



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119931216 A

(43) 申请公布日 2025.05.06

(21) 申请号 202510092141.9

(22) 申请日 2019.08.07

(30) 优先权数据

18196812.4 2018.09.26 EP

(62) 分案原申请数据

201980056582.6 2019.08.07

(71) 申请人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 王静波 马库斯·加勒蒂纳

克劳斯·贝恩赖特纳

彼得·尼德希斯 泡利·莱斯吉南

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

专利代理师 张润

(51) Int.Cl.

*C08L 23/14* (2006.01)

*C08L 23/0807* (2025.01)

*C08F 210/06* (2006.01)

*C08F 210/14* (2006.01)

*C08F 4/6592* (2006.01)

权利要求书4页 说明书22页

(54) 发明名称

具有优异的光学和机械性能的丙烯共聚物  
组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种聚丙烯组合物(P),其包含:  
丙烯和1-己烯的共聚物(C),共聚物(C)包含丙烯  
和1-己烯的第一无规丙烯共聚物(A),和具有比  
第一无规丙烯共聚物(A)更高的1-己烯含量的丙  
烯和1-己烯的第二无规丙烯共聚物(B);以及塑  
性体(PL),其为乙烯和至少一种C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub> α-烯烃  
的弹性体共聚物。此外,本发明涉及一种包含所  
述聚丙烯组合物(P)的制品,以及所述聚丙烯组  
合物(P)作为多层膜中的密封层的用途。

1. 一种聚丙烯组合物 (P), 其包含:

a) 基于所述聚丙烯组合物 (P) 的总重量, 80.0 至 99.0 重量% 的丙烯和 1-己烯的共聚物 (C), 其包含:

i) 丙烯和 1-己烯的第一无规丙烯共聚物 (A), 和

ii) 具有比所述第一无规丙烯共聚物 (A) 更高的 1-己烯含量的丙烯和 1-己烯的第二无规丙烯共聚物 (B),

其中所述共聚物 (C) 具有至少 8.0 重量% 的二甲苯可溶物含量 (XCS), 和

b) 基于所述聚丙烯组合物 (P) 的总重量, 1.0 至 20.0 重量% 的塑性体 (PL), 所述塑性体 (PL) 为乙烯和至少一种  $C_4$  至  $C_{10}$   $\alpha$ -烯烃的弹性体共聚物, 其特征在于密度在 0.860 至 0.930 g/cm<sup>3</sup> 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯组合物 (P), 其中所述共聚物 (C) 具有至少 0.4 摩尔% 的量的 2,1 赤型区域缺陷。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯组合物 (P), 其中所述共聚物 (C) 的根据 ISO 1133 测定的熔体流动速率  $MFR_2$  (230°C, 2.16kg) 在 0.4 至 12.0 g/10min 的范围内。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚丙烯组合物 (P), 其中在所述共聚物 (C) 中所述第一无规丙烯共聚物 (A) 与所述第二无规丙烯共聚物 (B) 的重量比在 30:70 至 70:30 的范围内。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚丙烯组合物 (P), 其中所述共聚物 (C) 满足不等式 (1)

$$MFR(C)/MFR(A) \leq 1.0 \quad (1)$$

其中 MFR (A) 是所述第一无规丙烯共聚物 (A) 的根据 ISO 1133 测定的以 [g/10min] 计的熔体流动速率  $MFR_2$  (230°C, 2.16kg), 并且 MFR (C) 是所述共聚物 (C) 的根据 ISO 1133 测定的以 [g/10min] 计的熔体流动速率  $MFR_2$  (230°C, 2.16kg)。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚丙烯组合物 (P), 其中所述共聚物 (C) 的二甲苯可溶物级分 C6 (XCS) 的 1-己烯含量在 2.0 至 8.0 重量% 的范围内。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚丙烯组合物 (P), 其中

i) 所述第一无规丙烯共聚物 (A) 的根据 ISO 1133 测定的熔体流动速率  $MFR_2$  (230°C, 2.16kg) 在 0.3 至 12.0 g/10min 的范围内, 和/或

ii) 所述第二无规丙烯共聚物 (B) 的根据 ISO 1133 测定的熔体流动速率  $MFR_2$  (230°C, 2.16kg) 在 0.1 至 14.0 g/10min 的范围内。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的聚丙烯组合物 (P), 其中所述共聚物 (C) 满足不等式 (2)

$$4.5 \leq \frac{C6(C)}{C6(A) * \frac{|A|}{|C|}} \leq 9.0 \quad (2)$$

其中

C6 (A) 是基于所述第一无规丙烯共聚物 (A) 的总重量的所述第一无规丙烯共聚物 (A) 的 1-己烯含量 [以重量% 计];

C6 (C) 是基于所述共聚物 (C) 的总重量的所述共聚物 (C) 的 1-己烯含量 [以重量% 计];  
和

[A]/[C]是所述第一无规丙烯共聚物(A)与所述共聚物(C)之间的重量比[以g/g计]。

9.根据前述权利要求中任一项所述的聚丙烯组合物(P),其中所述塑性体(PL)的密度在0.865至0.920g/cm<sup>3</sup>的范围内。

10.根据前述权利要求中任一项所述的聚丙烯组合物(P),其中所述塑性体(PL)是乙烯和1-辛烯的共聚物。

11.一种制品,其包含至少90.0重量%的根据权利要求1至10中任一项所述的聚丙烯组合物(P)。

12.根据权利要求11所述的制品,其中所述制品是膜,优选吹塑膜。

13.根据权利要求12所述的制品,其中所述膜具有

i) 低于10.0%的根据ASTM D 1003-00在50μm吹塑膜上测量确定的蒸汽灭菌前雾度,和

ii) 低于12.0%的根据ASTM D 1003-00在50μm吹塑膜上测量确定的蒸汽灭菌后雾度。

14.根据权利要求12至13中任一项所述的制品作为多层膜中的密封层的用途。

15.一种用于制备根据前述权利要求1至10中任一项所述的聚丙烯组合物(P)的方法,其中所述方法是包括至少两个串联连接的反应器的序列聚合方法,其中所述方法包括以下步骤:

(A) 在第一反应器(R-1)中聚合丙烯和1-己烯,获得第一无规丙烯共聚物(A),所述第一反应器(R-1)为淤浆反应器(SR),优选为环管反应器(LR),

(B) 将所述第一无规丙烯共聚物(A)和所述第一反应器(R-1)的未反应的共聚单体转移至第二反应器(R-2),所述第二反应器(R-2)为气相反应器(GPR-1),

(C) 向所述第二反应器(R-2)中进料丙烯和1-己烯,

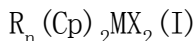
(D) 在所述第二反应器(R-2)中并且在所述第一无规丙烯共聚物(A)的存在下,聚合丙烯和1-己烯,获得第二无规丙烯共聚物(B),所述第一无规丙烯共聚物(A)与所述第二无规丙烯共聚物(B)形成共聚物(C),和

(E) 将所述共聚物(C)与权利要求1、9和10中定义的所述塑性体(PL)共混,从而获得所述聚丙烯组合物(P),

其中进一步

在所述第一反应器(R-1)和所述第二反应器(R-2)中,聚合在固体催化剂体系(SCS)的存在下进行,所述固体催化剂体系(SCS)包含

式(I)的过渡金属化合物



其中

各个Cp独立地是未取代的或取代的和/或稠合的环戊二烯基配体、取代或未取代的茛基或取代或未取代的茛基配体;任选的一个或多个取代基独立地优选选自卤素,烃基(例如C1-C20-烷基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基、C6-C20-芳基或C7-C20-芳烷基),在环部分中包含1、2、3或4个杂原子的C3-C12-环烷基,C6-C20-杂芳基,C1-C20卤代烷基,-SiR''<sub>3</sub>,-OSiR''<sub>3</sub>,-SR'',-PR''<sub>2</sub>,OR''或-NR''<sub>2</sub>,

各个R''独立地是氢或选自C1-C20-烷基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基或C6-C20-芳基的烃基;或在-NR''<sub>2</sub>的情况下,两个取代基R''能够与它们所连接的氮原子一起形成五元或六元环;

R是1-2个C原子和0-2个杂原子的桥,其中所述杂原子能够是Si、Ge和/或O原子,其中每个桥原子可独立地带有选自C1-C20-烷基、三(C1-C20-烷基)硅烷基、三(C1-C20-烷基)硅烷氧基或C6-C20-芳基取代基)的取代基;或选自硅、锆和/或氧原子的一个或两个杂原子的桥,

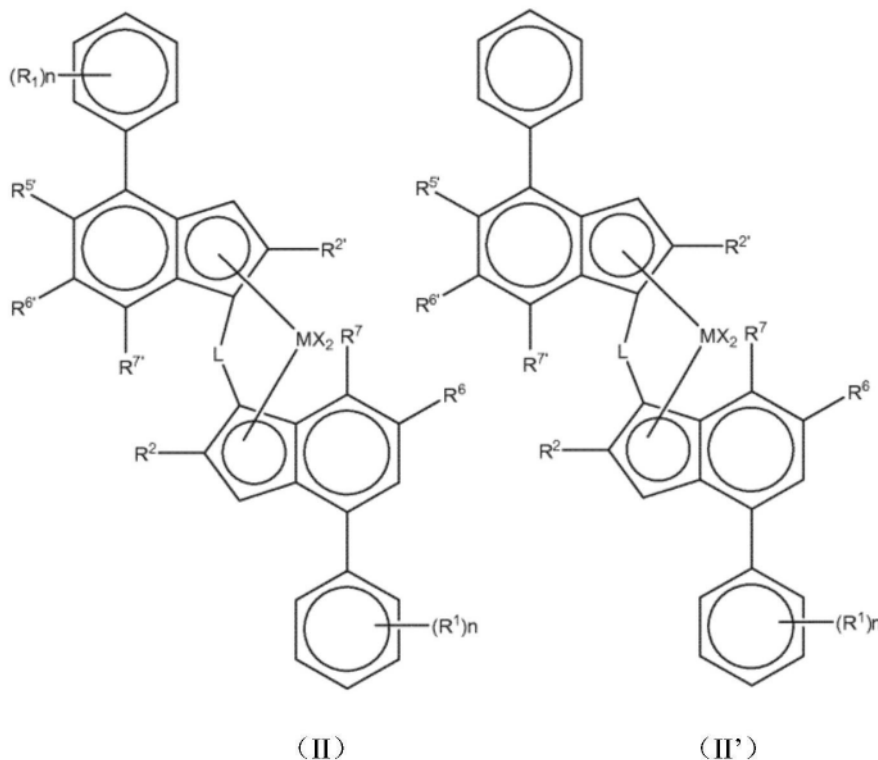
M是选自Zr或Hf,尤其是Zr的第4族过渡金属;

