包括乙烯基改性的催化剂组分)、助催化剂组分与外部电子给体的齐格勒-纳塔型催化剂体系。这种催化剂体系参见，例如US 5,234,879，WO92/19653，WO92/19658和WO99/33843，包括乙烯基改性催化剂组分的体系参见WO99/24478和WO99/24479。这些文件的内容在此包括作为参考。

通常，外部给体是具有式(I)的硅烷基给体



其中：

R和R'可以相同或者不同并代表直链、支链或者环状脂肪族或者芳族基团，

R''是甲基或者乙基；

n是0-3的整数；

m是0-3的整数；以及

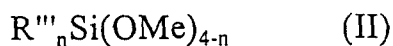
n+m是1-3。

在R和R'的含义中，脂族基可以是饱和的或者不饱和的。

优选地，R和R'是直链C₁-C₁₂烃基，其包含甲基、乙基、丙基、丁基、辛基和癸基。作为适当的饱和支链C₁₋₈烷基的实例，可以提到以下这些：异丙基、异丁基、异戊基、特丁基、特戊基和新戊基。含4-8个碳原子的环脂基包括，例如环戊基、环己基、甲基环戊基和环庚基。

根据本发明，使用的给体可以是在烷基铝和TiCl₄存在下，与催化剂表面，主要是与MgCl₂表面形成相对强络合物的强配位的给体。

通常，这种给体具有通式(II)的结构：



其中，R'''是支链脂肪基或者环基或者芳基，且n是1或2，优选2[Harkonen等人，Macromol. Chem., 192(1991)，2857-2863]。

特别是，外部给体选自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和二叔丁基二甲氧基硅烷，最优选二环戊基二甲氧基硅烷(D给体)。

任选地，在主要聚合步骤之前可以首先进行预聚，其中生成占总量高达10wt%，优选0.1-10wt%，而最优选0.5-5wt%的聚合物。

此外，本发明涉及可以通过本发明方法得到的丙烯无规共聚物。

在一个实施方案中，本发明提供一种通过使丙烯与共聚单体共聚而制备的丙烯无规共聚物，所述共聚单体是乙烯或者含有至少4个碳原子的 α -烯烃，其中共聚单体的分布根据TREF法测定是多峰，优选双峰。

TREF(升温洗提分级)是根据其溶解度差而分馏聚烯烃的常用方法。已经表明，对于聚丙烯来说，TREF 级分图(fractogram)定性地反映出聚合物中等规度的分布情况。等规链的平均长度几乎随着洗提温度的增加而直线增加(P. Ville等, Polymer, 42(2001), 1953-1967)。该结果进一步表明，TREF并不严格地根据等规度来分馏聚丙烯，而是根据链中最长的可结晶序列来分馏的。因此，聚丙烯聚合物链的溶解度只受到空间缺陷的浓度和分布的影响。

根据本发明，现已发现本发明的方法在本发明的丙烯共聚物中提供均匀的共聚单体分布。共聚单体起着空间缺陷的作用，因此会打断等规丙烯单体的序列。通过共聚单体的平均分布，可得到平均分布的空间缺陷，即可以通过本发明的方法来设计缺陷分布，由此设计聚丙烯聚合物的等规度分布。

因此，能够确定共聚单体的分布并相应地通过TREF法确定其形态，这在实施例部分中给以详细的描述。

术语“共聚物共聚单体分布的形态”是指TREF 级分图中曲线的形式，即表明以溶液温度为函数的聚合物重量分数的图。

如果聚合物是在多级法中生成的，例如是在本发明的方法中通过各个反应器中使用不同的乙烯含量生成的，那么在不同的反应器中生成的不同聚合物馏分将各自具有他们自己的共聚单体分布，这种分布可能彼此之间有相当大的差异。然后，通过对不同聚合物馏分的TREF曲线进行叠加，得到成品聚合物的TREF曲线。

因此，该曲线将，例如显示出两个或更多个不同的峰，一个极大值和一个或多个峰肩(shoulder)，或者和单一馏分的曲线相比将至少明显变宽。TREF曲线具有这样的形状以致于对于本领域的专业人员来说，很显然变宽的曲线来源于两个或更多个不同TREF曲线的叠加，因此表明了多峰的乙烯分布。

