(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107043491 A
(43)申请公布日 2017.08.15

(21)申请号 201710041292.7

(22)申请日 2010.06.16

(30)优先权数据
09163192.9 2009.06.19 EP

(62)分案原申请数据
201080027256.1 2010.06.16

(71)申请人 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 G.科利纳 M.蔡拉福尼 O.富斯科
B.加迪 M.卡尔文 G.莫里尼
R.潘塔利奥尼 F.弗罗基奥

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 邹雪梅

(51)Int.Cl.
C08L 23/12(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)
C08F 110/06(2006.01)
C08F 210/16(2006.01)
C08F 4/649(2006.01)
C08F 4/658(2006.01)
C08F 4/651(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

制备抗冲击性丙烯聚合物组合物的方法

(57)摘要

本发明涉及制备丙烯聚合物组合物的聚合方法。用这种方法所获得的组合物特征在于优异的抗冲击性/刚度平衡。

CN 107043491 A

1.制备丙烯聚合物组合物的方法，该组合物包含50-90重量%的不溶于在25℃下的二甲苯的丙烯聚合物部分，和10-50重量%的可溶于在25℃下的二甲苯的乙烯共聚物部分，所述的方法是在催化剂体系存在下进行的，该催化剂体系包含(a)平均粒度为15-80μm的固体催化剂组分，该组分包含卤化镁、具有至少Ti-卤素键的钛化合物和至少两种电子供体化合物，其中一种电子供体化合物以相对于供体总量50-90mol%的量存在并且选自琥珀酸酯，和另外一种电子供体化合物选自1,3 二醚，(b)烷基铝和任选地(c)外部电子供体化合物，和所述方法包含下面的步骤：

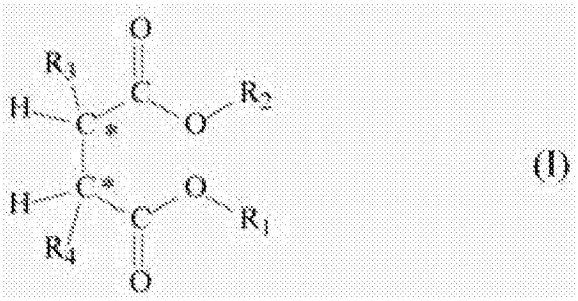
(i).将催化剂组分(a)、(b)和任选地(c)在0-90℃的温度下接触0.1-120分钟的时间；

(ii).与一种或多种式CH_2=CHR的烯烃预聚合，直到形成150到500克量的聚合物/克固体催化剂组分(a)，其中R是H或者C_1-C_{10}烃基；

(iii).在任选的乙烯和/或 C_4-C_{10}α 烯烃存在下聚合丙烯以产生丙烯(共)聚物，其至少85重量%不溶于在25℃下的二甲苯，和

(vi).在接续的步骤中，在气相中进行，在来自(iii)的产物的存在下，聚合乙烯与α-烯烃CH_2=CHR的混合物来产生所述乙烯共聚物，其中R是具有1-10个碳原子的烃基。

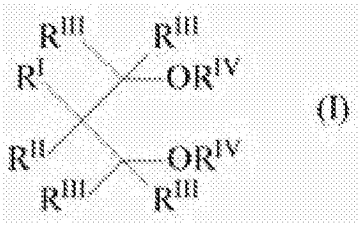
2.根据权利要求1的方法，其特征在于在该固体催化剂组分(a)中存在的琥珀酸酯选自下式(I)的琥珀酸酯：



(I)

其中基团R_1和R_2彼此相同或者不同，是C_1-C_{20}直链或者支链的烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或者烷基芳基，任选地含有杂原子；和基团R_3和R_4彼此相同或者不同，是C_1-C_{20}烷基、C_3-C_{20}环烷基、C_5-C_{20}芳基，芳基烷基或者烷基芳基，前提条件是它们中至少之一是支链的烷基；相对于式(I)的结构中所示的两个非对称的碳原子，所述的化合物是(S,R)或者(R,S)类型的立体异构体。

3.根据权利要求2的方法，其中上述1,3-二醚特别优选的是式(I)的化合物：



(I)

其中R^I和R^{II}相同或者不同，是氢或者直链或者支链的C_1-C_{18}烃基，其还可以形成一种或多种环状结构；R^{III}基团彼此相同或者不同，是氢或者C_1-C_{18}烃基；R^{IV}基团彼此相同或者不同，除了它们不能是氢之外具有与R^{III}相同的含义；R^I-R^{IV}基团中的每个可以包含选自卤素、N、O、S和Si的杂原子。