各个X独立地是选自以下各项的 $\sigma$ -配体:H、卤素、C1-C20-烷基、C1-C20-烷氧基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基、C6-C20-芳基、C6-C20-芳氧基、C7-C20-芳烷基、C7-C20-芳烯基、-SR''、-PR''<sub>3</sub>、-SiR''<sub>3</sub>、-OSiR''<sub>3</sub>、-NR''<sub>2</sub>或-CH<sub>2</sub>-Y,其中Y是C6-C20-芳基、C6-C20-杂芳基、C1-C20-烷氧基、C6-C20-芳氧基、NR''<sub>2</sub>、-SR''、-PR''<sub>3</sub>、-SiR''<sub>3</sub>或-OSiR''<sub>3</sub>;

各个上述环部分,单独的或作为Cp、X、R''或R的取代基的另一个部分的一部分,能够进一步被C1-C20-烷基取代,其可包含Si和/或O原子;和

n是1或2。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中式(I)的所述过渡金属化合物是式(II)或(II')的有机锆化合物:



其中

M是Zr;

每个X是 $\sigma$ 配体,优选地各个X独立地是氢原子、卤素原子、C1-C6烷氧基、C1-C6烷基、苯基或苄基;

L是选自-R'<sub>2</sub>C-、-R'<sub>2</sub>C-CR'<sub>2</sub>-、-R'<sub>2</sub>Si-、-R'<sub>2</sub>Si-SiR'<sub>2</sub>-、-R'<sub>2</sub>Ge-的二价桥,其中各个R'独立地是氢原子、C1-C20烷基、C3-C10环烷基、三(C1-C20-烷基)硅烷基、C6-C20-芳基或C7-C20芳烷基;

每个R<sup>2</sup>或R<sup>2'</sup>是C1-C10烷基;

R<sup>5</sup>是C1-C10烷基或Z'R<sup>3</sup>基团;

$R^6$ 是氢或C1-C10烷基；

$R^{6'}$ 是C1-C10烷基或C6-C10芳基；

$R^7$ 是氢、C1-C6烷基或 $ZR^3$ 基团；

$R^{7'}$ 是氢或C1-C10烷基；

Z和Z'独立地是O或S；

$R^{3'}$ 是C1-C10烷基,或C6-C10芳基,其任选地被一个或多个卤素基团取代；

$R^3$ 是C1-C10烷基；

各个n独立地是0至4；

并且各个 $R^1$ 独立地是C1-C20烃基。

## 具有优异的光学和机械性能的丙烯共聚物组合物

[0001] 本申请为2019年8月7日提交的申请号为201980056582.6且发明名称为“具有优异的光学和机械性能的丙烯共聚物组合物”的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种聚丙烯组合物(P),其包含:丙烯和1-己烯的共聚物(C),共聚物(C)包含丙烯和1-己烯的第一无规丙烯共聚物(A),和具有比第一无规丙烯共聚物(A)更高的1-己烯含量的丙烯和1-己烯的第二无规丙烯共聚物(B);以及塑性体(PL),塑性体(PL)为乙烯和至少一种C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>α-烯烃的弹性体共聚物。此外,本发明涉及一种包含所述聚丙烯组合物(P)的制品,以及所述聚丙烯组合物(P)作为多层膜中的密封层的用途。

### 背景技术

[0003] 在本领域中众所周知,在茂金属催化剂存在下制备的丙烯与高级α-烯烃(特别是1-己烯)的共聚物的特征在于优异的密封性能。与目前的解决方案,例如基于齐格勒-纳塔的具有高乙烯含量的无规共聚物或乙烯、丙烯和丁烯的三元共聚物相比,这样的丙烯/1-己烯共聚物的密封窗口(即熔融温度(T<sub>m</sub>)和密封起始温度(SIT)之间的差)明显更宽。例如,EP 2386 603A1和WO 2011/131639 A1描述了具有宽密封窗口的丙烯/1-己烯共聚物。此外,基于茂金属的丙烯/1-己烯共聚物还因其优异的光学性能而受到欣赏。

[0004] 然而,在茂金属催化剂存在下制备的丙烯聚合物的韧性通常不能令人满意。因此,本领域中需要将基于茂金属的丙烯/1-己烯共聚物的上述益处与刚性和冲击性能之间的良好平衡相结合。

### 发明内容

[0005] 因此,本发明的目的是提供一种基于茂金属的丙烯聚合物,其特征在于优异的冲击强度,同时刚度保持高水平。良好的光学性能,尤其是灭菌前和灭菌后的雾度也受到高度欣赏。

[0006] 因此,本发明涉及一种聚丙烯组合物(P),其包含:

[0007] a) 基于聚丙烯组合物(P)的总重量,80.0至99.0重量%的丙烯和1-己烯的共聚物(C),其包含:

[0008] i) 丙烯和1-己烯的第一无规丙烯共聚物(A),和

[0009] ii) 具有比第一无规丙烯共聚物(A)更高的1-己烯含量的丙烯和1-己烯的第二无规丙烯共聚物(B),

[0010] 其中共聚物(C)具有至少8.0重量%的二甲苯可溶物含量(XCS),和

[0011] b) 基于聚丙烯组合物(P)的总重量,1.0至20.0重量%的塑性体(PL),塑性体(PL)为乙烯和至少一种C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>α-烯烃的弹性体共聚物,其特征在于密度在0.860至0.930g/cm<sup>3</sup>的范围内。

[0012] 根据本发明的一个实施方案,共聚物(C)具有至少0.4摩尔%的量的2,1赤型区域

缺陷。

[0013] 根据本发明的另一个实施方案,共聚物(C)的根据ISO 1133测定的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C}, 2.16\text{kg})$ 在0.4至12.0g/10min的范围内。

[0014] 根据本发明的另一个实施方案,在共聚物(C)中第一无规丙烯共聚物(A)与第二无规丙烯共聚物(B)的重量比在30:70至70:30的范围内。

[0015] 根据本发明的又一个实施方案,共聚物(C)满足不等式(1)

$$[0016] \quad MFR(C)/MFR(A) \leq 1.0 \quad (1)$$

[0017] 其中MFR(A)是第一无规丙烯共聚物(A)的根据ISO 1133测定的以[g/10min]计的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C}, 2.16\text{kg})$ ,并且MFR(C)是共聚物(C)的根据ISO 1133测定的以[g/10min]计的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C}, 2.16\text{kg})$ 。

[0018] 根据本发明的另一个实施方案,共聚物(C)的二甲苯可溶物级分C6(XCS)的1-己烯含量在2.0至8.0重量%的范围内。

[0019] 根据本发明的一个实施方案,第一无规丙烯共聚物(A)的根据ISO 1133测定的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C}, 2.16\text{kg})$ 在0.3至12.0g/10min的范围内,和/或第二无规丙烯共聚物(B)的根据ISO 1133测定的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C}, 2.16\text{kg})$ 在0.5至14.0g/10min的范围内。

[0020] 根据本发明的另一个实施方案,共聚物(C)满足不等式(2)

$$[0021] \quad 4.5 \leq \frac{C6(C)}{C6(A) \cdot \frac{[A]}{[C]}} \leq 9.0 \quad (2)$$

[0022] 其中

[0023] C6(A)是基于第一无规丙烯共聚物(A)的总重量的第一无规丙烯共聚物(A)的1-己烯含量[以重量%计];

[0024] C6(C)是基于共聚物(C)的总重量的共聚物(C)的1-己烯含量[以重量%计];和

[0025] [A]/[C]是第一无规丙烯共聚物(A)与共聚物(C)之间的重量比[以g/g计]。

[0026] 根据本发明的另一个实施方案,塑性体(PL)的密度在0.865至0.920g/cm<sup>3</sup>的范围内。

[0027] 尤其优选地,塑性体(PL)是乙烯和1-辛烯的共聚物。

[0028] 本发明还涉及一种包含至少90.0重量%的如上定义的聚丙烯组合物(P)的制品。

[0029] 优选地,制品是膜,更优选吹塑膜。

[0030] 此外,优选地,膜具有

[0031] i) 低于10.0%的根据ASTM D 1003-00在50 $\mu\text{m}$ 吹塑膜上测量确定的蒸汽灭菌前雾度,和

[0032] ii) 低于12.0%的根据ASTM D 1003-00在50 $\mu\text{m}$ 吹塑膜上测量确定的蒸汽灭菌后雾度。

[0033] 本发明还涉及如上定义的制品作为多层膜中的密封层的用途。

[0034] 此外,本发明涉及一种用于制备如上所述的聚丙烯组合物(P)的方法,其中所述方法是包括至少两个串联连接的反应器的序列聚合方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0035] (A)在第一反应器(R-1)中聚合丙烯和1-己烯,获得第一无规丙烯共聚物(A),第一反应器(R-1)为淤浆反应器(SR),优选为环管反应器(LR),

[0036] (B) 将所述第一无规丙烯共聚物 (A) 和第一反应器 (R-1) 的未反应的共聚单体转移至第二反应器 (R-2), 第二反应器 (R-2) 为气相反应器 (GPR-1),

[0037] (C) 向所述第二反应器 (R-2) 中进料丙烯和1-己烯,

[0038] (D) 在所述第二反应器 (R-2) 中并且在所述第一无规丙烯共聚物 (A) 的存在下, 聚合丙烯和1-己烯, 获得第二无规丙烯共聚物 (B), 所述第一无规丙烯共聚物 (A) 与所述第二无规丙烯共聚物 (B) 形成共聚物 (C), 和

[0039] (E) 将共聚物 (C) 与塑性体 (PL) 共混, 从而获得聚丙烯组合物 (P),

[0040] 其中进一步

[0041] 在第一反应器 (R-1) 和第二反应器 (R-2) 中, 聚合在固体催化剂体系 (SCS) 的存在下进行, 所述固体催化剂体系 (SCS) 包含式 (I) 的过渡金属化合物

[0042]  $R_n(Cp)_2MX_2$  (I)

[0043] 其中

[0044] 各个Cp独立地是未取代的或取代的和/或稠合的环戊二烯基配体、取代或未取代的茛基或取代或未取代的茛基配体; 任选的一个或多个取代基独立地优选选自卤素, 烃基 (例如C1-C20-烷基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基、C6-C20-芳基或C7-C20-芳烷基), 在环部分中包含1、2、3或4个杂原子的C3-C12-环烷基, C6-C20-杂芳基, C1-C20卤代烷基,  $-SiR''_3$ ,  $-OSiR''_3$ ,  $-SR''$ ,  $-PR''_2$ ,  $OR''$  或  $-NR''_2$ ,

