

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823596.7

[51] Int. Cl.

C08F 8/50 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349929C

[22] 申请日 2002.11.22 [21] 申请号 02823596.7

[30] 优先权

[32] 2001.11.27 [33] EP [31] 01128193.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/013145 2002.11.22

[87] 国际公布 WO2003/046021 英 2003.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.27

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 A·佩利科尼 A·罗纳多 G·梅

[56] 参考文献

JP5295149A 1993.11.9

CN1183432A 1998.6.3

US5530073A 1996.6.25

CN1275144A 2000.11.29

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

透明和柔性的丙烯聚合物组合物

[57] 摘要

一种丙烯聚合物组合物，其熔体流动速率(MFR)值为3到30g/10min，其包含(重量百分比)：A)50-90%的一种或多种丙烯共聚物，该丙烯共聚物在室温下的二甲苯-不溶性部分的含量不小于85%，该丙烯共聚物选自包含1到7%乙烯的丙烯-乙烯无规共聚物；包含2-10%的C₄-C₈α-烯烃的丙烯-C₄-C₈α-烯烃共聚物；和包含0.5-5%的乙烯和2-6%的C₄-C₈α-烯烃的丙烯-乙烯-C₄-C₈α-烯烃共聚物；和B)10-50%的丙烯的共聚物，其包含8到40%的乙烯和任选地1-10%的C₄-C₈α-烯烃；所述MFR值(MFR(2))通过将以上述比例包含相同的组分A)和B)的前体组合物进行降解来达到，但是MFR值(MFR(1))为0.1到5g/10min，MFR(2)与MFR(1)的比率为1.5到20。

1. 一种丙烯聚合物组合物，其具有3到20g/10min的熔体流动速率值，其包含：

A) 50到90重量%的一种或多种丙烯共聚物，其具有不低于85重量%的室温下二甲苯中不溶性部分含量，所述丙烯共聚物选自 (A1) 包含1到7重量%乙烯结构单元的丙烯与乙烯的无规共聚物；(A2) 包含2-10重量%的 C_4-C_8 α -烯烃结构单元的丙烯与一种或多种 C_4-C_8 α -烯烃的共聚物；(A3) 包含0.5-5重量%的乙烯结构单元和2-6重量%的 C_4-C_8 α -烯烃结构单元的丙烯与乙烯和一种或多种 C_4-C_8 α -烯烃的共聚物；和

B) 10到50重量%的包含8到40重量%的乙烯结构单元和任选地1-10重量%的 C_4-C_8 α -烯烃结构单元的丙烯的共聚物；

其中所述熔体流动速率值，在此称为MFR(2)，通过使以上述比例包含相同的共聚物(A)和(B)的前体组合物进行降解而达到，但是在降解前的熔体流动速率值，在此称为MFR(1)，为0.1到5g/10min，MFR(2)与MFR(1)的比率为1.5到20。

2. 权利要求1的组合物，其中共聚物(A)为60到85%重量和共聚物(B)为15到40%重量。

3. 权利要求1的组合物，其中共聚物(B)包含8到30%重量的乙烯结构单元。

4. 权利要求1的组合物，其中共聚物(B)包含10到28%重量的乙烯结构单元。

5. 制备权利要求1-4中任一项的组合物的方法，其包括以下步骤：

1) 通过在至少两个顺序的步骤中聚合单体来制备前体组合物，其中共聚物(A)和(B)在独立的顺序的步骤中制备，在每个步骤中在形成的聚合物和在前面步骤中使用的催化剂的存在下进行操作，和以使前体组合物的MFR(1)值达到0.1到5g/10min的量加入分子量调节剂；和

2) 将1)中制备的前体组合物进行降解处理，以使最终组合物的MFR(2)值达到3到20g/10min，以MFR(2)与MFR(1)的比率表示的降解比率为1.5到20。

