



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107805349 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201610815317.X

(22) 申请日 2016.09.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107805349 A

(43) 申请公布日 2018.03.16

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

(72) 发明人 宋文波 邹发生 张晓萌 胡慧杰  
邹浩 邹杰

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所  
11218

代理人 高爽 孟红

(51) Int.Cl.

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/08 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

审查员 张晓娇

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种聚烯烃组合物及其制备方法和聚烯烃材料

(57) 摘要

本发明属于聚烯烃领域,具体涉及一种聚烯烃组合物及其制备方法和聚烯烃材料。该聚烯烃组合物含有:(a) 55-80重量%的丙烯/1-丁烯共聚物;和(b) 20-45重量%乙烯/1-丁烯共聚物;所述丙烯/1-丁烯共聚物中1-丁烯的含量不高于5重量%,其在230°C、2.16kg条件下测定的MFR为20-50g/10min;所述乙烯/1-丁烯共聚物中1-丁烯的含量为20-30重量%,其在室温下部分可溶于二甲苯,且二甲苯可溶物的含量为50-70重量%。与现有的以均聚聚丙烯或丙烯与乙烯的结晶性共聚物为连续相或基质,分散相为乙烯/丁烯-1共聚物的聚丙烯材料相比,本发明的聚烯烃材料具有更低的模塑收缩率和雾度。

1. 一种聚烯烃组合物,其特征在于,该聚烯烃组合物含有:

(a) 55-80重量%的丙烯/1-丁烯共聚物;和

(b) 20-45重量%乙烯/1-丁烯共聚物;

其中,所述丙烯/1-丁烯共聚物中1-丁烯的含量不高于5重量%,其在230℃、2.16kg条件下测定的MFR为20-50g/10min;

所述乙烯/1-丁烯共聚物中1-丁烯的含量为20-30重量%,其在室温下部分可溶于二甲苯,且二甲苯可溶物的含量为50-70重量%。

2. 根据权利要求1所述的聚烯烃组合物,其中,所述聚烯烃组合物在230℃、2.16kg条件下测定的MFR为10-20g/10min。

3. 根据权利要求1所述的聚烯烃组合物,其中,所述聚烯烃组合物中,室温下可溶于二甲苯部分的特性粘度值为0.9-1.3dL/g。

4. 根据权利要求1所述的聚烯烃组合物,其中,所述聚烯烃组合物中,室温下可溶于二甲苯部分的含量为15-30重量%。

5. 一种制备权利要求1-4中任意一项所述的聚烯烃组合物的方法,其特征在于,该方法包括:

1) 在烯烃聚合催化剂的存在下,任选在分子量调节剂的存在下,使丙烯和1-丁烯进行第一聚合反应,得到含有所述丙烯/1-丁烯共聚物的反应物流;

2) 在所述反应物流的存在下,任选在分子量调节剂的存在下,使乙烯和1-丁烯进行第二聚合反应,制得含有所述乙烯/1-丁烯共聚物和丙烯/1-丁烯共聚物的所述聚烯烃组合物。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述烯烃聚合催化剂为齐格勒-纳塔催化剂。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述齐格勒-纳塔催化剂含有:活性固体催化剂组分、有机铝化合物和可选的外给电子体化合物,所述活性固体催化剂组分包含镁、钛和卤素以及任选的内给电子体化合物。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述齐格勒-纳塔催化剂在使用前经预络合和/或预聚合处理。

9. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述第一聚合反应为液相聚合反应或气相聚合反应;所述第二聚合反应为气相聚合反应。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述液相聚合反应的温度为40-100℃;所述气相聚合反应的温度为40-100℃,聚合压力为0.5-2.5MPa。

11. 一种聚烯烃材料,其特征在于,所述聚烯烃材料由权利要求1-4中任意一项所述的聚烯烃组合物和助剂熔融共混并成型得到;其中,所述助剂含有成核剂和/或抗氧剂。

## 一种聚烯烃组合物及其制备方法和聚烯烃材料

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚烯烃材料领域,具体地,涉及一种聚烯烃组合物,该聚烯烃组合物的制备方法,以及一种聚烯烃材料。

