



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105622819 B

(45)授权公告日 2018.09.21

(21)申请号 201410602308.3

(22)申请日 2014.10.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105622819 A

(43)申请公布日 2016.06.01

(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 乔金樑 郭梅芳 毕福勇

张师军 殷建军 邹发生 胡慧杰

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限

公司 11372

代理人 吴大建 刘烽

(51)Int.Cl.

C08F 210/06(2006.01)

C08F 210/16(2006.01)

C08F 4/646(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08L 23/16(2006.01)

C08L 23/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 102816269 A,2012.12.12,说明书第  
[0014]、[0015]、[0018]至[0020]、[0035]、  
[0040]至[0045]、[0049]、[0050]、[0057]、  
[0074]、[0087]段.

CN 101891850 A,2010.11.24,说明书第  
[0002]、[0009]、[0011]至[0015]、[0035]段.

审查员 廖婷婷

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

一种高熔体强度的抗冲聚丙烯材料的制备  
方法

(57)摘要

本发明提供了一种高熔体强度的抗冲聚丙烯材料的制备方法,在第一无规共聚聚丙烯的存在下进行丙烯基的无规共聚反应得到包含第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯的无规共聚聚丙烯连续相,然后在所述无规共聚聚丙烯连续相的存在下进行丙烯-乙烯共聚反应得到包含丙烯-乙烯共聚物的聚丙烯材料。通过采用在不同的聚合阶段分别使用不同类型和用量的外给电子体,结合链转移剂氢气的不同用量,制备具有特定熔融指数的、含有大量超高分子量组分的极宽分子量分布的无规聚丙烯连续相,并在此基础上进一步进行丙烯与乙烯的共聚,得到分散于连续相中的橡胶相,进而获得具有高熔体强度、高刚性和高韧性的抗冲聚丙烯材料,应用广泛。

1. 一种高熔体强度抗冲聚丙烯材料的制备方法,包括:

第一步:丙烯基的无规共聚反应,包括:

第一阶段:在包含第一外给电子体的Ziegler-Natta催化剂的作用下,在氢气存在或不存在下进行丙烯与乙烯和/或1-丁烯的无规共聚反应,得到包含第一无规共聚聚丙烯的反应物流;

第二阶段:加入第二外给电子体与所述反应物流中的催化剂进行络合反应,然后在第一无规共聚聚丙烯和氢气的存在下进行丙烯与乙烯和/或1-丁烯的无规共聚反应,产生第二无规共聚聚丙烯,得到包含第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯的无规共聚聚丙烯连续相;

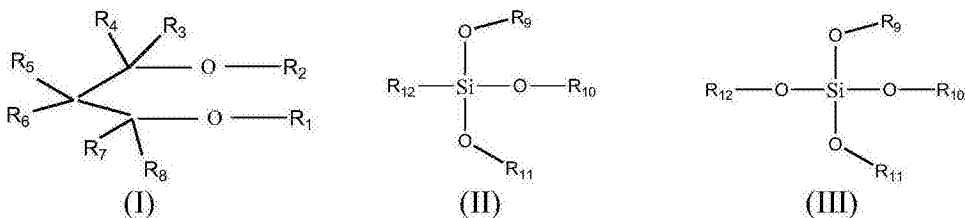
其中,所述第一无规共聚聚丙烯和所述无规共聚聚丙烯连续相在230℃,2.16kg的载荷下测定的熔融指数分别为0.001-0.4g/10min和0.1-15g/10min;

第二步:丙烯-乙烯共聚反应,包括在所述无规共聚聚丙烯连续相和氢气的存在下进行丙烯-乙烯气相共聚反应,产生丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相,得到包含所述无规共聚聚丙烯连续相和丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相的聚丙烯材料;

经第二步得到的聚丙烯材料的室温三氯苯可溶物的 $M_w$ 与室温三氯苯不溶物的 $M_w$ 之比大于或等于0.67,且小于1。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一外给电子体选自通式为 $R^1R^2Si(OR^3)_2$ 的化合物中的至少一种;其中, $R^2$ 与 $R^1$ 各自独立地选自 $C_1-C_6$ 直链或支链烷基、 $C_3-C_8$ 环烷基和 $C_5-C_{12}$ 的杂芳基, $R^3$ 为 $C_1-C_3$ 直链脂族基团。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述第二外给电子体选自如化学通式(I)、(II)和(III)所示的化合物中的至少一种;



其中, $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地选自 $C_1-C_{20}$ 直链的、支化的或环状的脂族基团中的一种, $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 和 $R_8$ 各自独立地选自氢原子、卤原子、 $C_1-C_{20}$ 的直链或支链烷基、 $C_3-C_{20}$ 环烷基、 $C_6-C_{20}$ 芳基、 $C_7-C_{20}$ 烷芳基和 $C_7-C_{20}$ 芳烷基中的一种; $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 各自独立地为 $C_1-C_3$ 直链脂族基团, $R_{12}$ 为 $C_1-C_6$ 直链或支链烷基或 $C_3-C_8$ 环烷基团。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第二外给电子体与第一外给电子体的摩尔比为5-30。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述第一外给电子体选自甲基-环戊基-二甲氧基硅烷、乙基-环戊基-二甲氧基硅烷、正丙基-环戊基-二甲氧基硅烷、二(2-甲基丁基)-二甲氧基硅烷、二(3-甲基丁基)-二甲氧基硅烷、2-甲基丁基-3-甲基丁基-二甲氧基硅烷、二(2,2-二甲基-丙基)-二甲氧基硅烷、2-甲基丁基-2,2-二甲基-丙基-二甲氧基硅烷、3-甲基丁基-2,2-二甲基-丙基-二甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、甲基异丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、甲基-异丙基二甲氧基硅烷、异丙基-环戊基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧

基硅烷、异丙基-异丁基二甲氧基硅烷和二异丙基二甲氧基硅烷中的至少一种；

所述第二外给电子体选自2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-3,7-二甲辛基-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二丙氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二乙氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙氧基丙烷、2,2-双(环己甲基)-1,3-二乙氧基丙烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三丙氧基硅烷、异丁基三丁氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、叔丁基三丙氧基硅烷、叔丁基三丁氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、环己基三丙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,经第一步得到的无规共聚聚丙烯连续相与第二步得到的包含所述无规共聚聚丙烯连续相和丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相的聚丙烯材料的熔融指数之比大于或等于0.6,小于1。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯的重量比为40:60-60:40;所述丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相与无规聚丙烯连续相的重量比为11-80:100。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述无规聚丙烯连续相中乙烯含量为0~6重量%;和/或丁烯含量为0~10重量%。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述无规共聚聚丙烯连续相具有如下特征:

在230℃,2.16kg的载荷下测定的熔融指数为0.1-15g/10min;

分子量分布 $M_w/M_n=6-20$ ;

分子量大于500万级分的含量大于或等于1.5重量%,且小于或等于5重量%;

分子量小于5万级分的含量大于或等于15.0重量%,且小于或等于40重量%;

$M_{z+1}/M_n$ 大于或等于70,且小于150。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述无规共聚聚丙烯连续相在230℃,2.16kg的载荷下测定的熔融指数为0.1-6g/10min。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,经第二步得到的聚丙烯材料的室温二甲苯可溶物中的乙烯含量小于50重量%,大于28重量%。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在第二步中,乙烯的用量为乙烯占乙烯和丙烯的总体积的20-60%;氢气与乙烯和丙烯的总量的体积比为0.02-1。

13. 根据权利要求1-12中任意一项所述的方法,其特征在于,第一阶段的反应温度为50-100℃;第二阶段的反应温度为55-100℃;第二步的反应温度为55-100℃。

14. 根据权利要求1-12中任意一项所述的方法,其特征在于,第一阶段的反应温度为60-85℃;第二阶段的反应温度为60-85℃;第二步的反应温度为60-85℃。

## 一种高熔体强度的抗冲聚丙烯材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚丙烯材料的制备方法,具体涉及一种高熔体强度的抗冲聚丙烯材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 抗冲聚丙烯具有优异的高低温抗冲击强度、较高的拉伸强度、弯曲模量等刚性以及较高的耐热温度,在很多领域已广泛应用,如模塑或挤出成型的汽车部件、家电部件、容器和家居用品等。抗冲聚丙烯由于其熔体强度较低,通常用于注射加工,而用于吹塑成型时,存在模胚尺寸不稳定,制品厚度不均甚至无法成型等问题。

[0003] 提高聚丙烯熔体强度的常用的做法是降低熔融指数、即提高聚丙烯分子量,但这会带来材料熔融及挤出困难。还有一种方法是加宽分子量分布,如US7365136和US6875826报道了一种制备宽分子量分布、高熔体强度均聚和无规共聚聚丙烯的方法,其选择烷氧基硅烷为外给电子体(如二环戊基二甲氧基硅烷),在多个串联的反应器中通过调节氢气浓度,来调控分子量大小及分布,实现提高聚丙烯熔体强度的效果。W09426794公开了多个串联的反应器制备高熔体强度均聚和无规聚丙烯的方法,其通过调节不同反应器中氢气的浓度来制备宽分子量分布或双峰分布的高熔体强度聚丙烯,催化剂的性质在各个反应器未做调整,因而制备过程需要大量氢气。

[0004] CN102134290和CN102134291公开了一种宽分子量分布、高熔体强度均聚聚丙烯的制备方法,其采用多个串联反应器通过控制外给电子体组分在不同反应阶段的种类和比例,再结合分子量调节剂氢气用量的控制,制备了宽分子量分布、高熔体强度均聚聚丙烯或无规共聚聚丙烯。

[0005] 中国申请专利201210422726.5还报道了通过硅烷类和二醚类两种不同类型的外给电子体的合理搭配来实现对催化剂在不同反应器间的等规指数和氢调敏感性的调控,得到具有宽分子量分布、高熔体强度均聚聚丙烯或无规共聚聚丙烯的制备方法。

[0006] 上述专利报道的是高熔体强度均聚聚丙烯或无规共聚聚丙烯的制备方法,也就是说,通过这些方法制备得到的均聚聚丙烯或无规共聚聚丙烯尽管具备较高的熔体强度,但是韧性和抗冲性不足,从而限制了所得到的聚丙烯的应用。因此,提供具有橡胶组分以及橡胶分散相结构的高熔体强度抗冲聚丙烯及其制备方法将具有重大意义。

### 发明内容

[0007] 本发明的发明人经过深入研究,提供了一种高熔体强度的抗冲聚丙烯材料的制备方法,通过该方法制备得到的聚丙烯材料同时还具有高韧性、易热封特点。该聚丙烯材料是适用于汽车部件、医疗器械、家居用品等领域的优良材料。

[0008] 根据本发明,还提供了一种制备如上所述的高熔体强度抗冲聚丙烯材料的方法,包括:

[0009] 第一步:丙烯基的无规共聚反应,包括:

[0010] 第一阶段:在包含第一外给电子体的Ziegler-Natta催化剂的作用下,在氢气存在或不存在下进行丙烯与乙烯和/或1-丁烯的无规共聚反应,得到包含第一无规共聚聚丙烯的反应物流;

[0011] 第二阶段:加入第二外给电子体与上述反应物流中的催化剂进行络合反应,然后在第一无规共聚聚丙烯和氢气的存在下进行丙烯与乙烯和/或1-丁烯的无规共聚反应,产生第二无规共聚聚丙烯,得到包含第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯的无规共聚聚丙烯连续相;

[0012] 其中,

[0013] 所述第一无规共聚聚丙烯和所述无规共聚聚丙烯连续相在230℃,2.16kg的载荷下测定的熔融指数分别为0.001-0.4g/10min和0.1-15g/10min;

[0014] 第二步:丙烯-乙烯共聚反应,包括在所述无规共聚聚丙烯连续相和氢气的存在下进行丙烯-乙烯气相共聚反应,产生丙烯-乙烯共聚物的橡胶分散相,得到包含所述无规共聚聚丙烯连续相和丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相的聚丙烯材料。

[0015] 在本发明提供的方法中,先制备无规共聚聚丙烯作为连续相,为聚丙烯材料提供一定的刚性和较好的热封性,然后制备丙烯-乙烯共聚物作为橡胶相、即分散相,能够提高聚丙烯材料的韧性。尤其是,在本发明中,通过将无规聚丙烯连续相设置成至少包括第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯,并且所述第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯各自独立地选自丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-1-丁烯无规共聚物或乙烯-丙烯-1-丁烯三元共聚物,从而使连续相和分散相更好地相互复配,产生高熔体强度和高韧性的抗冲聚丙烯材料。

[0016] 在第一阶段中,氢气的用量例如可以是0-200ppm。在第二阶段中,氢气的用量为2000-20000ppm。

[0017] 本发明提供的方法优选在两个或两个以上串联操作的反应器中进行。

[0018] 根据本发明的方法为Ziegler-Natta催化剂直接催化聚合的方法。通过采用在串联的多个反应器内分别使用两种或多种不同类型的外给电子体,选择适宜的外给电子体用量,结合反应中不同的链转移剂氢气的用量、反应单体的组成等,制备具有特定熔融指数的、含有大量超高分子量组分的宽分子量分布的无规共聚物的连续相,所述无规共聚聚丙烯连续相组分的分子量分布 $M_w/M_n$ (重均分子量/数均分子量)=6-20,分子量大于500万级分的含量大于或等于1.5重量%,且小于或等于5重量%;分子量小于5万级分的含量大于或等于15.0重量%,且小于或等于40重量%; $M_{z+1}/M_n$ (Z+1均分子量/数均分子量)大于或等于70,且小于150。并在此基础上进一步进行丙烯与乙烯的共聚合,制备分散于连续相中的橡胶相,再通过控制共聚反应的反应条件来控制橡胶相的组成、结构及含量等,获得具有高熔体强度效果的抗冲聚丙烯材料。

[0019] 在本发明提供的方法中,所使用的催化剂为Ziegler-Natta催化剂,优选具有高立构选择性的催化剂。此处所述的高立构选择性的Ziegler-Natta催化剂是指可以用于制备全同立构指数大于95%的丙烯均聚物的催化剂。这类催化剂通常含有(1)含钛的固体催化剂活性组分,其主要成分为镁、钛、卤素和内给电子体;(2)有机铝化合物助催化剂组分;(3)外给电子体组分。

[0020] 本发明的方法中使用的Ziegler-Natta催化剂中的固体催化剂活性组分(又可称

主催化剂)可以是本领域中所公知的。可供使用的这类含有活性固体催化剂组分(1)的具体实例例如可参见专利文献CN85100997、CN98126383.6、CN98111780.5、CN98126385.2、CN93102795.0、CN00109216.2、CN99125566.6、CN99125567.4和CN02100900.7中。这些专利文献的全部内容通过引用而并入本发明中。

[0021] 本发明的方法中使用的Ziegler-Natta催化剂中的有机铝化合物优选烷基铝化合物,更优选为三烷基铝,例如为三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝和三己基铝等中的至少一种。

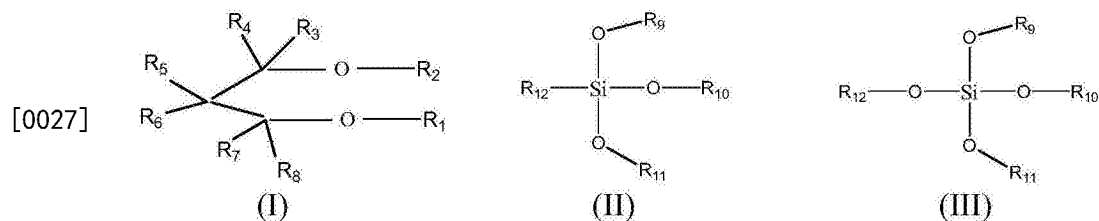
[0022] 本发明的方法中使用的Ziegler-Natta催化剂中的含钛的活性固体催化剂组分和有机铝化合物的摩尔比以铝/钛计为10:1~500:1,优选25:1~100:1。