4.根据权利要求1的方法，其中催化剂组分(a)包含具有至少Ti-卤素键的钛化合物和

卤化镁。

5.根据权利要求1的方法，其中该催化剂组分(a)的平均粒度是20-70μm。

6.根据权利要求1的方法，其中该琥珀酸酯相对于该供体总量以50-90重量%的量存在，并且该1,3-二醚优选构成该供体总量的剩余量。

7.根据权利要求1的方法，其中在步骤a)中，将催化剂形成组分与液体惰性烃溶剂在低于60℃的温度下接触6秒至60分钟的时间。

8.根据权利要求1的方法，其中在步骤i)中，将催化剂组分(a)、(b)和任选地(c)以这样的量供给到预接触容器中，使得重量比(b)/(a)是0.1-10，并且当存在化合物(c)时，重量比(b)/(c)是10-200。

9.根据权利要求1的方法，其中该步骤ii)是在液相中进行的。

10.根据权利要求9的方法，其中该步骤ii)是在液体丙烯中进行的。

11.根据权利要求1的方法，其中该步骤iii)是在液体单体中进行的。

12.权利要求1的方法，其中在(iv)中产生的该聚合物是含有15-75%wt的C_3-C_{10}α烯烃的乙烯共聚物。

13.权利要求1的方法，其中在-20℃所测试的该组合物的冲击强度是5-10KJ/m^2。

制备抗冲击性丙烯聚合物组合物的方法

[0001] 本申请为一项发明专利申请的分案申请，其母案的申请日为2010年6月16日、申请号为201080027256.1、发明名称为“制备抗冲击性丙烯聚合物组合物的方法”。

技术领域

[0002] 本发明涉及制备丙烯聚合物组合物的聚合方法。用这种方法所获得的组合物特征在于优异的抗冲击性/刚度平衡。

背景技术

[0003] 抗冲击性丙烯聚合物组合物是本领域非常公知的。典型的，它们包含不溶于在25℃下的二甲苯中的相对高结晶丙烯聚合物部分，和可溶于在25℃下的二甲苯中的相对低结晶度共聚物部分。该相对高结晶度部分通常是丙烯均聚物，或者具有相对低量的烯烃共聚单体的无规丙烯共聚物，其以高的全同立构规整度为特征。该相对低结晶度部分通常是丙烯共聚物和特别是具有15-75%wt的乙烯含量的丙烯-乙烯共聚物。所述的组合物可以通过几种方法来制备，包括两种组分的机械共混。但是优选的方法是在反应器中通过在一个或者两个反应器中进行的序列聚合步骤(a sequence of polymerization step)来制备。通常，在第一步骤中，丙烯共聚或者与少量其它烯烃共聚，来生产高结晶度部分，而在第二步骤中(在不同的聚合条件下，特别是在包含较高量烯烃共聚单体的反应混合物中进行)，它生产了二甲苯可溶性部分。

[0004] 这种方法是工业上大量使用的，它优选在两种不同的反应器中进行，其可以是相同或者不同的聚合技术。尤其，第一步骤可以在液相反应器或者气相反应器中进行，而第二步骤通常在气相中进行来避免低结晶度部分在反应浴中溶解。

[0005] 在这种类型的方法中，催化剂的性能非常重要。该催化剂体系应当能够在第一步骤中生产非常全同立构的丙烯(共)聚合物，而在第二步骤中应当能够生产这样的共聚物，在其中烯烃共聚单体单元沿着聚合物链和在该聚合物链中充分地分布，来产生具有低结晶度的共聚物(即，在二甲苯中的高溶解度)，其为该组合物提供了抗冲击性。当然，同时还要求该催化剂具有高聚合活性，来将工厂生产率保持在可接受的水平。归因于多个聚合步骤的存在和归因于这样的事实，即，必须保持两种聚合物部分中某种重量平衡，该催化剂需要随着时间的变化将聚合活性保持在可接受的水平，和尤其应当能够保持在气相中所必需的反应性水平。

[0006] 此外，该催化剂应当具有必需的形态多样性，来经受产生该结晶聚合物的聚合的初始阶段，同时保持这样的能力，即，预防在连续步骤中该可溶性聚合物部分离开该聚合物/催化剂生长颗粒并且粘附到反应器上。

[0007] 因此很显然要求该催化剂体系具有多样性，其对于单种催化剂来说是非常苛刻的。事实上，WO03/054035教导了使用两种不同催化剂的组合以同时具有用于制备该可溶性聚合物部分的高的生产率和足够的孔隙率。但是，催化剂混合物的使用在设备的处理催化剂部分中引入了某些复杂性，其将需要更多装置来正确的使用它们。此外，因为该混合物的