6. 权利要求5的方法，其中共聚物(A)通过在至少两个互连的区

中进行的气相聚合方法进行制备。

7. 一种单层流延薄膜，其中包含权利要求1的组合物。
8. 一种多层流延薄膜，其中至少一个层包含权利要求1的组合物。
9. 一种片材，其中包含权利要求1的组合物。
10. 使用包含权利要求1的组合物制备的注射-模塑容器。

透明和柔性的丙烯聚合物组合物

本发明涉及热塑性弹性丙烯聚合物组合物和由其生产的制品两者。

在下文中描述的组合物尤其适于制造薄膜和注塑制品。特别地，所述制品具有良好的柔顺性、良好的冲击性能（甚至在低温下）、良好的光学性质、尤其是透明性和低的化学物质释放量。因此，所述制品尤其适合用于与食品接触。

现有技术中众所周知的是，对于生产柔软的共聚物，高二甲苯-可溶性部分是所希望的。然而，高的二甲苯-可溶性部分值导致大量的己烷可萃取物质，以致该柔软的共聚物不适合用于食品包装领域。本发明组合物的优点是，它们具有低的己烷可萃取物的量，同时具有较高二甲苯可溶性部分的量。

因此本发明的组合物在二甲苯-可溶性部分和己烷-可萃取部分之间具有尤其有价值的平衡。该组合物在所希望的流动性下具有低的挠曲模量值以及低的己烷可萃取物含量。

因此，本发明提供了丙烯聚合物组合物，其熔体流动速率(MFR)值为3到30g/10min、优选3到20g/10min、最优选3到15g/10min，其包含(重量百分数)：

A) 50到90%、优选60到85%的一种或多种丙烯共聚物，该丙烯共聚物在室温(大约23℃)下在二甲苯中不溶性部分的含量不低于85%、优选不低于90%，该丙烯共聚物选自(A1)包含1到7%、优选1.5到6%乙烯的丙烯与乙烯的无规共聚物；(A2)包含2-10%的C₄-C₈ α-烯烃的丙烯与一种或多种C₄-C₈ α-烯烃的共聚物；(A3)包含0.5-5%的乙烯和2-6%的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；和

B) 10到50%、优选15到40%的包含8到40%、优选8到30%、最优选10到28%的乙烯和任选地1-10%的C₄-C₈ α-烯烃的丙烯的共聚物；

所述MFR值(MFR(2))通过使以如上所述比例包含相同的共聚物(A)和(B)的前体组合物进行降解来达到，但是具有的MFR值(MFR(1))为0.1到5g/10min、优选0.5到4g/10min，同时MFR(2)与MFR(1)的比为1.5到20、优选2到15。

从以上的定义可以清楚地看到，术语“共聚物”包括包含多于一种的共聚单体的聚合物。

可以作为共聚单体存在于所述丙烯聚合物或者聚合物组合物中的 C_4-C_{10} α -烯烃由通式 $CH_2=CHR$ 表示，其中R是具有2-8个碳原子的直链或支链的烷基，或者芳基例如 C_6-C_{10} 芳基(尤其是苯基)。所述 C_4-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。尤其优选的是1-丁烯。

如上所述，在聚合过程中生产的前体聚合物组合物具有的MFR值为0.1到5g/10min、优选0.5到4g/10min，根据ISO方法1133(230℃，2.16kg)测定。然后，按照本领域众所周知的方法，对所述组合物进行聚合物链的化学降解处理(减粘裂化)，以便获得要求的按照所述方法测定的MFR值。聚合物的化学降解在自由基引发剂例如过氧化物存在下进行。可以用于该目的的自由基引发剂的实例是2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化物)-己烷和二枯基过氧化物。

降解处理使用适当量的自由基引发剂来进行，并且优选在惰性气氛例如氮气中进行。本领域中已知的方法、装置和操作条件均可用于该方法的实施。

最优选的本发明的丙烯聚合物组合物包含超过60到85%重量的共聚物(A)和15到低于40%重量的共聚物(B)。

所述丙烯聚合物组合物通常具有的挠曲模量低于500MPa、优选低于450MPa、最优选低于400MPa。

在本发明的丙烯聚合物组合物中，己烷可萃取部分优选低于5.5wt%、尤其是低于4.5wt%，按照下文中描述的方法测定。

本发明的丙烯聚合物组合物的二甲苯-可溶性部分优选为18到45wt%、最优选22到35wt%。在所述部分中乙烯含量为优选18到30wt%、更优选20到38wt%、最优选的范围为20到25wt%。