### 背景技术

[0002] 聚丙烯材料因具有相对密度小、良好的力学性能及加工性能、较高的耐热性和耐化学腐蚀,已广泛应用于汽车、电子电器、医用材料、建筑材料和食品包装等领域。然而,作为结晶性聚合物,结晶后的聚丙烯比重增加、体积缩小,因此聚丙烯往往表现出较大的模塑收缩率,一般在1.7-2.2%之间。而较大的模塑收缩率意味着制品的尺寸稳定性相对较差,因此使得聚丙烯在加工应用中受到一定限制。比如将聚丙烯用于生产汽车内外饰制品时,如果不解决好聚丙烯成型收缩偏大问题,将会导致制品尺寸变小、变形,进而影响制品的外观、密封性,甚至还可能造成安全隐患。

[0003] 针对上述问题,常见的解决办法是往均聚聚丙烯材料里添加一定量的玻璃纤维或无机填料,然后进行机械共混。通过此方法可将聚丙烯的模塑收缩率降低至1%以下。此外,也可以往均聚聚丙烯材料里添加一定量的橡胶或其它弹性体组分,此时聚丙烯的模塑收缩率的降低主要取决于所添加的橡胶或弹性体的种类、含量及其在聚丙烯基体中的分散状态。由于橡胶或弹性体的增韧效果,后者还可以大幅提高聚丙烯的冲击性能。

[0004] 在均聚聚丙烯中引入橡胶一般通过两种方法实现:

[0005] 一是采用物理共混方法,将聚丙烯和橡胶或弹性体以机械共混方法混合,得到一种宏观上均匀的聚合物共混物,从而提高聚丙烯的性能;该方法的优点是加入的橡胶和其它共混组分的组成和用量很容易控制,缺点是受设备限制改性成分达不到真正均匀分布的状态,产品性能不能得到有效改善且稳定性差,并且由于增加了共混过程也提高了抗冲聚丙烯的生产成本;

[0006] 二是在聚合过程中引入共聚单体,从而形成分布于均聚聚丙烯中的橡胶;这种方法工艺简单,生产成本低,能使改性成分的混合程度达到亚微观状态,从而有效改善聚丙烯的力学等性能。

[0007] CN1832999A公开了一种聚烯烃组合物,该聚烯烃组合物包含(重量百分数):(A) 60-85%的宽分子量分布的多分散性指数为5-15和熔体流动速率(MFR)为20-78g/10min(根据ASTM-D 1238,条件L)的丙烯聚合物(组分A);和(B) 15-40%的可部分溶于二甲苯的含至少65重量%乙烯的乙丙共聚物橡胶(组分B)。其中,橡胶组分B具有很高的乙烯含量。该发明披露了所述聚烯烃组合物呈现出较低的横向和纵向收缩率,但并未关注该组合物的光学性能。

[0008] CN104558811A公开了一种聚丙烯组合物,以全体聚丙烯组合物100重量%计,包括:(A) 60-95重量%的高立构规整性均聚聚丙烯;和(B) 5-40重量%的丙烯-乙烯弹性共聚物;其中,由所述组分(A)的MFR与所述聚丙烯组合物的MFR之比为0.1-1.1,优选为0.3-0.8;且所述聚丙烯组合物的分子量分布大于5。该发明主要通过调节两相的分子量(或MFR)比来

提高分散相与连续相的相容性,使橡胶相在基体中以小于0.5微米的颗粒高度分散,从而使材料的透明性得到提高。该丙烯共聚物组合物兼具高透明性、良好的耐冲击性及优秀的耐应力发白性能。

[0009] CN1132865C、CN101541879B和CN101959665A公开了一系列聚烯烃组合物,这类聚烯烃组合物的特征在于,作为连续相或基质的是包含均聚聚丙烯或丙烯与至多15重量%乙烯的结晶性聚丙烯;作为橡胶相的是乙烯与 $\alpha$ -烯烃的弹性体共聚物(主要是乙烯与丁烯-1的弹性体共聚物)。以上专利文献中公开的聚丙烯组合物往往在某些方面表现出良好的性能,比如较高的透明度值(CN1132865C)、较低的模塑收缩率(CN101541879B)、较高的刚性(CN1132865C)和较高的冲击性能(CN101541879B)。但是,就透明性能和模塑收缩率来说,很难同时兼顾。例如,CN101541879A公开的聚烯烃组合物具有较低的模塑收缩率,但该组合物的雾度较高。

