(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102348732 B
(45)授权公告日 2014.12.10

(21)申请号 201080011281.0
(22)申请日 2010.03.04
(30)优先权数据
12/381,382 2009.03.11 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.09.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/026205 2010.03.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/104739 EN 2010.09.16
(73)专利权人 鲁姆斯诺沃伦技术公司
地址 德国曼海姆
(72)发明人 何塞·佩祖蒂 阿尔贝托·贝尼托
吉列尔莫·卡萨诺 莱安德罗·罗特
维尔纳·舍内 哈特穆特·西贝特
安德烈亚斯·温特
阿妮塔·迪梅斯卡
瓦西利奥斯·加利亚萨托斯
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 陈平
(51)Int.Cl.
C08F 297/06(2006.01)
C08F 210/06(2006.01)
C08F 210/02(2006.01)
(56)对比文件
CN 1689801 A,2005.11.02, 说明书第3页第3-4段,第5页第3段-第8页第9段,第21页第9段-第24页第3段,第26页第73段-第6页第9段,制备例1.
审查员 杜田

权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

超透明的高冲击强度无规嵌段共聚物

(57)摘要

一种高冲击强度的无规嵌段共聚物,所述高冲击强度的无规嵌段共聚物包含:(a)约65-97重量%的结晶态丙烯/乙烯共聚物A,所述共聚物A含有衍生自乙烯的约0.5重量%至约6重量%,以及衍生自丙烯的约94重量%至约99.5重量%;以及(b)约3-35重量%的丙烯/乙烯共聚物B,所述共聚物B含有衍生自乙烯的约8重量%至约40重量%以及衍生自丙烯的约60重量%至约92重量%。该无规嵌段共聚物的结晶与非晶态比Lc/La在约1.00至约2.25的范围内。该无规嵌段共聚物的特征在于同时具有高韧性和低雾度。

CN 102348732 B

1. 一种无规嵌段共聚物，所述无规嵌段共聚物包含：

a)65 重量％至 97 重量％的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有 0.5 重量％至 6 重量％的衍生自乙烯的单元和 94 重量％至 99.5 重量％的衍生自丙烯的单元，具有 120℃至 159℃的熔点；以及与所述共聚物 A 共聚的以下共聚物：

b)3 重量％至 35 重量％的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有 8 重量％至 40 重量％的衍生自乙烯的单元和 60 重量％至 92 重量％的衍生自丙烯的单元，其中粉末 $MFR_{无规嵌段共聚物}$ 与粉末 $MFR_{共聚物A}$ 的比率符合以下公式：

$MFR_{无规嵌段共聚物} = K(MFR_{共聚物A})$

其中 K ＝ 1.0 至 1.5，并且

其中所述无规嵌段共聚物的结晶态间距与非晶态间距比 Lc/La 在 1.00 至 2.25 的范围内。

2. 权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物，其中 K ＝ 1.0 至 1.3。

3. 权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物，其中 K ＝ 1.0 至 1.25。

4. 权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物，所述无规嵌段共聚物包含：

a)75 重量％至 95 重量％的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有 1 重量％至 5 重量％的衍生自乙烯的单元和 95 重量％至 99 重量％的衍生自丙烯的单元；以及与所述共聚物 A 共聚的以下共聚物：

b)5 重量％至 25 重量％的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有 10 重量％至 30 重量％的衍生自乙烯的单元和 70 重量％至 90 重量％的衍生自丙烯的单元。

5. 权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物，所述无规嵌段共聚物包含：

a)80 重量％至 92 重量％的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有 1.5 重量％至 4.5 重量％的衍生自乙烯的单元和 95.5 重量％至 98.5 重量％的衍生自丙烯的单元；以及与所述共聚物 A 共聚的的以下共聚物：

b)8 重量％至 20 重量％的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有 10 重量％至 30 重量％的衍生自乙烯的单元和 70 重量％至 90 重量％的衍生自 丙烯的单元。

6. 权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物，所述无规嵌段共聚物包含：

a)88 重量％至 92 重量％的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有 2 重量％至 4 重量％的衍生自乙烯的单元和 96 重量％至 98 重量％的衍生自丙烯的单元；以及与所述共聚物 A 共聚的以下共聚物：

b)8 重量％至 12 重量％的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有 12 重量％至 17 重量％的衍生自乙烯的单元和 83 重量％至 88 重量％的衍生自丙烯的单元。

7. 权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物，其中所述无规嵌段共聚物的结晶态间距与非晶态间距比 Lc/La 在 1.25 至 2.00 的范围内。

8. 权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物，其中所述无规嵌段共聚物的结晶态间距与非晶态间距比 Lc/La 在 1.40 至 1.70 的范围内。

9. 权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物，所述无规嵌段共聚物还包含 :50ppm 至 5，000ppm 的澄清剂。

10. 权利要求 9 所述的无规嵌段共聚物，其中所述澄清剂选自：二亚苄基山梨醇衍生物，所述二亚苄基山梨醇衍生物在任一个或两个芳环上具有烷基、烷氧基或卤素取代基，其

中所述烷基取代基可以是 C_1 至 C_{20}，并且可以是支链、直链或环烷基；以及所述二亚苄基山梨醇衍生物的组合。

11. 权利要求 9 所述的无规嵌段共聚物，所述无规嵌段共聚物在 23℃的雾度值为 5% 至 10%，并且在 23℃的冲击强度为 10kJ/m^2 至 50kJ/m^2，所述雾度值是通过 ASTMD1003 测量的，所述冲击强度是根据 ISO179-2 通过却贝缺口冲击强度试验测量的。

12. 一种制备根据权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物的方法，所述方法包括：

a) 将聚合催化剂和第一进料引入到第一反应区中，所述第一进料含有 0.5 重量份至 6 重量份的乙烯和 94 重量份至 99.5 重量份的丙烯；

b) 使乙烯和丙烯在第一聚合反应条件下共聚，以提供其中埋置有活性催化剂的共聚物 A；

c) 将所述共聚物 A 引入到第二反应区中；

d) 将第二进料引入到所述第二反应区中，所述第二进料含有 8 重量 份至 40 重量份的乙烯和 60 重量份至 92 重量份的丙烯；

e) 使所述第二进料中的乙烯和丙烯共聚以提供共聚物 B，其中所述共聚物 B 与所述共聚物 A 在第二聚合反应条件下并且以提供含有以下嵌段的无规嵌段共聚物的比例共聚：65 重量％至 97 重量％的共聚物 A 的嵌段，以及 3 重量％至 35 重量％的共聚物 B 的嵌段。

13. 权利要求 12 所述的方法，其中：

所述第一进料含有 1 重量份至 5 重量份的乙烯和 95 重量份至 99 重量份的丙烯，

所述第二进料含有 10 重量份至 30 重量份的乙烯和 70 重量份至 90 重量份的丙烯，并且

所述无规嵌段共聚物含有 75 重量％至 95 重量％的共聚物 A 的嵌段和 5 重量％至 25 重量％的共聚物 B 的嵌段。

14. 权利要求 12 所述的方法，其中：

所述第一进料含有 1.5 重量份至 4.5 重量份的乙烯和 95.5 重量份至 98.5 重量份的丙烯，所述第二进料含有 10 重量份至 30 重量份的乙烯和 70 重量份至 90 重量份的丙烯，并且

