



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679557 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 15

(21) 申请号 200880016660. 1

(22) 申请日 2008. 05. 07

(30) 优先权数据

07108668. 0 2007. 05. 22 EP

60/931, 342 2007. 05. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/055587 2008. 05. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/141934 EN 2008. 11. 27

(73) 专利权人 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 C·卡格纳尼 E·贝卡里尼

C·卡瓦利里

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 韦欣华 孙秀武

(51) Int. Cl.

C08F 210/06 (2006. 01)

C08F 2/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1596272 A, 2005. 03. 16, 说明书第2页第18-26行, 第5页第23行-第6页第13行, 第9页第1-4行.

CN 1229801 A, 1999. 09. 29, 全文.

WO 0002929 A1, 2000. 01. 20, 全文.

CN 1165525 A, 1997. 11. 19, 全文.

审查员 梁晓凯

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

用于制备软质丙烯聚合物组合物的方法

(57) 摘要

用于制备丙烯共聚物组合物的方法, 所述组合物具有低于 500MPa 的弯曲模量、高于 9wt% 的总乙烯含量、在室温下高于 20% 的二甲苯可溶解部分, 所述方法包括至少一个在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤, 所述方法的特征在于所述二甲苯可溶解部分的至少 30wt% 在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤中进行制备。

1. 用于制备丙烯共聚物组合物的方法,所述组合物具有低于500MPa的根据ISO 178测定的弯曲模量、高于9wt%的总乙烯含量、在室温下高于30wt%的二甲苯可溶解部分,并且当根据ISO 180/1A进行测试时样品在23℃不会导致断裂,所述方法包括至少一个在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤,所述方法的特征在于所述二甲苯可溶解部分的至少30wt%在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤中进行制备。

2. 根据权利要求1的用于制备丙烯聚合物组合物的方法,其中所述二甲苯可溶解部分的至少50wt%在所述的在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤中进行制备。

3. 根据权利要求1的用于制备丙烯聚合物组合物的方法,其中全部组合物通过一个或多个聚合步骤进行制备,所有聚合步骤在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相反应器中进行。

4. 根据权利要求1的方法,其中丙烯共聚物组合物具有低于400MPa的弯曲模量。

5. 根据权利要求1的方法,其中丙烯共聚物组合物具有高于10%的乙烯含量。

6. 根据权利要求1的方法,其中丙烯共聚物组合物具有低于6wt%的对100 μ m膜测定的己烷可提取性。

用于制备软质丙烯聚合物组合物的方法

[0001] 本发明涉及用于制备软质丙烯聚合物组合物的聚合方法。用这种方法获得的组合物特别地适合制备膜和注塑物品。特别地,制品具有良好的柔韧性、优异的冲击性能(甚至在低温)和非常低的化学物质释放。因此,所述制品特别地适合与食物接触使用和适合生物医学应用。

[0002] 从现有技术熟知的是,高的二甲苯-可溶解部分的存在对于生产软质丙烯聚合物组合物是合意的。然而,高的二甲苯-可溶解部分的值导致大量的己烷可提取物,以致所述软质组合物通常导致不适合于食品包装领域。

[0003] 欧洲专利申请 WO 03/046021 公开了热塑性聚烯烃组合物,其在低温具有良好的冲击性能以及显示出低的己烷-可提取部分。所述组合物包含具有不低于 85wt% 的二甲苯-不溶部分的丙烯共聚物和具有 8-40wt% 的 α -烯烃的丙烯共聚物,并具有根据 ISO 1133 (230°C, 2.16kg) 测定为 3-30g/10min 的熔体流动速率 (MFR)。上述 MFR 值通过使具有较低 MFR 的前体组合物经受过氧化降解而获得。

[0004] 上述组合物显示出低的己烷可提取部分的含量,但是在低温和非常低温时的柔软度(相对高的弯曲模量/MFR 的比率)和冲击性能方面不是完全令人满意的。另一方面,可以看到:当组合物变得更柔软(在实施例 3 中的 370MPa 弯曲模量)和总乙烯含量增大(从实施例 1 的 8% 增大到实施例 3 的 9.3%)时,对板测定的己烷可溶部分从 5.5wt% 增大至 7.4wt%。所述组合物通过连续的聚合方法进行制备,所述方法包括在包含两个相互连接的聚合区域的第一气相聚合装置中制备组分 (A),和丙烯、乙烯到达其中的第二步骤 (B),共聚物通过在分开的流化床反应器中使所述单体聚合进行制备。