[0045] 各个R''独立地是氢或选自C1-C20-烷基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基或C6-C20-芳基的烃基; 或在 $-NR''_2$ 的情况下, 两个取代基R''可以与它们所连接的氮原子一起形成五元或六元环;

[0046] R是1-2个C原子和0-2个杂原子的桥, 其中所述杂原子可以是Si、Ge和/或O原子, 其中每个桥原子可以独立地带有选自C1-C20-烷基、三(C1-C20-烷基)硅烷基、三(C1-C20-烷基)硅烷氧基或C6-C20-芳基取代基)的取代基; 或选自硅、锆和/或氧原子的一个或两个杂原子的桥,

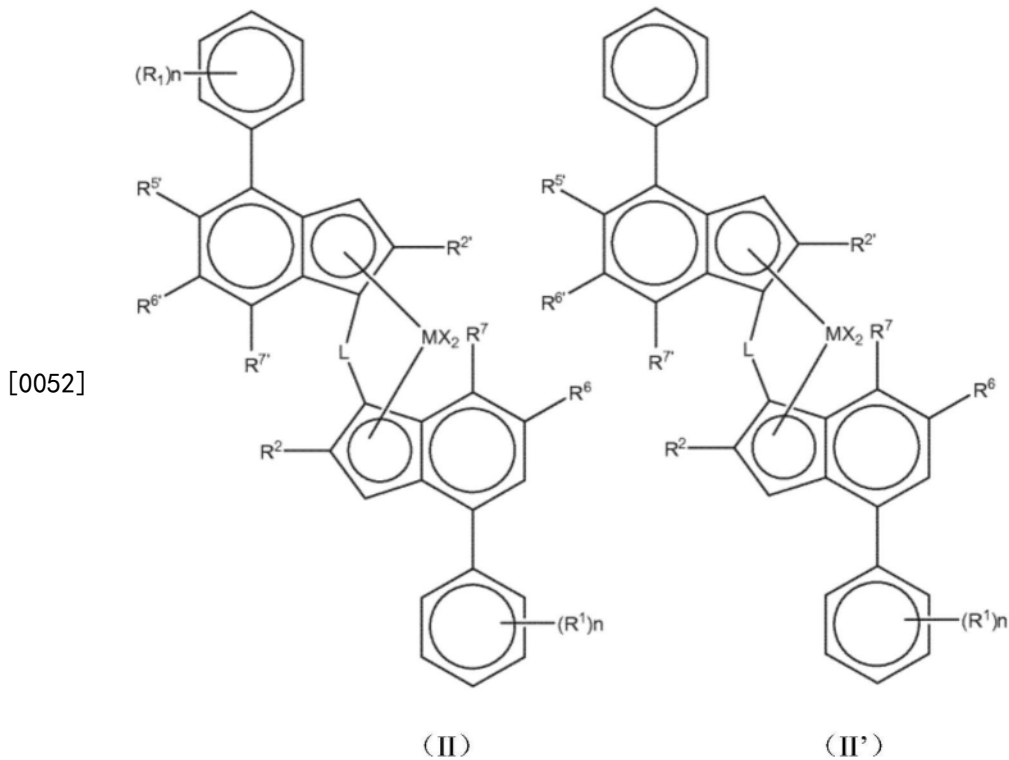
[0047] M是选自Zr或Hf, 尤其是Zr的第4族过渡金属;

[0048] 各个X独立地是选自以下各项的 $\sigma$ -配体: H、卤素、C1-C20-烷基、C1-C20-烷氧基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基、C6-C20-芳基、C6-C20-芳氧基、C7-C20-芳烷基、C7-C20-芳烯基、 $-SR''$ 、 $-PR''_3$ 、 $-SiR''_3$ 、 $-OSiR''_3$ 、 $-NR''_2$  或  $-CH_2-Y$ , 其中Y是C6-C20-芳基、C6-C20-杂芳基、C1-C20-烷氧基、C6-C20-芳氧基、 $-NR''_2$ 、 $-SR''$ 、 $-PR''_3$ 、 $-SiR''_3$  或  $-OSiR''_3$ ;

[0049] 各个上述环部分, 单独的或作为Cp、X、R''或R的取代基的另一个部分的一部分, 可以进一步被C1-C20-烷基取代, 其可包含Si和/或O原子; 和

[0050] n是1或2。

[0051] 特别优选地, 式 (I) 的过渡金属化合物是式 (II) 或 (II') 的有机锆化合物。



[0053] 其中

[0054] M是Zr;

[0055] 每个X是 $\sigma$ 配体, 优选地各个X独立地是氢原子、卤素原子、C1-C6烷氧基、C1-C6烷基、苯基或苄基;

[0056] L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥, 其中各个R'独立地是氢原子、C1-C20烷基、C3-C10环烷基、三(C1-C20-烷基)硅烷基、C6-C20-芳基或C7-C20芳烷基;

[0057] 每个R<sup>2</sup>或R<sup>2'</sup>是C1-C10烷基;

[0058] R<sup>5'</sup>是C1-C10烷基或Z'R<sup>3'</sup>基团;

[0059] R<sup>6</sup>是氢或C1-C10烷基;

[0060] R<sup>6'</sup>是C1-C10烷基或C6-C10芳基;

[0061] R<sup>7</sup>是氢、C1-C6烷基或ZR<sup>3</sup>基团;

[0062] R<sup>7'</sup>是氢或C1-C10烷基;

[0063] Z和Z'独立地是O或S;

[0064] R<sup>3'</sup>是C1-C10烷基, 或C6-C10芳基, 其任选地被一个或多个卤素基团取代;

[0065] R<sup>3</sup>是C1-C10烷基;

[0066] 各个n独立地是0至4;

[0067] 并且各个R<sup>1</sup>独立地是C1-C20烃基。

### 具体实施方式

[0068] 以下将更详细地描述本发明。

[0069] 聚丙烯组合物(P)

[0070] 根据本发明的聚丙烯组合物(P)包含: 基于聚丙烯组合物(P)的总重量, 80.0至

99.0重量%的丙烯和1-己烯的共聚物(C),以及1.0至20.0重量%的为乙烯和至少一种C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>α-烯烃的弹性体共聚物的塑性体(PL)。优选地,聚丙烯组合物(P)包含:基于聚丙烯组合物(P)的总重量,82.0至98.0重量%、更优选85.0至97.0重量%、还更优选88.0至96.0重量%、如90.0至95.0重量%的丙烯和1-己烯的共聚物(C),以及2.0至18.0重量%、更优选3.0至15.0重量%、还更优选4.0至12.0重量%、如5.0至10.0重量%的为乙烯和至少一种C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>α-烯烃的弹性体共聚物的塑性体(PL)。

[0071] 此外,聚丙烯组合物(P)可以包含添加剂(AD)。

[0072] 因此,优选地聚丙烯组合物(P)包含:基于聚丙烯组合物(P)的总重量,77.0至97.99重量%、更优选81.0至96.9重量%、还更优选85.0至95.0重量%、如87.5至93.8重量%的丙烯和1-己烯的共聚物(C),2.0至18.0重量%、更优选3.0至15.0重量%、还更优选4.0至12.0重量%、如5.0至10.0重量%的为乙烯和至少一种C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>α-烯烃的弹性体共聚物的塑性体(PL),以及0.01至5.0重量%、更优选0.1至4.0重量%、还更优选1.0至3.0重量%、如1.2至2.5重量%的添加剂(AD)。以下更详细地定义添加剂(AD)。

[0073] 如上所述,应理解的是,聚丙烯组合物(P)的特征在于优异的密封性能。因此,期望相当低的热密封起始温度(SIT)和宽的密封窗口。

[0074] 因此,优选地聚丙烯组合物(P)的热密封起始温度(SIT)等于或低于115°C,更优选在90至112°C的范围内,还更优选在95至110°C的范围内。

[0075] 不仅热密封起始温度(SIT)应相当低,而且熔融温度(T<sub>m</sub>)还应相当高。因此,熔融温度(T<sub>m</sub>)和热密封起始温度(SIT)之间的差应相当高。因此,优选地聚丙烯组合物(P)满足方程式(3),更优选方程式(3a),又更优选方程式(3b):

$$[0076] \quad T_m - SIT \geq 20^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$[0077] \quad T_m - SIT \geq 22^\circ\text{C} \quad (3a)$$

$$[0078] \quad T_m - SIT \geq 25^\circ\text{C} \quad (3b)$$

[0079] 其中

[0080] T<sub>m</sub>是聚丙烯组合物(P)的以摄氏度[°C]给出的熔融温度,

[0081] SIT是聚丙烯组合物(P)的以摄氏度[°C]给出的热密封起始温度。

[0082] 聚丙烯组合物(P)的根据ISO 11357-3测量的熔融温度(T<sub>m</sub>)优选为至少120°C,更优选为至少125°C。因此,特别理解的是,聚丙烯组合物(P)的根据ISO 11357-3测量的熔融温度(T<sub>m</sub>)在125至145°C的范围内,更优选在130至140°C的范围内。

[0083] 聚丙烯组合物(P)优选通过以下方法获得,所述方法为包括至少两个串联连接的反应器的序列聚合方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0084] (A)在第一反应器(R-1)中聚合丙烯和1-己烯,获得第一无规丙烯共聚物(A),第一反应器(R-1)为淤浆反应器(SR),优选为环管反应器(LR),

[0085] (B)将所述第一无规丙烯共聚物(A)和第一反应器(R-1)的未反应的共聚单体转移至第二反应器(R-2),第二反应器(R-2)为气相反应器(GPR-1),

[0086] (C)向所述第二反应器(R-2)中进料丙烯和1-己烯,

[0087] (D)在所述第二反应器(R-2)中并且在所述第一无规丙烯共聚物(A)的存在下,聚合丙烯和1-己烯,获得第二无规丙烯共聚物(B),所述第一无规丙烯共聚物(A)与所述第二无规丙烯共聚物(B)形成共聚物(C),和

[0088] (E) 将共聚物 (C) 与权利要求1、10和11中定义的塑性体 (PL) 共混, 从而获得聚丙烯组合物 (P),

[0089] 其中进一步

[0090] 在第一反应器 (R-1) 和第二反应器 (R-2) 中, 聚合在固体催化剂体系 (SCS) 的存在下进行。

[0091] 以下更详细地描述了共聚物 (C) 的制备方法和固体催化剂体系 (SCS)。

[0092] 下文中更详细地描述了共聚物 (C) 和塑性体 (PL)。

[0093] 共聚物 (C)