所述无规嵌段共聚物含有 80 重量％至 92 重量％的共聚物 A 的嵌段和 8 重量％至 20 重量％的共聚物 B 的嵌段。

15. 权利要求 12 所述的方法，其中：

所述第一进料含有 2 重量份至 4 重量份的乙烯和 96 重量份至 98 重量份的丙烯，

所述第二进料含有 12 重量份至 17 重量份的乙烯和 83 重量份至 88 重量份的丙烯，并且

所述无规嵌段共聚物含有 88 重量％至 92 重量％的共聚物 A 的嵌段和 8 重量％至 12 重量％的共聚物 B 的嵌段。

16. 权利要求 12 所述的方法，其中所述催化剂是齐格勒-纳塔催化剂或金属茂催化剂。

17. 权利要求 12 所述的方法，其中第一聚合反应和第二聚合反应都以搅拌床气相方法进行。

18. 权利要求 12 所述的方法，其中第一聚合反应为在液化丙烯中进 行的本体聚合方法。

19. 权利要求 18 所述的方法，其中第二聚合反应为气相方法，并且所述第二反应区包

括流化床或搅拌床。

20. 权利要求 12 所述的方法，其中所述第一和第二聚合反应条件中的至少一种包括 20 至 150℃的温度，1 至 100 巴的压力，以及 0.5 至 5 小时的平均停留时间。

21. 权利要求 12 所述的方法，其中所述第一和第二聚合反应条件中的至少一种包括 60 至 90℃的温度，10 至 50 巴的压力，以及 0.5 至 3 小时的平均停留时间。

22. 权利要求 13 所述的方法，所述方法还包括将氢引入到所述第一和 / 或第二聚合反应区中。

23. 权利要求 12 所述的方法，其中所述聚合催化剂包括齐格勒 - 纳塔催化剂。

24. 一种制备根据权利要求 1 所述的无规嵌段共聚物的方法，所述方法包括：

a) 将聚合催化剂和第一进料引入到第一反应区中，所述第一进料含有 0.5 重量份至 6 重量份的乙烯和 94 重量份至 99.5 重量份的丙烯；

b) 使乙烯和丙烯在第一聚合反应条件下共聚，以提供其中埋置有活性催化剂的共聚物 A；

c) 将所述共聚物 A 引入到第二反应区中；

d) 将第二进料引入到所述第二反应区中，所述第二进料含有 8 重量份至 40 重量份的乙烯和 60 重量份至 92 重量份的丙烯；

e) 使所述第二进料中的乙烯和丙烯共聚以提供共聚物 B，其中所述共聚物 B 与所述共聚物 A 在第二聚合反应条件下并且以提供含有以下嵌段的无规嵌段共聚物的比例共聚：65 重量 % 至 97 重量 % 的共聚物 A 的嵌段，以及 3 重量 % 至 35 重量 % 的共聚物 B 的嵌段；并且

其中所述聚合催化剂包括齐格勒 - 纳塔催化剂。

超透明的高冲击强度无规嵌段共聚物

[0001] 背景

1. 发明领域

[0002] 本发明涉及用于模塑和挤出产品中的透明高抗冲无规嵌段共聚物组合物。

2. 技术背景

[0003] 多种透明热塑性组合物已经被开发出来，它们中的一些已经被公开在专利文献中和 / 或被引入市场。这些组合物的每一个具有特定水平的澄清性，其通常以根据公认的测试过程测定的“雾度”表征。这些组合物的缺点包括不能令人满意的高雾度值（低澄清性）、较差的加工性能和较差的机械性能，包括过度的硬度、低挠性等。例如，以前提出的带有澄清性和挠性的热塑弹性体组合物如基于苯乙烯 - 乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯抗冲共聚物的复合物、热塑性硫化共混物 (TPV) 或热塑性烯烃 (TPO) 共混物显示出在一些应用中仍然不能令人满意的澄清性和柔软度水平。

[0004] EP 1,428,853 公开了一种聚丙烯聚合物组合物，所述聚合物组合物包含无规丙烯 - α 烯烃共聚物，所述 α 烯烃为乙烯和一种或多种 C_4-C_{10} α 烯烃。该聚合物包含含有 2-12 摩尔％乙烯的基体相和含有 25-65 摩尔％乙烯的橡胶相。

[0005] EP 1,354,901 公开了 MFR 大于 100g/10 分钟的异相聚丙烯组合物。

[0006] WO 03/106,553 公开了带有基体和存在于单独相中的橡胶的高抗冲聚丙烯共聚物。

[0007] WO 03/046,021 公开了具有 3 至 30g/10 分钟 MFR 的聚丙烯聚合物组合物。该聚合物包含 :50-90％的具有不少于 85％的二甲苯不溶分数的一种或多种丙烯共聚物，以及 10-50％的含有 8％ -40％乙烯和任选的 1-10 重量％的 C_4-C_8 α 烯烃的丙烯共聚物。

[0008] EP 1,206,499、EP 373,660、EP 814,127、EP 860,457 和 EP 1,162,213 中公开了其它无规嵌段共聚物组合物。

[0009] 其他人也尝试制备了透明组合物，但是，特别是当尝试制备拥有所需的性能组合，如柔软度、挠性和强度，同时还具有良好的加工性能的模塑组合物时，很多这种组合物是有问题的。例如，其他人已经遇到了加工性能方面的缺点，特别是对于模塑或挤出组合物，这里材料快速结晶的倾向具有巨大的益处。很多具有好的机械性能的材料缺乏好的结晶性能。当将组合物用于模塑时，需要的是它倾向于良好流动并且从而迅速地并且容易地并且完全地填充模的所有区域。虽然更高 MFR 的材料通常倾向对应于好的流动性，更高的 MFR 经常也带有机械性能上不适宜的降低 ；从而因为这个原因更高的 MFR 未必是适宜的。此外，在很多组合物中存在性能上的抵消，例如，这里好的机械性能可能被差的挠性所抵消，例如，过度的刚性或硬度。据此，对于具有所需性能的组合的材料存在需求。

[0010] 典型地，过去人们必须在低雾度或好的抗冲性能之间选择。在先技术未提供同时带有低雾度和好的抗冲性能两者的材料。

[0011] 概述

[0012] 本文提供一种超透明的高冲击强度无规嵌段共聚物，所述无规嵌段共聚物包含以下各项的组合：

[0013] (a)65-97 重量，优选 75-97 重量％的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有衍生自乙烯的约 0.5 重量％至约 6 重量％和衍生自丙烯的约 94 重量％至约 99.5 重量％，所述共聚物 A 具有 120-159℃的熔点；以及

[0014] (b)3-35 重量％，优选 3-25 重量％的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有衍生自乙烯的约 8 重量％至约 40 重量％和衍生自丙烯的约 60 重量％至约 92 重量％，