[0005] 本申请人现在已经找到了用于制备具有更好改善的己烷可溶解部分和低弯曲模量之间的平衡的软质丙烯聚合物组合物的方法。因此,本发明的目的是用于制备丙烯聚合物组合物的方法,所述组合物具有低于 500MPa 的弯曲模量、高于 9% 的总乙烯含量、在室温下高于 20% 的二甲苯可溶解部分,所述方法包括至少一个在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤,所述方法的特征在于所述二甲苯可溶解部分的至少 30wt% 在所述包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤中进行制备。

[0006] 事实上,令人惊奇地发现如此制备的组合物特征为非常低的己烷可提取部分的值,即使它们是极其柔软的。

[0007] 优选地,根据本发明方法制备的组合物具有低于 500MPa,优选低于 450MPa,最优选低于 400MPa 的弯曲模量。

[0008] 在室温下在二甲苯中可溶解部分高于 20wt%,优选高于 25wt%,更优选高于 30wt%,特别为 30-40wt%。

[0009] 总乙烯含量高于 9wt%,优选高于 10wt%,更优选为 10-30wt%。

[0010] 对反应器级 (reactor grade) 聚合物组合物测定的二甲苯可溶解部分的特性粘度的值为 0.5dl/g-5.0dl/g,优选为 1.0-4.0dl/g,更优选为 2.0-4.0dl/g。

[0011] 根据本发明方法获得的组合物可以以反应器级而获得,其具有根据 ISO

1133 (230°C, 2.16kg) 为 0.1-50g/10min 的熔体流动速率值。优选地,它们以具有低于 5,更优选在 0.5-4g/10min 范围内的 MFR 而获得。因此,必要时它们可以根据已知技术进行减粘裂化以达到适合于所选择应用的最终 MFR 值。聚合物的化学降解(减粘裂化)在自由基引发剂(如过氧化物)存在下进行。可以用于上述目的的自由基引发剂的实例为 2,5-二甲苯-2,5-二(过氧化叔丁基)-己烷和二异丙苯基过氧化物。降解处理通过使用适量的自由基引发剂来进行,优选地在惰性气氛(如氮气)中进行。可使用在本领域中已知的方法、装置和操作条件进行这种方法。

[0012] 在减粘裂化后的 MFR 可以在 2-40g/10min,优选 4-30g/10min 的范围中。

[0013] 如此获得的丙烯共聚物的特征为优异的伊佐德冲击强度。当根据 ISO 180/1A 进行测试时,样品在 23°C 不会导致断裂。当在 0°C 测试时,冲击强度为 10-40kJ/m²,而在 -20°C 时它为 5-10kJ/m²,由此显示出高回弹性,甚至在低温也如此。值得注意的是,柔软度和抗冲击性在存在非常低的己烷可提取性时被显示出,所述己烷可提取性(对板进行测定)低于 8wt%,优选低于 7wt%。当己烷可提取性对膜(100 μm)进行测定时,该值甚至低于 6wt%。

[0014] 一般地,二甲苯-可溶解部分和己烷-可提取部分(对膜进行测定)之间的重量比大于 4,优选大于 5,更优选大于 6,甚至对应于高于 30wt%的二甲苯可溶解部分的量和高于 10%的总乙烯含量。该特征保证了所述软质组合物的使用,甚至在食物接触应用中的使用。

[0015] 如上面解释的那样,丙烯共聚物组合物使用包括至少一个在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤的方法进行制备,所述方法的特征在于所述二甲苯可溶解部分的至少 30wt%在聚合步骤中进行制备,该聚合步骤在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行。优选地,所述二甲苯可溶解部分的至少 50wt%,更优选至少 70wt%在所述的在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合步骤中进行制备。