显示出这种TREF曲线的聚合物被定义为具有“多峰共聚单体分布”。

因此，“双峰共聚单体分布”表示这样的情况，即成品聚合物的TREF曲线来源于两种具有不同乙烯分布的聚合物馏分。该TREF曲线，例如显示出两个不同的峰，一个极大值和一个峰肩或者明显变宽。它具有这样的形状以致于对于本领域的专业人员来说，很显然该曲线来源于两个不同TREF曲线的叠加。

优选地，多峰共聚物具有50℃或以上的洗提间隔。

此外优选该实施方案的共聚物的熔融温度 T_m 为135℃或者更高。

此外优选该实施方案的共聚物的乙烯含量为6wt%或者更低。

洗提间隔表示根据TREF曲线确定的聚合物洗提的温度范围，即温度范围 $T_{\text{终点}}-T_{\text{始点}}$ ，其中 $T_{\text{终点}}$ 意指洗脱最后一个聚合物馏分时的温度，即，在这一温度下聚合物已经完全从柱中洗脱出来，而 $T_{\text{始点}}$ 意指

聚合物开始洗脱的温度，即在所述温度下洗脱出第一个聚合物馏分(洗脱出的重量分数>0)。

在第二个实施方案中，本发明提供通过使丙烯与共聚单体共聚而制备的丙烯无规共聚物，所述共聚单体是乙烯或者含有至少4个碳原子的 α -烯烃，其中所述共聚物的洗提间隔为50℃或以上。

优选地，该实施方案的共聚物的熔融温度 T_m 为135℃或者更高。

此外优选该实施方案的共聚物的乙烯含量为6wt%或者更低。

该实施方案的共聚物优选根据本发明的方法制备，更优选根据本发明方法的所有优选实施方案制备，其中浆液反应器和气相反应器中产物的乙烯含量不同。

在第三个实施方案中，本发明提供一种通过使丙烯与共聚单体共聚而制备的丙烯无规共聚物，所述共聚单体是乙烯或者含有至少4个碳原子的 α -烯烃，其中所述无规共聚物是单峰聚合物，且洗提间隔通过下列等式确定：

$$Y \leq 4.5 \cdot m + 16$$

其中Y是洗提间隔，单位为℃，以及
m是共聚物中乙烯的百分比，单位是wt%。

这种单峰聚合物优选通过本发明的方法制备，其中浆液反应器与气相反应器中产物的乙烯含量相同。

以下描述的优选实施方案如果合适涉及上述所有的本发明聚合物的实施方案。

在所有本发明的丙烯无规共聚物中，根据TREF法确定的在高达90

°C的温度下洗脱的组分量优选低于共聚物总量的50wt%。

此外，在本发明的丙烯无规共聚物中，优选共聚单体是乙烯。

进一步优选共聚物乙烯总含量是3wt%或以上，更优选5wt%或以上。

进一步优选共聚物乙烯总含量是12wt%或以下，更优选8wt%或以下。

根据本发明方法制备的本发明共聚物的另一个优点是，特别是对于乙烯含量>4wt%的共聚物来说，其具有相对低的二甲苯可溶物含量。

优选地，本发明的共聚物的二甲苯可溶物含量为4-24wt%，更优选5-15wt%，甚至更优选6-10wt%。

通过本发明方法制备的共聚单体是乙烯的本发明的丙烯无规共聚物，一般来说其MFR₂为0.5-100，优选1-20。

本发明共聚物的分子量分布，用多分散性 M_w/M_n 表示通常为2-8，优选3-6。

在某些应用场合，比如高清晰度薄膜和薄壁包装中，具有窄MWD是有益的。聚丙烯的摩尔质量和MWD可以通过聚合物链的化学裂解，通常称为减粘裂化来改性，以增强聚合物的流动特性。减粘裂化是在挤出步骤中使用具有相对较高摩尔量的有机过氧化物以受控方式进行的。统计学上，较高摩尔量的链比较低摩尔量的分子裂解得更频繁，这导致平均摩尔量整体降低，MWD变窄，SHI值降低。控制注入到挤出机中过氧化物的量以达到希望的摩尔量和MWD，并且过氧化物的量取决于反应器产物的MFR₂。