[0015] 其中在至少两级反应器级联中制备该无规嵌段共聚物，其中在第一聚合反应器中制备共聚物 A 并且在第二聚合反应器中制备共聚物 B。

[0016] 该无规嵌段共聚物的特征在于高冲击强度和低雾度的出色组合。

[0017] 详述

[0018] 除了在实施例中或者另外指出，应将本说明书中陈述的表示材料的量、反应条件、持续时间、材料的定量性能等的所有数字理解为在一切情况下都被术语“约”所修饰。

[0019] 还应该明白的是本文所列举的任意数字范围意欲包括该范围之内的所有子范围。

[0020] 还应理解的是在说明书中明确地或隐含地公开和 / 或在权利要求中叙述为属于一组结构上、组成上和 / 或功能上相关的化合物、材料或物质的任何化合物、材料或物质包括所述组中单独的代表及其所有组合。

[0021] 本发明通过仔细地调整分子参数提供用于以下应用的低雾度（超透明）无规嵌段共聚物，如注射模塑、片材、膜、热成形、吹塑和注射拉伸吹塑 (ISBM)。

[0022] 这种参数可以包括：

[0023] 1) 第一聚合反应器（共聚物 A) 与第二聚合反应器（共聚物 B) 中制备的产物之间适当的熔体流动速率差（ΔMFR)，

[0024] 2) 第一反应器中制备的共聚物 A 的合适的乙烯含量，

[0025] 3) 第二反应器中制备的共聚物 B 的合适的乙烯含量，

[0026] 4) 共聚物 A 与 B 的乙烯含量的平衡，

[0027] 5) 无规嵌段共聚物的结晶结构内长间距的平衡，

[0028] 6) 无规嵌段共聚物的二甲苯可溶解 (XS) 含量，以及

[0029] 7) 任选地将适量澄清剂加入至无规嵌段共聚物。

[0030] 对于这些参数的一个或多个的精心控制和平衡导致特定尺寸和类型的结晶区的生长，结果形成具有出乎意料的低雾度的无规嵌段共聚物，这是适宜的，然而，之前认为这对于抗冲共聚物是不可能的。

[0031] 虽然不希望限定于任何理论，据认为低雾度是适当地形成的与在典型的抗冲共聚物中所发现的那些相比具有更小尺寸和类型的晶区的结果。据认为该性能可归因于橡胶聚合物链在基体聚合物链内的共结晶。低雾度也可能归因于两相之间折射率的最优化。据认为，更小的、更开放的带有不规则边缘的球粒与非常小的橡胶粒子（具有小于约 0.5 微米的直径）组合提供了用于在本发明的无规嵌段共聚物中获得低雾度和好的冲击性能的组合的机制。并且，低分子量 (LMW) 相容性橡胶倾向于迁移至基体区域，从而增厚非晶片 (lamella)(La) 并减薄结晶片 (Lc)。

[0032] 更详细地，在本发明的一个实施方案中本文提供包含以下各项的组合的无规嵌段

共聚物：

[0033] (a)65-97 重量%的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有衍生自乙烯的约 0.5 重量%至约 6 重量%和衍生自丙烯的约 94 重量%至约 99.5 重量%，所述共聚物 A 具有 120-159℃的熔点（根据标准 ISO 3146 通过 DSC 方法测量）；以及

[0034] (b)3-35 重量%的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有衍生自乙烯的约 8 重量%至约 40 重量%和衍生自丙烯的约 60 重量%至约 92 重量%，其中所述无规嵌段共聚物具有以下性能：

[0035] (i) 丙烯 / 乙烯共聚物 B 分散在结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A 中；在本发明的第一实施方案中，两个共聚物 A 和 B 是相分离的，并且在本发明的第二实施方案中，共聚物 A 和 B 形成没有相分离的连续相无规嵌段共聚物，

[0036] (ii) 在两个共聚物 A 和 B 形成表现为相分离的无规嵌段共聚物的情况下，分散的聚合物 B 的粒度为＜ 1.5μm，优选＜ 1.0μm，特别优选＜ 0.5μm，

[0037] (iii) 对于本发明的无规嵌段共聚物，根据标准 ASTM D 1003 测量的雾度为＜ 12%，优选＜ 10%，并且特别优选＜ 7%。

[0038] (iv) 根据 ISO 标准 16152（塑料 - 聚丙烯中二甲苯可溶物质的测定 (Plastics-Determination of Xylene soluble matter in Polypropylene)）测量的 23℃下二甲苯可溶分数 (XS) 为 11%至约 25%，优选 12%至约 22%，特别是 15%至约 20%，

[0039] (v) 根据 ISO 标准 1133 在 230℃下用 2.16kg 的负荷测量的 MFR 为 0.1 至约 150dg/ 分钟，优选 0.5 至约 100dg/ 分钟，特别优选 1 至约 80dg/ 分钟，

[0040] (vi) 粉末 $MFR_{无规嵌段共聚物}$ 与粉末 $MFR_{共聚物A}$ 之比符合以下公式：

[0041] $MFR_{无规嵌段共聚物} = K(MFR_{共聚物A})$

[0042] 其中 K ＝ 1.0 至约 1.5，优选 1.0 至约 1.3，特别优选 1.0 至约 1.25，

[0043] (vii) 通过小角度 X 射线散射 (SAXS) 测定的结晶 / 非晶态比 Lc/La，在约 1.00 至约 2.25、优选 1.25 至约 2.00、特别优选 1.40 至约 1.70 的范围内，

[0044] (viii) 该材料任选含有以下范围内的成核剂和 / 或澄清剂：约 50ppm 至约 5,000ppm，优选约 100 至约 4,500ppm，并且更优选约 120 至约 4,000ppm。

[0045] 优选地，在另一个实施方案中，本发明的无规嵌段共聚物包含以下各项的组合：

[0046] (a)75-95 重量%的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有衍生自乙烯的约 1.0 重量%至约 5 重量%，优选 1.5 至约 4.5 重量%，以及衍生自丙烯的约 95 重量%至约 99 重量%，优选 95.5 至约 98.5 重量%，所述共聚物 A 具有 135-150℃，优选 139-146℃的熔点；以及

[0047] (b)5-25 重量%的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有衍生自乙烯的约 10 重量%至约 30 重量%，优选 12 至约 25 重量%，以及衍生自丙烯的约 70 重量%至约 90 重量%，优选 75 至约 88 重量%，

[0048] 其中所述无规嵌段共聚物具有上述性能 (i)-(viii)。

[0049] 特别优选在另一个实施方案中本发明的无规嵌段共聚物包含以下各项的组合：

[0050] (a)80-92 重量%的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有衍生自乙烯的约 1.5 重量%至约 4.5 重量%，优选 2.0 至约 4.0 重量%，以及衍生自丙烯的约 95.5 重量%至约 98.5 重量%，优选 96 至约 98 重量%，所述共聚物 A 具有 135-150℃，优选 139-146℃

的熔点；以及

[0051] (b)8-20 重量％的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有衍生自乙烯的约 10 重量％至约 30 重量％，优选 12 至约 25 重量％，以及衍生自丙烯的约 70 重量％至约 90 重量％，优选 75 重量％至约 88 重量％，