[0016] 虽然可以以连续方法制备在上面公开的丙烯共聚物组合物,在该连续方法中,至少一个聚合步骤在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相反应器中进行,和另一个聚合步骤在常规的液相聚合反应器或常规的流化或搅拌床气相反应器中进行。优选的是,全部组合物通过一个或多个聚合步骤进行制备,所有聚合步骤在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相反应器中进行。特别地,优选的是聚合物组合物的所有二甲苯可溶解部分在这种类型的反应器中进行制备。在包括至少两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行的聚合方法描述在欧洲专利 EP782587 中。

[0017] 该方法在相互连接的第一和第二聚合区域中进行,在催化剂体系存在下将丙烯和乙烯或丙烯和 α-烯烃进料到该区域中,并从该区域排出制备的聚合物。生长的聚合物颗粒在快速流化条件下流动穿过所述聚合区域的第一区域(升气管),离开所述第一聚合区域并进入所述聚合区域的第二区域(降液管),它们以增密形式在重力作用下流动通过该第二区域,离开所述第二聚合区域并被再引入所述第一聚合区域中,因此建立聚合物在两个聚合区域之间的循环。通常,在第一聚合区域中快速流化的条件通过使单体气体混合物在将生长聚合物再引入到所述第一聚合区域中的点以下进料而建立。运输气体进入第一聚合区域的速度高于在操作条件下的运输速度并且通常在 2-15m/s 之间。在第二聚合区域中(在这里聚合物以增密形式在重力作用下流动),达到该固体的高密度值,其接近聚合物的

松密度；因此沿着流动方向可以获得压力的正增大，以便在没有机械手段帮助下将该聚合物再引入到第一反应区域变得可能。以这种方式，建立了“回路”循环，其通过在两个聚合区域之间的压力平衡和通过被引入到系统中的压头损失进行限定。任选地，在该聚合区域中使一种或多种惰性气体（如氮气或脂族烃）维持在这样的量，该量使得惰性气体的分压总和优选为气体总压力的5-80%。操作参数，例如温度，为在气相烯烃聚合方法中通常的那些，例如为50℃-120℃。可以在0.5-10MPa，优选1.5-6MPa的操作压力下进行该方法。优选地，在所述第一聚合区域的任一点将各种催化剂组分进料到第一聚合区域。然而，它们还可以在第二聚合区域的任一点进行进料。在本领域中已知的分子量调节剂，特别是氢，可用于调节生长聚合物的分子量。

[0018] 通过使用在W0 00/02929中描述的方法，可以完全地或部分地防止存在于升气管中的气体混合物进入降液管；特别地，其优选地通过将具有与存在于升气管中的气体混合物不同的组成的气体和/或液体混合物引入到下行床(downer)中而获得。根据本发明的特别有利的实施方案，将所述具有与存在于升气管中的气体混合物不同组成的气体和/或液体混合物引入到降液管中有效地防止前者混合物进入降液管。因此，可以获得两个具有不同单体组成的相互连接的聚合区域并因此能制备具有不同性能的聚合物。

[0019] 上述特征对于制备本发明的丙烯共聚物是特别重要的，因为它允许在两个区域中维持不同量的乙烯，这反过来允许在乙烯较少到达的区域中制备大量的不溶解于二甲苯的丙烯共聚物部分，和在乙烯到达的区域中制备大量的可溶于二甲苯的丙烯共聚物部分。

[0020] 一般地，乙烯到达的聚合区域为升气管，在这里乙烯的摩尔浓度（表示为乙烯与单体总摩尔量之间的摩尔比），当全部丙烯共聚物组合物在包含两个相互连接的聚合区域的气相聚合反应器中进行制备时，为0.1-0.3，优选为0.12-0.20；在降液管中，由于由如上所述的气体 and / 或液体进料提供的阻挡效应，气相的组成为乙烯较少到达并通常在0.01-0.05、优选0.02-0.04的范围内。在升气管中乙烯含量和在降液管中的乙烯含量的比率一般地高于5，更一般地高于6。