## 发明内容

[0010] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的发明人通过深入研究发现,在聚烯烃组合物中,以丙烯与1-丁烯的结晶性共聚物为连续相或基质,同时以一定组成和分子量的乙烯与1-丁烯的弹性共聚物为分散相时,两者具有较高的相容性,从而使制备的聚烯烃材料具有更低的模塑收缩率和雾度,同时满足较高的综合力学性能。基于此,本发明提供了一种聚烯烃组合物,制备该聚烯烃组合物的方法,以及一种聚烯烃材料。

[0011] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种聚烯烃组合物,该聚烯烃组合物含有:

[0012] (a) 55-80重量%的丙烯/1-丁烯共聚物;和

[0013] (b) 20-45重量%乙烯/1-丁烯共聚物;

[0014] 其中,所述丙烯/1-丁烯共聚物中1-丁烯的含量不高于5重量%,其在230℃、2.16kg条件下测定的MFR为20-50g/10min;

[0015] 所述乙烯/1-丁烯共聚物中1-丁烯的含量为20-30重量%,其在室温下部分可溶于二甲苯,且二甲苯可溶物的含量为50-70重量%。

[0016] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种制备上述聚烯烃组合物的方法,该方法包括:

[0017] 1) 在烯烃聚合催化剂的存在下,任选在分子量调节剂的存在下,使丙烯和1-丁烯进行第一聚合反应,得到含有所述丙烯/1-丁烯共聚物的反应物流;

[0018] 2) 在所述反应物流的存在下,任选在分子量调节剂的存在下,使乙烯和1-丁烯进行第二聚合反应,制得含有所述乙烯/1-丁烯共聚物和丙烯/1-丁烯共聚物的所述聚烯烃组合物。

[0019] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种聚烯烃材料,该聚烯烃材料由所述聚烯烃组合物和助剂熔融共混并成型得到,其中,所述助剂含有成核剂和/或抗氧剂。

[0020] 与现有的以均聚聚丙烯或丙烯与乙烯的结晶性共聚物为连续相或基质,分散相为乙烯/1-丁烯共聚物的聚烯烃组合物相比,以本发明的聚烯烃组合物制成的材料具有更低的模塑收缩率和雾度。

## 具体实施方式

[0021] 以下对本发明的具体实施方式进行详细描述。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0022] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种聚烯烃组合物,该聚烯烃组合物含有:

[0023] (a) 55-80重量%的丙烯/1-丁烯共聚物;和

[0024] (b) 20-45重量%乙烯/1-丁烯共聚物;

[0025] 其中,所述丙烯/1-丁烯共聚物中1-丁烯的含量不高于5重量%,其在230℃、2.16kg条件下测定的MFR为20-50g/10min;

[0026] 所述乙烯/1-丁烯共聚物中1-丁烯的含量为20-30重量%,其在室温下部分可溶于二甲苯,且二甲苯可溶物的含量为50-70重量%。

[0027] 本发明中,作为所述聚烯烃组合物中的连续相或基质,所述丙烯/1-丁烯共聚物为结晶性共聚物。从提高聚烯烃材料的综合力学性能的角度出发,优选情况下,所述丙烯/1-丁烯共聚物中,1-丁烯的含量为1.5-4重量%。

[0028] 根据一种优选的实施方式,所述丙烯/1-丁烯共聚物在230℃、2.16kg条件下测定的MFR为20-30g/10min。

[0029] 本发明中,作为所述聚烯烃组合物中的分散相,所述乙烯/1-丁烯共聚物为弹性共聚物,该弹性共聚物与所述乙烯/1-丁烯共聚物具有良好的相容性,从而在保证所述聚烯烃组合物制备的材料能满足较高综合力学性能的同时,兼具较好的光学性能和加工性。

[0030] 优选地,所述聚烯烃组合物在230℃、2.16kg条件下测定的MFR为10-20g/10min。

[0031] 所述聚烯烃组合物中,室温下可溶于二甲苯部分的特性粘度值通常为0.8-1.5dL/g,优选为0.9-1.3dL/g。

[0032] 根据本发明,所述聚烯烃组合物在室温下可溶于二甲苯部分的含量通常为15-30重量%,优选为20-26重量%。

[0033] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种制备上述聚烯烃组合物的方法,该方法包括:

[0034] 1) 在烯烃聚合催化剂的存在下,任选在分子量调节剂的存在下,使丙烯和1-丁烯进行第一聚合反应,得到含有所述丙烯/1-丁烯共聚物的反应物流;

[0035] 2) 在所述反应物流的存在下,任选在分子量调节剂的存在下,使乙烯和1-丁烯进行第二聚合反应,制得含有所述乙烯/1-丁烯共聚物和丙烯/1-丁烯共聚物的所述聚烯烃组合物。