由 $G'(\omega)$ 和 $G''(\omega)$ 的交叉点计算的多分散指数PI也表明了MWD。已经有人注意到PI值依赖于催化剂体系。与PI值相比,SHI值与从GPC获得的MWD值相关程度更好。

此外,在使用本发明的聚合物制备制品之前,可以向共聚物中加入少量常规的添加剂,比如稳定剂、颜料、成核剂、滑爽剂和抗静电剂。

另外,本发明还涉及一种含有本发明聚合物的薄膜、吹塑制品、注塑制品、纤维或者管道以及本发明聚合物在制备这些产品中的用途。

在下文中,本发明还进一步参考附图通过实施例来进行说明。

附图简述

图1示出根据实施例1的丙烯/乙烯无规共聚物的TREF级分图,所述共聚物中乙烯总含量为3.3wt%,相应的环管产物表明乙烯共聚单体在聚合物中的分布。

图2示出的TREF级分图表明根据实施例2和对比实施例2的丙烯/乙烯无规共聚物的连续TREF函数(“TREF曲线”),所述共聚物中乙烯总含量为约5wt%(分别为5.1和4.7),这表明在实施例2的聚合物中乙烯共聚单体呈双峰分布。连续TREF曲线是由图3中示出的数据计算出来的。

图3示出根据实施例2和对比实施例2的丙烯/乙烯无规共聚物的TREF级分图,所述共聚物中乙烯总含量为约5wt%(分别为5.1和4.7)。

图4示出根据实施例3的丙烯/乙烯无规共聚物的熔融曲线,所述共聚物中乙烯总含量为6wt%。

图5示出以乙烯总含量为函数的本发明共聚物的拉伸模量值。

图6示出根据实施例5和6的丙烯/乙烯共聚物的TREF级分图,所述共聚物表现出双峰的乙烯共聚单体分布,它们在环管反应器中用低

含量的乙烯制备的。

图7示出实施例2, 5和6聚合物的累积洗脱重量分数。

实施例

1)测量方法

a)TREF法:

使用分析TREF实现聚丙烯样品的分级。使用自制仪器形成TREF分布图, 该仪器类似于公开出版的设计(参见Wild L., Trends Polym. Sci., 1993, 1, 50)。

把样品在130℃下溶于二甲苯(2-4毫克/毫升)中并在130℃下注入到柱中, 然后使后者以1.5K/小时的速度冷却到20℃。随后用1,2,4-三氯苯(TCB)以0.5毫升/分钟的流速洗脱柱 (150毫米长), 与此同时将温度由20℃升高到130℃, 历时4.5小时。用红外检测器(操作波长为3.41μm)检测流出物, 以规一化到常数区的级分图形式给出结果。

b)二甲苯可溶物(XS):

为测定二甲苯可溶物级分, 将2.0克聚合物在135℃和搅拌下溶于250毫升对二甲苯中。30±2分钟之后, 允许溶液在环境温度下冷却15分钟, 然后允许其在25±0.5℃下静置30分钟。将溶液用滤纸过滤到两个100毫升烧瓶中。

第一个100毫升容器中的溶液在氮气流动条件下蒸发, 残余物在90℃下真空干燥直到达到恒重。使用以下等式计算二甲苯可溶物级分:

$$XS\%=(100 \cdot m_1 \cdot v_0)/(m_0 \cdot v_1)$$

其中:

m_0 =起始时聚合物的量(克),

m_1 =残余物的重量(克),

v_0 =初始体积(毫升),

v_1 =分析样品的体积(毫升)

c) M_w/M_n

M_w/M_n 是使用凝胶渗透色谱法(GPC)在130°C下测定的。使用1,2,4-三氯苯(TCB)作为洗脱液。

d) 熔体流动速率(MFR)

MFR₂是根据ISO1133在230°C和2.16千克的负载下测定的。

e) 热性质

熔融温度 T_m ，结晶温度 T_{cr} ，和结晶度是用Mettler TA820差示扫描量热计(DSC)在3±0.5毫克样品上测定的。结晶和熔融曲线两者都是在30°C-225°C之间的10°C/分钟冷却和加热扫描过程中得到的。