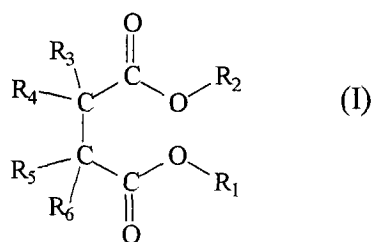
[0021] 如果进行在不同类型的反应器中的附加阶段，特别优选地在常规的流化床气相反应器中进行。优选地，该阶段作为第二阶段来进行。聚合混合物从降液管排出到气体-固体分离器中，随后供应给在常规的温度与压力条件下运行的流化床气相反应器。

[0022] 每个聚合阶段在高度立体有择的基于过渡金属化合物的催化剂存在下进行。优选地，其为多相的齐格勒-纳塔催化剂。适合于制备本发明的丙烯聚合物组合物的齐格勒-纳塔催化剂包含固体催化剂组分，所述催化剂组分包含至少一种具有至少一个钛-卤素键的钛化合物和至少一种电子给体化合物（内部给体），两者都负载在氯化镁上。该齐格勒-纳塔催化剂体系进一步包含有机-铝化合物作为必要的助催化剂和任选的外部电子给体化合物。

[0023] 适当的催化剂体系被描述在欧洲专利EP45977、EP361494、EP728769、EP1272533中和在国际专利申请W000/63261中。

[0024] 优选地，固体催化剂组分包含Mg、Ti、卤素和选自式(I)的琥珀酸酯的电子给体：

[0025]



[0026] 其中基团 R_1 和 R_2 彼此相同或不同地为 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基, 任选地包含杂原子; 基团 R_3 - R_6 , 彼此相同或不同地为氢或 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基, 任选地包含杂原子, 并且与相同碳原子连接的基团 R_3 - R_6 可以连接在一起形成环。

[0027] R_1 和 R_2 优选为 C_1 - C_8 烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基。特别优选的是其中 R_1 和 R_2 选自伯烷基, 特别是支链伯烷基的化合物。适当的 R_1 和 R_2 基团的实例为甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、新戊基、2-乙基己基。特别优选的是乙基、异丁基和新戊基。

[0028] 由式 (I) 描述的化合物的优选组中的一组是其中 R_3 - R_5 是氢, R_6 是具有 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基的化合物。在式 (I) 化合物中的另一优选组的化合物是其中 R_3 - R_6 的至少两个基团不同于氢并且选自 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基的化合物, 其任选地包含杂原子。特别优选的是其中两个不同于氢的基团连接到相同的碳原子的化合物。而且, 还特别地优选的是其中至少两个不同于氢的基团 (即 R_3 和 R_5 或 R_4 和 R_6) 连接到不同碳原子的化合物。

[0029] 特别优选的催化剂除了 Mg、Ti 和卤素外还包含电子给体, 该电子给体选自在 EP 45977 中公开的邻苯二甲酸酯, 特别是邻苯二甲酸二异丁酯或邻苯二甲酸二己酯或邻苯二甲酸二乙酯和其混合物。

[0030] 根据优选的方法, 固体催化剂组分可以通过使式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的钛化合物 (其中 n 是钛的化合价和 y 是 $1-n$ 的数, 优选 $TiCl_4$) 与源自式 $MgCl_2 \cdot pROH$ 的加合物的氯化镁反应进行制备, 其中 p 是 0.1-6, 优选 2-3.5 的数, R 是具有 1-18 个碳原子的烃基。该加合物可以适当地通过在与该加合物不混溶的惰性烃存在下使醇和氯化镁混合、在该加合物的熔融温度 (100 - $130^\circ C$) 搅拌条件下操作而被制备成球形式。然后, 乳液被快速骤冷, 由此引起加合物以球状颗粒形式固化。根据该过程进行制备的球状加合物的实例被描述在 US 4, 399, 054 和 US 4, 469, 648 中。如此获得的加合物可以直接地与 Ti 化合物反应, 或者它可以预先经受热控脱醇作用 (80 - $130^\circ C$) 以获得加合物, 在该加合物中醇的摩尔数通常低于 3, 优选为 0.1-2.5。与 Ti 化合物的反应可以通过使该加合物 (经脱醇的或原样的) 悬浮在冷 $TiCl_4$ (通常 $0^\circ C$) 中进行; 该混合物被加热直到 80 - $130^\circ C$ 并且保持在该温度 0.5-2 小时。用 $TiCl_4$ 的处理可以进行一次或多次。内部给体可以在用 $TiCl_4$ 处理期间加入, 并且该用电子给体化合物的处理可以重复一次或多次。通常, 内部电子给体化合物及特定的式 (I) 的琥珀酸酯以相对于 $MgCl_2$ 的 0.01-1, 优选 0.05-0.5 的摩尔比使用。球形式的催化剂组分的制备描述在例如欧洲专利申请 EP-A-395083 和国际专利申请 W098/44001 中。根据上述方法获得的固体催化剂组分显示出通常为 20 - $500 m^2/g$, 优选为 50 - $400 m^2/g$ 的表面积 (通过 B. E. T. 方法), 和高于 $0.2 cm^3/g$, 优选为 0.2 - $0.6 cm^3/g$ 的总孔隙度 (通过 B. E. T. 方法)。由半径最高为 $10.000 \text{ \AA}$ 的孔隙得到的孔隙度 (Hg 方法) 通常为 0.3 - $1.5 cm^3/g$, 并且优选为 0.45 - $1 cm^3/g$ 。