[0036] 本发明中,所述分子量调节剂优选为氢气。

[0037] 根据本发明的方法,所述烯烃聚合催化剂可以选自齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂。

[0038] 所述的齐格勒-纳塔催化剂可以含有:活性固体催化剂组分、有机铝化合物和可选的外给电子体化合物。

[0039] 根据本发明,所述齐格勒-纳塔催化剂优选为具有高立构选择性的齐格勒-纳塔催化剂。“高立构选择性”是指可以制备全同立构指数大于95%的丙烯均聚物。此类Ziegler-Natta催化剂可以参照现有技术选择,例如,CN93102795.0,CN00109216.2,

CN200410062291.3, CN200610113863.5, CN200610113864.X, CN200410073621.9, CN200410073623.8, CN200510117429.X, CN200610067177.9, CN201010152784.1, CN02100900.7, CN102453150A, CN1213080C, CN102603933A中所描述的催化剂。其中, CN93102795.0, CN102453150A和CN1213080C中所描述的催化剂, 用作本发明的烯烃聚合催化剂特别具有优势。

[0040] 所述活性固体催化剂组分通常包含镁、钛、卤素和可选的内给电子体化合物。

[0041] 按照一种具体的实施方式, 所述活性固体催化剂组分是通过以下方法制备: 在二氯化镁与醇的加合物 ( $MgCl_2 \cdot nROH$ , 其中,  $n$  优选为 2.0-3.5,  $R$  可以为  $C_1-C_{12}$  的烷基) 载体上负载钛化合物以及内给电子体化合物, 所述的醇具体可以为乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇或异辛醇等。

[0042] 作为所述齐格勒-纳塔催化剂中的助催化剂, 所述有机铝化合物可以为烷基铝化合物, 所述烷基铝化合物的通式为  $AlR^1_nX_{3-n}$ , 式中  $R^1$  为氢或  $C_1-C_{20}$  的烷基,  $X$  为卤素,  $n$  为  $1 < n \leq 3$  的数。具体地, 所述烷基铝化合物可选自三乙基铝 (TEA)、三丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝中的一种或多种。优选所述烷基铝化合物为三乙基铝、三异丁基铝和三正丁基铝中的至少一种。

[0043] 所述活性固体催化剂组分与有机铝化合物的摩尔比以钛/铝计可以为 1:25~1:100。

[0044] 所述外给电子体化合物可以选自有机硅类化合物。

[0045] 按照一种实施方式, 所述有机硅类化合物的通式为  $R^2_kSi(OR^3)_{4-k}$ , 其中,  $0 \leq k \leq 3$ ;  $R^2$  选自烷基、环烷基、芳基、卤代烷基、氨基、卤素或氢,  $R^3$  选自烷基、环烷基、芳基、卤代烷基或氨基; 该有机硅类化合物具体的非限制性实例包括: 四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、甲基异丙基二甲氧基硅烷、二苯氧基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、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、(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷等。

[0046] 另外, 所述有机硅类化合物还可以选自 2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷和/或 (1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷。

[0047] 按照一种实施方式, 所述有机铝化合物与有机硅类化合物的重量比可以为 2-150:1。

[0048] 所述齐格勒-纳塔催化剂可以直接与共聚单体接触, 进行聚合反应, 也可以经过预络合 (预接触) 和/或预聚合后, 再参与聚合反应。优选地, 所述齐格勒-纳塔催化剂在使用前经预络合和/或预聚合处理。

[0049] 所述预络合可以在反应器中进行, 例如在连续搅拌釜中进行; 也可以选择其它能够实现充分混合的手段, 例如, 通过环管反应器、含静态混合器的一段管路, 甚至也可以是一段物料处于湍流状态的管路。其中, 预络合的温度可以控制在  $-10^\circ C$  至  $60^\circ C$  之间, 优选的温度为  $0-30^\circ C$ ; 预络合的时间可以控制在 0.1-180min, 优选的时间为 5-30min。

[0050] 经过或不经过预络合的齐格勒-纳塔催化剂也可以经预聚合处理, 从而制得预聚

合催化剂。所述预聚合催化剂为齐格勒-纳塔催化剂(任选经过预络合)与预聚合烯烃进行预聚合所产生的预聚物。

[0051] 术语“预聚合烯烃”是指用于与齐格勒-纳塔催化剂进行预聚合反应以获得预聚合催化剂的乙烯和/或 $\alpha$ -烯烃。其中,所述预聚合烯烃优选为乙烯、丙烯和1-丁烯中的一种或几种,更优选为丙烯。

