

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 23/14
C08K 13/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98108334.X

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130420C

[22] 申请日 1998.5.21 [21] 申请号 98108334.X

[30] 优先权

[32] 1997.5.22 [33] JP [31] 132176/1997

[32] 1997.5.22 [33] JP [31] 132177/1997

[71] 专利权人 智索股份有限公司

地址 日本大阪

[72] 发明人 冈山千加志 中岛隆则 秋田谷真一

[56] 参考文献

CN1076461 1993.09.22 C08L23/14

EP0373660 1990.06.20

EP0472946 1992.03.04

US4547552 1985.10.15

审查员 张美静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图 1 页

[54] 发明名称 丙烯聚合物共混物,其制备方法和聚
丙烯树脂组合物

[57] 摘要

公开了一种丙烯聚合物共混物,它包括(A)丙烯含量为 90-99% 的丙烯- α -烯烃无规共聚物和(B)丙烯含量为 55-90wt% 的丙烯- α -烯烃无规共聚物,其中共聚物 B 的特性粘度($[\eta_B]$)是在 1.3-3.5dl/g 范围内,共聚物 B 的特性粘度($[\eta_B]$)与共聚物 A 的特性粘度($[\eta_A]$)之比值($[\eta_B]/[\eta_A]$)是在 0.5-1.3 范围内以及两共聚物的特性粘度之比值与两共聚物的重量比(W_A/W_B)的乘积是在 1.0-4.5 范围内。聚丙烯树脂组合物,它包括 99-99.9999wt% 的丙烯聚合物共混物和 1-0.0001wt% 的 α -晶核剂。

ISSN 1008-4274

1、一种丙烯聚合物共混物，它包括(A) 丙烯含量为 90 - 99wt% 的丙烯- α -烯烃无规共聚物和(B) 丙烯含量为 55 - 90wt%的丙烯- α -烯烃无规共聚物，其中共聚物 B 的特性粘度 ($[\eta_B]$) 是在 1.3-3.5dl/g 范围内，共聚物 B 的特性粘度 ($[\eta_B]$) 与共聚物 A 的特性粘度 ($[\eta_A]$) 之比值 ($[\eta_B]/[\eta_A]$) 是在 0.5 - 1.3 范围内以及两共聚物的特性粘度之比值 ($[\eta_B]/[\eta_A]$) 与两共聚物的重量比 (W_A/W_B) 的乘积是在 1.0 - 4.5 范围内。

2、权利要求 1 的聚合物共混物，其中共聚物 B 的含量是基于聚合物共混物重量的 10 - 50wt%。

3、生产权利要求 1 的聚合物共混物的方法，它顺序包括：

(a) 进行第一聚合反应步骤，其中丙烯和其它除丙烯外的 α -烯烃在用于立构规整烯烃聚合反应的催化剂存在下在气相中共聚合，该催化剂包括平均粒度为 20 - 300 μ m 的含钛固体催化剂组分，具有通式 $AlR^1_mX_{3-m}$ 的有机铝化合物，其中 R^1 是具有 1 - 20 个碳原子的烷基，X 是卤素原子和 m 是 $3 \geq m \geq 1.5$ 中的正数，和具有通式 $R^2_xR^3_ySi(OR^4)_z$ 的有机硅化合物，其中 R^2 和 R^4 是烷基， R^3 是烷基或含有杂原子的烷基，x, y 和 z 相互之间的关系为 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 3$ 和 $x+y+z = 4$ ，来生产占聚合物共混物总重量的 90-50wt%的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A)，和然后

(b) 进行第二个聚合反应步骤，其中丙烯和其它除丙烯外的 α -烯烃共聚合，生产占聚合物共混物总重量的 10-50wt%的且丙烯含量为 55-90wt%的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B)。

4、权利要求 3 的方法，其中含钛固体催化剂组分具有不超过 2.0 的颗粒均匀度。

5、权利要求 3 的方法，其中有机铝化合物与有机硅化合物的摩尔比 (Al/Si) 是在 1 - 10 范围内。

6、聚丙烯树脂组合物，它包括 99-99.9999wt%的权利要求 1 的丙烯聚合物共混物和 1-0.0001wt%的 α -晶核剂。

7、权利要求6的树脂组合物，其中丙烯聚合物共混物含有10 - 50wt%的丙烯- α -烯烃无规共聚物B，基于聚合物共混物的重量。

8、权利要求6的树脂组合物，其中 α -晶核剂选自滑石，芳族羧酸的金属盐，二亚苄基山梨糖醇化合物，芳族基磷酸金属盐，聚(3-甲基-1-丁烯)，聚乙烯基环己烷，聚烯丙基三甲基硅烷及其混合物。