[0031] 有机-铝化合物优选地是选自三烷基铝化合物的烷基-铝,例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还可以使用三烷基铝与烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或者烷基铝倍半氯化物(如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$) 的混合物。

[0032] 优选的外部电子给体化合物包括硅化合物、醚、酯如 4-乙氧基苯甲酸乙酯、胺、杂环化合物且特别是 2,2,6,6-四甲基哌啶、酮和 1,3-二醚。另一类优选的外部电子给体化合物是式 $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$ 的硅化合物,其中 a 和 b 为 0-2 的整数, c 是 1-3 的整数且总和 (a+b+c) 为 4; R^5 、 R^6 和 R^7 是具有 1-18 个碳原子任选地包含杂原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟丙基-2-乙基哌啶基-二甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟丙基-甲基-二甲氧基硅烷。外部电子给体化合物以这样的量进行使用,该量得到 0.1-500 的在有机-铝化合物与所述电子给体化合物之间的摩尔比。

[0033] 催化体系可以通过进料分开的组分(固体催化剂组分、作为助催化剂的烷基铝和作为活化剂的外部给体)直接地在反应器中形成,或者它可以通过在分开的容器中混合所述组分而预先形成(预接触),然后将如此获得的催化剂体系进料到反应器中。根据另一种优选的方案,预形成的催化剂体系与少量的烯烃接触以制备预聚合催化剂,其然后被送到主聚合反应器中。丙烯聚合物组合物的分子量可以通过使用已知的调节剂(如氢)进行调节。

[0034] 由本发明方法获得的丙烯共聚物组合物然后可以加入在聚烯烃领域中通常使用的添加剂,如抗氧化剂、光稳定剂、成核剂、抗酸剂、着色剂和填充剂。

[0035] 本发明的丙烯聚合物组合物的主要应用为生产膜,特别是软质吹塑膜,和模制品,特别是注塑物品。包含本发明的丙烯聚合物组合物的注塑制品在低温具有良好的柔韧性和优异的冲击性能。由于本发明的聚烯烃组合物的低的己烷可提取部分,由此获得的膜和注塑制品特别地适合于食品应用。给出以下实施例以举例说明并不限制本发明。

实施例

[0036] 丙烯聚合物材料的数据根据以下方法获得:

[0037] 二甲苯-可溶解部分

[0038] 将 25g 聚合物和 250mL 邻二甲苯引入到配备有致冷器和磁搅拌器的玻璃烧瓶中。在 30 分钟内使温度升高直到溶剂的沸点。然后使如此获得的溶液保持在回流下并且再搅拌 30 分钟。然后使密闭的烧瓶在冰水浴中保持 30 分钟和在 25℃ 的恒温水浴中也再保持 30 分钟。在快速过滤纸上过滤如此获得的固体,并将过滤液体分成两个 100ml 等分。将一个 100ml 等分的过滤液体倾倒在预先称重的铝容器中,该容器在氮气流下在加热板上进行加热以通过蒸发除去溶剂。然后将容器在真空下保持在 80℃ 的烘箱中直到获得恒定的重量。称重残留物以测定二甲苯-可溶解聚合物的百分比。