[0023] 根据本发明,所述第一外给电子体优选选自通式为 $R^1R^2Si(OR^3)_2$ 的化合物中的至少一种;其中, $R^2$ 与 $R^1$ 各自独立地选自 $C_1$ - $C_6$ 直链或支链烷基、 $C_3$ - $C_8$ 环烷基和 $C_5$ - $C_{12}$ 的杂芳基, $R^3$ 为 $C_1$ - $C_3$ 直链脂族基团。具体实例包括但不限于甲基-环戊基-二甲氧基硅烷、乙基-环戊基-二甲氧基硅烷、正丙基-环戊基-二甲氧基硅烷、二(2-甲基丁基)-二甲氧基硅烷、二(3-甲基丁基)-二甲氧基硅烷、2-甲基丁基-3-甲基丁基-二甲氧基硅烷、二(2,2-二甲基-丙基)-二甲氧基硅烷、2-甲基丁基-2,2-二甲基-丙基-二甲氧基硅烷、3-甲基丁基-2,2-二甲基-丙基-二甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、甲基异丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、甲基-异丙基二甲氧基硅烷、异丙基-环戊基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、异丙基-异丁基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷等。

[0024] 所述有机铝化合物与第一外给电子体的摩尔比以铝/硅计为1:1~100:1,优选为10:1~60:1。

[0025] 在根据本发明的方法中,包含第一外给电子体的催化剂可以直接加入到第一步无规共聚反应器中,也可以经过业界共知的预接触和/或预聚合之后,再加入到第一步无规共聚反应器中。所述预聚合是指催化剂在较低温度下进行一定倍率的预聚合,以得到理想的粒子形态和动力学行为控制。所述预聚合可以是液相本体连续预聚合,还可以是在惰性溶剂存在下的间歇预聚合。预聚合温度通常为 $-10\sim 50^\circ\text{C}$ ,优选为 $5\sim 30^\circ\text{C}$ 。在预聚合工艺之前可任选地设置预接触步骤。所述预接触步骤是指催化剂体系中助催化剂、外给电子体和主催化剂(固体活性中心组分)进行催化剂体系的络合反应,以获得具有聚合活性的催化剂体系。预接触步骤的温度通常控制为 $-10\sim 50^\circ\text{C}$ ,优选为 $5\sim 30^\circ\text{C}$ 。

[0026] 根据本发明,所述第二外给电子体选自如化学通式(I)、(II)和(III)所示的化合物中的至少一种;



[0028] 其中 $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地选自 $C_1$ - $C_{20}$ 直链的、支化的或环状的脂族基团中的一种, $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 和 $R_8$ 各自独立地选自氢原子、卤原子、 $C_1$ - $C_{20}$ 的直链或支链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$ 环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$ 芳基、 $C_7$ - $C_{20}$ 烷芳基和 $C_7$ - $C_{20}$ 芳烷基中的一种; $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 各自独立地为 $C_1$ - $C_3$ 直链脂族

基团,  $R_{12}$ 为 $C_1$ - $C_6$ 直链或支链烷基或 $C_3$ - $C_8$ 环烷基团。第二外给电子体的具体实例包括但不限于2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-(3,7-二甲辛基)-二甲氧基丙烷、2,2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二丙氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二乙氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙氧基丙烷、2,2-双(环己甲基)-1,3-二乙氧基丙烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三丙氧基硅烷、异丁基三丁氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、叔丁基三丙氧基硅烷、叔丁基三丁氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、环己基三丙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等。

[0029] 所述有机铝化合物与第二外给电子体的摩尔比以铝/硅或以铝/氧计为1:1~60:1, 优选为5:1~30:1。

[0030] 根据本发明的一些实施方案, 所述第二外给电子体与第一外给电子体的摩尔比为1-30, 优选为5-30。

[0031] 在本发明的方法中, 优选在第二阶段的无规共聚反应之前, 使第二外给电子与第一阶段反应产物中的催化剂组分充分接触。在一些优选的实施方案中, 第二外电子体可以加入在第一阶段反应器之后第二阶段反应器之前的进料管线上, 或者在第二阶段反应器的进料管前端, 其目的是在第二阶段反应之前首先与第一阶段的反应产物中的催化剂进行预接触反应。

[0032] 根据本发明, 优选经第一步得到的无规共聚聚丙烯连续相与第二步得到的包含所述无规共聚聚丙烯连续相和丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相的聚丙烯材料的熔融指数之比大于或等于0.6, 小于1。优选地, 所述第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯的重量比为40:60-60:40。还优选所述丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相与无规聚丙烯连续相的重量比为11-80:100。通过将本发明的抗冲聚丙烯材料的无规共聚聚丙烯连续相设置为包括具有不同熔融指数, 并且具有特定比例关系的至少两种无规共聚物的组合, 使构成本发明的聚丙烯材料具有特定的连续相, 在该连续相与橡胶相的进一步组合下, 产生既具有高的熔体强度, 同时具有良好的刚性和韧性的抗冲聚丙烯材料。

[0033] 根据本发明, 优选所述无规聚丙烯连续相中乙烯含量为0~6重量%; 和/或丁烯含量为0~10重量%。

[0034] 根据本发明, 优选所述丙烯均聚物组分具有如下特征: 在230℃, 2.16kg的载荷下测定的熔融指数为0.1-15g/10min, 优选0.1-6g/10min; 分子量分布 $M_w/M_n=6-20$ ; 分子量大于500万级分的含量大于或等于1.5重量%, 且小于或等于5重量%; 分子量小于5万级分的含量大于或等于15.0重量%, 且小于或等于40重量%;  $M_{z+1}/M_n$ 大于或等于70, 且小于150。