各单种催化剂是通过分别的分批运行来生产的，因此在最终的催化剂上具有变化的可能性是双倍的，并因此会导致规格外的聚合物组合物的可能性。

[0008] 此外，归因于在不同条件下所存在的不同的聚合阶段，催化剂的性能和特别是催化剂混合物的性能是难以预测的。实际上，各催化剂在某些聚合条件方面会具有不同的性能，并且将需要检查具体的结果。催化剂或者催化剂混合物可以例如具有优异的活性，但是在二甲苯可溶性聚合物材料引入方面的差的性能。因此，仅仅非常一般性地公开了适于制备耐冲击丙烯共聚物的催化剂或者催化剂混合物的文献在没有工作实施例的情况下，实际上并没有传达任何实质性的教导。这是例如WO2007/147864和WO2007/147865的情况。第一个文献建议了使用两种分别含有琥珀酸酯和二醚的齐格勒-纳塔催化剂的混合物。第二个文献教导了使用含有两种供体混合物的一种催化剂。在这两种情况中，目的是获得这样的丙烯聚合物产物，其具有通过使用单种催化剂所获得的那些产物的中间特性。所述的文献非常广泛的提及(无任何实质性例子)所提出的方案能够适于生产丙烯非均相共聚物。但是，所述的文献没有给出关于如何选择特定的催化剂和如何处理它来具有在形态稳定性和引入二甲苯可溶性能力方面的良好性能的具体指示。

[0009] 因此仍然需要使用催化剂体系来制备抗冲击性聚丙烯组合物的方法，以能够同时提供高的聚合活性、良好的形态稳定性、最佳的二甲苯可溶性相引入，高全同立构规整度，使得最终的组合物具有良好的耐冲击/劲度平衡。

发明内容

[0010] 所以本发明的目的是制备丙烯聚合物组合物的方法，该组合物包含50-90重量%的不溶于在25℃下的二甲苯中的丙烯聚合物部分，和10-50重量%的可溶于在25℃下的二甲苯的乙烯共聚物部分，所述的方法是在催化剂体系存在下进行的，该催化剂体系包含(a)平均粒度为15-80μm的固体催化剂组分，该组分包含卤化镁、具有至少Ti-卤素键的钛化合物和至少两种电子供体化合物，其中一种电子供体化合物的存在量相对于供体总量是50-90mol%，并且选自琥珀酸酯，以及另外一种电子供体化合物选自1,3 二醚，(b)烷基铝和任选地(c)外部电子供体化合物，和所述方法包含下面的步骤：

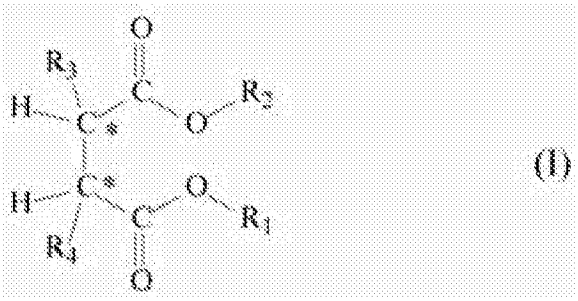
(i).将催化剂组分(a)、(b)和任选地(c)在0-90℃的温度下接触0.1-120分钟的时间；

(ii).与一种或多种式CH_2=CHR的烯烃预聚，直到形成大约0.1到大约1000g量的聚合物/每克固体催化剂组分(a)，其中R是H或者C_1-C_{10}烃基；

(iii).在任选的乙烯和/或 C_4-C_{10}α烯烃存在下聚合丙烯来产生丙烯(共)聚合物，其至少85重量%不溶于在25℃下的二甲苯，和

(iv).在连续的步骤中，在气相中，在来自(iii)的产物存在下，进行聚合乙烯与α-烯烃CH_2=CHR的混合物来生产乙烯共聚物，其中R是具有1-10个碳原子的烃基。

[0011] 优选在固体催化剂组分(a)中所存在的琥珀酸酯选自下式(I)的琥珀酸酯：



(I)

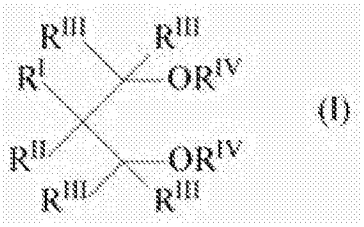
在其中基团R_1和R_2彼此相同或者不同，是C_1-C_{20}线性或者支化的烷基，烯基，环烷基，芳基，芳基烷基或者烷基芳基，任选地含有杂原子；和基团R_3和R_4彼此相同或者不同，是C_1-C_{20}烷基，C_3-C_{20}环烷基，C_5-C_{20}芳基，芳基烷基或者烷基芳基，前提条件是它们中至少之一是支化的烷基；相对于式(I)的结构中所示的两个非对称的碳原子，所述的化合物是(S,R)或者(R,S)类型的立体异构体。

[0012] R_1和R_2优选是C_1-C_8烷基，环烷基，芳基，芳基烷基和烷基芳基。特别优选的是这样的化合物，其中R_1和R_2选自伯烷基和特别是支化的伯烷基。合适的R_1和R_2基团的例子是甲基，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。