[0094] 根据本发明的共聚物 (C) 的特征在于相当高的共聚单体含量, 即1-己烯含量。由于本发明的共聚物 (C) 包含如本文所定义的两丙烯共聚物级分的事实, 实现了相当高的共聚单体含量。根据本发明的“共聚单体”是不同于丙烯的可聚合单元。因此, 根据本发明的共聚物 (C) 的1-己烯含量应在2.0至8.0重量%的范围内, 更优选在3.0至7.5重量%的范围内, 还更优选在3.5至7.2重量%的范围内, 例如在4.0至7.0重量%的范围内。

[0095] 共聚物 (C) 包含第一无规丙烯共聚物 (A) 和第二无规丙烯共聚物 (B)。术语“无规共聚物”优选地根据IUPAC (Pure Appl. Chem., 第68卷, 第8期, 第1591至1595页, 1996) 来理解。优选地, 共聚单体二单元组 (如1-己烯二单元组) 的摩尔浓度服从以下关系:

[0096]  $[HH] < [H]^2$

[0097] 其中

[0098] [HH] 是相邻的共聚单体单元 (如相邻的1-己烯单元) 的摩尔分数, 并且

[0099] [H] 是聚合物中总共聚单体单元 (如总1-己烯单元) 的摩尔分数。

[0100] 此外, 优选地本发明的共聚物 (C) 具有在特定范围内给出的熔体流动速率 (MFR)。在2.16kg的负荷下于230°C下 (ISO 1133) 测量的熔体流动速率表示为MFR<sub>2</sub> (230°C, 2.16kg)。因此, 在本发明中, 优选地共聚物 (C) 的根据ISO 1133测定的熔体流动速率MFR<sub>2</sub> (230°C, 2.16kg) 在0.4至12.0g/10min的范围内, 更优选在0.6至9.0g/10min的范围内, 更优选在0.8至6.0g/10min的范围内, 如在1.0至3.5g/10min的范围内。

[0101] 另外, 共聚物 (C) 由根据ISO 16152 (25°C) 测量的二甲苯冷可溶物 (XCS) 含量定义。因此, 共聚物 (C) 的特征在于二甲苯冷可溶物 (XCS) 含量为至少8.0重量%, 优选在8.0至30.0重量%的范围内, 更优选在10.0至28.0重量%的范围内, 如在10.0至26.0重量%的范围内。

[0102] 二甲苯冷可溶物 (XCS) 的量还表明, 共聚物 (C) 优选不含任何弹性体聚合物组分, 如乙丙橡胶。换句话说, 共聚物 (C) 不应为多相聚丙烯, 即由其中分散有弹性体相的聚丙烯基体组成的体系。这样的体系的特征在于相当高的二甲苯冷可溶物含量。因此, 在优选的实施方式中, 共聚物 (C) 包含第一无规丙烯共聚物 (A) 和第二无规丙烯共聚物 (B) 作为仅有的聚合物组分。

[0103] 此外, 优选地, 共聚物 (C) 的二甲苯可溶物级分C6 (XCS) 的1-己烯含量在2.0至15.0重量%的范围内, 更优选在2.5至12.0重量%的范围内, 更优选在3.0至10.0重量%的范围内。

[0104] 与二甲苯冷可溶物 (XCS) 类似, 己烷热可溶物 (HHS) 表示具有低全同立构规整度和结晶度且在50°C下在己烷中可溶的聚合物部分。

[0105] 因此,优选地,本发明的共聚物(C)的根据FDA 177.1520测量的己烷热可溶物(HHS)的量等于或低于1.5重量%,更优选等于或低于1.2重量%,还更优选等于或低于1.0重量%,如等于或低于0.8重量%。

[0106] 本发明的共聚物(C)进一步由其存在的聚合物级分定义。因此,本发明的共聚物(C)至少包含(优选由其组成)两种级分,即第一无规丙烯共聚物(A)和第二无规丙烯共聚物(B)。

[0107] 第一无规丙烯共聚物(A)是1-己烯含量在0.1至4.0重量%的范围内、优选在0.5至3.5重量%的范围内、更优选在0.8至3.0重量%的范围内、还更优选在1.0至2.5重量%的范围内的丙烯和1-己烯的共聚物,并且第二无规丙烯共聚物(B)是1-己烯含量在4.0至15.0重量%的范围内、优选在5.0至13.0重量%的范围内、更优选在6.0至12.0重量%的范围内、还更优选在6.5至10.0重量%的范围内的丙烯和1-己烯的共聚物。

[0108] 因此,第一无规丙烯共聚物(A)是贫1-己烯级分,而第二无规丙烯共聚物(B)是富1-己烯级分。

[0109] 关于熔体流动速率 $MFR_2$ ,共聚物(C)满足不等式(1),更优选不等式(1a),还更优选不等式(1b),

$$[0110] \quad MFR(C)/MFR(A) \leq 1.0 \quad (1)$$

$$[0111] \quad 0.5 \leq MFR(C)/MFR(A) \leq 1.0 \quad (1a)$$

$$[0112] \quad 0.6 \leq MFR(C)/MFR(A) \leq 0.9 \quad (1b)$$

[0113] 其中MFR(A)是第一无规丙烯共聚物(A)的根据ISO 1133测定的以[g/10min]计的熔体流动速率 $MFR_2$ (230°C,2.16kg),并且MFR(C)是共聚物(C)的根据ISO 1133测定的以[g/10min]计的熔体流动速率 $MFR_2$ (230°C,2.16kg)。

[0114] 此外,应理解的是,第一无规丙烯共聚物(A)的根据ISO 1133测定的熔体流动速率 $MFR_2$ (230°C,2.16kg)在0.3至12.0g/10min的范围内,更优选在0.5至9.0g/10min的范围内,还更优选在0.7至6.0g/10min的范围内,如在1.0至3.0g/10min的范围内。

[0115] 第二无规丙烯共聚物(B)的根据ISO 1133测定的熔体流动速率 $MFR_2$ (230°C,2.16kg)优选在0.5至14.0g/10min的范围内,更优选在0.7至11.0g/10min的范围内,还更优选在0.9至8.0g/10min的范围内,如在1.1至5.0g/10min的范围内。

[0116] 优选地,共聚物(C)中第一无规丙烯共聚物(A)与第二无规丙烯共聚物(B)之间的重量比优选在30:70至70:30的范围内,更优选在35:65至65:35的范围内,还更优选在40:60至60:40的范围内。

[0117] 特别地,基于共聚物(C)的总重量,优选地共聚物(C)包含30.0至70.0重量%、更优选35.0至50.0重量%、还更优选38.0至45.0重量%、如39.0重量%至43.0重量%的第一无规丙烯共聚物(A),以及30.0至70.0重量%、更优选40.0至65.0重量%、还更优选48.0至60.0重量%、如52.0至55.0重量%的第二无规丙烯共聚物(B)。

[0118] 此外,优选地,共聚物(C)具有至少0.4摩尔%的量的2,1赤型区域缺陷。不受理论的束缚,聚合物链内大量的丙烯和/或1-己烯的错插表明共聚物(C)是在单活性中心催化剂,优选茂金属催化剂的存在下生产的。

[0119] 共聚物(C)特别通过以下详细定义的方法可获得,优选地获得。

[0120] 用于制备形成如上所定义的聚丙烯组合物(P)的共聚物(C)的方法是包括至少两

个串联连接的反应器的序列聚合方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0121] (A) 在第一反应器 (R-1) 中聚合丙烯和1-己烯,优选1-己烯,获得本发明中定义的第一无规丙烯共聚物 (A),第一反应器 (R-1) 为淤浆反应器 (SR),优选为环管反应器 (LR),

[0122] (B) 将所述第一无规丙烯共聚物 (A) 和第一反应器 (R-1) 的未反应的共聚单体转移至第二反应器 (R-2),第二反应器 (R-2) 为气相反应器 (GPR-1),

[0123] (C) 向所述第二反应器 (R-2) 中进料丙烯和1-己烯,

[0124] (D) 在所述第二反应器 (R-2) 中并且在所述第一无规丙烯共聚物 (A) 的存在下,聚合丙烯和1-己烯,获得本发明中定义的第二无规丙烯共聚物 (B),所述第一无规丙烯共聚物 (A) 与所述第二无规丙烯共聚物 (B) 形成本发明中定义的共聚物 (C),其中进一步地

[0125] 在第一反应器 (R-1) 和第二反应器 (R-2) 中,聚合在固体催化剂体系 (SCS) 的存在下进行,所述固体催化剂体系 (SCS) 包含

[0126] (i) 式 (I) 的过渡金属化合物

[0127]  $R_n(Cp)_2MX_2$  (I)

[0128] 其中

[0129] “M”是锆 (Zr) 或铪 (Hf),

[0130] 各个“X”独立地是一价阴离子 $\sigma$ -配体,

[0131] 各个“Cp”是环戊二烯基型有机配体,其独立地选自未取代的或取代的和/或稠合的环戊二烯基、取代或未取代的茚基或取代或未取代的芴基,所述有机配体与过渡金属 (M) 配位,

[0132] “R”是连接所述有机配体 (Cp) 的二价桥连基团,

[0133] “n”是1或2,优选1,以及

[0134] (ii) 任选地,包含周期表 (IUPAC) 的第13族的元素 (E) 的助催化剂 (Co),优选地包含A1和/或B的化合物的助催化剂 (Co)。

[0135] 关于共聚物 (C)、第一无规丙烯共聚物 (A) 和第二无规丙烯共聚物 (B) 的定义,参考以上给出的定义。

[0136] 以下更详细地定义了固体催化剂体系 (SCS)。

[0137] 由于在序列聚合方法中使用了固体催化剂体系 (SCS),因此可以制造以上定义的共聚物 (C)。特别是由于在第一反应器 (R-1) 中制备丙烯共聚物,即第一无规丙烯共聚物 (A),并且将所述丙烯共聚物传送以及特别地将未反应的共聚单体传送至第二反应器 (R-2),因此可以在序列聚合方法中生产具有高共聚单体含量的共聚物 (C)。通常,在序列聚合方法中制备具有高共聚单体含量的丙烯共聚物会导致结垢,或者在严重的情况下会导致输送管线阻塞,因为通常未反应的共聚单体在输送管线处冷凝。然而,利用新方法,共聚单体的转化率增加,并且由此实现了更好地引入到聚合物链中,导致更高的共聚单体含量和减少的粘性问题的。

[0138] 术语“序列聚合方法”表示在至少两个串联连接的反应器中生产共聚物 (C)。更确切地,术语“序列聚合方法”在本申请中表示将第一反应器 (R-1) 的聚合物与未反应的共聚单体直接传送至第二反应器 (R-2)。因此,本方法的决定性方面是在两个不同的反应器中制备共聚物 (C),其中将第一反应器 (R-1) 的反应物料直接传送至第二反应器 (R-2)。因此,本方法至少包括第一反应器 (R-1) 和第二反应器 (R-2)。在一个特定的实施方案中,本方法由