[0052] 预聚合可在液相本体条件下连续进行,也可以惰性溶剂中间歇进行。其中,预聚合的反应器可以是连续搅拌釜、环管反应器等。预聚合的温度可控制在 $-10^{\circ}\text{C}$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ ,优选的温度为 $0-40^{\circ}\text{C}$ 。预聚合的倍数可以控制在 $0.5-1000$ 烯烃聚合物/g活性固体催化剂组分,优选的倍数为 $1.0-500$ 烯烃聚合物/g活性固体催化剂组分。

[0053] 本发明中,所述第一聚合反应(制备组分(a))可以为液相聚合反应或气相聚合反应。所述第二聚合反应(制备组分(b))为气相聚合反应。

[0054] 根据本发明,制备所述聚烯烃组合物的方法可以采用连续聚合工艺进行(连续聚合),也可以以间歇聚合工艺进行。

[0055] 所述连续聚合可以在至少两个串联的反应器中实现。

[0056] 具体地,所述的第一聚合反应可以在两个以上的反应器中进行。相应地,该步骤所采用的反应器可以是液相反应器或气相反应器。所述的第二聚合反应也可以在两个以上的反应器中进行,该步骤所采用的反应器为气相反应器。按照物流方向,制备组分(b)的反应器连接在制备组分(a)的后面。

[0057] 所述间歇聚合工艺是指在不同的反应器中,依次制备所述的组分(a)和组分(b)。相应地,组分(a)可以在液相反应器或气相反应器中制备,组分(b)是在含有组分(a)的反应物流存在下,在气相反应器中制备。

[0058] 本发明中,所述液相反应器可以选自环管反应器或搅拌釜式反应器。

[0059] 本发明中,所述气相反应器可以选自卧式搅拌床反应器、立式搅拌床反应器或流化床反应器等。另外,以上气相反应器可以任意搭配使用。

[0060] 根据本发明,所述液相聚合反应的温度可以为 $0-150^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $40-100^{\circ}\text{C}$ ;聚合压力应高于共聚单体在相应聚合温度下的饱和蒸汽压力。

[0061] 根据本发明,所述气相聚合反应的温度可以为 $0-150^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $40-100^{\circ}\text{C}$ ;聚合压力可以在常压以上,优选的聚合压力为 $0.5-2.5\text{MPa}$ 。

[0062] 本发明所涉及的压力数值均指表压。

[0063] 按照本发明,步骤2)的过程可以包括:在第二聚合反应结束后,将得到的物料进行脱气、湿氮气去活处理,从而得到干燥的聚烯烃组合物。

[0064] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种聚烯烃材料,该聚烯烃材料由所述聚烯烃组合物和助剂熔融共混并成型得到;其中,所述助剂含有成核剂和/或抗氧剂。

[0065] 本发明对所述成核剂的种类没有特别地限定,可以为制备聚烯烃材料时的常规选择。例如,所述成核剂可以选自芳基磷酸盐类成核剂、山梨醇类(DBS)成核剂(二亚苄山梨醇或其烷基取代的衍生物)和羧酸金属盐类成核剂中的一种或几种。其中,所述芳基磷酸盐类成核剂的非限制型实例包括:NA-10[双(2,4-二叔丁基苯基)磷酸钠]、NA-11[2,2'-亚甲基二(4,6-二正丁基苯酚)磷酸钠]、NA-21[亚甲基双(2,4-二叔丁基苯基)磷酸铝];所述山梨醇类成核剂的非限制性实例包括:Milliken公司的Millad3905、Millad3940和Millad3988;

所述羧酸金属盐类成核剂的非限制性实例包括：苯甲酸钠和对叔丁基苯甲酸羟基铝(A1-PTBBA)。

[0066] 通常地,以所述聚烯烃材料的总重量为基准,所述成核剂的用量可以为0.05-2重量%,优选为0.1-1重量%。

[0067] 本发明中,所述抗氧化剂可以为本领域常规使用的抗氧化剂,例如选自受阻酚类抗氧化剂和/或亚磷酸酯类抗氧化剂。

[0068] 所述受阻酚类抗氧化剂的实例可以包括但不限于:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧化剂1010)、硫代二乙撑双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯)丁烷和2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)。