[0013] 特别优选的是这样的化合物，其中R_3和/或 R_4基团是仲烷基例如异丙基，仲丁基，2-戊基，3-戊基或者环烷基例如环己基，环戊基，环己基甲基。

[0014] 上述化合物的例子是(S,R) (S,R)形式的纯的或者混合物形式的，任选地外消旋形式的，2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙酯，2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二乙酯，2,3-二苄基琥珀酸二乙酯，2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯，2,3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯，2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二乙酯，2,3-二异丁基琥珀酸二乙酯，2,3-二新戊基琥珀酸二乙酯，2,3-二环戊基琥珀酸二乙酯，2,3-二环己基琥珀酸二乙酯。

[0015] 在上述1,3-二醚中，特别优选的是式(I)的化合物



(I)

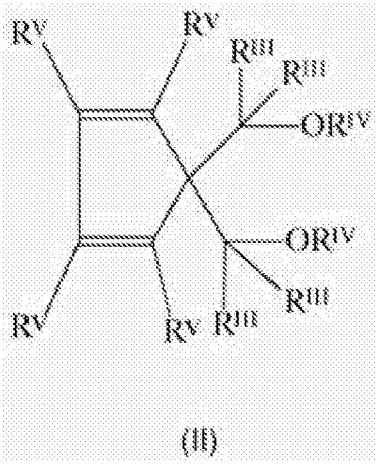
其中R^I和R^{II}相同或者不同，是氢或者线性或者支化的C_1-C_{18}烃基，其还可以形成一种或多种环状结构；R^{III}基团彼此相同或者不同，是氢或者C_1-C_{18}烃基；R^{IV}基团彼此相同或者不同，除了它们不能是氢之外具有与R^{III}相同的含义；R^I-R^{IV}基团中的每个可以包含选自卤素、N、O、S和Si的杂原子。

[0016] 优选R^{IV}是1-6个碳原子烷基，更具体的是甲基，而R^{III}基团优选是氢。此外，当R^I是甲基，乙基，丙基或者异丙基时，R^{II}可以是乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，叔丁基，异戊基，2-乙基己基，环戊基，环己基，甲基环己基，苯基或者苄基；当R^I是氢时，R^{II}可以是乙基，丁基，仲丁基，叔丁基，2-乙基己基，环己基乙基，二苯基甲基，对氯苯基，1-萘基，1-十氢萘基；R^I和R^{II}也可以是相同的，并且可以是乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，叔丁基，新戊基，苯基，苄基，环己基，环戊基。

[0017] 能够有利的使用的醚的具体例子包括：2-(2-乙基己基)1,3-二甲氧基丙烷，2-异

丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷,2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷,2-叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-枯基-1,3-二甲氧基丙烷,2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(对氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二乙基-1,3-二乙氧基丙烷,2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二丙基-1,3-二乙氧基丙烷,2,2-二丁基-1,3-二乙氧基丙烷,2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-甲基环己基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-双(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-双(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-双(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-双(对甲基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,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,2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-双(环己基甲基)-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-1,3-二丁氧基丙烷,2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二新戊基-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-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0018] 此外,特别优选的是式(II)的1,3-二醚

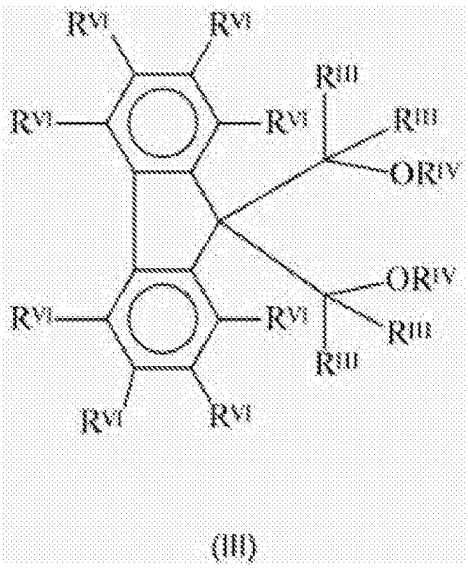


(II)

其中基团R^{IV}具有与上述相同的含义,基团R^{III}和R^V基团彼此相同或者不同,选自氢;卤素,优选Cl和F;线性或者支化的C_1-C_{20}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,和两个或者多个R^V基团可以彼此结合到一起来形成饱和的或者不饱和的、稠合的环状结构,其任选地用选自卤素的R^{VI}基团取代,该卤素优选Cl和F;线性或者支化的C_1-C_{20}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;所述的基团R^V和R^{VI}任选地含有一个或多个杂原子作为碳或者氢原子或者二者的取代基。

[0019] 优选地,在式(I)和(II)的1,3-二醚中,全部的R^{III}基团是氢,和全部的R^{IV}基团是甲

基。此外，特别优选的是式(II)的1,3-二醚，其中两个或者多个R^V基团彼此结合来形成一种或多种任选地用R^{VI}基团取代的稠合的环状结构，优选苯(benzenic)。特别优选的是式(III)的化合物：



(III)