两个聚合反应器 (R-1) 和 (R-2) 组成。术语“聚合反应器”应表示主要聚合在此发生。因此,在方法由两个聚合反应器组成的情况下,该定义不排除整个方法包括例如在预聚合反应器中的预聚合步骤的选择。术语“由……组成”仅相对于主要聚合反应器而言是封闭式表述。

[0139] 第一反应器 (R-1) 是淤浆反应器 (SR), 并且可以是在淤浆中操作的任何连续或简单搅拌的间歇釜式反应器或环管反应器。根据本发明, 淤浆反应器 (SR) 优选为环管反应器 (LR)。

[0140] 第二反应器 (R-2) 和任何随后的反应器是气相反应器 (GPR)。这样的气相反应器 (GPR) 可以是任何机械混合或流化床反应器。优选地, 气相反应器 (GPR) 包括具有至少 0.2 米/秒的气体速度的机械搅拌流化床反应器。因此, 应理解的是, 气相反应器 (GPR) 是优选具有机械搅拌器的流化床型反应器。

[0141] 每个反应器中的条件 (温度、压力、反应时间、单体进料) 取决于所需产物, 这是本领域技术人员已知的。如上所述, 第一反应器 (R-1) 是淤浆反应器 (SR), 如环管反应器 (LR), 而第二反应器 (R-2) 是气相反应器 (GPR-1)。随后的反应器 (如果存在) 也是气相反应器 (GPR)。

[0142] 优选的多阶段方法为“环管-气相”-方法, 例如由丹麦的 Borealis A/S (被称为 BORSTAR® 技术) 开发的例如专利文献如在 EP 0 887 379 或 WO 92/12182 中描述的方法。

[0143] 可以根据在例如 WO 92/12182、EP 0 887 379 和 WO 98/58976 中描述的多种方法来生产多峰聚合物。这些文献的内容通过引用并入本文。

[0144] 优选在用于生产如上定义的共聚物 (C) 的本方法中, 步骤 (A) 的第一反应器 (R-1), 即淤浆反应器 (SR), 如环管反应器 (LR) 的条件如下:

[0145] - 温度在 40°C 至 110°C 的范围内, 优选在 60°C 至 100°C 之间, 更优选在 65°C 至 90°C 的范围内,

[0146] - 压力在 20 巴至 80 巴的范围内, 优选在 40 巴至 70 巴之间,

[0147] - 可以以本身已知的方式添加氢以控制摩尔质量。

[0148] 随后将来自步骤 (A) 的反应混合物转移至第二反应器 (R-2), 即气相反应器 (GPR-1), 即转移至步骤 (D), 其中步骤 (D) 中的条件优选为如下:

[0149] - 温度在 50°C 至 130°C 的范围内, 优选在 60°C 至 100°C 之间,

[0150] - 压力在 5 巴至 50 巴的范围内, 优选在 15 巴至 40 巴之间,

[0151] - 可以以本身已知的方式添加氢以控制摩尔质量。

[0152] 在两个反应器区域中的停留时间可以变化。

[0153] 在用于生产共聚物 (C) 的方法的一个实施方案中, 在淤浆反应器 (SR), 例如环管反应器 (LR) 中的停留时间在 0.2 至 4.0 小时, 例如 0.3 至 1.5 小时的范围内, 并且在气相反应器 (GPR) 中的停留时间通常为 0.2 至 6.0 小时, 如 0.5 至 4.0 小时。

[0154] 如果需要的话, 在第一反应器 (R-1) 中, 即在淤浆反应器 (SR) 中, 如在环管反应器 (LR) 中, 可以在超临界条件下以已知的方式进行聚合。

[0155] 其他气相反应器 (GPR) (如果存在) 中的条件与第二反应器 (R-2) 类似。

[0156] 本方法还可以包括在第一反应器 (R-1) 中聚合之前的预聚合。预聚合可以在第一反应器 (R-1) 中进行, 但是优选地, 预聚合在单独的反应器 (所谓的预聚合反应器) 中进行。

[0157] 根据本发明的共聚物 (C) 是在包含过渡金属化合物的固体催化剂体系 (SCS) 的存

在下制备的。

[0158] 过渡金属化合物具有式(I)

[0159]  $R_n(Cp)_2MX_2$  (I)

[0160] 其中

[0161] 各个Cp独立地是未取代的或取代的和/或稠合的环戊二烯基配体,例如取代或未取代的环戊二烯基,取代或未取代的茚基或取代或未取代的茈基配体;任选的一个或多个取代基独立地优选选自卤素,烃基(例如C1-C20-烷基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基、C6-C20-芳基或C7-C20-芳烷基),在环部分中包含1、2、3或4个杂原子的C3-C12-环烷基、C6-C20-杂芳基、C1-C20卤代烷基、 $-SiR''_3$ 、 $-OSiR''_3$ 、 $-SR''$ 、 $-PR''_2$ 、 $OR''$ 或 $-NR''_2$ ,

[0162] 各个R''独立地是氢或烃基,例如C1-C20-烷基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基或C6-C20-芳基;或例如在 $-NR''_2$ 的情况下,两个取代基R''可以与它们所连接的氮原子一起形成环,例如五元或六元环;

[0163] R是1-3个原子的桥,例如1-2个C原子和0-2个杂原子的桥,其中所述杂原子可以是例如Si、Ge和/或O原子,其中各个桥原子可以独立地带有取代基,例如C1-C20-烷基、三(C1-C20-烷基)硅烷基,三(C1-C20-烷基)硅烷氧基或C6-C20-芳基取代基);或1-3个,例如一个或两个杂原子(例如硅、锆和/或氧原子)的桥,例如 $-SiR^{10}_2$ ,其中每个R<sup>10</sup>独立地是C1-C20-烷基、C3-12环烷基、C6-C20-芳基或三(C1-C20-烷基)硅烷基残基,例如三甲基硅烷基;

[0164] M是第4族的过渡金属,例如Zr或Hf,尤其是Zr;

[0165] 各个X独立地是 $\sigma$ -配体,例如H、卤素、C1-C20-烷基、C1-C20-烷氧基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基、C6-C20-芳基、C6-C20-芳氧基、C7-C20-芳烷基、C7-C20-芳烯基、 $-SR''$ 、 $-PR''_3$ 、 $-SiR''_3$ 、 $-OSiR''_3$ 、 $-NR''_2$ 或 $-CH_2-Y$ ,其中Y是C6-C20-芳基、C6-C20-杂芳基、C1-C20-烷氧基、C6-C20-芳氧基、 $-NR''_2$ 、 $-SR''$ 、 $-PR''_3$ 、 $-SiR''_3$ 或 $-OSiR''_3$ ;

[0166] 各个上述环部分,单独的或作为Cp、X、R''或R的取代基的另一个部分的一部分,可以进一步被例如C1-C20-烷基取代,其可包含Si和/或O原子;

[0167] n是1或2。

[0168] 适当地,在作为 $-CH_2-Y$ 的各个X中,各个Y独立地选自C6-C20-芳基、 $-NR''_2$ 、 $-SiR''_3$ 或 $-OSiR''_3$ 。最优选地,作为 $-CH_2-Y$ 的X是苄基。除了 $-CH_2-Y$ 以外的各个X独立地是卤素、C1-C20-烷基、C1-C20-烷氧基、C6-C20-芳基、C7-C20-芳烯基或如上定义的 $-NR''_2$ ,例如是 $-N(C1-C20-烷基)_2$ 。

[0169] 优选地,每个X是卤素、甲基、苯基或 $-CH_2-Y$ ,并且各个Y独立地如上所定义。

[0170] Cp优选为环戊二烯基、茈基或茈基,任选地被如上所定义地取代。理想地,Cp是环戊二烯基或茈基。

[0171] 在式(I)化合物的合适的亚组中,各个Cp独立地带有1、2、3或4个如上定义的取代基,优选1、2或3,例如1或2个取代基,所述取代基优选地选自C1-C20-烷基、C6-C20-芳基、C7-C20-芳烷基(其中芳基环,单独或作为另一个部分的一部分,可以进一步被如上所述取代)、 $-OSiR''_3$ ,其中R''如上所述,优选C1-C20-烷基。

[0172] R优选为亚甲基、亚乙基或硅烷基桥,其中硅烷基可以如上所定义被取代,例如(二甲基)Si=、(甲基苯基)Si=、(甲基环己基)硅烷基=(methylcyclohexyl)silyl=)或(三甲基硅烷基甲基)Si=;n为0或1。优选地,R''不是氢。



C7-C20芳烷基；

[0182] 每个R<sup>2</sup>或R<sup>2'</sup>是C1-C10烷基；

[0183] R<sup>5'</sup>是C1-C10烷基或Z'R<sup>3'</sup>基团；

[0184] R<sup>6</sup>是氢或C1-C10烷基；

[0185] R<sup>6'</sup>是C1-C10烷基或C6-C10芳基；

[0186] R<sup>7</sup>是氢、C1-C6烷基或ZR<sup>3</sup>基团；

[0187] R<sup>7'</sup>是氢或C1-C10烷基；

[0188] Z和Z'独立地是O或S；

[0189] R<sup>3</sup>是C1-C10烷基，或C6-C10芳基，其任选地被一个或多个卤素基团取代；

[0190] R<sup>3</sup>是C1-C10烷基；

[0191] 各个n独立地是0至4，例如0、1或2；

[0192] 并且各个R<sup>1</sup>独立地是C1-C20烷基，例如C1-C10烷基。

[0193] 本发明特别优选的化合物包括：

[0194] 外消旋-二甲基亚硅烷基双[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-茛-1-基]二氯化锆

[0195] 外消旋-二甲基亚硅烷基双(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基)二氯化锆

[0196] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0197] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0198] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0199] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-6-iPr-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0200] 外消旋-反式-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0201] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0202] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0203] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0204] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-tBu<sub>2</sub>Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0205] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub>

[0206] 最优的茂金属络合物(主催化剂)是外消旋-反式-二甲基亚硅烷基(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基-茛基)(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茛基)二氯化锆。

[0207] 除了茂金属络合物(主催化剂)外,茂金属催化剂还包含如WO 2015/011135 A1中所定义的助催化剂。因此,优选的助催化剂是甲基铝氧烷(MAO)和/或硼酸盐,优选四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓盐(trityl tetrakis(pentafluorophenyl) borate,或称为三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐)。

[0208] 特别优选地,茂金属催化剂是未负载的,即不使用外部载体。关于这样的茂金属络合物的制备,再次参考WO 2015/011135 A1。

[0209] 塑性体(PL)

[0210] 根据本发明的聚丙烯组合物(P)还包含为乙烯和至少一种C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>α-烯烃的弹性体共聚物的塑性体(PL)。