[0035] 优选地, 在第二步中, 乙烯的用量为乙烯占乙烯和丙烯的总体积的20-60%。优选地, 在第二步中, 氢气与乙烯和丙烯的总量的体积比为0.02-1。同时, 如上所述, 在第一阶段中, 氢气的用量例如可以是0-200ppm。在第二阶段中, 氢气的用量可以为2000-20000ppm。在本发明中, 为了获得具备高熔体强度, 同时具备较高的刚性和韧性的抗冲聚丙烯材料, 分散相和连续相的组成、结构或性能的控制十分重要。本发明通过这些优选的条件可以制备具

有利于实现本发明的目的的分子量分布、橡胶相的乙烯含量,从而获得具有更好性能的抗冲聚丙烯材料。

[0036] 在本发明的优选实施方案中,第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯的产率为40:60-60:40。丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相和无规共聚聚丙烯连续相的产率比为11-80:100。

[0037] 第一步的聚合反应可以在液相-液相中,或在气相-气相中进行,或采用液-气组合技术进行。在进行液相聚合时,聚合温度为0~150℃,以60~100℃为好;聚合压力应高于丙烯在相应聚合温度下的饱和蒸汽压力。在气相聚合时聚合温度为0~150℃,以60~100℃为好;聚合压力可以是常压或更高,优选压力为1.0~3.0MPa(表压,下同)。

[0038] 第二步的聚合反应在气相中进行。该气相反应器可以是气相流化床、气相移动床,或气相搅拌床反应器。聚合的温度为0~150℃,以60~100℃为好。聚合压力为低于丙烯分压下液化的任何压力。

[0039] 根据本发明的优选实施方案,第一阶段的反应温度为50-100℃,优选60-85℃;第二阶段的反应温度为55-100℃,优选60-85℃;第二步的反应温度为55-100℃,优选60-85℃。

[0040] 根据本发明的方法,聚合反应可以连续进行,也可以间歇进行。

[0041] 根据本发明的方法,经第二步得到的聚丙烯材料的室温三氯苯可溶物的 $M_w$ 与室温三氯苯不溶物的 $M_w$ 之比大于0.4,且小于1;室温二甲苯可溶物中的乙烯含量小于50重量%,大于28重量%。

[0042] 在本发明中,室温二甲苯可溶物含量按照CRYSTEX方法测定。为表征方便,橡胶相的分子量以室温三氯苯可溶物的分子量计。

[0043] 根据本发明的方法,经第二步得到的聚丙烯材料在230℃,2.16kg的载荷下测定的熔融指数为0.1-15g/10min,优选0.1-6g/10min;所述材料的分子量分布 $M_w/M_n$ 小于或等于10,且大于或等于4; $M_{z+1}/M_w$ 大于10,且小于20。

[0044] 在本发明的一个优选实施方案中,本发明的方法还包括采用 $\alpha$ 或 $\beta$ 晶成核剂对所制备的抗冲聚丙烯材料进一步改性,以提高聚丙烯树脂材料的刚性或韧性。适用的 $\alpha$ 晶及 $\beta$ 晶成核剂改性,是业内共知的技术。通常成核剂的重量和聚丙烯总重量的比为(0.005~3):100。

[0045] 本发明还提供了一种通过如上所述方法制备得到的高熔体强度的抗冲聚丙烯材料,包括无规共聚聚丙烯连续相和丙烯-乙烯共聚物的橡胶分散相,其中所述无规共聚聚丙烯连续相至少包括第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯;丙烯-乙烯共聚物的橡胶分散相与无规共聚聚丙烯连续相的重量比为11-80:100,。本发明的发明人经过大量试验发现,在本发明的抗冲聚丙烯材料中,使用丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相与无规聚丙烯连续相的重量比为11-80:100,刚韧平衡性效果较好;进一步地,当室温二甲苯可溶物中的乙烯含量小于50重量%,大于28重量%时,获得刚性和韧性较好的抗冲聚丙烯材料。

[0046] 根据本发明的抗冲聚丙烯材料的室温二甲苯可溶物含量优选大于10重量%,且小于35重量%;室温三氯苯可溶物的 $M_w$ 与室温三氯苯不溶物的 $M_w$ 之比优选大于0.4,且小于1。这样,聚丙烯材料的刚性和韧性得到进一步优化,同时保证具备较高的熔体强度。

[0047] 本发明的抗冲聚丙烯材料的熔融指数范围优选控制在0.1-15g/10min,还优选



0.1-6.0g/10min,以获得较高的熔体强度。所述熔融指数在230℃,2.16kg的载荷下测定。根据本发明提供的抗冲聚丙烯材料,其分子量分布 $M_w/M_n$ 优选小于或等于10,且大于或等于4; $M_{z+1}/M_w$ 大于10,且小于20。

[0048] 在一些优选的实施方案中,本发明的抗冲聚丙烯材料的乙烯含量为8-20重量%。

[0049] 根据本发明的抗冲聚丙烯材料,分子量多分散指数(PI)为4-10。

[0050] 根据本发明,优选在无规共聚聚丙烯连续相中乙烯含量为0~6重量%;和/或丁烯含量为0~10重量%。

[0051] 根据本发明提供的抗冲聚丙烯材料,其通过在第一无规共聚聚丙烯的存在下进行丙烯基的无规共聚反应得到包含第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯的无规共聚聚丙烯连续相,然后在所述无规共聚聚丙烯连续相的存在下进行丙烯-乙烯共聚反应得到包含丙烯-乙烯共聚物的材料来制备。由此可见,本发明的抗冲聚丙烯材料并不是无规共聚聚丙烯连续相与丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相的简单混合,而是在无规共聚聚丙烯连续相的基础上进一步进行丙烯-乙烯共聚反应之后得到的包含丙烯无规共聚物连续相和丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相的整体性聚丙烯材料。