通常二甲苯-可溶性部分和己烷-可萃取部分之间的重量比大于4。

本发明的丙烯聚合物组合物通常具有的雾度值低于20%、优选低于18%，按照下文中描述的方法对薄膜或者饰板进行。

此外，本发明还提供了用于制备所述丙烯聚合物组合物的有效且廉价的方法。该方法包括以下阶段：

1) 在至少两个顺序的步骤中通过使单体聚合制备前面所述的前体组合物, 其中共聚物(A)和(B)在独立的顺序的步骤中制备, 在每个步骤中在形成的聚合物和用于在前步骤的催化剂存在下进行操作, 并且以能够获得0.1到5g/10min、优选0.5到4g/10min的前体组合物的MFR(1)值的量加入分子量调节剂(优选氢); 和

2) 将1)中制备的前体组合物进行降解处理, 以使最终组合物的MFR(2)值达到3到20g/10min、优选3到15g/10min, 以MFR(2)与MFR(1)的比率表示的降解比率为1.5到20、优选2到15。

这种优选的方法是非常方便的, 因为其避免了单独制备前体组合物的组分(即共聚物)和单独的降解处理。

从前面的描述可以清楚地看到, 在前体组合物中, 共聚单体含量和共聚物(A)和(B)的相对量与最终组合物(在降解之后)的相同。降解处理具有使组合物的MFR值从MFR(1)提高到MFR(2)的作用, 两个MFR值之间的比率, 即 $MFR(2)/MFR(1)$, 为1.5到20、优选2到15。

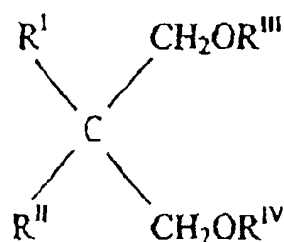
本发明的组合物可以通过在两个或多个聚合步骤中的聚合进行制备。这类聚合在立体有择的齐格勒-纳塔催化剂的存在下进行。所述催化剂的主要组分是固体催化剂组分, 其包括: 具有至少一个钛-卤键的钛化合物, 和电子-给体化合物, 两者均负载在活性形式的卤化镁上。另一个主要组分(助催化剂)是有机铝化合物, 例如铝烷基化合物。

任选地加入外部给体。

本发明方法通常使用的催化剂能够生产聚丙烯, 该聚丙烯在环境温度下的二甲苯不溶性值大于90%、优选大于95%。

具有上述特征的催化剂在专利文献中是众所周知的; 尤其有利的是描述于美国专利4,399,054和欧洲专利45977中的催化剂。其他实例可以见于美国专利4,472,524。

用于所述催化剂的固体催化剂组分, 包括选自以下的作为电子-给体(内部给体)的化合物: 醚、酮、内酯、包含N、P和/或S原子的化合物, 和单-和二羧酸的酯。尤其适合的电子-给体化合物是以下通式的1,3-二醚:



其中， R^I 和 R^{II} 是相同的或者不同的并且是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 环烷基或者 C_7 - C_{18} 芳基基团； R^{III} 和 R^{IV} 是相同的或者不同的并且是 C_1 - C_4 烷基；或者是这样的1,3-二醚，其中在位置2的碳原子属于由5、6或者7个碳原子组成的环状的或者多环的结构，或者由5-n或者6-n'个碳原子和相应地n个氮原子和n'个杂原子组成的环状的或者多环的结构，所述杂原子选自N、O、S和Si，其中n是1或者2和n'是1、2或者3，所述结构包含两个或三个不饱和键(环状多烯结构)，并且任选地与其他环状结构缩合，或者被一个或多个取代基取代，所述取代基选自直链或支链烷基；环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基基团和卤素，或者与其他环状结构缩合和被一个或多个上述的取代基取代，该取代基也可以键接到缩合的环状结构；上述的烷基、环烷基、芳基、芳烷基或者烷芳基基团的一个或多个和缩合的环状结构任选地包含一个或多个替代碳或者氢原子或者两者的杂原子。