[0039] 共聚单体 (C2) 含量

[0040] 通过红外光谱

[0041] 组分 B 的共聚单体含量用聚合物的沉淀的“无定形”部分进行测定。如下获得沉淀的“无定形”部分:在强烈搅拌下,向一个 100ml 等分的如上所述获得的过滤液体中加入

200ml 丙酮。沉淀必须如由清澈的固体 - 溶液分离所证实是完全的。如此获得的固体在金属筛上进行过滤并且在 70℃ 的烘箱中进行真空干燥直到达到恒定重量。

[0042] 进料气的摩尔比

[0043] 通过气相 - 色谱法进行测定

[0044] 熔体流动速率 (MFR)

[0045] 根据 ISO 1133 (230℃, 2.16kg) 进行测定

[0046] 特性粘度

[0047] 在 135℃ 在四氢化萘中进行测定

[0048] 弯曲模量

[0049] 根据 ISO 178 进行测定

[0050] 屈服应力和断裂应力

[0051] 根据 ISO 527 进行测定

[0052] 屈服伸长率和断裂伸长率

[0053] 根据 ISO 527 进行测定

[0054] 伊佐德冲击强度

[0055] 根据 ISO 180/1A 进行测定

[0056] 韧性 / 脆性转变温度 (D/B)

[0057] 根据这种方法, 双轴抗冲击性通过用自动的、计算机控制的打击锤的冲击进行测定。

[0058] 通过用圆形手动冲压机 (38mm 直径) 切割而获得圆形试样。它们在 23℃ 和 50RH 下进行调理至少 12 小时, 然后放置在测试温度下的恒温浴中 1 小时。在打击锤的冲击期间 (5.3kg, 具有 1/2" 直径的半球形冲压机) 对置于环支架上的圆形样品检测力 - 时间曲线。使用的机器是 CEAST6758/000 型号 no. 2。

[0059] D/B 转变温度是这样的温度, 在此温度下当经受上述冲击试验时 50% 样品发生脆性断裂。

[0060] 具有 127×127×1.5mm 尺寸的用于 D/B 测量的板根据以下方法进行制备。

[0061] 注射压机是具有 90 吨夹持力的 Negri Bossi™ 型 (NB90)。模型是长方形板 (127×127×1.5mm)。

[0062] 主要的过程参数记录如下:

[0063] 背压力 (巴): 20

[0064] 注射时间 (s): 3

[0065] 最大注射压力 (MPa): 14

[0066] 液压注射压力 (MPa): 6-3

[0067] 第一保压液压 (MPa): 4±2

[0068] 第一保压时间 (s): 3

[0069] 第二保压液压 (MPa): 3±2

[0070] 第二保压时间 (s): 7

[0071] 冷却时间 (s): 20

[0072] 模型温度 (℃): 60

[0073] 熔融温度为 220-280℃。

[0074] 己烷可提取物

[0075] 己烷可提取部分根据修改的 FDA 方法 (联邦注册, 标题 21 (federal registration, title 21), 第 1 章, 第 177 部分, 第 1520 节, s. Annex B) 对成型为 100 μm 厚的板或膜的聚合物进行测定。板通过压塑进行制备, 而膜通过挤出进行制备。

[0076] 熔融温度、熔融焓和结晶温度

[0077] 通过 DSC 使用 20℃ /min 的温度变化进行测定

[0078] 实施例 1-5

[0079] 齐格勒-纳塔催化剂根据欧洲专利 EP 728769 第 48-55 行的实施例 5 进行制备。三乙基铝 (TEA1) 用作助催化剂和二环戊基二甲氧基硅烷作为外部给体, 重量比在表 1 中示出。

[0080] 如在欧洲专利 EP782587 和 W000/02929 中描述的, 这些实施例的丙烯共聚物组合在包含两个相互连接的聚合区域 (升气管和降液管) 的单一气相聚合反应器中进行制备。三乙基铝 (TEA1) 被用作助催化剂和二环戊基二甲氧基硅烷作为外部给体, 重量比在表 1 中示出。操作条件在表 1 中示出。