[0052] 其中该无规嵌段共聚物具有上述性能 (i)-(viii)。

[0053] 最优选地，在另一个实施方案中，本发明的无规嵌段共聚物包含以下各项的组合：

[0054] (a)88-92 重量％的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，所述共聚物 A 含有衍生自乙烯的约 2.0 至约 4.0 重量％，以及衍生自丙烯的约 96 至约 98 重量％，所述共聚物 A 具有 139-146℃的熔点；以及

[0055] (b)8-12 重量％的丙烯 / 乙烯共聚物 B，所述共聚物 B 含有衍生自乙烯的约 12 至约 17 重量％，以及衍生自丙烯的约 83 至约 88 重量％，

[0056] 其中该无规嵌段共聚物具有上述性能 (i)-(viii)。

[0057] 可以使用任意配位催化剂，如单位点催化剂或齐格勒 - 纳塔催化剂，优选齐格勒 - 纳塔催化剂制备本发明的聚合物。

[0058] 本发明的方法包括通过序列聚合制备无规嵌段共聚物。使乙烯与丙烯在第一反应区中共聚以提供本发明的抗冲共聚物的丙烯 - 乙烯共聚物组分 A。然后将组分 A 送至第二反应区，在这里使乙烯和丙烯共聚以提供结合到聚合物中的组分 B。组分 A 的乙烯含量可以在约 0.5 重量％至约 6 重量％的范围内并且丙烯含量可以在 94 重量％至约 99.5 重量％的范围内。抗冲共聚物的组分 B 含有约 8 重量％至约 40 重量％的乙烯和 60 重量％至约 92 重量％的丙烯。

[0059] 可以在以下方法中制备本发明的无规嵌段共聚物：惰性烃类溶剂中进行的淤浆聚合方法、液化丙烯中进行的本体聚合方法，气相聚合方法，或者将上述方法相组合的方法。作为实例，在第一步中可以在本体方法中制备共聚物 A，并且可以在气相方法中制备共聚物 B。优选的是带有流化床或搅拌床的气相方法，尤其是其中在第一反应器中制备共聚物 A 并且在第二反应器中制备共聚物 B 的双反应器系统。这样的方法提供了两个共聚物组分 A 和 B 的原位共混以形成嵌段共聚物，同不产生本发明的抗冲共聚物的共聚物组分 A 与 B 的物理共混比较，这是必要的。

[0060] 用于这种系统中的催化剂包括齐格勒 - 纳塔催化剂和单位点催化剂。

[0061] 美国专利号 4,376,062、4,379,758 和 5,066,737 中描述了包括基于钛的催化剂的齐格勒 - 纳塔催化剂。齐格勒 - 纳塔催化剂典型地是镁 / 钛 / 电子给体配合物，其任选地负载在适当的载体如二氧化硅上，和有机铝助催化剂和外部选择性控制剂如芳族羧酸酯或烷氧基硅烷化合物一起使用。

[0062] 例如金属茂催化剂的单位点催化剂包括与金属原子结合的一个或多个配体的有机金属配位化合物并且被描述在，例如，美国专利号 7,169,864 中。

[0063] 根据该方法，在连续的处理中以催化有效量将分开的各个催化剂组分部分与单体丙烯和乙烯一起连续地进料至反应器，同时将聚合物产物连续地移出。可以用于这个目的的聚合技术被描述在例如，聚丙烯手册 (Polypropylene Handbook)，第 2 版，第 361 页及其后面各页 (Hanser Publishers，慕尼黑 2005) 中。

[0064] 通常在 20 至 150℃的温度下并且在 1 至 100 巴的压力下，以 0.5 至 5 小时的平均停留时间进行聚合，优选在 60 至 90℃的温度下并且在 10 至 50 巴的压力下，以 0.5 至 3 小时的平均停留时间进行聚合。可以分批或者优选地连续进行聚合。

[0065] 例如，将丙烯和乙烯的混合物与氢气、催化剂、有机铝助催化剂和外部选择性控制剂一起引入第一反应器中。相对组合单体丙烯和乙烯，如果使用齐格勒－纳塔催化剂，氢气的量在约 10 至约 200g 氢气 / 公吨 (mt) 单体的范围内，优选约 20 至约 100g 氢气 /mt 单体，最优选约 30 至约 60g 氢气 /mt 单体，或者，如果使用金属茂催化剂，氢气的量在约 0.05 至约 20g 氢气 /mt 单体并且优选约 0.1 至约 10g 氢气 /mt 单体的范围内。

[0066] 在第一反应器中制备了共聚物 A 与埋置在聚合物基体中的活性催化剂的混合物。将来自第一反应器的该混合物转移至第二反应器，而无需对其加入另外的固体催化剂。可以任选地将另外的助催化剂和 / 或外部选择性控制剂加入第二反应器。在第二反应器中，将丙烯和乙烯保持在每摩尔丙烯约 0.10 至约 0.50 摩尔乙烯，并且优选每摩尔丙烯约 0.12 至约 0.30 摩尔乙烯的摩尔比范围内的气相组成。为了控制共聚物 B 的分子量，将氢气 (H_2) 以 100-500g/mt 丙烯，优选 200-400g/mt 丙烯并且最优选 250-350g/mt 丙烯的量引入第二反应器。这样的方法制造出含有共聚物 A 和共聚物 B 的本发明的无规嵌段共聚物。

[0067] 本发明的无规嵌段共聚物优选含有在以下范围内的量的澄清剂：约 50ppm 至约 5,000ppm，优选约 100 至约 4,500ppm，并且更优选约 120 至约 4,000ppm。

[0068] 这种澄清剂中，二亚苄基山梨醇型澄清剂是优选的，包括，但不限于，在任一个或两个芳环上具有烷基、烷氧基或卤素取代基的二亚苄基山梨醇澄清剂，其中烷基取代基可以是 C_1 至 C_{20}，并且可以是支链的、直链的或者环状烷基，以及这种山梨醇衍生物的组合。上述物质的一些具体实例为双 (3,5- 二甲基亚苄基）山梨醇、双（对－乙基亚苄基）山梨醇、双（对－甲基亚苄基）山梨醇及其组合。这种澄清剂可作为以下各项商购：来自 Spartanburg, S.C. 的 Milliken Chemical Co. 的 MILLAD 3940 和 3988；来自日本东京的 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. 的 NC-4；来自 Unitex Chemical Corp., Greensboro, N.C. 的 Uniplex CX 45-56；以及来自 New Japan Chemical Co.，东京，日本的 Geniset MD。

[0069] 其它可能的澄清剂是 Millad NX 8000(Milliken Co)；Irgaclear XT 386(Ciba Specialty Chemicals Inc.，巴塞尔，瑞士）；Ricaclear PC 1(Rika International，曼彻斯特，英国）；ADK-STAB NA-21 和 ADK-STAB NA-71(Asahi Denka，东京，日本）。

[0070] 本发明的组合物还可以含有添加剂如热稳定剂、抗氧化剂、润滑剂、除酸剂、增效剂、抗静电剂、成核添加剂以及对辐射稳定的添加剂，如紫外线 (UV) 稳定剂和提供耐 γ 辐射的添加剂。