这类醚描述于公开的欧洲专利申请361493和728769。所述二醚的代表性的实例是2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、9,9-双(甲氧基甲基)芴。

其他适合的电子-给体化合物是邻苯二甲酸酯，例如二异丁基、二辛基、二苯基和苄基丁基邻苯二甲酸酯。

上述的催化剂组分的制备按照不同的方法进行。

例如， $MgCl_2 \cdot nROH$ 加成物(尤其是球形颗粒的形式)，其中n通常为1到3和ROH是乙醇、丁醇或者异丁醇，与过量的包含电子-给体化合物的 $TiCl_4$ 反应。反应温度通常为80到120℃。然后分离出固体，并且在电子-给体化合物的存在下或者在没有电子-给体化合物的情况下使其与 $TiCl_4$ 再一次反应，然后将其分离并且用烃的等分试样洗涤，直到除去全部氯离子。

在固体催化剂组分中，钛化合物，以Ti表示，通常以0.5到10%重量的量存在。以固定在固体催化剂组分上的形式保留的电子-给体化合物的量通常相对于二卤化镁为5到20%摩尔。

可以用于制备固体催化剂组分的钛化合物是钛的卤化物和卤醇盐。四氯化钛是优选的化合物。

上述反应形成了活性形式的卤化镁。从文献中还已知其他的反应，这些反应能从非卤化物的镁化合物、例如羧酸镁开始形成活性形式的卤化镁。

用作助催化剂的烷基铝化合物包括三烷基铝，例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝和包含两个或多个经由O或者N原子或者 SO_4 或者 SO_3 基团彼此键接的铝原子的线性或者环状的烷基铝化合物。

烷基铝化合物通常以Al/Ti比为1到1000的量使用。

可以用作外部给体的电子-给体化合物包括芳香酸酯例如苯甲酸烷基酯，尤其是包含至少一个Si-OR键的硅化合物，其中R是烃基团。

硅化合物的实例是(叔丁基) $_2Si(OCH_3)_2$ 、(环己基)(甲基) $Si(OCH_3)_2$ 、(环戊基) $_2Si(OCH_3)_2$ 和(苯基) $_2Si(OCH_3)_2$ 。还可以有利地使用具有上述通式的1,3-二醚。如果内部给体是这些二醚中的一种，则外部给体可以省去。

尤其是，虽然前面所述催化剂组分的许多其他组合可以用于制备本发明的丙烯聚合物组合物，但是无规共聚物优选使用包括邻苯二甲酸酯作为内部给体和(环戊基) $_2Si(OCH_3)_2$ 作为外部给体或者所述1,3-二醚作为内部给体的催化剂来制备。

如前面所述，聚合过程可以在两个或多个步骤中进行。聚合步骤优选是顺序的，即在分开的顺序的步骤中制备第一丙烯共聚物，例如共聚物(A)，和第二共聚物，例如共聚物(B)，在每个步骤中，除第一步骤之外，在形成的聚合物和在前面步骤中使用的催化剂存在下进行。显然，在组合物包括附加的聚合物时，必需增加另外的聚合步骤以生产它们。所述聚合步骤可以在单独的反应器中进行，或者在一个或更多的其中产生了单体浓度和聚合条件的梯度的反应器中进行。催化剂通常仅仅在第一步中加入，然而其所具有的活性使得它在全部随后的步骤中仍然是活性的。