其中R^{VI}基团相同或者不同，是氢；卤素，优选Cl和F；线性或者支化的C_1-C_{20}烷基；C_3-C_{20}环烷基，C_6-C_{20}芳基，C_7-C_{20}烷基芳基和C_7-C_{20}芳烷基，任选地含有选自N,O,S,P,Si和卤素，特别是Cl和F的一个或多个杂原子，作为碳或者氢原子或者二者的取代基；基团R^{III}和R^{IV}定义与上述式(II)的相同。

[0020] 式(II)和(III)中所包含的化合物具体的例子是：

1,1-双(甲氧基甲基)-环戊二烯；

1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯；

1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四苯基环戊二烯；

1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四氟环戊二烯；

1,1-双(甲氧基甲基)-3,4-二环戊基环戊二烯；

1,1-双(甲氧基甲基)茚；1,1-双(甲氧基甲基)-2,3-二甲基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-4,5,6,7-四氢化茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四氟化茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-3,6-二甲基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基-2-甲基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-4-环已基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-(3,3,3-三氟丙基)茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-三甲基甲硅烷基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-三氟甲基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基-4,5,6,7-四氢化茚(tetrahydroindene)；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-甲基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-环戊基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-异丙基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-环己基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基-2-甲基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-7-苯基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-2-苯基茚；

1,1-双(甲氧基甲基)-1H-苯并[e]茚(benz[e]indene)；

1,1-双(甲氧基甲基)-1H-2-甲基苯并[e]茚(methylbenz[e]indene)；

9,9-双(甲氧基甲基)芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四甲基芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5,6,7-六氟化芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-2,3-苯并芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-二苯并芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二异丙基芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氯芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二环戊基芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氟芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4-四氢化芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化芴；

9,9-双(甲氧基甲基)-4-叔丁基芴。

[0021] 如上所述，该催化剂组分(a)除了上述电子供体之外，还包含具有至少Ti-卤素键的钛化合物和卤化镁。该卤化镁优选是处于活性形式的$MgCl_2$，其在专利文献中作为用于齐格勒-纳塔催化剂的载体是公知的。专利USP4298718和USP4495338首先描述了将这些化合物用于齐格勒-纳塔催化剂中。从这些专利中已知的是用作烯烃聚合的催化剂组分的载体或者或者共载体的活性形式的二卤化镁是通过X射线光谱来表征的，其中最强的衍射线(其出现在非活性卤化物的光谱中)在强度上降低，并且被卤素替代，该卤素的最大强度朝着相对于更强谱线的较小的角度移位。

[0022] 本发明催化剂组分中所用的优选的钛化合物是$TiCl_4$和$TiCl_3$；此外，还可以使用式$Ti(OR)_{n-y}X_y$的Ti-卤代醇化物(Ti-haloalcoholates)，这里n是钛的化合价，y是1到n-1的数，X是卤素，R是具有1-10个碳原子的烃基。

[0023] 优选该催化剂组分(a)的平均粒度是20-70μm和更优选是25-65μm。如所述的，该琥珀酸酯的存在量相对于供体总量是50-90重量%。优选它的范围是60-85重量%和更优选65-80重量%。该1,3-二醚优选构成了供体总量的剩余量。

[0024] 烷基-Al化合物(b)优选是选自三烷基铝化合物例如诸如三乙基铝，三正己基铝，三正辛基铝。还可以使用三烷基铝与烷基卤化铝、烷基氢化铝或者烷基倍半氯化铝(alkylaluminum sesquichlorides)例如 $AlEt_2Cl$和$Al_2Et_3Cl_3$的混合物。

[0025] 优选的外部电子供体化合物包括硅化合物，醚，酯例如4-乙氧基苯甲酸乙酯，胺，杂环化合物和特别地2,2,6,6-四甲基哌啶，酮和1,3-二醚。另外的优选的外部供体化合物是式$R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$的硅化合物，这里a和b是0-2的整数，c是1-3的整数，并且(a+b+c)之和是

4;R^5,R^6和R^7是具有1-18个碳原子、任选的含有杂原子的烷基、环烷基或者芳基。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。该外部电子供体化合物的用量使得在有机铝化合物和所述的电子供体化合物之间产生5-500、优选7-400和更优选10-200的摩尔比。

[0026] 在步骤i)中,该催化剂形成组分优选是与液体惰性烃溶剂例如诸如丙烷、正己烷或者正庚烷在低于大约60℃和优选大约0-30℃的温度下接触大约6s-60分钟的时间。

[0027] 将上述催化剂组分(a),(b)和任选的(c)以这样的量供给到预接触容器中,使得重量比(b)/(a)是01-10和当存在化合物(c)时,重量比(b)/(c)优选如上所述。优选所述的组分是在10-20℃的温度下预接触1-30分钟。该预接触容器可以是搅拌槽或者回路反应器。