丙烯聚合物共混物，其制备方法和聚丙烯树脂组合物

本发明涉及丙烯聚合物共混物，其制备方法和包括该聚合物共混物作为主要组分的聚丙烯树脂组合物。更具体地说，本发明涉及丙烯聚合物共混物，在透明性、抗应力发白和低温抗冲击性表现优异的聚丙烯树脂组合物，以及由气相聚合方法制备该丙烯聚合物共混物的方法。

聚丙烯树脂是比较便宜的且具有优异的热和机械性能，因此已经用于各种领域中。然而，一般来说，丙烯均聚物具有高硬度，但在抗冲击性，尤其低温抗冲击性方面比较逊色。由于含有丙烯均聚物的组合物在低温抗冲击性上有改进，因此在包括汽车和家用电器的诸多工业领域中已经使用丙烯嵌段共聚物组合物，对于该组合物来说首先生产丙烯均聚物和然后生产乙烯-丙烯无规共聚物组分。

迄今使用的丙烯嵌段共聚物组合物具有优异的抗冲击性，但对于均聚物的透明度不令人满意而且具有高度的冲击发白性。作为改进丙烯嵌段共聚物的冲击发白性这一缺点的方法，已经建议了提高共聚物中乙烯含量的方法和向丙烯嵌段共聚物组合物加入聚乙烯的方法。两种方法都能够理想地改进冲击发白性，但同时降低了产品的透明度。

JP-A-5-331327 公开了包括丙烯嵌段共聚物组合物的聚合物组合物，该丙烯嵌段共聚物组合物具有丙烯均聚物组分的特性粘度与乙烯-丙烯无规共聚物组分的特性粘度的特定比例。

JP-A-6-145268 公开了一种聚合物组合物，该组合物具有所规定的特性粘度的丙烯均聚物组分的，丙烯均聚物组分的特性粘度与乙烯-丙烯共聚物组分的特性粘度的特定比，以及乙烯在乙烯-丙烯共聚物组分中的特定含量。

JP-A-56-72042 公开了一种包括乙烯-丙烯嵌段共聚物和乙烯聚合物的聚烯烃树脂组合物。

JP-A-57-63350 公开了一种包括丙烯-乙烯嵌段共聚物和 α -烯烃共

聚物的丙烯共聚合物组合物。

对于聚合物组合物的注塑制品的抗冲击变白性和从雾度测试得到的透明度而言，这些丙烯聚合物已经比普通的丙烯聚合物共混物有改进，但对于聚合物组合物希望有更多的改进。还有，将各组分共混将因各组分在最终产物中的不均匀分散性而导致各性能的不平衡。

本发明的目的是提供具有各种性能如透明度、抗应力发白和抗低温冲击性的优异平衡的丙烯聚合物共混物，和制备该聚合物共混物的方法。

本发明的另一个目的是提供包括该丙烯聚合物共混物作为主组分的、适合于生产模塑制品的聚丙烯树脂组合物，该模塑制品具有各种性能如透明度、抗应力发白和抗低温冲击性等优异平衡。

本发明的其它目的将从下面的叙述变得更清楚。

经过各种研究，实现了上述目的，我们发现，当共聚物 B 的特性粘度，两共聚物的特性粘度之比，以及两共聚物的特性粘度比值与两共聚物的重量比的乘积是在规定范围内时，含有 (A) 丙烯- α -烯烃无规共聚物和 (B) 与该无规共聚物 (A) 有不同 α -烯烃含量的另一种丙烯- α -烯烃无规共聚物的本发明丙烯聚合物共混物具有透明度、抗应力发白和抗低温冲击性的优异平衡。