分子量的调控通过使用已知调节剂、尤其是氢来进行。

通过适当地在有关的步骤中调节分子量调节剂的浓度，能够获得前面描述的MFR值。

全部聚合过程，其可以是连续的或者间歇的，按照已知技术并且在惰性稀释剂存在或不存在下在液相中或者在气相中进行，或者通过混合的液体-气体技术来进行。

两步的反应时间、压力和温度不是关键的，然而最好是温度为20到100℃。压力可以是大气压或者较高的压力。

催化剂可以预先与少量的烯烃接触(预聚合)。

按照优选的聚合过程，本发明的组合物通过如上所述的顺序的聚合过程来生产，除了共聚物(A)通过在至少两个互连的聚合区中进行的气相聚合方法进行制备。

用于按照优选的方法聚合共聚物(A)的第一阶段中的方法描述于EP申请782587。

详细地，所述方法包括：将一种或多种单体在催化剂存在下、在反应条件下进料到所述聚合区，和从所述聚合区收集聚合物产品。在所述方法中，增长的聚合物颗粒在快速的流化条件下向上流过所述聚合区(提升器)的一个(第一个)，离开该提升器并且进入另一个(第二个)聚合区(降液管)，以致密化的形式在重力作用下向下流动通过该聚合区，离开所述降液管和再导入所述提升器，如此在提升器和降液管之间建立了聚合物的循环。

在降液管中，到达了固体的高密度值，其接近聚合物的堆积密度。这样，沿着流动方向可以获得压力的正增益，以致可以将聚合物再导入提升器，而不需要借助于特殊的机械手段。这样建立了“回路”循环，其由两个聚合区之间的压力平衡和被引入体系的压头损失来限定。

通常，在提升器中的快速流化的条件通过将包含有关单体的气体混合物进料到所述提升器中来建立。优选的是气体混合物的进料在聚合物再引入所述提升器的点的下面、通过使用(如果适当)气体分配器装置来进行。输运气体进入提升器的速度大于在操作条件下的输运速度，优选为2到15m/s。

通常，离开提升器的聚合物和气体混合物被输送到固体/气体分离区。固体/气体分离可以使用常规的分离设备进行。聚合物从分离

区进入降液管。离开分离区的气体混合物被压缩、冷却和转移到提升器，如果适当，添加补充的单体和/或分子量调节剂。可以通过气体混合物的循环线进行转移。

在两个聚合区之间的聚合物循环的控制可以通过使用适于控制固体流量的设备例如机械阀门，计量离开降液管的聚合物的量来进行。

操作参数，例如温度，是气相烯烃聚合过程中通常的那些，例如在50到120℃之间。

该第一阶段工艺可以在0.5和10MPa之间的操作压力、优选1.5到6MPa之间的操作压力下进行。

有利地，在聚合区中保持一种或多种惰性气体，其量使得惰性气体的分压的总数优选为气体总压力的5和80%之间。惰性气体可以是例如氮气或者丙烷。

不同的催化剂可以在提升器的任何一点进料到提升器。然而，它们也可以在降液管的任何一点进料。催化剂可以是任何物理状态，因此可以使用固态或者液态的催化剂。

在优选的聚合过程的第二阶段中，共聚物(B)通常使用常规的流化床气相技术来生产。

组合物还可以通过使用相同的催化剂和在基本上与前面解释的相同的聚合条件下(除了所述共聚物将在独立的聚合步骤中制备)进行操作来分别地制备所述共聚物，然后机械地共混熔融状态的所述共聚物来获得。可以使用常规的混合设备，如螺杆挤出机，尤其是双螺杆挤出机。

用于本发明的制品的丙烯聚合物和丙烯聚合物组合物还可以包含通常用于本领域的添加剂，例如抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、成核剂、着色剂和填料。