[0069] 所述亚磷酸酯类抗氧化剂的实例可以包括但不限于:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(抗氧化剂168)和对(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0070] 优选地,所述抗氧化剂为四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和/或三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0071] 通常地,以所述聚烯烃材料的总重量为基准,所述抗氧化剂的用量可以为0.05-2重量%,优选为0.1-1重量%。

[0072] 本发明的聚烯烃材料可以制成具有优良低收缩率和透明性制品,其中,该制品可以为汽车制品、行李箱及家用电器等。

[0073] 根据实际使用的需要,所述助剂还可以含有其它添加剂,例如,吸酸剂(如,硬脂酸钙)、光稳定剂、热稳定剂和着色剂中的至少一种。此外,这些添加剂的用量均为本领域的常规选择,在此不作赘述。

[0074] 本发明中,所述聚烯烃材料的主要改进之处在于采用了一种新的聚烯烃组合物,而熔融共混以及成型的方式和条件均可以为本领域的常规选择。熔融共混和成型可以在现有的各种集熔融和成型功能于一体的设备中进行,例如,可以在双螺杆挤出机、单螺杆挤出机中进行。此外,所述成型可以是挤出成型,也可以是注塑成型。在所述成型的过程中,可以根据实际需要所述聚烯烃材料挤成片状、柱状、颗粒状等形状。

[0075] 下面将通过具体的实施例对本发明进行详细描述,但其仅仅是解释说明而不是限定本发明。

[0076] 以下实施例和对比例中,

[0077] 熔融指数(MFR):根据ASTM D1238,在230°C、2.16kg载荷下测定。

[0078] 共聚单体含量:用傅立叶红外法测定。

[0079] 气相反应器内的气体摩尔比例:用气相色谱法测定。

[0080] 室温的二甲苯可溶物含量:按照ASTM D5492-98测定。

[0081] 特性粘数值采用相对粘度仪(购自德祥科技有限公司,型号VISCOTEK Y501)在135°C下进行测试,测试条件包括:聚烯烃组合物的浓度为0.01g/mL,溶剂为十氢萘。

[0082] 拉伸强度:根据ASTM D638测量注塑样品。

[0083] 弯曲模量:根据ASTM D790测量注塑样品。



[0084] 悬臂梁冲击强度:根据ASTD D256,在23℃和-20℃下分别测量注塑样品。

[0085] 横向和纵向收缩率:根据GB/T 17037.4-2003测量注塑样品。具体是指试样成型48小时后,试验室温度下测量干燥的试样和模塑该试样的模具型腔的尺寸差异,其中,试样为60mm×60mm×2mm的小方片,测试试样的长度 $l_1$ 和宽度 $b_1$ 以及模具型腔的长度 $l_0$ 和宽度 $b_0$ ;平行于熔体流动方向的模塑收缩率 $S_{Mp}$ ,在试样宽度的中间测定;垂直于熔体流动方向的模塑收缩率 $S_{Mn}$ ,在试样长度的中间测定,计算公式为: $S_{Mp}=100*(l_0-l_1)/l_0$ , $S_{Mn}=100*(b_0-b_1)/b_0$ 。

[0086] 雾度:根据ASTM D1003,测量1mm厚的注塑样品的雾度。

[0087] 透光率:根据ASTM D1003,测量1mm厚的注塑样品的透光率。

[0088] 除非另有说明,以上各测试都在室温环境条件下进行的。

[0089] 实施例1

[0090] 本实施例用于说明本发明的聚烯烃组合物及其制备方法和聚烯烃材料。

[0091] 含钛的活性固体催化剂组分(主催化剂)采用CN93102795.0中实施例1描述的方法制备,其Ti含量:2.2重量%,邻苯二甲酸二正丁酯(DIBP)含量:11.2重量%。

[0092] 聚合反应在一套聚丙烯中试装置上进行。

[0093] 聚合方法及步骤如下:

[0094] 预聚合:主催化剂、助催化剂(三乙基铝(TEA)、外给电子体化合物(甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMMS))在10℃预接触反应20min后,连续加入预聚反应器进行预聚合反应,其中,TEA的流量为6g/hr,CHMMS的流量为1.02g/hr,主催化剂的流量为0.36g/hr。预聚合在丙烯液相(丙烯的流量为12kg/hr)本体环境下进行,温度为15℃,停留时间为4min。