根据本发明，提供了一种丙烯聚合物共混物，它包括 (A) 丙烯含量为 90 - 99% 的丙烯- α -烯烃无规共聚物和 (B) 丙烯含量为 55 - 90wt% 的丙烯- α -烯烃无规共聚物，其中共聚物 B 的特性粘度 ($[\eta_B]$) 是在 1.3-3.5dl/g 范围内，共聚物 B 的特性粘度 ($[\eta_B]$) 与共聚物 A 的特性粘度 ($[\eta_A]$) 之比值 ($[\eta_B]/[\eta_A]$) 是在 0.5 - 1.3 范围内以及两共聚物的特性粘度之比值与两共聚物的重量比 (W_A/W_B) 的乘积 $[(\eta_B)/(\eta_A)] \times (W_A/W_B)$ 是在 1.0 - 4.5 范围内。

本发明还提供生产丙烯聚合物共混物的方法，它顺序包括：

(a) 进行第一聚合反应步骤，其中丙烯和其它除丙烯外的 α -烯烃在用于立构规整烯烃聚合反应的催化剂存在下在气相中共聚合，该催化剂包括平均粒度为 20 - 300 μ m 的含钛固体催化剂组分，具有通式 $A1R^1_nX_{3-n}$ 的有机铝化合物，其中 R^1 是具有 1 - 20 个碳原子的烃基，X 是卤素原

子和 m 是 $3 \geq m \geq 1.5$ 中的正数, 和具有通式 $R^2R^3Si(OR^4)_z$ 的有机硅化合物, 其中 R^2 和 R^4 是烷基, R^3 是烷基或含有杂原子的烷基, x , y 和 z 相互之间的关系为 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 3$ 和 $x+y+z = 4$, 来生产占聚合物共混物总重量的 90-50wt% 的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A), 和然后

(b) 进行第二个聚合反应步骤, 其中丙烯和其它除丙烯外的 α -烯烃共聚, 生产占聚合物共混物总重量的 10-50wt% 的且丙烯含量为 55-90wt% 的一种丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B)。

本发明进一步提供聚丙烯树脂组合物, 它包括 99-99.9999wt% 的丙烯聚合物共混物和 1-0.0001wt% 的 α -晶核剂。

图 1 是在实施例中使用的连续聚合装置的流程图。

在本发明的丙烯聚合物共混物中, 丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 包括丙烯和除丙烯外的其它烯烃的无规共聚物, 其丙烯含量是 90 - 99wt%。如果共聚物 (A) 中丙烯含量太低, 则模塑制品的耐热性较低。如果太高, 则抗应力发白性能不够。共聚物 (A) 中的丙烯含量优选是 92-99wt%。

用于丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 的 α -烯烃组分包括乙烯, 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 1-十二碳烯, 4-甲基-1-戊烯, 3-甲基-1-戊烯等。就制造成本而言乙烯是优选的。

丙烯聚合物共混物中的另一组分, 丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B), 是丙烯和除丙烯外的其它 α -烯烃的无规共聚物, 其丙烯含量是 55 - 90wt%。如果共聚物 (B) 中丙烯含量太高, 则模塑制品的低温抗冲击性不够。如果太低, 则透明度较低。共聚物 (B) 中丙烯含量优选是 55-85wt%。

用于丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的 α -烯烃组分能够包括与共聚物 (A) 中类似的化合物。乙烯是优选的。

对于丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B), 在 135 °C 下和在四氢萘中测得的特性粘度 $[\eta_B]$ 是 1.3-3.5dl/g, 优选 1.5-3.0dl/g, 和共聚物 (B) 的特性粘度与共聚物 (A) 的特性粘度 $[\eta_A]$ 之比值 ($[\eta_B]/[\eta_A]$) 是在 0.5-1.3 范围内, 优选在 0.6-1.2 范围内, 共聚物 (A) 和 (B) 的特性粘度是同样

条件下测定的。

由于丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的特性粘度 $[\eta_B]$ 不能直接测量,它是根据以下等式,从能够直接测量的丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)的特性粘度 $[\eta_A]$,最终产物(丙烯聚合物共混物)的特性粘度($[\eta_{\text{总}}]$),和丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的重量%(W_B)推算得到的:

$$[\eta_B] = \{ [\eta_{\text{总}}] - (1 - W_B/100) [\eta_A] \} / (W_B/100)$$

丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的特性粘度 $[\eta_B]$ 对模塑周期和模塑制品的透明度有影响。共聚物B的特性粘度($[\eta_B]$)与共聚物A的特性粘度($[\eta_A]$)之比值($[\eta_B]/[\eta_A]$)对丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)在丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)中的分散性有影响。由于丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的特性粘度 $[\eta_B]$ 较高,模塑周期降低。如果共聚物(B)与共聚物(A)的粘度比太高,则透明度是较低的。如果粘度比太低,则低温抗冲击性不够,导致不够获得预定的性能。