尤其是，加入成核剂能在重要的物理-机械性能方面带来重要的改进，例如挠曲模量、热变形温度(HDT)、屈服拉伸强度和透明性。

成核剂的典型实例是对叔丁基苯甲酸酯和1,3-和2,4-二亚苄基山梨糖醇。

成核剂优选以相对于总重量为0.05到2%重量、更优选0.1到1%重量的量加入。

加入无机填料，例如滑石、碳酸钙和矿物纤维，也对某些机械性

能例如挠曲模量和HDT带来改进。滑石还可以具有成核作用。

本发明组合物的主要应用领域是流延薄膜或者片材和注射模塑容器。流延薄膜或者片材和注射-模塑制品特别被用于食品包装和食品或者饮料容器。

本发明的流延薄膜、片材和注塑制品可以使用众所周知的方法进行制备。

本发明的薄膜具有通常为10到100 μm 的厚度，而片材通常具有大于或等于100 μm 的厚度。

本发明的流延薄膜/片材可以是单-或者多层的薄膜/片材。在多层的薄膜/片材中，至少与食品接触的基材层(也称为“载体层”)包含本发明的丙烯聚合物组合物。其它层可以包含其他种类的聚合物，例如 $\text{C}_2\text{-C}_6$ α -烯烃的结晶或者半晶态聚合物、聚酰胺和聚(乙烯-共聚-醋酸乙烯酯)。聚乙烯优选选自LLDPE和LDPE。这类多层的薄膜/片材通过使用常规工艺条件将要被结合的单一薄膜/片材进行共挤出来生产。

给出以下实施例以进一步说明本发明，但不用于限制本发明。

与实施例的聚合物材料和薄膜有关的数据通过以下报告的方法测定。

-熔体流动速率：按照ISO方法1133(230 $^{\circ}\text{C}$ ，2.16kg)测定。

-二甲苯中的溶解度：按照如下所述测定。

将2.5克的聚合物和250毫升的二甲苯加入装备有制冷器和磁性搅拌器的玻璃烧瓶。在30分钟内将温度提高溶剂的沸点。然后将如此获得的透明溶液保持在回流和搅拌下达到另外的30分钟。然后将密闭的烧瓶在冰和水浴中保持30分钟，并且在25 $^{\circ}\text{C}$ 的热恒温水浴中保持30分钟。在快速滤纸上过滤如此形成的固体。将100毫升的过滤的液体倾倒在预先称重的铝容器中，将其在加热板上在氮气流下加热，以通过蒸发除去溶剂。然后将容器在80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱上、在真空下保持直到达到恒重。然后计算在室温下可溶于二甲苯的聚合物的重量百分数。将在室温下不溶于二甲苯的聚合物的重量百分数作为聚合物的等规度指数。该值基本上符合通过用沸腾的正庚烷进行萃取测定的等规度指数，其根据定义指定为聚丙烯的等规度指数。

-特性粘度(IV)：在四氢化萘中在135 $^{\circ}\text{C}$ 下测定。

-薄膜或者饰板的己烷可萃取物：按照FDA 177,1520，通过在过量的己烷中悬浮组合物样品进行测定。样品是具有100 μm厚度的薄膜或者饰板。薄膜通过挤出制备，饰板通过压塑制备，将悬浮体在50℃下的高压釜中放置2小时，然后通过蒸发除去己烷，将干残留物称重。

-熔融温度、熔融焓和结晶温度：通过DSC使用20℃每分钟的温度变化进行测定。

-乙烯含量：通过红外光谱测定。

-韧性/脆性转变温度：按照Basell内部方法MTM 17324（可以索取）测定。

-挠曲模量：按照ISO方法178测定。

-屈服和断裂应力：按照ISO方法527测定。

-屈服和断裂伸长率：按照ASTM方法D-882测定。

-伊佐德冲击强度：按照ISO方法180测定。

-薄膜雾度：按照ASTM方法D1003/61测定。

-在-20℃下的断裂能：按照Basell内部方法MTM 17324（可以索取）测定。

-薄膜光泽度：按照ASTM方法523/89测定。

实施例1-3

在下面的实施例中，通过在连续条件下、在包括气相聚合装置的制造厂中聚合丙烯和乙烯来制备前体组合物，然后将这样获得的组合物降解以生产本发明的最终组合物。

使用的催化剂包括按照与EP-A-728769的实施例5类似的方法制备的催化剂组分，但是使用微球状的 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 代替 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。这类催化剂组分与作为外部给体的二环戊基二甲氧基硅烷和与三乙基铝（TEA1）一起使用。TEA1/催化剂组分的重量比是5。TEA1/外部给体的重量比是4。