熔融和结晶温度采用吸热和放热的峰值。结晶度是通过和完全结晶聚丙烯的熔解热，即209J/g，相比较计算出来的。

f) 粘度函数和剪切稀化(SHI)

粘度的测量是用动态流变仪(RDA-IIQC)进行的。

剪切稀化指数SHI，是用于获得有关聚丙烯MMD信息的最敏感的参数。SHI是通过用在某一恒定剪切应力值 G^* 下获得的复数粘度值除零剪切粘度计算出来的。

零剪切粘度定义为

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G''/\omega$$

缩写SHI_(0/50)是零剪切粘度与在剪切应力为50000Pa时粘度的比。

2) 共聚物的制备及其性能

使用连续多级法来制备丙烯共聚物。该方法包括预聚步骤，使用环管反应器和流化床气相反应器。

使用的催化剂是高效的立体有择酯基转移的 MgCl_2 负载的齐格勒-纳塔催化剂，它是根据US 5,234,879在 135°C 的钛化(titanization)温度下制备的。该催化剂与助催化剂(三乙基铝，TEAL)，和外部给体(给体D，二环戊基二甲氧基硅烷)接触得到催化剂体系，其中Al/Ti比为200，Al/D比为10。

将催化剂体系和丙烯注入到在 30°C 下操作的预聚反应器中，预聚的催化剂用于随后的聚合反应器。

将丙烯、乙烯和氢气以及预聚的催化剂注入到以本体反应器形式操作的环管反应器中，反应器的温度如表1所示，压力为55巴。

然后，将聚合物浆液流从环管反应器加料到气相反应器中，气相反应器的操作温度如表1所示，其压力为20巴。把更多的丙烯、乙烯和氢气注入气相反应器中以控制成品聚合物所需的性能。

在对比实施例1和2中，以与本发明聚合物相同的方式制备丙烯无规共聚物，不同之处是使用两个环管反应器代替一个气相和一个环管反应器，其中两个环管反应器的温度相同(67°C)。

环管/气相反应器之间或者环管/环管反应器之间(对比实施例)的产量分成为70/30-40/60。

表1:

	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比实 施例1	对比实 施例2
Al/D	mol/mol	10	10	10	10	10	10	10	10
Al/Ti	mol/mol	200	200	200	200	200	200	200	200
产量分 成		70:30	40:60	45:55	45:55	50:50	55:45	60:40	60:40
环管:									
GPR/第 2环管									
环管									
温度	℃	70	70	70	70	75	75	67	67
乙烯	wt. %	3.2	3.9	3.4	3.5	2.0	2.0	3.5	4.7
MFR ₂	g/10min	1.5	1.5	1.5	1.4	7.8	1.6	1.5	1.5
GPR/第 2环管									
温度	℃	85	85	85	85	85	85	67	67
成品									
乙烯	wt. %	3.3	5.1	6.0	5.8	3.7	6.0	3.5	4.7
MFR ₂	g/10min	1.3	1.3	1.5	1.4	8.3	1.5	1.5	1.5

对于薄膜的制备来说,把以下添加剂加入到实施例1-3, 5和6以及对比实施例1生成的共聚物中:

Irganox B215	1500ppm
硬脂酸钙	1000ppm
芥子酰胺	1000ppm
油酰胺	1000ppm
Syloblock 45	1800ppm

用于铸膜的共聚物(实施例1-3和6)用Triganox 101减粘裂化,在此过程中使用双螺杆实验室用挤出机BE-40。

对于吹塑测试来说,制备实施例4的聚合物。用于该聚合物的添加剂包装是1500ppm的Irganox B225, 500ppm的硬脂酸钙和2000ppm的Millad 3988。