[0071] 抗氧化剂包括子类主抗氧化剂和辅助抗氧化剂；主抗氧化剂的实例包括以 IRGANOX 1010、IRGANOX 3114(Ciba) 或 ETHANOX 330(Albemarle) 为代表的酚型添加剂。它们的主要功能是提供如在产品中通常需要的长期热稳定性。

[0072] 辅助抗氧化剂类包括在有机亚磷酸酯或有机亚膦酸酯结构中含有磷的添加剂。这种亚磷酸酯的实例包括 IRGAFOS 168 或 IRGAFOS 12(Ciba)、ULTRANOX 626、ULTRANOX 627A、ULTRANOX 641(Chemtura)、DOVERPHOS S-9228(Dover Chemical Co.)。

[0073] 有机亚膦酸酯辅助抗氧化剂以 IRGAFOS P-EPQ(Ciba) 为代表。其它辅助抗氧化剂示例为更低分子量的酚类如 BHT 或 IRGANOX 1076，或者高分子量羟胺类如 IRGASTAB FS

042(Ciba)。辅助抗氧化剂主要通过在塑料材料的熔融加工过程中在熔体流动和颜色上提供稳定性而发挥作用。其它类别的辅助抗氧化剂包括以 IRGANOX HP-136(Ciba) 为代表的苯并呋喃酮（内酯）衍生物。

[0074] 润滑剂或脱模剂以脂肪酸酰胺类为代表，其实例包括油酰胺、芥酰胺或亚乙基双（硬脂酰胺）。

[0075] 可以将除酸剂分为脂肪酸盐例如硬脂酸或乳酸盐及其相关衍生物、水滑石类化合物、以及特定的金属氧化物。每类的实例依次包括硬脂酸钙、硬脂酸锌、乳酸钙；DHT-4A(Kyowa Chemical Co. 东京，日本）；以及氧化锌或氧化镁。增效剂增强主抗氧化剂的性能。实例包括以硫代二丙酸二硬脂酯 (DSTDP)、硫代二丙酸二月桂酯 (DLTDP) 和硫代二丙酸二肉豆蔻酯 (DMTDP) 为代表的脂肪酸的硫酯。

[0076] 抗静电剂增强模塑产品上的静电荷衰减。主要实例包括单硬脂酸甘油酯和二硬脂酸甘油酯，及其混合物。

[0077] 成核添加剂典型地是苯甲酸盐如苯甲酸钠、苯甲酸锂或苯甲酸铝，矿物如微粉化滑石，以及有机磷盐如 ADK-STAB NA-11 或 ADK-STAB NA-25(Asahi Denka)。

[0078] 由光吸收剂如 TINUVIN 327(Ciba) 或者由受阻胺型稳定剂如 CYASORB 3346(Cytec Industries Inc.)、TINUVIN 622、TINUVIN 770 DF 或 CHIMASSORB 944(Ciba) 提供紫外线稳定。

[0079] 通过添加剂的组合如含亚磷的辅助抗氧化剂和受阻胺提供对于 γ 辐射的耐受性。此外，Milliken 的 RS 200 添加剂是有益的，其它流动添加剂如矿物油也是如此（美国专利号 4,110,185 和 4,274,932 中所引用的）。

[0080] 优选的抗氧化剂包括 1,3,5- 三甲基 -2,4,6- 三 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基 - 苄基）苯 (A)、3-(3′,5′ - 二 - 叔丁基 -4′ - 羟基苯基）丙酸十八烷基酯 (B)、四 [亚甲基 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯）] 甲烷 (C)、三 [3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苄基）异氰尿酸酯 (D)、带有 1,3,5- 三 (2- 羟乙基）-s- 三嗪 -2,4,6(1H,3H,5H)- 三酮的 3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸三酯 (E)、1,3,5- 三 -(4- 叔丁基 -3- 羟基 -2,6- 二甲基苄基）1,3,5- 三嗪 -2,4,6-(1H,3H,5H)- 三酮 (F)、双 -[3,3- 双 (4- 羟基 -3- 叔丁基 - 苯基）- 丁酸]- 二醇酯 (G)、2,2′ - 亚甲基 - 双 -(4- 甲基 -6- 叔丁基苯酚）- 对苯二甲酸酯 (H)、以及 2,2 双 [4-(2-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰氧基））乙氧基 - 苯基] 丙烷 (I)、双 [单乙基 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苄基）膦酸] 钙 (J)、1,2- 双 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰基）肼 (K)、以及 2,2- 草酰氨基双 [乙基 3-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基）丙酸酯](L)。

[0081] 可以独立地使用或者与上面列出的抗氧化剂混合使用其它添加剂。这适用于所有上面的添加剂类型并且还包括填充剂如滑石、碳酸钙、硫酸钡、粘土、硅酸盐、颜料如二氧化钛、氧化锌、铬酸铅、硫化镉、硒化镉、硫化锌、铅白的碱式碳酸盐；阻燃剂如氧化锑；紫外线稳定剂、增滑剂、抗冲击剂，以及增强它们被加入其中的无规嵌段共聚物的性能和加工性的其它添加剂。

[0082] 虽然以上列举设法提供不同添加剂类别的主要实例，但它不应被视为通过实例对范围进行限定。还应看出以上添加剂的某些是多功能的，例如，酸受体如硬脂酸钙也可以提供脱模性能，单硬脂酸甘油酯也是相同的情况。此外，所给出的添加剂的任意或所有类别的

组合，或者给定类别内的添加剂的组合，被认为是在本发明的范围之内。

[0083] 可以根据本领域公知的方法对本发明的无规嵌段共聚物进行化学降解处理（减粘或剪切），以便提高可流动性并且获得所需的 MFR 值（根据 ISO 标准 1133 测量）。在自由基引发剂，如有机过氧化物的存在下进行共聚物的化学降解。可以用于这个目的的自由基引发剂的实例为：例如，二叔丁基 - 过氧化物，(2,5- 二甲基 -2,5- 二叔丁基过氧)- 己烷或 3,6,9- 三乙基 -3,6,9- 三甲基 -1,4,7- 三过氧壬烷。

[0084] 可以将本发明的无规嵌段共聚物用于其中使用类似的聚烯烃树脂和传统的聚丙烯抗冲共聚物的任何标准模塑产品中。然而，好的刚性和高韧性与出色的澄清性结合的附加益处使得相对于标准抗冲共聚物扩大了该使用范围，因此本发明的无规嵌段共聚物可以用于食品和非食品容器、酒杯、水瓶、盖和密封用品、医疗器材和玩具，这里对于澄清性的需求在其它方面将限制用于固有较低韧性的无规丙烯 - 乙烯共聚物，或者其它聚合物如聚碳酸酯，虽然其坚韧但却昂贵数倍。通过本发明的材料以最低成本满足了对于与刚性和澄清性相结合的冷冻机温度下韧性的需要。

[0085] 根据本发明，可以制备带有根据 FDA177.1520 测定的低热己烷可溶物含量的无规嵌段共聚物，使得可以将其用于烹饪应用。此外，根据本发明，可以制备可以通过蒸汽高压灭菌或 γ 辐照消毒的用于医疗应用的无规嵌段共聚物。此外，可以将这种级别的共聚物用于微波加热和烹饪。