首先，在气相聚合装置中在所述催化剂存在下生产共聚物(A)。该装置包括两个互连的圆筒形反应器(提升器和降液管)。借助于来自气体-固体分离器的再循环气体在提升器中建立快速流态化条件。

将这样生产的共聚物(A)连续地送入常规的流化床反应器，其中在下游的气相反应器中生产共聚物(B)。

从第二个反应器出来的聚合物颗粒经受蒸汽处理，以除去反应性

的单体和挥发性物质，然后进行干燥。

在下表中给出了其他操作条件和生成的聚合物的特性。

将这样获得的聚合物颗粒，其构成了前体组合物，与2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷混合，后者在随后的挤出处理中起到自由基的引发剂的作用。

制备了包含如下量(重量份)的组分的聚合物混合物：

- 1) 99.72份的聚合物组合物；
- 2) 0.03份的2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷；和
- 3) 0.05份的硬酯酸钙；
- 4) 0.05份的油；和
- 5) 0.15份的添加剂稳定剂。

然后，将聚合物混合物置于双螺杆挤出机Berstorff (L/D=33) 中并且在以下操作条件下挤出：

- 进料部分的温度：190-210℃；
- 熔体温度：240℃；
- 模头部分的温度：230℃；
- 流速：12.6kg/h；
- 螺杆的转速：250rpm。

样品的组成和主要性能以及主要的操作条件报告在表1中。

表1

实施例	1	2	3
聚合条件和在气相聚合装置中制备的聚(丙烯-共-乙烯)(A)的分析			
温度(℃)	70	70	70
$C_2^- / (C_2^- + C_3^-)$ (气体比) (mol/mol)	0.04	0.04	0.04
乙烯含量(wt%)	3.8	4	4
MFR (g/10min)	4.3	4	1.4
二甲苯溶解度(wt%)	7.3	8.5	7.9
聚合条件和在第二反应器中制备的聚(丙烯-共-乙烯)(B)的分析			
温度(℃)	85	85	85
$C_2^- / (C_2^- + C_3^-)$ (气体比) (mol/mol)	0.12	0.15	0.15
乙烯含量(wt%)	24	26	26

聚合物组成分析			
共聚物 (B) 含量 (wt%)	20	19	24
乙烯含量 (wt%)	8	8.2	9.3
在可溶于二甲苯部分中乙烯含量 (wt%)	22.5	22.2	23.5
在不溶于二甲苯部分中乙烯含量 (wt%)	4	3.7	4.5
前体聚合物组合物的性能			
MFR (g/10min)	2.8	2.3	0.97
可溶二甲苯部分的特性粘度 (dl/g)	2.54	2.47	2.45
挠曲模量 (MPa)	560	490	—
减粘裂化聚合物组合物的性能			
MFR (g/10min)	7.5	7.3	6.9
二甲苯溶解度 (wt%)	24.1	23.5	28.8
二甲苯不溶解物 (wt%)	75.9	76.5	71.2
可溶于二甲苯部分的特性粘度 (dl/g)	1.69	—	1.58
不溶于二甲苯部分的特性粘度 (dl/g)	1.49	—	1.57
在薄膜上 (100 μm) 己烷可萃取部分 (wt%)	3.6	3.8	3.8
在饰板上 (100 μm) 己烷可萃取部分 (wt%)	5.5	—	7.4
熔融温度 (℃)	146.8	144.9	147.5
熔融热焓 (J/g)	67.2	60.8	59.3
结晶温度 (℃)	100.2	100.4	101.5
韧性/脆性转变温度 (℃)	-25	-32	-40
挠曲模量 (MPa)	490	470	370
屈服应力 (MPa)	17	17	14
屈服伸长率 (%)	16	16.4	19.8
断裂应力 (MPa)	24	16	17
断裂伸长率 (%)	422	420	424
23℃伊佐德冲击强度 (kJ/m ²)	15.8	14.1	—
-20℃伊佐德冲击强度 (kJ/m ²)	2.6	2	3.6
-20℃下的断裂能 (J)	12.6	12.6	12.3
薄膜 (50 μm) 雾度 (%)	12.9	17.7	11
薄膜 (50 μm) 光泽度 (%)	51	43	56.1