[0211] 优选地,塑性体(PL)是极低密度聚烯烃,更优选使用单活性中心催化聚合的极低密度聚烯烃。

[0212] 塑性体(PL)的密度在0.860至0.930g/cm<sup>3</sup>的范围内。优选地,塑性体(PL)的密度在0.865至0.920g/cm<sup>3</sup>的范围内,更优选在0.868至0.910g/cm<sup>3</sup>的范围内。

[0213] 优选地,塑性体(PL)的熔体流动速率MFR<sub>2</sub>(190°C,2.16kg)在0.1至40.0g/10min的范围内,更优选在0.3至35.0g/10min的范围内,还更优选在0.4至32.0g/10min的范围内,如在0.5至30.0g/10min的范围内。

[0214] 优选地,塑性体(PL)包含衍生自乙烯和C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>α-烯烃的单元。

[0215] 塑性体(PL)包含以下各项,优选由以下各项组成:可衍生自(i)乙烯和(ii)至少另一种C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>α-烯烃的单元,更优选可衍生自(i)乙烯和(ii)选自1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯组成的组的至少另一种α-烯烃的单元。尤其优选地,塑性体(PL)至少包含可衍生自(i)乙烯和(ii)1-丁烯或1-辛烯的单元。

[0216] 在一个特别优选的实施方案中,塑性体(PL)由可衍生自(i)乙烯和(ii)1-丁烯或1-辛烯的单元组成。特别地,优选地塑性体(PL)是乙烯和1-辛烯的共聚物。

[0217] 塑性体(PL)的乙烯含量在60.0至95.0重量%的范围内,优选在65.0至90.0重量%的范围内,更优选在70.0至85.0重量%的范围内。

[0218] 另外,优选地,塑性体(PL)的熔融温度T<sub>m</sub>低于100°C,更优选在50°C至90°C的范围内,还更优选在55°C至85°C的范围内。

[0219] 作为上一段的替代或补充,优选地,塑性体(PL)的玻璃化转变温度低于-25°C,更优选在-65°C至-30°C的范围内,还更优选在-60°C至-35°C的范围内。

[0220] 在一个优选的实施方案中,塑性体(PL)用至少一种单活性中心催化剂制备。塑性体(PL)也可以用超过一种单活性中心催化剂制备,或者可以用不同的单活性中心催化剂制备的多种塑性体的混合物。在一些实施方案中,塑性体(PL)是基本上线形的乙烯聚合物(SLEP)。SLEP和其他单活性中心催化的塑性体(PL)在本领域中是已知的,例如在US 5,272,236中。这些树脂也是可商购的,例如可获自Borealis的Queo™塑性体,可获自Dow Chemical Co.的ENGAGE™塑性体,可获自Exxon的EXACT™聚合物或可获自Mitsui的TAFMER™聚合物,可获自LG的Lucene聚合物,可获自Sabic的Fortify聚合物,或可获自SK Chemicals的Solumer聚合物。

[0221] 根据本发明方法的步骤(E),将塑性体(PL)与共聚物(C)共混以获得聚丙烯组合物(P)。优选地,通过熔融共混将塑性体(PL)与共聚物(C)共混。特别优选地,在挤出机中,更优

选在同向旋转双螺杆挤出机中将塑性体 (PL) 与共聚物 (C) 熔融共混。

[0222] 添加剂 (AD)

[0223] 如上所述,聚丙烯组合物 (P) 可以包含添加剂 (AD)。

[0224] 典型的添加剂是除酸剂、抗氧化剂、着色剂、光稳定剂、增塑剂、增滑剂、抗刮剂 (anti-scratch agent)、分散剂、加工助剂、润滑剂、颜料等。

[0225] 这样的添加剂是可商购的,并且例如在“Plastic Additives Handbook”, Hans Zweifel 的 2009 年第 6 版 (第 1141 至 1190 页) 中进行了描述。

[0226] 此外,根据本发明的术语“添加剂 (AD)”还包括载体材料,特别是聚合物载体材料。

[0227] 聚合物载体材料

[0228] 优选地,基于聚丙烯组合物 (P) 的重量,本发明的聚丙烯组合物 (P) 不包含量超过 15 重量%、优选量超过 10 重量%、更优选量超过 9 重量%的不同于形成共聚物 (C) 的第一无规丙烯共聚物 (A) 和第二无规丙烯共聚物 (B) 以及塑性体 (PL) 的其他聚合物。作为添加剂 (AD) 的载体材料的任何聚合物均不计入如本发明指示的聚合物化合物的量,而是计入相应添加剂的量。

[0229] 添加剂 (AD) 的聚合物载体材料是载体聚合物,以确保在本发明的聚丙烯组合物 (P) 中均匀分布。聚合物载体材料不限于特定的聚合物。聚合物载体材料可以是乙烯均聚物,由乙烯和  $\alpha$ -烯烃共聚单体 (例如  $C_3$  至  $C_8$   $\alpha$ -烯烃共聚单体) 获得的乙烯共聚物,丙烯均聚物和/或由丙烯和  $\alpha$ -烯烃共聚单体 (例如乙烯和/或  $C_4$  至  $C_8$   $\alpha$ -烯烃共聚单体) 获得的丙烯共聚物。优选地,聚合物载体材料不包含可衍生自苯乙烯或其衍生物的单体单元。

[0230] 制品

[0231] 本发明还涉及一种包含至少 90.0 重量%的如上所定义的聚丙烯组合物 (P) 的制品。

[0232] 优选地,制品包含至少 95.0 重量%的聚丙烯组合物 (P),更优选至少 97.0 重量%,还更优选至少 98.0 重量%,如至少 99.9 重量%。特别优选地,制品由聚丙烯组合物 (P) 组成。

[0233] 优选地制品是膜,更优选吹塑膜。根据本发明的膜可以通过常规方式获得,例如通过流延膜技术或挤出吹塑膜技术。所述膜的厚度通常在 15 至 300  $\mu\text{m}$  的范围内,优选地在 20 至 250  $\mu\text{m}$  的范围内,例如在 30 至 200  $\mu\text{m}$  的范围内。

[0234] 优选地,膜的根据 ASTM D 1003-00 在 50  $\mu\text{m}$  吹塑膜上测量确定的蒸汽灭菌前雾度低于 10.0%,更优选低于 8.0%,还更优选低于 7.5%,如低于 6.5%,并且根据 ASTM D 1003-00 在 50  $\mu\text{m}$  吹塑膜上测量确定的蒸汽灭菌后雾度低于 12.0%,更优选低于 10.0%,还更优选低于 9.0%,如低于 8.5%。

[0235] 此外,优选地,膜的根据 ISO 527-3 在 50  $\mu\text{m}$  膜上在纵向 (MD) 和/或横向 (TD) 上测定的拉伸模量为至少 300 MPa,更优选在 350 至 1000 MPa 的范围内,还更优选地在 400 至 800 MPa 的范围内,如在 450 至 700 MPa 的范围内。

[0236] 另外,优选地,膜的根据 ASTM D1709,方法 A 在 50  $\mu\text{m}$  吹塑膜上测定的落镖强度 (dart-drop strength, DDI) 为至少 200g,更优选至少 250g,还更优选至少 300g。所述方法的上限为 1700g。

[0237] 进一步优选地,膜的特征在于大于 2.0N,更优选大于 2.5N 的热粘性。

[0238] 用途

[0239] 本发明还涉及根据本发明的包含聚丙烯组合物(P)的制品(优选膜)作为多层膜中的密封层的用途。

[0240] 这样的多层膜通常通过多层吹塑膜共挤出制备。共挤出工艺可以使用常规吹塑膜技术进行。因此,将从以上定义的聚合方法获得的聚丙烯组合物(P)通常以粒料(任选地包含添加剂)形式进料到形成多层吹塑膜单元的一部分的挤出装置中。聚合物熔体优选从挤出机通过分配器到达所述吹塑膜单元的环形口模,形成所生产的多层膜的最外层之一。所述多层膜的另外的层可以包含其他类型的聚丙烯或聚乙烯均聚物和共聚物。

[0241] 下文中通过实施例的方式描述本发明。

[0242] 实施例

[0243] A. 测量方法

[0244] 除非另外定义,否则术语和测定方法的以下定义适用于本发明的以上一般描述以及以下实施例。

[0245] 丙烯1-己烯共聚物中的1-己烯的共聚单体含量

[0246] 使用Bruker Avance III 500NMR光谱仪以熔融态记录定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR光谱,对于 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$ 分别在500.13和125.76MHz下操作。使用 $^{13}\text{C}$ 优化的7mm魔角旋转(MAS)探头在180°C下对于所有气动装置使用氮气记录所有光谱。将约200mg的材料装入7mm外径的氧化锆MAS转子中,并以4kHz旋转。选择此设置主要是为了快速识别和准确量化所需的高灵敏度。(Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207:382., Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208:2128., Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373)。利用NOE以3秒的短循环延迟(Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207:382., Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37:813.)和RS-HEPT去耦方案(Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239., Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198)采用标准单脉冲激励。每个光谱共采集了16384(16k)个瞬态信号。

[0247] 对定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR光谱进行处理,积分,并从积分确定相关定量性质。所有化学位移在内部参考21.85ppm处的甲基全同立构五单元组(mmmm)。

[0248] 观察到对应于1-己烯的引入的特征信号,并以以下方式量化共聚单体含量。

[0249] 使用44.2ppm处的 $\alpha\text{B4}$ 位点的积分来量化引入到PHP隔离序列中的1-己烯的量,考虑了每个共聚单体的报告位点数量:

[0250]  $H = I_{\alpha\text{B4}}/2$

[0251] 使用41.7ppm处的 $\alpha\alpha\text{B4}$ 位点的积分来量化引入到PHHP双重连续序列中的1-己烯的量,考虑了每个共聚单体的报告位点数量:

[0252]  $HH = 2 * I_{\alpha\alpha\text{B4}}$

[0253] 当观察到双重连续引入时,由于44.4ppm处信号 $\alpha\text{B4}$ 和 $\alpha\text{B4B4}$ 的重叠,需要补偿PHP隔离序列中引入的1-己烯的量:

[0254]  $H = (I_{\alpha\text{B4}} - 2 * I_{\alpha\alpha\text{B4}}) / 2$

[0255] 基于隔离的和连续引入的1-己烯的总和计算总1-己烯含量:

[0256]  $H_{\text{总}} = H + HH$

[0257] 当没有观察到指示连续引入的位点时,仅根据该量计算总1-己烯共聚单体含量:

[0258]  $H_{\text{总}} = H$

[0259] 观察到指示区域2,1-赤型缺陷的特征信号 (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253)。