3)材料评价

a)聚合物结构和性能

在表2中收集了表1聚合物的分析结果。

b)乙烯含量和分布

环管产物中的乙烯含量在2.0和3.9wt%之间变化，最终的乙烯含量是3.3wt%-3.7wt%，5wt%-6wt%。

在TREF曲线(图2和3)中清楚地表明了两种高乙烯含量共聚物的乙烯分布差别。

表2：铸膜和吹塑聚合物的分析试验结果

样品		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比实 施例1	对比实 施例2
球粒									
MFR ₂	g/10min	7.3*	7.9*	7.2*	1.4	8.3	5.1*	8.0*	8.0*
乙烯	wt. %	3.3	5.1	6.0	5.8	3.7	6.0	3.2	4.7
	mol. %	4.95	7.65	9.0	8.7			4.7	
XS	wt. %	5.7	9.1	11.1	11.1	6.7	23.6	6.0	11
洗提间 隔	℃	30.2	58.5	60.5	60.5	66.4	78.6		40.9
PP的T _m	℃	142.8	137.2	137.6	139.2	143.0	139.9	142.0	136.2
结晶度	%	39.3	32.7	29.9	28.9	40.0	26.4		34.1
RDA,	Pas	2500	2450	2720	24600	3540	3250	2420	
零粘度									
SHI _(0/50)	Pa	3.9	3.8	3.7	6.7	6.9	4.3	3.7	

*减粘裂化

c)熔融性能

环管乙烯含量决定了产品的熔点，该熔点介于137-147℃之间，不管在GPR中乙烯含量增加与否。

在GPR中乙烯含量较高被看成为熔程变宽。DSC曲线的形状表明了低的密封引发温度和优良的密封性能(图4)。

d)铸膜和吹塑产品的试验结果

用上述聚合物制备的铸膜产品和吹塑产品的试验结果示于表3。

表3. 铸膜产品(实施例1-3, 5和6以及对比实施例1)和吹塑产品(实施例4)的机械性能试验结果

样品		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比实施 例1
MFR ₂	g/10min	7.3	7.9	7.2	1.4	8.3	5.1	8.0
乙烯	wt. %	3.3	5.1	6	5.8	3.7	6.0	3.2
拉伸屈服 应力	MPa	24.5	19.8	18.1	19.5	24.1	16.8	25.2
拉伸模量	MPa	880	635	550	580	830	470	943
却贝, 有 凹口的 室温 2mm 瓷 片, 光雾 度	kJ/m ²	4.1	6	10.7	43.2	5.2	25.8	5.4
光泽	%	85.3	82.6	80	20			85
膜50μm		90	86	85	106			88
1%秒·模 量	MPa	418	324	295	345	380	260	411
光雾度	%	3	3.3	3.2	4	2.4	0.7	2.0
光泽		132	130	130	118	139	147	