在本发明的丙烯聚合物共混物中,丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)与丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的重量比(W_A/W_B)应使得共聚物(B)的特性粘度($[\eta_B]$)和共聚物(A)的特性粘度($[\eta_A]$)之比值($[\eta_B]/[\eta_A]$)与两共聚物的重量比(W_A/W_B)的乘积是在1.0 - 4.5范围内。两共聚物的重量比和特性粘度的乘积是显示组合物的抗应力发白性能的指数。较低的值能够改进抗应力发白性能,但耐热性和硬度更加下降。另一方面,较高的值不会在抗应力发白性能上有所需改进。

本发明的丙烯聚合物共混物包括90 - 50wt%的丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)和10 - 50wt%的丙烯- α -烯烃无规共聚物(B),以聚合物共混物的重量为基础计。优选的聚合物共混物包括80 - 50wt%的丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)和20 - 50wt%的丙烯- α -烯烃无规共聚物(B),以聚合物共混物的重量为基础计,其中据此能够改进模塑制品的低温抗冲击性。

满足上述各项性能要求的本发明丙烯聚合物共混物适合用作制造模塑制品的原料,该模塑制品在透明度、抗应力发白和低温抗冲击性上表现优异。

本发明的丙烯聚合物共混物能够通过任何方法制造,只要它满足

所述性能要求，但合适地是在以上所述的气相中由两步连续聚合方法来生产。

两步连续聚合方法包括：连续地进行第一聚合反应步骤，其中丙烯和其它除丙烯外的 α -烯烃在用于立构规整烯烃聚合反应的催化剂存在下在气相中共聚合，该催化剂包括平均粒度为20 - 300 μm 的含钛固体催化剂组分、有机铝化合物和有机硅化合物，来生产预定量的具有所规定的组成比的丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)，和然后继续进行第二个聚合反应步骤，其中丙烯和其它除丙烯外的 α -烯烃在改变组成比的情况下共聚合，生产其余的丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)。

由于含钛的固体催化剂组分能够用于本发明的方法中，除已知的催化剂外，另外还有其中钛化合物被承载在无机载体如镁化合物、硅石和氧化铝上，承载在有机载体如聚苯乙烯上或承载在任意性地与给电子体如醚类、酯类等反应了的此类载体上的且平均粒度为20 - 300 μm 的那些催化剂。具体的实例是通过将镁化合物的醇溶液喷雾，部分地干燥固体组分和用卤化钛和给电子体处理该干燥固体组分所制备的含钛的固体催化剂组分(JP-A-3-119003)，和通过将镁化合物溶于四氢呋喃/醇/给电子体中，然后用卤化钛和给电子体处理(由 TiCl_4 单独或它与给电子体的混合物沉淀的)镁所制备的含钛的固体催化剂组分(JP-A-4-103604)。

含钛的催化剂组分使用平均粒度为20-300 μm 、优选20-150 μm 的那些。如果含钛的催化剂组分的平均粒度太低，所得到的丙烯聚合物共混物粉末的流动性被严重地散失，因此将会导致由于粉末粘附于聚合反应器壁和搅拌器等的上面而使聚合反应系统受到污染，进一步导致从聚合反应器排泄出的粉末物很难转移，大大地影响稳定操作。

对于含钛的催化剂组分优选的是在标称分布中均匀度不超过2.0的那些。如果均匀度较高，丙烯聚合物共混物的粉末流动性变得更糟，因此使得连续的稳定操作很难进行。

作为有机铝化合物，能够使用具有通式 $\text{AlR}^1_m\text{X}_{3-m}$ 的有机铝化合物，其中 R^1 是具有1 - 20个碳原子的烃基，X是卤素原子和 m 是 $3 \geq m \geq 1.5$ 中的正数。

具体地说，列举下面这些化合物：三甲基铝，三乙基铝，三正丙基铝，三正丁基铝，三异丁基铝，氯化二甲基铝，氯化二乙基铝，甲基铝倍半氯化物，氯化二正丙基铝，乙基铝倍半氯化物，二氯化乙基铝，碘化二乙基铝，乙氧基二乙基铝等。优选使用三乙基铝。