[0260] 2,1-赤型区域缺陷的存在通过17.7和17.2ppm处 $P\alpha\beta$  (21e8) 和 $P\alpha\gamma$  (21e6) 甲基位点的存在来指示,并由其他特征信号证实。

[0261] 基于42.4ppm处的 $\alpha\alpha$ 21e9亚甲基位点来量化次要(2,1-赤型)插入的丙烯的总量:

[0262]  $P_{21} = I_{\alpha\alpha}21e9$

[0263] 基于46.7ppm处的主要 $S\alpha\alpha$ 亚甲基位点并补偿未考虑的丙烯的2,1-赤型、 $\alpha B4$ 和 $\alpha\alpha B4B4$ 亚甲基单元的相对量来量化主要(1,2)插入的丙烯的总量(注意H和HH是每个序列中己烯单体的计数,而不是序列数量):

[0264]  $P_{12} = I_{S\alpha\alpha} + 2 * P_{21} + H + HH / 2$

[0265] 丙烯的总量被量化为主要(1,2)和次要(2,1-赤型)插入的丙烯之和:

[0266]  $P_{\text{总}} = P_{12} + P_{21} = I_{S\alpha\alpha} + 3 * I_{\alpha\alpha}21e9 + (I_{\alpha B4} - 2 * I_{\alpha\alpha B4}) / 2 + I_{\alpha\alpha B4}$

[0267] 这简化为:

[0268]  $P_{\text{总}} = I_{S\alpha\alpha} + 3 * I_{\alpha\alpha}21e9 + 0.5 * I_{\alpha B4}$

[0269] 然后将聚合物中1-己烯的总摩尔分数计算为:

[0270]  $fH = H_{\text{总}} / (H_{\text{总}} + P_{\text{总}})$

[0271] 聚合物中1-己烯的摩尔分数的完整积分方程为:

[0272]  $fH = ((I_{\alpha B4} - 2 * I_{\alpha\alpha B4}) / 2) + (2 * I_{\alpha\alpha B4}) / ((I_{S\alpha\alpha} + 3 * I_{\alpha\alpha}21e9 + 0.5 * I_{\alpha B4}) + ((I_{\alpha B4} - 2 * I_{\alpha\alpha B4}) / 2) + (2 * I_{\alpha\alpha B4}))$

[0273] \* $I_{\alpha\alpha B4} / 2) + (2 * I_{\alpha\alpha B4})$

[0274] 这简化为:

[0275]  $fH = (I_{\alpha B4} / 2 + I_{\alpha\alpha B4}) / (I_{S\alpha\alpha} + 3 * I_{\alpha\alpha}21e9 + I_{\alpha B4} + I_{\alpha\alpha B4})$

[0276] 以常规方式由摩尔分数计算以摩尔百分比计的1-己烯的总共聚单体引入:

[0277]  $H[\text{摩尔}\%] = 100 * fH$

[0278] 以标准方式由摩尔分数计算以重量百分比计的1-己烯的总共聚单体引入:

[0279]  $H[\text{重量}\%] = 100 * (fH * 84.16) / ((fH * 84.16) + ((1 - fH) * 42.08))$

[0280] 计算第二无规丙烯共聚物(B)的共聚单体含量:

[0281] 
$$\frac{C(CPP) - w(A) * C(A)}{w(B)} = C(B)$$

[0282] 其中

[0283] w(A)是第一无规丙烯共聚物(A)的重量分数,

[0284] w(B)是第二无规丙烯共聚物(B)的重量分数,

[0285] C(A)是第一无规丙烯共聚物(A),即第一反应器(R1)的产物的通过 $^{13}C$  NMR光谱法测量的共聚单体含量[以重量%计],

[0286] C(CPP)是第二反应器(R2)中获得的产物,即[丙烯共聚物(C-PP)的]第一无规丙烯

共聚物 (A) 和第二无规丙烯共聚物 (B) 的混合物的通过<sup>13</sup>C NMR光谱法测量的共聚单体含量 [以重量%计],

[0287] C(B) 是第二无规丙烯共聚物 (B) 的计算的共聚单体含量 [以重量%计]。

[0288] 线形低密度聚乙烯塑性体 (PL) 的1-辛烯的共聚单体含量

[0289] 定量核磁共振 (NMR) 光谱用于量化聚合物的共聚单体含量。

[0290] 使用Bruker Avance III 500NMR光谱仪以熔融态记录定量<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR光谱, 对于<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C分别在500.13和125.76MHz下操作。使用<sup>13</sup>C优化的7mm魔角旋转 (MAS) 探头在150°C下对于所有气动装置使用氮气记录所有光谱。将约200mg的材料装入7mm外径的氧化锆MAS转子中, 并以4kHz旋转。选择此设置主要是为了快速识别和准确量化所需的高灵敏度。(Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207: 382.; Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 2128.; Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373; *NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules*, Chapter 24, 401 (2011))。利用瞬态NOE以3秒的短循环延迟 (Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37: 813.; Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207: 382.) 和RS-HEPT去耦方案 (Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239.; Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198) 采用标准单脉冲激励。每个光谱共采集了1024个 (1k) 个瞬态信号。选择该设置是因为其对低共聚单体含量具有高灵敏度。

[0291] 使用定制的光谱分析自动化程序对定量<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR光谱进行处理, 积分, 并确定定量性质。所有化学位移在内部参考30.00ppm处的本体亚甲基信号 (δ+) (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201)。

[0292] 观察到对应于1-辛烯的引入的特征信号 (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.; Liu, W., Rinaldi, P., McIntosh, L., Quirk, P., *Macromolecules* 2001, 34, 4757; Qiu, X., Redwine, D., Gobbi, G., Nuamthanom, A., Rinaldi, P., *Macromolecules* 2007, 40, 6879), 并且所有共聚单体含量相对于聚合物中存在的所有其他单体计算。

[0293] 观察到由隔离的1-辛烯引入 (即EE0EE共聚单体序列) 产生的特征信号。使用38.37ppm处信号的积分来量化隔离的1-辛烯引入。该积分被归属给分别对应于隔离的 (EE0EE) 和隔离的双重非连续 (EE0E0EE) 1-辛烯序列的\*βB6和\*βB6B6位点二者的未解析信号。为了补偿两个\*βB6B6位点的影响, 使用了24.7ppm处ββB6B6位点的积分:

$$[0294] \quad 0 = I_{*\beta B6 + *\beta B6B6} - 2 * I_{\beta\beta B6B6}$$

[0295] 还观察到由连续1-辛烯引入 (即EE00EE共聚单体序列) 产生的特征信号。使用归属给ααB6B6位点的40.57ppm处信号的积分来量化这样的连续1-辛烯引入, 考虑了每个共聚单体的报告位点数量:

$$[0296] \quad 00 = 2 * I_{\alpha\alpha B6B6}$$

[0297] 还观察到由隔离的非连续1-辛烯引入 (即EE0E0EE共聚单体序列) 产生的特征信

号。使用归属给 $\beta\beta B6B6$ 位点的24.7ppm处信号的积分来量化这样的隔离的非连续1-辛烯引入,考虑了每个共聚单体的报告位点数量:

$$[0298] \quad OE0 = 2 * I_{\beta\beta B6B6}$$

[0299] 还观察到由隔离的三重连续1-辛烯引入(即EE000EE共聚单体序列)产生的特征信号。使用归属给 $\alpha\alpha \gamma B6B6B6$ 位点的41.2ppm处信号的积分来量化这样的隔离的三重连续1-辛烯引入,考虑了每个共聚单体的报告位点数量:

$$[0300] \quad O00 = 3/2 * I_{\alpha\alpha \gamma B6B6B6}$$

[0301] 在没有观察到指示其他共聚单体序列的其他信号的情况下,仅基于隔离的(EEOEE)、隔离的双重连续(EE00EE)、隔离的非连续(EEOEE)和隔离的三重连续(EE000EE)1-辛烯共聚单体序列的量计算总1-辛烯共聚单体含量:

$$[0302] \quad O_{\text{总}} = O + O0 + OE0 + O00$$

[0303] 观察到由饱和端基产生的特征信号。使用22.84和32.23ppm处的两个解析信号的平均积分来量化这种饱和端基。将22.84ppm积分归属给分别对应于1-辛烯和饱和链端的2B6和2S位点的未解析信号。将32.23ppm积分归属给分别对应于1-辛烯和饱和链端的3B6和3S位点的未解析信号。为了补偿2B6和3B6 1-辛烯位点的影响,使用了总1-辛烯含量:

$$[0304] \quad S = (1/2) * (I_{2S+2B6} + I_{3S+3B6} - 2 * O_{\text{总}})$$

[0305] 使用30.00ppm处的本体亚甲基(本体)信号的积分来量化乙烯共聚单体的含量。该积分包括来自1-辛烯的 $\gamma$ 和4B6位点以及 $\delta^+$ 位点。基于总积分并补偿观察到的1-辛烯序列和端基来计算总乙烯共聚单体含量:

$$[0306] \quad E_{\text{总}} = (1/2) * [I_{\text{本体}} + 2 * O + 1 * O0 + 3 * OE0 + 0 * O00 + 3 * S]$$

[0307] 应当注意的是,由于不足和过量计算的乙烯单元的数量相等,所以不需要补偿用于隔离的三重引入(EE000EE)1-辛烯序列的存在的本体积分。

[0308] 然后,聚合物中1-辛烯的总摩尔分数计算为:

$$[0309] \quad f0 = (O_{\text{总}} / (E_{\text{总}} + O_{\text{总}}))$$

[0310] 以标准方式由摩尔分数计算以摩尔百分比计的1-辛烯的总共聚单体引入:

$$[0311] \quad O[\text{摩尔}\%] = 100 * f0$$

[0312] 由下式计算乙烯引入的摩尔百分比:

$$[0313] \quad E[\text{摩尔}\%] = 100 - O[\text{摩尔}\%]$$

[0314] 熔体流动速率(MFR)

[0315] 对于丙烯共聚物在230°C下以2.16kg的负荷并且对于乙烯共聚物在190°C下以2.16kg的负荷测量熔体流动速率MFR<sub>2</sub>。熔体流动速率是符合ISO 1133标准的测试设备在2.16kg的负荷下分别在230°C和190°C的温度下,在10分钟内挤出的以克计的聚合物的量。

[0316] 第二无规丙烯共聚物(B)的熔体流动速率MFR<sub>2</sub>(230°C,2.16kg)的计算:

$$[0317] \quad MFR(B) = 10^{\frac{[\log(MFR(C)) - w(A) * \log(MFR(A))]}{w(B)}}$$

[0318] 其中

[0319] w(A)是第一无规丙烯共聚物(A)的重量分数,

[0320] w(B)是第二无规丙烯共聚物(B)的重量分数,

[0321] MFR(A)是第一无规丙烯共聚物(A)的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR<sub>2</sub>(230