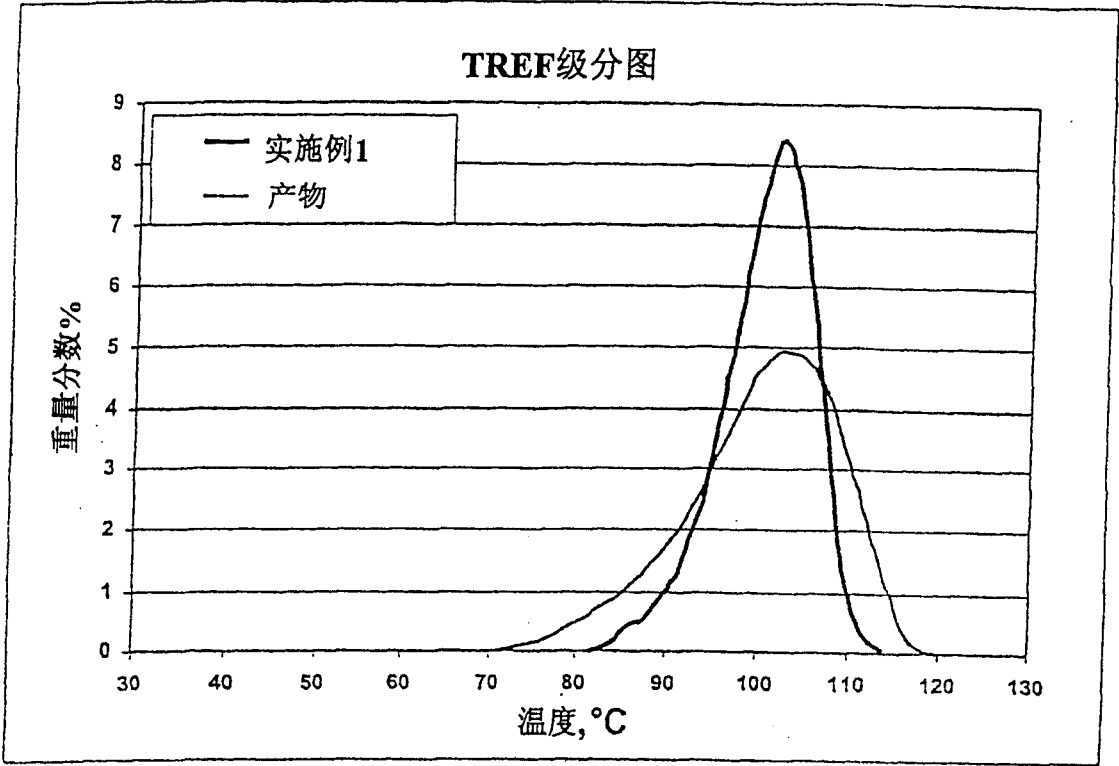


图1

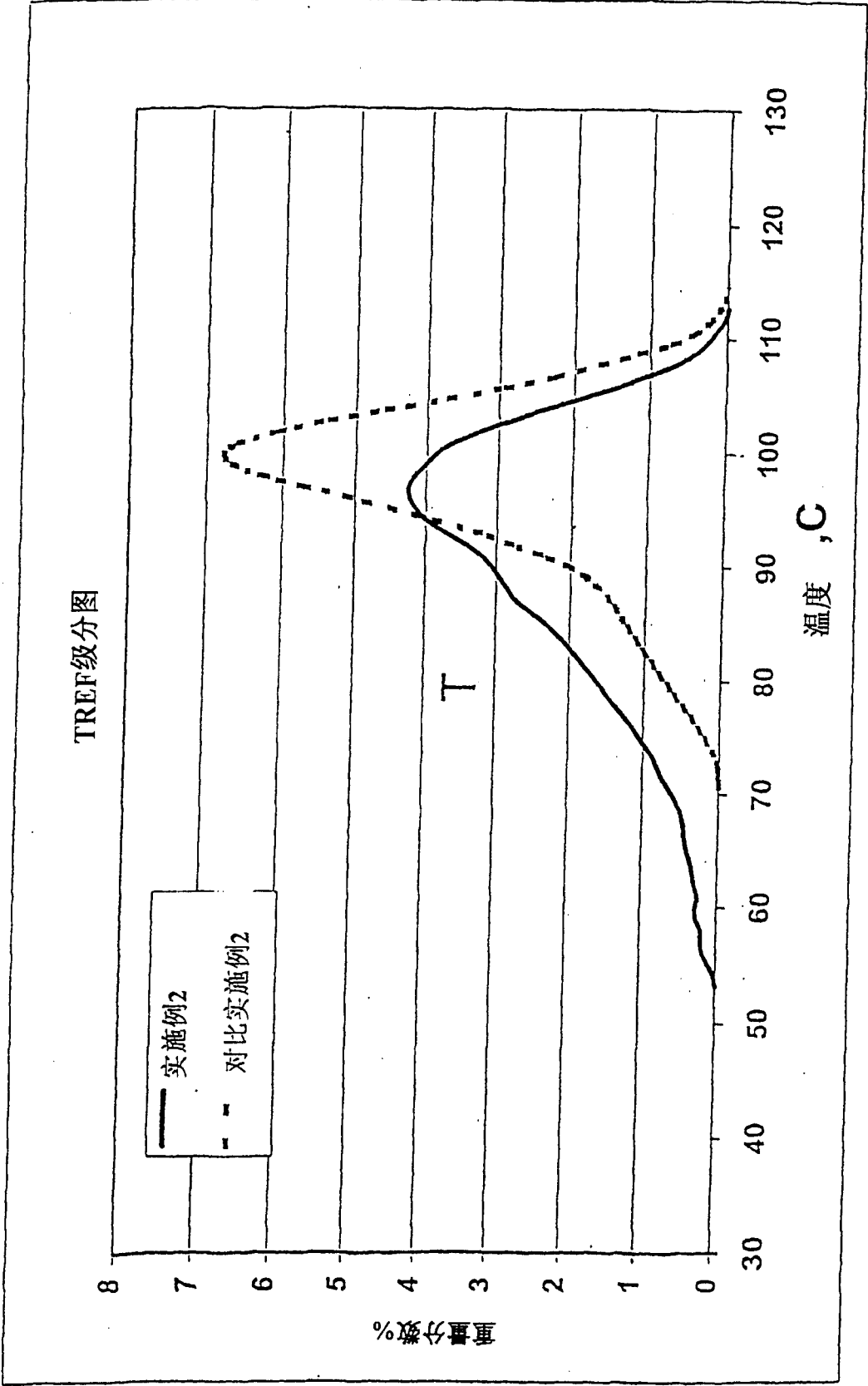