这些有机铝化合物可以单独使用或以两种或多种类型的混合物形式使用。

作为有机硅化合物，能够使用具有通式 $R^2R^3Si(OR^4)_z$ 的有机硅化合物，其中 R^2 和 R^4 是烃基， R^3 是烃基或含有杂原子的烃基， x 、 y 和 z 相互之间的关系为 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 3$ 和 $x+y+z = 4$ 。

具体地说，列举下面这些化合物：甲基三甲氧基硅烷，乙基三甲氧基硅烷，正丙基三甲氧基硅烷，苯基甲基二甲氧基硅烷，叔丁基三甲氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，甲基乙基二甲氧基硅烷，甲基苯基二乙氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，二异丙基二甲氧基硅烷，二异丁基二甲氧基硅烷，二叔丁基二甲氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，三甲基甲氧基硅烷，环己基甲基二甲氧基硅烷，三甲基乙氧基硅烷等。优选地，使用二异丁基二甲氧基硅烷，二异丙基二甲氧基硅烷，二叔丁基二甲氧基硅烷，环己基甲基甲氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷。

这些有机硅化合物可以单独使用或以两种或多种类型的混合物形式使用。

用于立构规整烯烃聚合反应的包括含钛的固体催化剂组分，有机铝化合物和有机硅化合物的催化剂在第一聚合步骤中被用于丙烯与除丙烯外的其它 α -烯烃的共聚合反应，但优选使用已用 α -烯烃预活化的含钛的固体催化剂。

含钛的固体催化剂组分的预活化能够在有或没有一种与第一聚合步骤中所使用的类似的有机铝化合物存在下进行。通常，有机铝化合物的用量是 0.1-40 摩尔，优选 0.3-20 摩尔/每摩尔的含钛固体催化剂组分中的钛原子，它与用量为 0.1-100 克、优选 0.5-50 克/每克含钛固体催化剂组分的 α -烯烃在 10 - 80 °C 下经 10 分钟 - 48 小时的时间进行反应。优选的有机铝化合物是三乙基铝。

对于预活化,与前面在第一聚合步骤中使用的类似的有机硅化合物能够以 0.01-10 摩尔,优选 0.05-5 摩尔/每摩尔有机铝化合物的量使用。优选的有机硅化合物包括二异丁基二甲氧基硅烷,二异丙基二甲氧基硅烷,二叔丁基二甲氧基硅烷,环己基甲基二甲氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷。

在含钛固体催化剂组分的预活化中使用的 α -烯烃包括乙烯,丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯,1-十四碳烯,1-十六碳烯,1-二十碳烯,4-甲基-1-戊烯,3-甲基-1-戊烯等。这些烯烃可以单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。在聚合反应中,分子量改进剂如氢能够结合用于改进聚合物的分子量。

在含钛固体催化剂组分的预活化中使用的惰性溶剂是对聚合反应没有突出影响的那些,它包括液体饱和烃类如己烷,庚烷,辛烷,癸烷,十二烷,和液体石蜡和具有二甲基聚硅氧烷结构的硅油。这些惰性溶剂可以是单种溶剂或两种或多种的混合物。

优选的是使用在从中除去影响聚合反应的杂质如水和硫化物之后的惰性溶剂。

在生产本发明的丙烯聚合物共混物的方法中,连续进行第一聚合步骤,其中丙烯和除丙烯外的其它 α -烯烃在预活化的含钛固体催化剂组分存在下在气相中进行共聚合反应和然后进行第二聚合步骤,其中在与第一聚合步骤中不同的丙烯含量下由丙烯和 α -烯烃进行聚合反应。

第一聚合步骤不限于气相聚合反应,可以使用淤浆聚合和本体聚合。后面的第二聚合步骤优选是气相聚合反应。所以,本发明也在第一聚合步骤中使用气相聚合反应。对于淤浆和本体聚合反应用作第二聚合步骤的情况,共聚物被溶于溶液中,导致很难有连续稳定操作。

丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)的聚合条件是根据聚合反应方法来变化的。对于气相聚合方法,在包括含钛固体催化剂组分(已通过混合和搅拌预定量的粉末、有机铝组分和有机硅化合物加以预活化)的、用于立构规整烯烃聚合反应的催化剂存在下,在 20 - 120 °C、优选 40 -

100 ℃的聚合温度下和在常压 - 9.9MPa、优选 0.59-5.0MPa 的聚合压力下，丙烯和除丙烯外的其它 α -烯烃被加入来生产丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)。所使用的有机铝化合物与所使用的含钛固体催化剂组分的 Al/Ti 摩尔比是 1 - 500，优选 10 - 300。在这种情况下，含钛固体催化剂组分的摩尔数是指基本上为含钛固体催化剂组分中 Ti 的克原子数。

所使用的有机铝化合物与所使用的有机硅化合物的 Al/Si 摩尔比是 1 - 10，优选 1.5 - 8。

如果 Al/Si 的摩尔比太高，丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)中低结晶性组分会增加，丙烯聚合物共混物的硬度将变得不够和粉末的流动性下降，导致连续稳定操作很困难。如果 Al/Si 的摩尔比太低，聚合反应活性将显著降低，导致较低的生产率。

为了改进丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)的分子量，聚合时可以使用分子量改进剂如氢。前提条件是丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)的特性粘度应该满足本发明的要求。在丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)生产后，取出一部分的粉末物并用于测量特性粘度($[\eta]_1$)，熔体流动速率(MFR₁)和每单位重量催化剂的聚合反应产率。

在第一聚合步骤中制备丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)后，接着进行第二聚合步骤，其中丙烯和除丙烯外的其它 α -烯烃的混合单体是在与第一聚合步骤中不同的组成比下在 20 - 120 ℃、优选 40 - 100 ℃和在常压 - 9.9MPa、优选 0.59-5.0MPa 的聚合压力下进行共聚合反应，生产丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)。丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)中 α -烯烃含量被控制在 10 - 45wt%，通过控制单体气流中 α -烯烃单体与丙烯单体的气体摩尔比。

经调节后丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的重量相对于丙烯- α -烯烃无规共聚物(A)的重量为 10 - 50wt%，调节方式是通过控制聚合反应时间和使用调节催化剂的聚合活性的试剂如一氧化碳和硫化氢。此外，丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的分子量经调节后应使得丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的特性粘度($[\eta]_2$)能够满足丙烯聚合物共混物的要求，调节的方式是通过在丙烯- α -烯烃无规共聚物(B)的聚合反应中添加分子

量改进剂如氢。

聚合反应体系可以是间歇式，半连续式和连续式中任何一种，但连续式聚合反应在工业上是优选的。

在完成第二聚合步骤后，从聚合反应体系中除去单体来制备颗粒状聚合物。所得到的聚合物用于测量特性粘度($[\eta]_{\text{全}}^{\text{全}}$)， α -烯烃含量和每单位重量催化剂的聚合产率。

本发明的丙烯聚合物共混物能够用作由诸如注塑、挤塑或类似方法的模塑加工方法所形成的具有各种形状的模塑制品的原料。在模塑加工中，丙烯聚合物共混物能够与用于常规聚烯烃的已知添加剂一起被引入，这些添加剂包括抗氧化剂，中和剂，抗静电剂，耐候性改进剂，无机填料如滑石，碳酸钙，硅石，云母等。

本发明的聚丙烯树脂组合物包括满足以上各种性能要求的丙烯聚合物共混物和少量的 α -晶核剂，并能够适宜地在制造具有优异的透明度、抗应力发白和低温抗冲击性的模塑制品时用作原料。

在本发明中适宜的 α -晶核剂能够包括无机化合物，羧酸或其金属盐，二亚苄基山梨糖醇化合物，芳基磷酸盐化合物，环状的芳基磷酸多价金属盐化合物与脂族一元羧酸的碱金属盐或碱性碳酸氢锂铝水合物的混合物和聚合化合物。