[0086] 方法

[0087] 在下面给出的实施例中使用了以下测试方法。

[0088] 在 23℃下根据 ISO 16152 测定 XS（二甲苯可溶分数）。

[0089] 二甲苯可溶分数被定义为将聚合物样品溶解在热二甲苯中并随后将溶液冷却至 23℃之后保留在溶液中的重量％。在聚合的第二阶段之后与聚合的第一阶段之后二甲苯可溶分数之间的差别很大程度上与本发明的无规嵌段共聚物的橡胶含量相关。

[0090] 根据 ISO 1133 在 230℃下用 2.16kg 的负荷测定 MFR（熔体流动速率）。根据该测量，MFR 是指在装载有标准活塞的实验仪器中在 2.16kg 的负荷和在 230℃的标准温度下通过标准圆柱模头挤出的聚合物的重量。MFR 是聚合物的熔体粘度的度量并因此是其摩尔质量的度量。

[0091] 根据 ASTM D 1003 使用带有 6×6cm 的尺寸和 1mm 的厚度的试验样品测定雾度。在 210℃的模塑温度和 40℃的模具表面温度下注射模塑这些板材。将模具仔细抛光以确保所制备试验板的平滑并且没有擦痕的表面。在室温下存放 48 小时的时间以确保聚合物最大可能的结晶化之后，使用 Gretag Macbeth Color-Eye 7000A 分光光度计在 23℃下进行测量。在板得中央测量试验样品。以偏离入射光线方向超过 2.5 度的角度散射的透射光的百分比测量雾度。所报道的雾度值是在三个不同的板上测得的各个雾度值的平均结果。雾度％数越低，测试样品的透明性越高。带有高于 30％的雾度值的材料被认为是漫射的。

[0092] 根据 ASTM D 4065-06 在压缩模塑矩形条上通过扭转动态力学分析 (DMA) 的方式测定玻璃化转变温度 (Tg)。使用 Rheometrics Dynamic Analyzer RDA II 进行温度与频率依赖性测试。将用于每个材料的粒料样品熔化并以均匀厚度 (1mm) 片材的形式在实验室用热压机中在 200℃下和 20MPa 模制 7 分钟，之后冷却（在压机中）11 分钟；冷却水温度为 15℃。

[0093] 将试验样品以下列尺寸从压缩模塑片上切下：长度30mm、宽度10mm以及厚度1mm。之后在进行测量之前将它们保持在23℃和50％ r.h. 下最短88h(ISO 291)的时间长度。

[0094] 在1rad/s的恒定频率下使该样品经受0.3％的正弦应变（以确保粘弹性）。在3℃/分钟的平均加热速率下在氮气气氛下从-150℃直至80℃测量动态力学耗损正切tan*的温度依赖性。最终每个样品的玻璃化转变温度被定义为作为温度的函数的tan曲线的峰值(tan被定义为损耗模量E″与储存模量E′之比)。

[0095] 根据ISO标准3146通过DSC如下测定熔点(Tm)：使用5mg的聚合物样品，且在20℃/分钟的加热速率下实施第一加热步骤直至230℃并且在230℃下保持10分钟，之后是以20℃/分钟的冷却速率从200℃冷却至-20℃并在-20℃下保持10分钟的结晶步骤，之后是20℃/分钟的加热速率下加热至230℃的第二加热步骤。所报告的熔点是第二加热循环的焓显示为最大值处的温度。将来自Perkin Elmer(DSC 7)和TA Instruments(Q1000DSC)的仪器在上述测量条件下用铟校准之后使用。

[0096] 根据FDA177.1520通过使用2g相应的由聚合物制备的2密耳厚度的膜测定已烷可溶含量(HS)。在50℃下将该膜萃取2小时。在萃取之后，将已烷萃取液分离至烧瓶中并且在减压下将已烷移除之后重量分析测定被萃取的聚合物的含量。

[0097] 通过FT-IR(傅里叶变换红外光谱)测定共聚物的乙烯含量。该测试方法适合于丙烯-乙烯共聚物中乙烯含量的定量测定。该方法使用以覆盖适当范围的乙烯量范围的多组参比样品为基准的校准。通过^{13}C NMR测定这些参比样品的乙烯含量。

[0098] 将少量树脂置于隔体框架中，夹在聚酯薄膜之间，并且在210℃和200巴下用10分钟模制为200+/-10微米厚度的膜，之后在压力下冷却至＜40℃。

[0099] 之后将测试样品暴露在FT-IR光谱仪的探针下，在相关波数范围内记录光谱(抗冲共聚物中乙烯的吸收带：720-730cm^{-1})

[0100] 将光谱转换为适合于通过化学计量学软件包分析的格式。FT-IR数据的化学计量学分析给出样品的乙烯含量百分比。

[0101] 根据ISO 179-1(塑料-却贝冲击性质测定部分1：仪表化冲击试验(Plastics-Determination of Charpy impact properties Part 1:Instrumented impact test))在注射模塑试样上通过缺口或无缺口却贝试验测量冲击强度。

[0102] 在注射模塑板上进行小角度X射线散射(SAXS)以测定被测共聚物中的长间距(Lp)，结晶态间距(Lc)和非晶态间距(La)量。通过用其中细化了偏斜的赝沃伊特(Voigt函数(Jade第7版，Materials Data Inc.，Livermore，CA)轮廓拟合SAXS数据中的峰获得间距。通过由高和低角度线性散射极限测得的两条直线确定背景。将数据收集在线源系统上(Rigaku Ultima 3)。该系统配置有多层反射镜、0.03微米第一狭缝和1mm第二狭缝组以减少来自反射镜和光束限定狭缝的寄生散射。系统的衍射光束侧由真空通道、0.2mm的散射器狭缝和0.01mm的检测器狭缝组成。在6秒/步下以每步0.005度收集数据。

[0103] 对本文给出的实施例1，比较例A、B和C，以及可商购澄清无规共聚物进行上述测试。

实施例

[0104] 通过以下实施例1说明本发明的多个特征。所测试的比较例和商业产品不代表本

发明而是为了比较的目的而给出。

[0105] 在由两个带有螺旋搅拌器的 25m^3 气相反应器组成的反应器级联中通过搅拌气相方法制备表 1 中提到的所有产品。

[0106] 实施例 1 和比较例 A、B 和 C 是由以下各项组成的无规嵌段共聚物：在第一搅拌气相反应器中制备的结晶态丙烯 / 乙烯共聚物 A，以及在级联的第二搅拌气相反应器中制备的丙烯 / 乙烯共聚物 B。

[0107] 将丙烯和乙烯的混合物与氢气、ZN- 催化剂、有机铝助催化剂和外部给体（硅烷）一起引入第一反应器中。

[0108] 表 1 中给出了温度、压力以及乙烯和氢气相对于丙烯进料的进料比。在 60 分钟的平均停留时间之后，将共聚物 A 与埋置在聚合物基体中的活性催化剂的混合物转移至第二反应器而不加入另外的催化剂。在第二反应器中，在减压和温度（参见表 1）下，再次在 60 分钟的停留时间下进行共聚物 B 的聚合。