图2

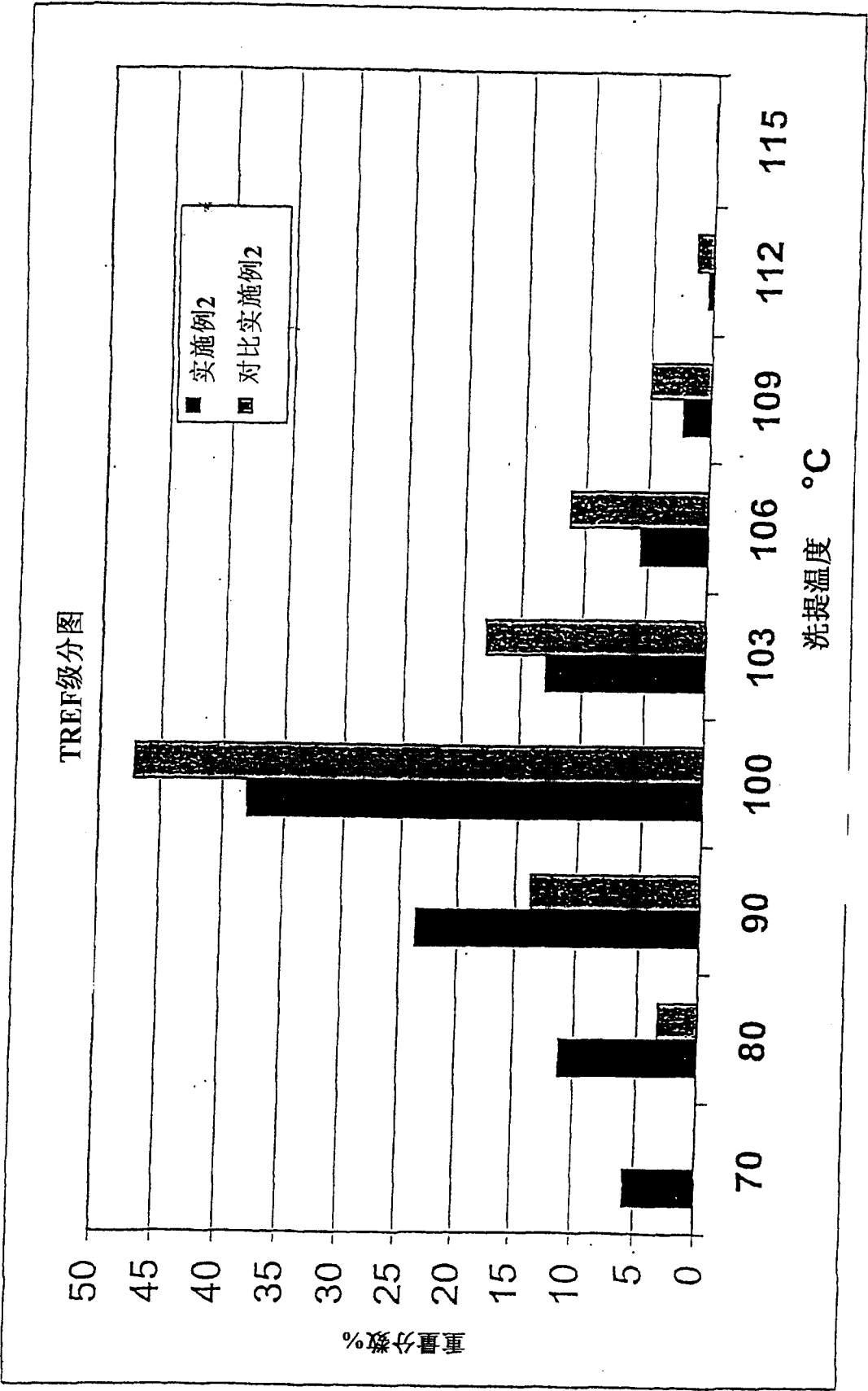


图3