°C, 2.16kg) [以g/10min计],

[0322] MFR (C) 是聚丙烯组合物 (P) 的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR<sub>2</sub> (230°C, 2.16kg) [以g/10min计],

[0323] MFR (B) 是第二无规丙烯共聚物 (B) 的计算的熔体流动速率MFR<sub>2</sub> (230°C, 2.16kg) [以g/10min计]。

[0324] 二甲苯冷可溶物 (XCS, 重量%) : 二甲苯冷可溶物 (XCS) 的含量根据ISO 16152; 第一版; 2005-07-01在25°C下测定。

[0325] 己烷可溶物 (重量%)

[0326] FDA第177.1520节

[0327] 将1g厚度为100μm的聚合物膜在50°C下添加到400ml己烷中2小时, 同时用回流冷却器搅拌。

[0328] 2小时后, 将混合物立即在N°41滤纸上过滤。

[0329] 在铝容器中收集沉淀物, 并且在N<sub>2</sub>流下在蒸汽浴上蒸发残留的己烷。

[0330] 由下式确定己烷可溶物的量

[0331] 
$$\frac{(\text{样品重量} + \text{坩埚重量}) - (\text{坩埚重量})}{(\text{样品重量})} \cdot 100$$

[0332] 熔融温度T<sub>m</sub>、结晶温度T<sub>c</sub>用Mettler TA820差示扫描量热法 (DSC) 在5-10mg样品上测量。在30°C至225°C之间的10°C/min冷却和加热扫描期间获得了结晶曲线和熔融曲线。熔融温度和结晶温度作为吸热曲线和放热曲线的峰值获得。

[0333] 雾度根据ASTM D 1003-00在50μm厚度的吹塑膜上测定。

[0334] 蒸汽灭菌在Systemc D系列机器 (Systemc Inc., USA) 中进行。从23°C开始以5°C/min的加热速率加热样品。在121°C下保持30分钟后, 立即将其从蒸汽灭菌器中取出并在室温下储存, 直至进一步处理。

[0335] 密封起始温度 (SIT); 密封终止温度 (SET), 密封范围:

[0336] 该方法确定了聚丙烯膜, 特别是吹塑膜或流延膜的密封温度范围 (密封范围)。密封温度范围是可以根据以下给出的条件来密封膜的温度范围。

[0337] 下限 (热密封起始温度 (SIT)) 是达到>3N的密封强度的密封温度。当膜粘附在密封装置上时, 达到上限 (密封终止温度 (SET))。

[0338] 利用以下另外的参数用厚度为50μm的膜在J&B通用密封机3000型 (J&B Universal Sealing Machine Type 3000) 上测定密封范围:

[0339] 试样宽度: 25.4mm

[0340] 密封压力: 0.1N/mm<sup>2</sup>

[0341] 密封时间: 0.1秒

[0342] 冷却时间: 99秒

[0343] 剥离速度: 10毫米/秒

[0344] 起始温度: 80°C

[0345] 终止温度: 150°C

[0346] 增量: 10°C

[0347] 在各个密封条温度下, 将试样以A至A密封, 在每一步测定密封强度 (力)。

[0348] 密封强度达到3N时测定温度。

[0349] 热粘力:

[0350] 利用以下另外的参数用厚度为50 $\mu\text{m}$ 的膜在J&B热粘测试仪(J&B Hot Tack Tester)上测定热粘力:

[0351] 试样宽度: 25.4mm  
 [0352] 密封压力: 0.3N/mm<sup>2</sup>  
 [0353] 密封时间: 0.5秒  
 [0354] 冷却时间: 99秒  
 [0355] 剥离速度: 200毫米/秒  
 [0356] 起始温度: 90 $^{\circ}\text{C}$   
 [0357] 终止温度: 140 $^{\circ}\text{C}$   
 [0358] 增量: 10 $^{\circ}\text{C}$

[0359] 确定并报告最大热粘力,即力/温度图的最大值。

[0360] 拉伸模量根据ISO 527-3以1mm/min的十字头速度在50 $\mu\text{m}$ 吹塑膜上在纵向和横向测定。

[0361] 落镖强度(DDI)使用ASTM D1709,方法A(替代测试技术)从膜样品测量。将具有38mm直径半球形头的镖从0.66m的高度掉落到夹在孔上的膜上。测试了连续的二十个试样的组。每组使用一个重量,并且重量以统一的增量逐组增加(或减少)。计算并报告了导致50%试样破坏的重量。

[0362] 2. 实施例

[0363] 催化剂的制备

[0364] 本发明实施例中使用的催化剂按照WO 2015/011135 A1(茂金属络合物MC1与甲基铝氧烷(MAO)和硼酸盐,产生WO 2015/011135 A1中所述的催化剂3)中详细描述制备,条件是表面活性剂为2,3,3,3-四氟-2-(1,1,2,2,3,3,3-七氟丙氧基)-1-丙醇。如WO 2013/007650A1(WO 2013/007650 A1中的茂金属E2)中所述制备茂金属络合物(WO 2015/011135 A1中的MC1)。

[0365] 共聚物(C)的制备

[0366] 在包括环管反应器和气相反应器的序列方法中制备共聚物(C)。反应条件总结在表1中。

[0367] 表1:聚丙烯组合物(P)的制备

[0368]

		C1	C2
预聚合			
温度	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	20	20
催化剂进料	[g/h]	2.5	2.5
TEAL/C3	[g/t]	0	0
C3进料	[kg/h]	60.9	60.7
H2进料	[g/h]	0.5	0.5
停留时间	[h]	0.2	0.2
环管(R1)			
温度	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	70	70

压力	[kPa]	5297	5292
H2/C3比	[摩尔/千摩尔]	0.08	0.08
C6/C3比	[摩尔/千摩尔]	15.5	14.1
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	1.9	1.8
XCS	[重量%]	1.9	1.9
C6	[重量%]	1.7	1.7
停留时间	[h]	0.5	0.5
分流比 (split)	[重量%]	42.5	42.0
GPR (R2)			
温度	[°C]	80	80
压力	[kPa]	2406	2406
H2/C3比	[摩尔/千摩尔]	0.3	0.8
C6/C3比	[摩尔/千摩尔]	8.7	9.2
C6 (GPR)	[重量%]	6.9	8.2
MFR <sub>2</sub> (GPR)	[g/10min]	1.1	1.2
停留时间	[h]	2.6	2.6
分流比	[重量%]	57.5	58.0
C6	[重量%]	5.0	5.5
XCS	[重量%]	13.8	25.0
C6 (XCS)	[重量%]	6.0	7.2
1, 2e	[摩尔%]	0.46	0.47
MFR <sub>2</sub> (共聚物)	[g/10min]	1.4	1.4
MFR (C) /MFR (A)	[-]	0.74	0.74

[0369] 聚丙烯组合物 (P) 的制备

[0370] 通过在同向旋转双螺杆挤出机中将如表2所示的量的共聚物 (C) 与塑性体 (PL) 熔融共混来获得聚丙烯组合物 (P)。表2总结了聚丙烯组合物 (P) 和由其制成的50 $\mu$ m吹塑膜的性能。

[0371] PL1是乙烯和1-辛烯的商业聚合物,Borealis的Queo 8230,其熔体流动速率(190 $^{\circ}$ C, 2.16kg)为30.0g/10min,熔融温度T<sub>m</sub>为76 $^{\circ}$ C,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>为-51 $^{\circ}$ C,密度为0.882g/cm<sup>3</sup>,并且乙烯含量为76.2重量%。

[0372] PL2是乙烯和1-辛烯的商业聚合物,Borealis的Queo 8201,其熔体流动速率(190 $^{\circ}$ C, 2.16kg)为1.1g/10min,熔融温度T<sub>m</sub>为72 $^{\circ}$ C,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>为-52 $^{\circ}$ C,密度为0.882g/cm<sup>3</sup>,并且乙烯含量为75.5重量%。

[0373] PL3是乙烯和1-辛烯的商业聚合物,Dow的Engage 8100,其熔体流动速率(190 $^{\circ}$ C, 2.16kg)为1.0g/10min,熔融温度T<sub>m</sub>为60 $^{\circ}$ C,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>为-52 $^{\circ}$ C,密度为0.870g/cm<sup>3</sup>,并且乙烯含量为74.0重量%。

[0374] C3是商业成核C2/C3共聚物,Borealis的RB709CF,其熔体流动速率(230 $^{\circ}$ C, 2.16kg)为1.5g/10min,熔融温度T<sub>m</sub>为141 $^{\circ}$ C,二甲苯可溶物含量为15.0重量%,并且乙烯含量为5.5重量%。

[0375] C4是在齐格勒-纳塔催化剂存在下制备的C2/C3/C4三元共聚物,其熔体流动速率(230°C,2.16kg)为1.6g/10min,熔融温度 $T_m$ 为135°C,二甲苯可溶物含量为10.7重量%,1-丁烯含量为7.1重量%,并且乙烯含量为1.6重量%。其与EP 17186987的对比例CE1相同。

[0376] 在Collin吹塑膜生产线上生产的厚度为50 $\mu$ m的单层吹塑膜上测定所有膜性能。该生产线的螺杆直径为30毫米(mm),L/D为30,口模直径为60mm,口模间隙为1.5mm,具有双唇(duo-lip)冷却环。膜样品在90°C下生产,其平均厚度为50 $\mu$ m,吹胀比为2.5,输出速度为约8千克每小时(kg/h)。

[0377] 从表2可以看出,包含根据本发明的丙烯和1-己烯的共聚物的本发明的组合物在灭菌前和灭菌后显示出优异的雾度值,同时拉伸模量保持高水平。

[0378] 表2:本发明实施例和对比例的组合物和性能

[0379]

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4
C1	[重量%]			90	95		
C2	[重量%]					90	90
C3	[重量%]	100					
C4	[重量%]		90				
PL1	[重量%]		10	10	5		
PL2	[重量%]					10	
PL3	[重量%]						10
$T_m$	[°C]	141	135	139	139	135	135
$MFR_2$	[g/10min]	1.5	2.8	2.7	2.0	1.6	1.5
50 $\mu$ m吹塑膜							
SIT	[°C]	114	105	102	105	107	102
$T_m$ -SIT	[°C]	27	30	37	34	28	33
HTF	[N]	5.3	5.0	5.3	4.7	2.8	3.3
TM/MD	[MPa]	707	438	497	592	663	536
TM/TD	[MPa]	700	429	486	592	652	560
DDI	[g]	70	97	540	618	301	>1700
灭菌前雾度	[%]	12.0	8.5	6.0	4.3	3.8	1.9
灭菌后雾度	[%]	14.0	9.0	5.6	4.1	2.6	2.6