[0052] 本发明的聚丙烯材料还具有较好的耐热性能和较好的热封性能,采用DSC测定的最终聚丙烯树脂的熔融峰温 $T_m$ 大于或等于145℃,小于等于158℃。

[0053] 在本发明的抗冲聚丙烯材料的制备方法中,加入的第二外给电子体可以与第一阶段丙烯与乙烯和/或1-丁烯的共聚产物物料中的催化活性中心发生反应,生成新的催化活性中心,在第二阶段继续引发丙烯与乙烯和/或1-丁烯聚合成与第一阶段所得产品分子量相差悬殊的共聚聚合物。第二外给电子体比第一外给电子体具有更高氢调敏感性,可以在少量的氢气存在下,制备高熔融指数聚合物。然后通过控制第二步聚合反应的反应条件来控制所得聚合物的分子量,这一步非常重要。利用第一步中第二阶段所加入的氢调敏感性好的第二外给电子体,在特定的氢气浓度下,得到与连续相相匹配的橡胶相分子量,从而获得具有良好性能的聚丙烯材料,这是本发明的突出优点之一。橡胶相组分的组成和结构控制保证了其具备高熔体强度,橡胶组分的特定含量保证了其较高抗冲击性能,此外合适的分子量分布还使得聚合物有良好的加工性能。也就是说,本发明通过设置多个丙烯无规共聚反应阶段制备连续相,并选择连续相和橡胶分散相制备步骤的合适的各个反应参数和反应条件,来调控所产生的连续相和橡胶分散相的性能以及它们的组合关系,在此基础上获得具有优良性能的聚丙烯材料。

[0054] 本发明提供的抗冲聚丙烯材料由于具有高的熔体强度,还具有高刚性、高韧性和易热封的特点,因而是适用于汽车部件、医疗器械、家居用品等领域的优良材料。本发明提供的高熔体强度抗冲聚丙烯材料的制备方法简单有效,易于操作。

### 具体实施方式

[0055] 下面将通过具体的实施例对本发明进行进一步描述,但不构成对本发明的任何限制。

[0056] 实施例中聚合物有关数据按以下测试方法获得:

[0057] ①室温二甲苯可溶物含量和室温二甲苯可溶物中的乙烯含量(即表征橡胶相含量及橡胶相的乙烯含量),采用CRYSTEX方法测定,采用西班牙Polymer Char公司生产的

CRYST-EX仪器(CRYST-EX EQUIPMENT, IR4<sup>+</sup>检测器),选用一系列室温二甲苯可溶物含量不同的样品作为标样进行校正,标样的室温二甲苯可溶物含量采用ASTM D5492测定。仪器自身所带红外检测器可测试可溶物中丙烯重量含量,用于表征室温二甲苯可溶物中的乙烯含量(橡胶相中乙烯含量)=100%-丙烯重量含量。

[0058] ②树脂拉伸强度按GB/T 1040.2方法测量。

[0059] ③熔体质量流动速率(MFR,又称熔融指数):按照ASTM D1238所述方法,用CEAST公司7026型熔融指数仪,在230℃,2.16kg载荷下测定。

[0060] ④弯曲模量:按照GB/T 9341所述方法测定。

[0061] ⑤简支梁缺口冲击强度:按照GB/T 1043.1所述方法测定。

[0062] ⑥聚丙烯材料的乙烯含量:利用红外光谱(IR)法测定,采用核磁共振方法测定的标样标定。所述核磁共振方法采用瑞士Bruker公司AVANCE III 400MHz核磁共振波谱仪(NMR),10毫米探头测定。溶剂为氘代邻二氯苯,约250mg样品置于2.5ml氘代溶剂中,于140℃油浴加热溶解试样形成均匀溶液。采集<sup>13</sup>C-NMR,探头温度125℃,采用90°脉冲,采样时间AQ为5秒,延迟时间D1为10秒,扫描次数5000次以上。其他操作、谱峰认定等执行常用的NMR实验要求。

[0063] ⑦丁烯含量:利用红外光谱(IR)法测定,采用核磁共振方法测定的标样标定。所述核磁共振方法采用瑞士Bruker公司AVANCE III 400MHz核磁共振波谱仪(NMR),10毫米探头测定。溶剂为氘代邻二氯苯,约250mg样品置于2.5ml氘代溶剂中,于140℃油浴加热溶解试样形成均匀溶液。采集<sup>13</sup>C-NMR,探头温度125℃,采用90°脉冲,采样时间AQ为5秒,延迟时间D1为10秒,扫描次数5000次以上。其他操作、谱峰认定等执行常用的NMR实验要求。参考文献包括Eric T.Hsieh, and James C.Randall, Ethylene-1-Butene Copolymers.1. Comonomer Sequence Distribution, *Macromolecules*, 15, 353-360 (1982)。

[0064] ⑧熔体强度:采用德国Geotf fert Werkstoff Pruefmaschinen公司生产的Rhetens熔体强度仪测定。聚合物经单螺杆挤出机熔融塑化后,再经装有30/2长径比口模的90°转向机头向下挤出熔体料条,该料条被夹持在一组以恒定加速度相向旋转的两辊之间进行单轴拉伸,通过与拉伸辊相连的测力单元测量并记录熔体拉伸过程的力,将拉伸至熔体断裂时测得的最大力值定义为熔体强度。