[0109] 通过将来自第二反应器的聚合物粉末（如表 1 中给出的在 1.7 至 2.5 之间的粉末 MFR）与 Irgafos 168（辅助抗氧化剂）、Irganox 1010（主抗氧化剂）、硬脂酸钙（除酸剂）、单硬脂酸甘油酯 (GMS)（抗静电剂）和 Millad 3988（澄清剂）的组合混合，将该产物稳定化 / 向其加入添加剂。

[0110] 随后用 2,5- 二甲基 -2,5- 二（叔丁基过氧）己烷将它们减粘至 MFR 在 12 至 15 之间（参见表 1）并且在 Werner & Pfleiderer 同步旋转双螺杆挤出机上制成粒料。

[0111] 表 1

[0112] （实施例 1、比较例 A、B 和 C 以及商业比较例 3240NC 和 3348SC）

[0113] 聚合参数

[0114]

第 1 反应器		实施例 1	比较例 A	比较例 B	比较例 C	3240NC	3348SC
压力	Barg	**24**	24	24	24	24	24
温度	℃	**75**	75	75	75	75	75
C2 进料比	Kg C2/tnC3	**38**	28	28	26	28	38
H2 进料比	g H2/tnC3	**44**	40	40	32	38	46
粉末 C2 含量	重量%	**3**	2.2	2.2	1.8	2.2	3
粉末 MFR	g/10 分钟	**1.4**	1.95	1.95	1.3	1.8	1.5
XS	%	**8.5**	6.5	6.5	6.0	6.5	8.5
第 2 反应器							
压力	Barg	**12.5**	12.5	12.5	12.5	-	-
温度	℃	**69**	69	69	69	-	-
C2 进料比	Kg C2/tnC3	**50**	50	50	80	-	-
C3 进料	吨 C3/h	**0.3**	0.3	0	0	-	-
H2 进料比	g H2/tnC3	**295**	160	160	530	-	-
粉末 MFR	g/10 分钟	**1.7**	1.8	1.8	2.5	-	-
K(MFR 第 2 反应器/MFR 第 1 反应器)	g/10 分钟	**1.21**	0.92	0.92	1.92	-	-
最终产物							
最终 MFR 粒料	g/10 分钟	**12**	15	15	15	12	25
最终 XS	%	**17.2**	15.5	16.2	20.6	-	-
第 1/第 2 反应器比	wt:wt	**91:9**	91:9	90:10	85:15	-	-
最终产品性能							
雾度	%	**5.8**	15	20	15	11	11
Tg	℃	**-9**	-6	-6	-6/-50	-5	-5
Tm	℃	**142**	147	146	151	150	145
己烷可溶解物	(%)	**4.2**	4.2	3.8	-	2.2	3.2
IS 却贝缺口@ 23 EC	(KJ/m^2)	**29**	11	11	40	6	6.3
IS 却贝缺口@ 0 EC	(KJ/m^2)	**5**	6	6	8	2	3.5
IS 却贝缺口@-20 EC	(KJ/m^2)	**1**	1	1	1	1	1
IS 却贝@ 23 EC	(KJ/m^2)	**NB**	NB	NB	NB	200	NB
IS 却贝@ 0 EC	(KJ/m^2)	**NB**	NB	NB	NB	100	180
IS 却贝@ -20 EC	(KJ/m^2)	**NB**	NB	NB	NB	17	50
挠曲模量	MPa	**590**	700	710	770	1050	740

[0115] NB :未断裂

[0116] 实施例 1

[0117] 在两步方法中制备实施例 1。在第一阶段中，在气相中聚合带有 3 重量％乙烯含量的丙烯 / 乙烯无规共聚物。在第二阶段中，聚合富含丙烯的低分子量丙烯 / 乙烯橡胶。

[0118] 为了获得低分子量橡胶，将适量氢气加入第二反应器。作为这样做的结果，获得 1.21 的 K 值（第二反应器粉末 MFR 与第一反应器粉末 MFR 之比）。

[0119] 为了具有富含丙烯的橡胶相，在聚合的第二阶段中注入额外量的丙烯。

[0120] 最终产品中的丙烯 / 乙烯无规共聚物与丙烯 / 乙烯橡胶之比为 91 ： 9（重量份）。

[0121] 在挤出步骤中将聚合中所获得的聚合物粉末与标准添加剂混合物混合。在250℃下在双螺杆挤出机中复合该聚合物。所获得的聚合物组合物含有0.1重量%的Irgafos 168(来自Ciba SC)、0.05重量%的Irganox 1010(来自Ciba SC)、0.11重量%的硬脂酸钙(来自Baerlocher)、0.06重量%的Atmer122(来自Ciba SC)和0.2重量%的Millad 3988(来自Milliken Chemical)。

[0122] 为了从1.7g/10分钟的粉末熔体流动速率减粘至约12g/10分钟的最终粒料熔体流动速率,使用2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。

[0123] 上面的表1中给出了所制备的聚合物的其它操作条件和一般性能。

[0124] 比较例

[0125] 比较例A

[0126] 在两步方法中制备比较例A。在第一阶段中,在气相中聚合带有2.2重量%乙烯的丙烯/乙烯无规共聚物。在第二阶段中聚合与实施例1类似的丙烯/乙烯橡胶组合物。在该比较例中,注入较少量的氢气,以便获得更高分子量的橡胶相。作为结果,获得低于1的K值(第二反应器粉末MFR与第一反应器粉末MFR之比)。

[0127] 丙烯/乙烯无规共聚物与丙烯/乙烯橡胶之比为91:9(重量份)。

[0128] 在挤出步骤中将该聚合中所获得的聚合物粉末与标准添加剂混合物混合。在250℃下在双螺杆挤出机中复合该聚合物。所获得的聚合物组合物含有0.1重量%的Irgafos 168(来自Ciba SC)、0.05重量%的Irganox 1010(来自Ciba SC)、0.11重量%的硬脂酸钙(来自Baerlocher)、0.06重量%的Atmer 122(来自Ciba SC)和0.2重量%的Millad 3988(来自Milliken Chemical)。

[0129] 为了从1.8g/10分钟的粉末熔体流动速率减粘至15g/10分钟的最终熔体流动速率,使用2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。

[0130] 在比较例A中,与实施例1中获得的产品比较,作为第一阶段组合物(无规共聚物)中的更低乙烯量和第二阶段聚合(橡胶相)中的更高分子量的结果,所得到的雾度更高。

[0131] 表1中给出了所制备的聚合物的其它操作条件。

[0132] 比较例B

[0133] 在两步方法中制备比较例B。在第一阶段中,在气相中聚合带有2.2重量%乙烯的丙烯/乙烯无规共聚物。在这个比较例中,注入与比较例A中相同量的氢气,以便获得类似分子量的橡胶相(高于实施例1)。作为结果,获得低于1的K值。