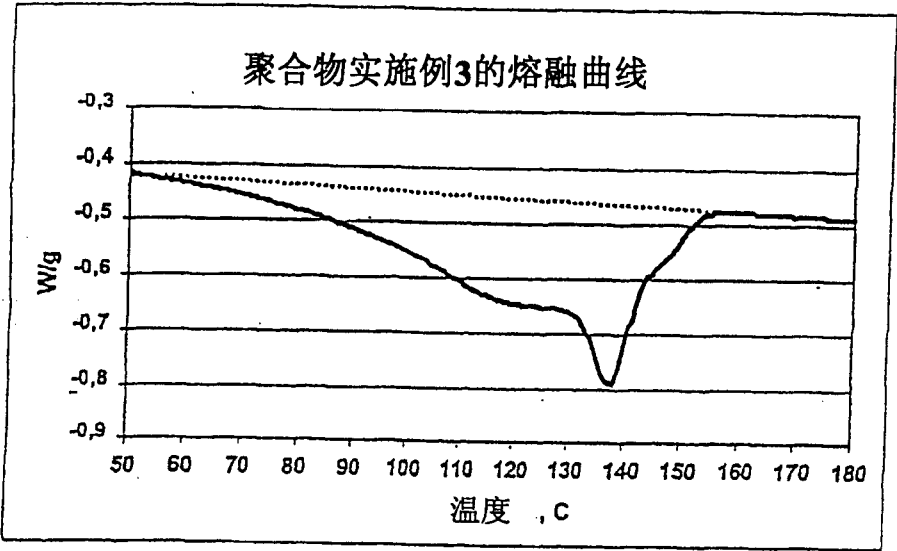


图4

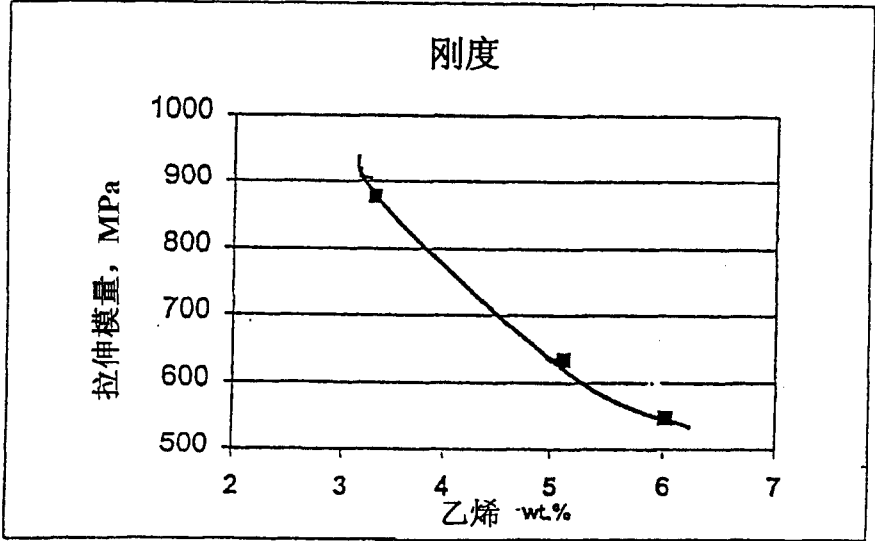


图5