[0065] ⑨分子量多分散指数(PI):将树脂样品在200℃模压成2mm的薄片,采用美国Rheometric Scientific Inc的ARES(高级流变仪扩展系统)流变仪,在190℃及氮气保护下对样品进行动态频率扫描,选用平行板夹具,确定适当的应变振幅以保证实验在线性区进行,测定样品的储能模量( $G'$ )、耗能模量( $G''$ )等随频率的变化。分子量多分散指数 $PI = 10^5 / G_c$ ,其中 $G_c$ (单位:Pa)为 $G'$ -频率曲线与 $G''$ -频率曲线交点处的模量值。

[0066] ⑩分子量( $M_w$ 、 $M_n$ )及分子量分布( $M_w/M_n$ ,  $M_{z+1}/M_w$ ):采用英国Polymer Laboratories公司产PL-GPC 220凝胶渗透色谱仪或西班牙Polymer Char公司产的GPCIR仪(IR5浓度检测器)测定样品的分子量及分子量分布,色谱柱为3根串联PLgel 13um Olexis柱,溶剂及流动相为1,2,4-三氯苯(含250ppm的抗氧化剂2,6-二丁基对甲酚),柱温150℃,流速1.0ml/min,采用PL公司EasiCal PS-1窄分布聚苯乙烯标准品进行普适标定。其中室温三氯苯可溶物的制备过程如下:准确称量样品和三氯苯溶剂,在150℃下溶解5小时,在25℃下静置15小时后采用定量玻纤滤纸过滤,得到室温三氯苯可溶物的溶液用于测定。采用已知浓度的聚丙烯对

GPC曲线面积进行校正,确定室温三氯苯可溶物的含量,室温三氯苯不溶物的分子量数据采用原样品的GPC数据和室温三氯苯可溶物的GPC数据计算得到。

#### [0067] 实施例1

[0068] 丙烯聚合反应在聚丙烯装置上进行,该装置的主要设备包括预聚反应器、第一环管反应器、第二环管反应器和第三气相反应器。聚合方法及步骤如下。

#### [0069] (1) 预聚合反应

[0070] 主催化剂(DQC-401催化剂,中石化催化剂公司北京奥达分公司提供)、助催化剂(三乙基铝)、第一外给电子体(二异丙基二甲氧基硅烷,DIPMS)经6℃、20min预接触后,连续地加入连续搅拌釜式预聚反应器进行预聚合反应。进入预聚反应器的三乙基铝(TEA)流量为6.33g/hr,二异丙基二甲氧基硅烷流量为0.3g/hr,主催化剂流量为0.6g/hr,TEA/DIPMS比为50(mol/mol)。预聚合在丙烯液相本体环境下进行,温度为15℃,停留时间为约4min,此条件下催化剂的预聚倍数为约80~120倍。

#### [0071] (2) 第一步:丙烯与乙烯无规共聚合反应

[0072] 第一阶段:预聚后催化剂连续地进入第一环管反应器中完成第一阶段丙烯与少量乙烯无规共聚合反应,其中第一环管的乙烯加入量为10000ppm。两个环管反应器聚合反应温度70℃,反应压力4.0MPa;第一环管反应器的进料中不加氢气,在线色谱检测的氢气浓度<10ppm,得到第一无规共聚聚丙烯A。

[0073] 第二阶段:在与第一环管反应器串联的第二环管反应器中加入0.63g/hr的2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷(DIBMP)与来自第一环管反应器的反应物流混合,TEA/DIBMP比为5(mol/mol),其中DIBMP即为第二外给电子体。第二环管反应器的聚合反应温度70℃,反应压力4.0MPa;随丙烯进料还加入一定量氢气,在线色谱检测进料中氢气浓度为2000ppm,在第二环管反应器中产生第二无规共聚聚丙烯B,得到包含第一无规共聚聚丙烯和第二无规共聚聚丙烯的无规共聚聚丙烯连续相。

#### [0074] (3) 第二步:乙丙共聚合反应

[0075] 在第三反应器内加入一定量氢气, $H_2/(C_2+C_3)=0.06(v/v)$ , $C_2/(C_2+C_3)=0.4(v/v)$ ( $C_2$ 和 $C_3$ 分别指代乙烯和丙烯),在第三反应器继续引发乙烯/丙烯共聚合反应,反应温度75℃,产生丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相C。

[0076] 最终产物包含了第一无规共聚聚丙烯、第二无规共聚聚丙烯和丙烯-乙烯共聚物橡胶分散相,经湿氮气去除未反应催化剂的活性并加热干燥,得到聚合物粉料。将聚合得到的粉料中加入0.1wt%的IRGAFOS 168添加剂、0.1wt%的IRGANOX 1010添加剂和0.05wt%的硬脂酸钙,用双螺杆挤出机造粒。所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表1和表2。

#### [0077] 实施例2

[0078] 实施例2所使用的催化剂、预络合、聚合工艺条件和助剂配方及加入量与实施例1相同。与实施例1不同之处在于:第一步中的第一阶段和第二阶段的共聚单体乙烯改为1-丁烯,第一和第二环管的加入量均为10mol%。所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表1和表2。

#### [0079] 实施例3

[0080] 实施例3所使用的催化剂、预络合、聚合工艺条件和助剂配方及加入量与实施例1相同。与实施例1不同之处在于:第一步中的第一阶段和第二阶段的共聚单体乙烯改为乙烯

+1-丁烯,第一和第二环管的乙烯加入量均为6000ppm,1-丁烯加入量均为5mol%。。所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表1和表2。