[0134] 在不将丙烯注入第二反应器的情况下制备比较例B,以便获得橡胶相中不同的组成。

[0135] 丙烯/乙烯无规共聚物与丙烯/乙烯橡胶之比为90:10(重量份)。

[0136] 在挤出步骤中将该聚合中所获得的聚合物粉末与标准添加剂混合物混合。在250℃下在双螺杆挤出机中复合该聚合物。所获得的聚合物组合物含有0.1重量%的Irgafos 168(来自Ciba SC)、0.05重量%的Irganox1010(来自Ciba SC)、0.11重量%的硬脂酸钙(来自Baerlocher)、0.06重量%的Atmer 122(来自Ciba SC)和0.2重量%的Millad 3988(来自Milliken Chemical)。

[0137] 为了从1.8g/10分钟的粉末熔体流动速率减粘至15g/10分钟的最终熔体流动速

率，使用 2,5- 二甲基 -2,5- 二（叔丁基过氧）己烷。

[0138] 在比较例 B 中，与比较例 A 中所获得的产品相比，作为第一阶段组合物（无规共聚物）中的更低乙烯量，第二阶段聚合（橡胶相）中更高的分子量，以及由于橡胶相的化学组成引起的更不相容的橡胶相的结果，所得到的雾度更高。

[0139] 上表 1 中给出了所制备的聚合物的其它操作条件。

[0140] 比较例 C

[0141] 在两步法搅拌气相方法中制备比较例 C。在第一阶段中，在气相中聚合带有 1.8 重量％乙烯含量的丙烯 / 乙烯无规共聚物。在第二反应器中，在不注入丙烯而注入更高量的氢气的情况下制备比较例 C。作为结果，获得 1.92 的 K 值（第二反应器粉末 MFR 与第一反应器粉末 MFR 之比），这高于实施例 1 中的 K 值。

[0142] 丙烯 / 乙烯无规共聚物与丙烯 / 乙烯橡胶之比为 85 ： 15（重量份）。

[0143] 在挤出步骤中将该聚合中所获得的聚合物粉末与标准添加剂混合物混合。在 250℃下在双螺杆挤出机中复合该聚合物。所获得的聚合物组合物含有 0.1 重量％的 Irgafos 168（来自 Ciba SC）、0.05 重量％的 Irganox 1010（来自 Ciba SC）、0.11 重量％的硬脂酸钙（来自 Baerlocher）、0.06 重量％的 Atmer 122（来自 Ciba SC）和 0.2 重量％的 Millad 3988（来自 Milliken Chemical）。

[0144] 为了从 2.5g/10 分钟的粉末熔体流动速率减粘至 15g/10 分钟的最终熔体流动速率，使用 2,5- 二甲基 -2,5- 二（叔丁基过氧）己烷。

[0145] 尽管具有正的 ΔMFR_{R2-R1}（非常低分子量的橡胶相），但与实施例 1 中所获得的产品比较，作为第一阶段的无规共聚物中乙烯的更低量，聚合的第二阶段中更加不相容的橡胶相的结果，比较例 C 所得到的产品的雾度更高。

[0146] 表 1 中给出了所制备的聚合物的其它操作条件。

[0147] 商业比较例

[0148] 3240NC 和 3348SC 是可商购自 Novolen Technology 的无规共聚物的名称。

[0149] 3240NC 和 3348SC 两者都在单一的气相反应器中被制备。3240NC 是带有 2.2 重量％乙烯的丙烯 / 乙烯无规共聚物。3348SC 是带有 3 重量％乙烯的丙烯 / 乙烯无规共聚物。

[0150] 在挤出步骤中将该聚合中所获得的聚合物粉末与标准添加剂混合物混合。在 250℃下在双螺杆挤出机中复合该聚合物。3240NC 的聚合物组合物含有 0.1 重量％的 Irgafos 168（来自 Ciba SC）、0.05 重量％的 Irganox1010（来自 Ciba SC）、0.11 重量％的硬脂酸钙（来自 Baerlocher）、0.06 重量％的 Atmer 122（来自 Ciba SC）和 0.2 重量％的 Millad 3988（来自 Milliken Chemical）作为澄清剂。3348SC 另外含有 0.2％ Atmer 122 作为抗静电剂。

[0151] 为了从粉末熔体流动速率对于 3240NC 减粘至约 12g/10 分钟的最终熔体流速并且对于 3348SC 减粘至 25g/10 分钟的最终熔体流速，使用 2,5- 二甲基 -2,5- 二（叔丁基过氧）己烷。

[0152] 表 1 中给出的实施例清楚地显示仅有通过仔细地调整分子参数，如基体乙烯含量，橡胶组成和橡胶分子量，可以通过将橡胶相加入至无规共聚物基体获得非常低的雾度值。

[0153] 对这些参数的精心控制和平衡导致特定尺寸和类型的结晶区的生长，结果形成具有出乎意料的低雾度的无规嵌段共聚物，这是所需要的，然而，之前认为这对于抗冲共聚物是不可能的。

[0154] 表 2 显示出这样的事实：与常规预期相反，增加橡胶含量，如通过增加的 XS 值所显示的，可以产生更低的雾度值。

[0155] 从带有约 11％的雾度值的无规共聚物开始，适当设计的橡胶相的结合导致在通过 Xs 含量测得的这种橡胶相的量增加的同时，透明性上越来越大的改善。以这种方式并且遵循实施例 1（表 1）中已经给出的聚合参数，可以获得起始值约一半的最终雾度。因为无规共聚物基体具有相同的乙烯含量，在产物熔点上没有显著变化。

[0156] 表 2

[0157] 通过将橡胶结合至无规共聚物基体降低雾度

[0158]

	XS(％)	雾度（％）	Tm(℃)
起始无规共聚物	8.5	11.0	143
	12.6	10.0	143
	12.8	9.2	143
	14.4	8.3	142
	15.3	6.0	142
	16.9	5.8	142
实施例 1	17.2	5.8	142

[0159] 虽然不希望限定于任何理论，据认为低雾度是适当地形成比在典型的无规共聚物中所发现的晶区更小尺寸和类型的晶区的结果。据认为该性能可归因于橡胶链在基体链内的共结晶。据认为，更小的、更开放的带有不规则边缘的球粒与非常小的橡胶粒子（＜0.4μm）组合提供了用于在本发明的无规嵌段共聚物中获得低雾度和好的抗冲性能的独特平衡的机制。并且，低分子量（LMW）相容性橡胶倾向于迁移至基体区域从而增厚非晶片（La）并减薄结晶片（Lc）。表 3 中给出了这种效果。

[0160] 表 3

[0161]

	雾度（％）	结晶与非晶态间距比（Lc/La）	长间距 Lp(Δ)
实施例 1	5.8	1.5	129
3240NC	11	2.3	139

[0162] 本发明的无规嵌段共聚物（实施例 1）具有更小的长间距（Lp）和更低的结晶与非

晶态间距比 (Lc/La)，这与雾度上的降低相关。这些结果表明了本发明的共聚物 A 的结构和共聚物 B 的存在倾向于通过共结晶扰乱其结构从而减小微晶的尺寸。

[0163] 虽然以上描述含有很多细节，但不应将这些细节理解为对本发明的限制，而是仅作为其优选实施方案的例证。本领域技术人员将预见在如通过所附权利要求限定的本发明的范围和精神之内的很多其它实施方案。