[0028] 该预接触的催化剂然后供给到预聚合反应器,在这里进行步骤(ii)。该预聚合步骤是在选自回路反应器或者连续搅拌槽反应器的第一反应器中进行的。该预聚合可以在气相或者液相中进行。优选它是在液相中进行的。该液体介质包含液体 α-烯烃单体,任选地加入有惰性烃溶剂。所述的烃溶剂可以是芳族烃,例如甲苯,或者脂族烃,例如丙烷,己烷,庚烷,异丁烷,环己烷和2,2,4-三甲基戊烷。任选地,烃溶剂的量低于α-烯烃总量的40重量%,优选低于20重量%。优选步骤(ii)是在不存在惰性烃溶剂的情况下进行的。

[0029] 在此反应器中的平均停留时间通常是2-40分钟,优选10-25分钟。温度是10℃-50℃,优选20℃-40℃。采用这些条件能够获得优选60-800g/每克固体催化剂组分,优选150-500g/每克固体催化剂组分的预聚合度。步骤(ii)进一步的特征在于在浆液中低浓度的固体,典型地是50g-300g固体/每升的浆液。

[0030] 该含有预聚合催化剂的浆液从预聚反应器中排出,并且供给到反应器,在这里进行步骤(iii)。步骤(iii)可以在气相或者液相中进行。该气相方法可以在流化床反应器或者搅拌床反应器、固定床反应器或者在气相反应器中进行,所述反应器包含两个互连的聚合区,一个聚合区在快速流化条件下运行,和在另一个聚合区中聚合物在重力作用下流动。该液相方法可以在浆液、溶液或者本体(液体单体)中进行。此后者技术是最优选的,并且可以在不同类型的反应器例如连续搅拌槽反应器、回路反应器或者活塞流反应器中进行。该聚合通常在20-120℃,优选40-85℃的温度进行。当该聚合在气相中进行时,运行压力通常是0.5-10MPa,优选1-5MPa。在本体聚合中,运行压力通常是1-6 Mpa,优选1.5-4 MPa。优选地,步骤(iii)是通过在液体单体中,优选在回路反应器中聚合丙烯,任选地丙烯与乙烯和/或 C_4-C_{10} α烯烃的混合物来进行的,以产生具有所需的二甲苯不溶性的丙烯聚合物。

[0031] 在这个步骤和/或在连续的步骤中,氢可以用作分子量调节剂。在这个步骤所获得的丙烯聚合物的二甲苯不溶性优选高于90%和更优选高于95%,全同立构五价物(isotactic pentads)含量方面的全同立构指数(用C13-NMR在整个聚合物上测量)高于93%和优选高于95%。根据ISO1133(230℃,2.16Kg)的熔体流动速率值可以在0.01-300g/10min和特别是0.1-250g/10min的宽范围内变化。

[0032] 在特别优选的聚合方法的第二步骤中,该丙烯/乙烯共聚物(B)是在常规的流化床气相反应器中,在聚合物材料和催化剂体系(来自前面的聚合步骤)存在下生产的。该聚合混合物从下导管排放到气-固分离器中,和随后供给到在常规的温度和压力条件下运行的

流化床气相反应器中。

[0033] 在(iv)中所生产的聚合物优选是这样的乙烯共聚物，其含有15-75%wt的C_3-C_{10}α烯烃，任选的含有小比例的二烯，并且其至少60%可溶于在室温下的二甲苯中。优选该α烯烃选自丙烯或者丁烯-1，并且它的含量优选是20-70%wt。

[0034] 通过本发明的方法所获得的最终的聚合物组合物优选包含30-90重量份，优选40-80重量份的(A)不溶于在25℃下的二甲苯的丙烯聚合物，该丙烯聚合物任选地含有少量的乙烯和/或 C_4-C_{10}α烯烃，和10-70重量份优选20-60重量份的(B)可溶于二甲苯的乙烯共聚物，该乙烯共聚物优选含有20-70%的C_3-C_{10}α烯烃。所述的丙烯聚合物组合物具有在(iii)中所生产的聚合物和在(iv)中所生产的聚合物在135℃下的四氢化萘中的特性粘度的比例是0.3-5，该丙烯聚合物组合物具有在室温下可溶于二甲苯中的部分和不溶于二甲苯的部分。

[0035] 总乙烯含量高于9%，优选高于10%和更优选是10-50重量%。

[0036] 对反应器等级聚合物组合物所测量的二甲苯可溶部分的特性粘度值是0.5 dl/g-6.0dl/g。

[0037] 根据本发明的方法所获得的组合物可以作为反应器等级来获得，并且根据ISO1133(230℃，2.16 Kg)的熔体流动速率值是0.01-100g/10min，优选0.1-70和更优选0.2-60。任选地，它们可以根据已知的技术减粘裂化来实现适于所选择应用的最终的MFR值。该聚合物的化学降解(减粘裂化)是在自由基引发剂例如过氧化物存在下进行的。能够用于此目的自由基引发剂的例子是2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)-己烷和过氧化二枯基。该降解处理是通过使用适量的自由基引发剂来进行的，并且优选在惰性气氛例如氮气中进行。可以使用本领域已知的方法、设备和运行条件来进行这种方法。