[0081] 实施例4

[0082] 实施例4所使用的催化剂、预络合、聚合工艺条件和助剂配方及加入量与实施例1相同。与实施例1不同之处在于:第一步中的第一阶段和第二阶段的共聚单体乙烯加入量改为30000ppm。。所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表1和表2。

[0083] 实施例5

[0084] 实施例5所使用的催化剂、预络合、聚合工艺条件和助剂配方及加入量与实施例1相同。与实施例1不同之处在于:第二阶段中第二反应器内的氢气量变为10000ppm,第二步气相反应器内 $H_2/(C_2+C_3)$ 调为0.35 (v/v),  $C_2/(C_2+C_3)$ 调为0.3 (v/v)。所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表1和表2。

[0085] 实施例6

[0086] 实施例5所使用的催化剂、预络合、聚合工艺条件和助剂配方及加入量与实施例1相同。与实施例1不同之处在于:第二阶段中第二反应器内的氢气量变为15000ppm,第二步气相反应器内 $H_2/(C_2+C_3)$ 调为0.6 (v/v),  $C_2/(C_2+C_3)$ 调为0.2 (v/v)。所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表1和表2。

[0087]

表 1. 实施例聚合工艺条件及分析结果

编号	外给电子体种类		氨气浓度 (ppm)		乙烯浓度 (ppm)		1-丁烯进料 (mol%)		H <sub>2</sub> /(C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> ) (V/V)		C <sub>2</sub> /(C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> ) (V/V)		MFR (g/10min)		分子量大小及分布 (聚合物 A+B)		分子量大小及分布 (聚合物 A+B+C)		
	DONOR-1	DONOR-2	第一阶段	第二阶段	第一阶段	第二阶段	第一阶段	第二阶段	第一阶段	第二阶段	第一步共聚	第二步共聚	聚合物 (A+B)	聚合物 (A+B+C)	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-4</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-4</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	
实施例 1	DIPMS	DIBMP	0	2000	10000	10000	0	0	0.06	0	0.4	0.29	0.30	108	11.1	107	78.3	7.5	12
实施例 2	DIPMS	DIBMP	0	2000	0	0	10	10	0.06	0	0.4	0.50	0.53	89.3	12.5	128	62.7	8.4	13.3
实施例 3	DIPMS	DIBMP	0	2000	6000	6000	5	5	0.06	0	0.4	0.40	0.45	95.4	12.3	120	69.6	7.7	12.6
实施例 4	DIPMS	DIBMP	0	2000	30000	30000	0	0	0.06	0	0.4	0.25	0.27	112	11.2	113	81.5	5.9	12.3
实施例 5	DIPMS	DIBMP	0	10000	10000	10000	0	0	0.35	0	0.3	3.8	4.3	68.2	14.7	120	38.5	8.8	12.9
实施例 6	DIPMS	DIBMP	0	15000	10000	10000	0	0	0.6	0	0.2	5.6	6.0	54.1	16.3	143	28.3	9.7	15.6

注: DONOR-1为第一外给电子体, DONOR-2为第二外给电子体。

[0088]

表2. 实施例聚合物物理性能

编号	聚丙烯材料的 乙烯含量 wt%	聚丙烯材料的 丁烯含量 wt%	室温三氯苯可 溶剂的 $M_w$ ( $10^4$ g/mol)	室温三氯苯不 溶剂的 $M_w$ ( $10^4$ g/mol)	$M_w$ (室温三氯苯可 溶剂)/ $M_w$ (室温三 氯苯不溶剂)	室温二甲 苯可溶物 含量 wt%	室温二甲苯 可溶物中乙 烯含量 wt%	多分散 指数 (流变法)	拉伸强度 MPa	弯曲模量 MPa	熔体强度 模头温度 200°C N	熔体强度 模头温度 220°C N	Izod 缺口冲击 23°C KJ/m <sup>2</sup>
实施例 1	11.9	0	58.6	85.1	0.69	23.2	42.7	5.21	24.4	780	>2	1.3	71.5
实施例 2	10.0	4.2	49.6	68.7	0.72	23.8	45.1	4.8	19.7	770	>2	1.2	72.8
实施例 3	11.1	2.4	55.6	74.2	0.75	24.2	41.2	5.3	19.3	690	>2	1.2	78.2
实施例 4	15.4	0	57.6	86.5	0.67	29.7	47.5	4.65	16.3	580	>2	1.4	80.3
实施例 5	6.7	0	22.6	43.3	0.52	12.5	35.6	6.79	25.1	810	-	0.45	66.4
实施例 6	5.5	0	17.6	36.8	0.48	10.2	25.0	7.82	26.3	901	-	0.33	58.7

[0089] 从表1和表2所示的结果可以看出,根据本发明的方法制备得到的聚丙烯材料具有较高的熔体强度,同时具有较高的拉伸强度、弯曲模量和缺口冲击强度。因此,通过本发明

提供的方法可以制备高熔体强度、高刚性和高韧性的抗冲聚丙烯材料。这种具备优良性能的聚丙烯材料具有广泛的应用价值。

[0090] 虽然本发明已作了详细描述,但对本领域技术人员来说,在本发明精神和范围内的修改将是显而易见的。此外,应当理解的是,本发明记载的各方面、不同具体实施方式(方案)的各部分、和列举的各种特征可被组合或全部或部分互换。在上述的各个具体实施方式中,那些参考另一个具体实施方式的实施方式可适当地与其它实施方式组合,这是将由本领域技术人员所能理解的。此外,本领域技术人员将会理解,前面的描述仅是示例的方式,并不旨在限制本发明。