[0081] 使从聚合步骤出来的聚合物颗粒经受蒸汽处理以除去未反应的单体并进行干燥。

[0082] 向丙烯聚合物组合物中加入在表 3 中示出的添加剂并且在以下操作条件下在双螺杆挤压机 Berstorff (L/D = 33) 中被挤出:

[0083] 进料区温度: 190-210℃

[0084] 熔融温度: 240℃

[0085] 模头区温度: 230℃

[0086] 流速: 16kg/h

[0087] 旋转速度: 250rpm

[0088] 对样品测定的性能汇集在表 3 中。

[0089] 实施例 6

[0090] 重复根据实施例 4 的方法, 不同在于将从包含两个互相连接的聚合区域的聚合反应器中出来的聚合物组合物送到常规的流化床反应器中, 在那里制备附加的乙烯-丙烯共聚物。

[0091] 使从聚合步骤出来的聚合物颗粒经受蒸汽处理以除去未反应单体并且进行干燥。

[0092] 在所述常规的流化床反应器中使用的条件和最终反应器级组合物的表征示于表 2 中。减粘裂化的组合物的表征示于表 3 中。

[0093] 表 1

[0094]

实施例		1	2	3	4	5
TEA/ 给体	g/g	4	5	4	5	4.1
TEA/ 催化剂	g/g	5.7	5	5	7.2	6.2

温度	°C	65	65	65	65	65
压力	巴 (表压)	22	22	22	22	22
H ₂ /C ₃ 升气管 “降液管”	mol/mol	0.01 0.002	0.016 0.004	0.016 0.004	0.018 0.003	0.017 0.003
C ₂ ⁻ /C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻ 升气管	mol/mol	0.14 0.028	0.14 0.027	0.11 0.018	0.141 0.026	0.145 0.029
分流升气管 / 降液管	wt/wt	30/70	35/65		30/70	30/70
MFR	g/10'	0.2	0.43	0.41	0.66	0.68
总 C ₂	wt%	11	11.4	11.4	9.70	10.3
X. S.	wt%	34.7	36.9	35.7	33.7	36.6
IV XS	dl/gr	3.28	2.76	2.65	2.49	2.53

[0095] 表 2

[0096]

实施例		6
温度	°C	85
C ₂ ⁻ /C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻	mol/mol	0.15
MFR	g/10'	0.15
C ₂ (总共)	wt%	10.8
X. S.	wt%	39.7
IV XS	dl/gr	3.7

[0097] 表 3

[0098]

		1	2	3	4	5	6
粒料配方							
A. O. B2150	wt%	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
硬脂酸钙	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

Luperox 101	wt%	a. n	a. n	a. n	a. n	a. n	a. n
表征							
熔体指数		8.1	5.3	11.6	6.5	5.5	6.2
弯曲模量	MPa	260	260	304	293	300	210
屈服应力	MPa	11.1	11	11.2	12.4	12.1-	10.5
屈服伸长率	%	22.5	23	22	21.3	21.1	25.4
断裂应力	MPa	- > 9.9	> 20.3	> 22.9	> 21.7	19.6-	23
断裂伸长率	%	> 600	> 595	> 600	> 600	520	> 650
伊佐德 23℃	kJ/m ²	NB	NB	NB	NB	NB	NB
伊佐德 0℃	kJ/m ²	34.7	32	14.5	13.5	14.2	38
伊佐德 -20℃	kJ/m ²	6.7	8.4	7.7	4.4	5.1	9.5
D/B 转变温度	℃	1.1		-41.4	5		-7
己烷可提取物 对板 对膜	%	-	-	6 5	6 5	-5 4	7 6
熔融温度	℃	141	139	141	141	138	140
熔融焓	J/g	50	45	53	50	46	-
结晶温度	℃	90	88	91	88	90	-

[0099] A. O. B215-Irgafos 168 和 Irganox 1010 的 2 : 1 混合物

[0100] CaSt 硬脂酸钙