[0038] 这样获得的丙烯共聚物特征在于耐冲击性和劲度之间的优异的平衡。根据ISO178所测量的弯曲模量高于900Mpa，优选高于1200Mpa和更优选高于1400MPa。在0℃所测试的该组合物的冲击强度是1-30KJ/m^2，而在-20℃，它是5-10KJ/m^2。

[0039] 通过本发明方法所获得的组合物的其它优选的特征是：

-组分(A)中的分子量分布(用$\overline{Mw}/\overline{Mn}$比率来表示，通过GPC测量)等于或者高于6-10，典型地6-9；

-组分(A)中通过GPC所测量的$\overline{Mz}/\overline{Mw}$比值等于或者高于2.5，特别是2.5-4.5，典型地是3-4；和

-弯曲模量是700-1500MPa，更优选900-1300Mpa。

[0040] 本发明的组合物还可以包含本领域常用的添加剂，例如抗氧化剂，光稳定剂，热稳定剂，成核剂，着色剂和填料。

[0041] 特别地，加入成核剂带来了在重要的物理-机械性能例如弯曲模量，热变形温度(HDT)，屈服拉伸强度和透明度上的相当大的改进。

[0042] 成核剂的典型例子是苯甲酸对叔丁基酯(p-tert.-butyl benzoate)和1,3-和2,4-二亚苄基山梨糖醇。

[0043] 该成核剂优选是以相对于总重量为0.05-2重量%，更优选0.1-1重量%的量加入到本发明的组合物中的。

[0044] 无机填料例如滑石、碳酸钙和矿物纤维的添加也带来了一些机械性能例如弯曲模量和HDT的改进。滑石也会具有成核效应。

具体实施方式

实施例

[0045] 该丙烯聚合物材料的数据是根据下面的方法来获得的：

二甲苯可溶分数

将2.5g的聚合物和250mL的邻二甲苯引入到装备有制冷器和磁力搅拌器的玻璃烧瓶中。将温度在30分钟内升高到溶剂的沸点。然后将这样获得的溶液在回流和搅拌下保持另外30分钟。然后将该封闭的烧瓶在冰水浴中保持30分钟以及还在25℃下的恒温水浴中保持30分钟。将因此获得的固体在快滤纸上过滤，并且将经过滤的液体分成两个100ml的等分试样。将一个100ml等分试样的经过滤液体倾倒入事先称重的铝容器中，将其在氮气流下在加热板上加热来通过蒸发去除溶剂。该容器然后在真空下和在80℃下的炉中保持直到获得恒重。称重残留物来确定二甲苯可溶聚合物的百分数。

[0046] 共聚单体(C2)含量

通过IR光谱。

[0047] 组分 B的共聚单体含量是对该聚合物的沉淀的“无定形”部分测量的。该沉淀的“无定形”部分是按如下获得的：在强力搅拌下向如上述得到的一个100ml等分试样的经过滤液体中加入200ml丙酮。沉淀必须完全，通过明显的固体-溶液分离来证实。将由此获得的固体在金属筛网上过滤，并且在70℃下的真空炉中干燥，直到达到恒重。

[0048] 供料气体的摩尔比

通过气相色谱法来测量

熔体流动速率(MFR)

根据ISO1133(230℃，2.16 Kg)来测量

特性粘度

在135℃下的四氢化萘中测量

弯曲模量

根据ISO178来测量

屈服和断裂应力

根据ISO527来测量

屈服和断裂伸长率

根据ISO527来测量

IZOD冲击强度

根据ISO180/1A来测量

延性/脆性转变温度(D/B)

根据这种方法，双轴耐冲击性是通过用自动的计算机控制的冲击锤冲击来测量的。

[0049] 圆形测试样品是通过用圆形手动冲孔机切割来获得的(38mm直径)。将它们在23℃和50RH下调节至少12小时，然后置于处于测试温度的恒温浴中1小时。力-时间曲线是在冲击锤(5.3kg，具有½”直径的半球冲头(punch))的冲击过程中，针对置于环形支架上的圆形样品检测到的。所用的机器是CEAST6758/000型型号No.2。