举例说明的组合物具有低于4wt%的己烷可萃取物水平(HE)。HE的水平对按照FDA规程制备的100 μm 厚度的流延薄膜测定。测定值大大低于FDA限度(5.5wt%)。

举例说明的组合物显示低的挠曲模量值(挠曲模量值低于500MPa)和良好的低温冲击性能(在-20℃下断裂能为大约12J)。

使用举例说明的本发明的组合物生产的50 μm 厚度的流延薄膜还显示低的拉伸弹性模量值和屈服拉伸应力值,以及很好的光学性质。

表1报告了在实施例1和2中描述的组合物在降解之前和之后的特性。相对于聚合的组合物本身,化学降解的组合物具有较高的流动性、相同的二甲苯可溶物含量和稍微较低的挠曲模量值。

对比实施例1c-5c

实施例1c-5c的组合物通过顺序的聚合将丙烯和乙烯进行聚合来制备。

在第一个气相聚合反应器中,通过在气相中以连续和恒定的流量进料预聚合的催化剂体系、氢(用于分子量调控)和丙烯和乙烯来生产共聚物(A)(丙烯/乙烯共聚物)。

在第一个反应器中生产的共聚物以连续的流量排放,并且在未反应的单体进行清除之后以连续的流动与定量的恒定流量的气态氢气、丙烯和乙烯一起引入第二个气相反应器。

从第二个反应器出来的聚合物颗粒经受蒸汽处理,以除去反应性的单体和挥发性物质,然后进行干燥。

使用的催化剂与用于实施例1-3中的相同。

聚合物颗粒不经受旨在获得需要的MFRL值的化学降解,因为需要的MFRL值直接在聚合中达到。

表2报告了聚合条件和这样获得的共聚物的组成。

表2

对比实施例	1c	2c	3c	4c	5c
聚合条件和在第一反应器中制备的聚(丙烯-共-乙烯)(A)的分析					
温度(℃)	80	80	80	80	80
乙烯含量(wt%)	4.3	3.7	4.2	3.5	3.3
MFR(g/10min)	10.5	13.2	8.8	11.4	11.3
二甲苯溶解度(wt%)	8.0	6.8	7.9	6.5	6
聚合条件和在第二反应器中制备的聚(丙烯-共-乙烯)(B)的分析(计算)					
温度(℃)	65	65	65	65	65
$C_2^-/(C_2^-+C_3^-)$ (气体比)(mol/mol)	0.2	0.17	0.2	0.2	0.2
乙烯含量(wt%)	28	26	28	28	28
二甲苯溶解度(wt%)	94	94	94	94	94
聚合物组合物分析和性能					
共聚物(B)含量(wt%)	16	33	21	15	18
乙烯含量(wt%)	8.0	11.2	9.1	7.1	7.8
MFR(g/10min)	8.0	7.7	6.7	9.3	9.7
二甲苯溶解度(wt%)	21.8	35.4	26.1	20.5	22.8
可溶于二甲苯部分的特性粘度(dl/g)	1.61	1.83	1.62	1.61	1.45
不溶于二甲苯部分的特性粘度(dl/g)	1.65	1.55	1.67	1.65	1.60
在饰板上(100 μm)己烷可萃取部分(wt%)	7.5	13.1	9.4	7.2	8.8

相对于组合物1和3, 对比组合物1c-5c显示类似的最终MFR值、二甲苯可溶性和不溶性部分的特性粘度和乙烯含量。组合物的无规基质也是类似的。

己烷可萃取物对通过压塑制备的100 μm厚度饰板进行测定。对100 μm厚度饰板测定的己烷可萃取物的值大于对100 μm厚度流延薄膜测定的己烷可萃取物的值; 然而该方法通常在需要低量的物质时使用。相对于对比实施例1c-5c的组合物, 组合物1和3显示显著较低的己烷可萃取物和二甲苯可溶级分之间的比值。