[0095] 预聚后的催化剂连续地进入环管反应器中,在环管反应器内完成丙烯和丁烯的共聚合反应,其中,聚合反应温度为70℃,反应压力为4.0MPa,同时在环管反应器的进料中加入氢气,在线色谱检测的丁烯浓度为3mol%,氢气浓度为0.35mol%。

[0096] 环管反应器反应后,所得物料进入流化床气相反应器进行乙烯和丁烯的共聚合反应,聚合反应温度为75℃,反应压力为1.0MPa,其中丁烯/(乙烯+丁烯)0.3(体积比),气相反应器进料中加入氢气,在线色谱检测气相反应器循环气中的氢气浓度为25mol%。

[0097] 反应得到的聚合物物料经脱气、湿氮气去活处理后,得到聚烯烃组合物。具体工艺条件以及组合物的组成见表1。

[0098] 在聚烯烃组合物中加入0.1重量%的IRGAFOS 168添加剂、0.1重量%的IRGANOX 1010、0.05重量%的硬脂酸钙以及0.15重量%的Millad 3988,用双螺杆挤出机造粒,从而制得聚烯烃材料。

[0099] 另外,用注塑机将该聚烯烃材料成型为符合以上测试标准的注塑样品,并测定其性质,结果如表2所示。

[0100] 实施例2

[0101] 本实施例用于说明本发明的聚烯烃组合物及其制备方法和聚烯烃材料。

[0102] 按照实施例1的方法制备聚烯烃组合物和聚烯烃材料,不同之处在于:调整反应物用量,使环管反应器中在线色谱检测的丁烯浓度为5mol%,氢气浓度为0.32mol%。具体工艺条件以及聚烯烃组合物的组成见表1,聚烯烃材料的性质如表2所示。

[0103] 实施例3

[0104] 本实施例用于说明本发明的聚烯烃组合物及其制备方法和聚烯烃材料。

[0105] 按照实施例1的方法制备聚烯烃组合物和聚烯烃材料,不同之处在于:调整反应物用量,使气相反应器中的聚合压力为1.5MPa,其中丁烯/(乙烯+丁烯)=0.35(体积比),在线色谱检测气相反应器循环气中的氢气浓度为18mol%。具体工艺条件以及制备的聚烯烃组合物的组成见表1,聚烯烃材料的性质如表2所示。

[0106] 实施例4

[0107] 本实施例用于说明本发明的聚烯烃组合物及其制备方法和聚烯烃材料。

[0108] 按照实施例3的方法制备聚烯烃组合物和聚烯烃材料,不同之处在于:本实施例所用的主催化剂按照CN102453150A中实施例1描述的方法得到,其中Ti含量:2.55重量%。本实施例的具体工艺条件以及制备的聚烯烃组合物的组成见表1,聚烯烃材料的性质如表2所示。

[0109] 实施例5

[0110] 本实施例用于说明本发明的聚烯烃组合物及其制备方法和聚烯烃材料。

[0111] 按照实施例3的方法制备聚烯烃组合物和聚烯烃材料,不同之处在于:本实施例所用的主催化剂按照CN1213080C实施例描述的固体催化剂组分的制备方法得到(其中的内给电子体化合物为该参考文献实施例1制备的二醇酯类化合物),其中,Ti含量:2.9重量%。本实施例的具体工艺条件以及制备的聚烯烃组合物的组成见表1,聚烯烃材料的性质如表2所示。

[0112] 对比例1

[0113] 按照实施例1的方法制备聚烯烃组合物和聚烯烃材料,不同之处在于:在环管反应器内进行丙烯均聚反应,在线色谱检测的氢气浓度为0.39mol%。从而制得聚烯烃组合物。本对比例的具体工艺条件以及制备的聚烯烃组合物的组成见表1,聚烯烃材料的性质如表2所示。

[0114] 对比例2

[0115] 按照实施例1的方法制备聚烯烃组合物和聚烯烃材料,不同之处在于:在环管反应器内进行丙烯与乙烯的共聚合反应,在线色谱检测的乙烯浓度为3mol%,氢气浓度为0.45mol%。本对比例的具体工艺条件以及制备的聚烯烃组合物的组成见表1,聚烯烃材料的性质如表2所示。