[0050] D/B转变温度是这样的温度，当在该温度下进行上述冲击测试时，50%的样品发生了碎裂。

[0051] 用于D/B测量的127×127×1.5mm尺寸的板是根据下面的方法来制备的。

[0052] 注塑压机是Negri Bossi™类型(NB90)，合模力(clamping force)是90吨。该模具是矩形板(127×127×1.5mm)。

[0053] 主要加工参数如下所示：

背压(bar)：20

注射时间(s)：3

最大注射压力(MPa)：14

水力注射压力(Hydraulic injection pressure)(MPa):6-3

第一保持水压(MPa)：4±2

第一保持时间(s)：3

第二保持水压(MPa):3±2

第二保持时间(s)：7

冷却时间(s)：20

模具温度(℃)：60

熔体温度是 220-280℃。

[0054] 熔融温度，熔融焓和结晶温度

通过DSC测量，并且温度变化是20℃/分钟

加成物和催化剂的平均粒度

通过基于单色激光的光学衍射原理的方法，用“Malvern Instr.2600”设备来测量。平均粒度是作为P50给出的。

[0055] 实施例1-5

实施例1

固体催化剂组分的制备

向用氮气净化的500mL四颈圆底烧瓶中在0℃下引入250mL的$TiCl_4$。在搅拌的同时，加入10.0g的平均粒度47μm的微球$MgCl_2 \cdot 2.1C_2H_5OH$(根据EP728769的实施例1所述的方法来制备)，加入一定量的外消旋形式的2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯，该量使得Mg/琥珀酸酯的摩尔比为12。将温度升高到100℃，并且在这个温度值保持60min。此后停止搅拌，虹吸出去液体，在110℃下重复用$TiCl_4$处理30min。虹吸之后，加入新鲜的$TiCl_4$和一定量的9,9-双(甲氧基甲基)氟例，该量使得Mg/琥珀酸酯的摩尔比为12。然后将温度升高到90℃保持30min。在沉降和在85℃下虹吸之后，将该固体用无水己烷(6 x100ml)在60℃下清洗6次。

[0056] 催化剂体系和预聚合处理

在将上述固体催化剂组分引入到聚合反应器中之前，将其与三乙基铝(TEAL)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)在表1所报告的条件下接触。

[0057] 该催化剂体系然后通过以下来进行预聚合：在将它引入到第一聚合反应器中之前，在表1所报告的条件下将它保持在液体丙烯中的悬浮液中(in suspension in liquid propylene)。

[0058] 聚合

该聚合运行是以连续模式，在串联的两个反应器中进行的，所述反应器装备有装置以将产物从一个反应器转移到紧邻它的另一个反应器中。第一反应器是液相回路反应器，和第二反应器是流化床气相反应器。丙烯均聚物是在液体回路反应器中制备的，而乙烯共聚物是在气相反应器中在来自第一步骤的丙烯均聚物存在下制备的。将氢用作分子量调节剂。

[0059] 气相(丙烯，乙烯和氢)是经由气相色谱法连续分析的。

[0060] 在所述运行结束时，将粉末排出和在氮气流下干燥。

[0061] 表1报告了与三种反应器中所产生的聚合物有关的主要聚合条件和分析数据。

[0062] 对比例1

该聚合是用相同的催化剂和在实施例1所述的条件下进行的，区别在于不进行步骤(ii)。

[0063] 表1

加工条件						
	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比例1
预接触						
温度℃	15	15	15	15	15	15
停留时间(min)	24	23	15	18	15	23
三乙基铝/供体比率	77	12	30	8	10	10
预聚合						
温度℃	20	20	20	20	20	-
停留时间(min)	9	8.5	9	8	8	-
预聚合度 g/g 催化剂	350	380	410	390	430	-
在液体相-丙烯均聚物中的回路第一反应器						
温度，℃	70	70	70	70	75	70
压力，bar	40	40	39	40	40	40
停留时间，min	66	68	72	70	65	68
H_2供料 mol ppm	3200	4000	2300	3700	4000	4000
二甲苯可溶物%	2.7	2.3	2.2	2.1	1.9	3.6
分占（split）wt%	73	81	71	82	81	80
气相反应器-乙烯/丙烯共聚合						
温度，℃	80	80	80	80	80	80
压力，bar	15	15	19	15	15	15
停留时间，min	23	25	29	16	25	15
C_2/C_2+C_3，%	0.38	0.38	0.29	0.32	0.29	0.38
H_2/C_2，%	0.035	0.041		0.07	0.08	0.040
分占 wt%	27	19	29	18	19	20
共聚物中的%C2	47	49	40	44	41	45
活性(Kg/g)	71	46	57	41	38	29
容积密度 g/cc	0.46	0.47	nd	0.463	0.46	0.38
%破裂的球	3.3	2.7	2.5	3.9	2.9	9.5
聚合物性能						
MFR(g/10')	23.8	38.8	18.2	49	46	45
二甲苯可溶物	22.4	21.1	27	17.2	18	28
XSIV	2.83	3.05	3.0	2.26	2.37	nd
弯曲模量	1239	1433	1082	1565	1466	1207
在23℃下的Izod	8.9	6.1	16.3	3.8	4.8	4.8
在0℃下的Izod	5.9	4.5	9.2	3.4	4.6	2.9
在-20℃下的Izod	4.9	3.9	6.7	3.2	3.8	1.6
屈服拉伸强度	22.2	22.2	20.1	27.8	26.3	Nd
断裂伸长率	50	12	170	23	43	nd

备注：H_2 容积(bulk)=在液体单体中的氢浓度；C_2^-=乙烯；C_3^-=丙烯；分占=相对于(referred to)总重量，在所涉及的反应器中制备的聚合物的量。