[0116] 通过以下表1和表2的数据可以看出,实施例制备的聚烯烃材料的横向收缩率小于0.8%,纵向收缩率小于0.7%,在1mm注塑方片测试的雾度值低于21%,与对比例1-2相比,以本发明的聚烯烃组合物制备的聚烯烃材料兼具更低的模塑收缩率和雾度,同时所述聚烯烃材料的综合力学性能良好。

[0117] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

[0118]

表 1

实施例和对比例		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
液相反应器	温度	70	70	70	70	70	70	70
	压力	4	4	4	4	4	4	4
	丁烯丙烯比	0.031	0.053	0.031	0.031	0.031	-	-
	乙烯丙烯比	-	-	-	-	-	-	0.031
	氢气丙烯比	0.0035	0.0032	0.0035	0.0035	0.0035	0.0039	0.0045
	MFR (a)	26.2	24.1	25.2	28.7	23.5	25	23
	组分 (a)	70	69	57	58	58	68	69
	组分 (a) 丁烯含量	2.0	3.5	2.0	2.0	2.0	-	-
	组分 (a) 乙烯含量	-	-	-	-	-	-	2.0
	温度	75	75	75	75	75	75	75
气相反应器	压力	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0
	氢气乙烯比	0.46	0.45	0.38	0.38	0.38	0.47	0.44
	丁烯乙烯比	0.42	0.42	0.53	0.52	0.53	0.43	0.43
	组分 (b)	30	31	43	42	42	32	31
	组分 (b) 的丁烯含量	20.5	21	24	23	24	21	20.8
	组分 (b) 二甲苯可溶物	67	66	53	52	55	65	66
	MFR	16.3	14.7	15.9	17.4	13.1	18	15
	乙烯含量	23.8	23.4	32.7	30.2	30.4	25.3	26.0
	丁烯含量	7.6	8.0	12.4	12.9	12.6	6.7	6.5
	二甲苯可溶物	22.1	23.4	24.9	24.5	25.1	22.8	25.5
二甲苯可溶物特性粘数	1.05	0.93	1.15	1.07	1.23	1.10	1.03	
聚烯烃组合物	温度	70	70	70	70	70	70	70
	压力	4	4	4	4	4	4	4
	丁烯丙烯比	0.031	0.053	0.031	0.031	0.031	-	-
	乙烯丙烯比	-	-	-	-	-	-	0.031
	氢气丙烯比	0.0035	0.0032	0.0035	0.0035	0.0035	0.0039	0.0045
	MFR (a)	26.2	24.1	25.2	28.7	23.5	25	23
	组分 (a)	70	69	57	58	58	68	69
	组分 (a) 丁烯含量	2.0	3.5	2.0	2.0	2.0	-	-
	组分 (a) 乙烯含量	-	-	-	-	-	-	2.0
	温度	75	75	75	75	75	75	75
聚烯烃组合物	压力	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0
	氢气乙烯比	0.46	0.45	0.38	0.38	0.38	0.47	0.44
	丁烯乙烯比	0.42	0.42	0.53	0.52	0.53	0.43	0.43
	组分 (b)	30	31	43	42	42	32	31
	组分 (b) 的丁烯含量	20.5	21	24	23	24	21	20.8
	组分 (b) 二甲苯可溶物	67	66	53	52	55	65	66
	MFR	16.3	14.7	15.9	17.4	13.1	18	15
	乙烯含量	23.8	23.4	32.7	30.2	30.4	25.3	26.0
	丁烯含量	7.6	8.0	12.4	12.9	12.6	6.7	6.5
	二甲苯可溶物	22.1	23.4	24.9	24.5	25.1	22.8	25.5
二甲苯可溶物特性粘数	1.05	0.93	1.15	1.07	1.23	1.10	1.03	

[0119]

表 2

实施例和对比例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
拉伸强度	21.9	20.3	20.8	20.5	22.1	22.7	21.6
弯曲模量	0.89	0.79	0.83	0.80	0.93	0.98	0.87
Izod 缺口冲击, 23°C	11.5	13.3	19.2	19.5	15.0	8.3	15.7
Izod 缺口冲击, -20°C	4.3	4.9	5.6	6.1	5.4	4.4	5.2
横向收缩率	0.75	0.71	0.68	0.63	0.73	0.88	0.86
纵向收缩率	0.67	0.58	0.51	0.50	0.58	0.73	0.70
雾度	20.1	16.7	13.4	14.2	15.8	55.4	32.9
透光率	84.3	88.6	90.5	89.7	89.0	76.6	76.8