无机化合物的例子包括滑石，氧化铝，硅石，二氧化钛，氧化钙，氧化镁，炭黑，粘土矿物或类似物。

羧酸的例子包括排除脂族一元羧酸的那些，如丙二酸，琥珀酸，己二酸，马来酸，壬二酸，癸二酸，十二烷二酸，柠檬酸，丁烷三羧酸，丁烷四羧酸，环烷酸，环戊烷羧酸，1-甲基环戊烷羧酸，2-甲基环戊烷羧酸，环戊烷羧酸，环己烷羧酸，1-甲基环己烷羧酸，4-甲基环己烷羧酸，3,5-二甲基环己烷羧酸，4-丁基环己烷羧酸，4-辛基环己烷羧酸，环己烷羧酸，4-环己烷-1,2-二羧酸，苯甲酸，甲苯羧酸，二甲苯羧酸，乙基苯甲酸，4-叔丁基苯甲酸，水杨酸，邻苯二甲酸，1,2,4-苯三酸，1,2,4,5-苯四酸等。羧酸的金属盐包括羧酸的正盐或碱性盐，如该酸的锂，钠，钾，镁，钙，锶，钡，锌和铝盐。

二亚苄基山梨糖醇化合物的例子能够包括 1.3，2.4-二亚苄基山

梨糖醇, 1.3-亚苄基-2.4-对-甲基亚苄基山梨糖醇, 1.3-亚苄基-2.4-对-乙基亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-甲基亚苄基-2.4-亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-乙基亚苄基-2.4-亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-甲基亚苄基-2.4-对-乙基亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-乙基亚苄基-2.4-对-甲基亚苄基山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-甲基亚苄基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-乙基亚苄基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-正丙基亚苄基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-异丙基异丙基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-叔丁基异丙基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-仲丁基异丙基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-叔丁基异丙基)山梨糖醇, 1.3-(2',4'-二甲基异丙基)-2.4-异丙基山梨糖醇, 1.3-亚苄基-2.4-(2',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(2',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-甲氧基亚苄基)山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-乙氧基亚苄基)山梨糖醇, 1.3-亚苄基-2.4-对-氯代亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-氯代亚苄基-2.4-亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-氯代亚苄基-2.4-对-甲基亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-氯代亚苄基-2.4-对-乙基亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-甲基亚苄基-2.4-对-氯代亚苄基山梨糖醇, 1.3-对-乙基亚苄基-2.4-对-氯代亚苄基山梨糖醇, 1.3, 2.4-双(对-氯代亚苄基)山梨糖醇或类似物。

芳基磷酸盐化合物的例子包括, 双(4-叔丁基苯基)磷酸锂, 双(4-叔丁基苯基)磷酸钠, 双(4-枯基苯基)磷酸锂, 双(4-枯基苯基)磷酸钠, 双(4-叔丁基苯基)磷酸钾, 单(4-叔丁基苯基)磷酸钙, 双(4-叔丁基苯基)磷酸钙, 单(4-叔丁基苯基)磷酸镁, 双(4-叔丁基苯基)磷酸镁, 单(4-叔丁基苯基)磷酸锌, 双(4-叔丁基苯基)磷酸锌, 二羟基-(4-叔丁基苯基)磷酸铝, 羟基-双(4-叔丁基苯基)磷酸铝, 三(4-叔丁基苯基)磷酸铝, 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠, 2,2'-亚乙基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠, 2,2'-亚甲基-双(4-枯基-6-叔丁基苯基)磷酸钠, 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸锂, 2,2'-亚乙基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸锂, 2,2'-亚甲基-双(4-枯基-6-叔丁基苯基)磷酸锂, 2,2'-亚乙基-双(4-异丙基-6-叔丁基苯基)磷酸

钠, 2, 2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸锂, 2, 2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸锂, 2, 2'-亚丁基-双(4, 6-二甲基苯基)磷酸钠, 2, 2'-亚丁基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸钠, 2, 2'-叔辛基亚甲基-双(4, 6-二甲基苯基)磷酸钠, 2, 2'-叔辛基亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸钠, 2, 2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸钠, 2, 2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸钠, (4, 4'-二甲基-6, 6'-二叔丁基-2, 2'-二苯基)磷酸钠, 2, 2'-亚乙基-双(4-仲丁基-6-叔丁基苯基)磷酸钠, 2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二甲基苯基)磷酸钠, 2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二乙基苯基)磷酸钠, 2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸钾, 双[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]钙, 双[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]镁, 双[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]锌, 三[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]铝, 二[2, 2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸]钙, 双[2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]钙, 双[2, 2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸]钙, 双[2, 2'-硫代双(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸]钙, 双[2, 2'-硫代双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]钙, 双[2, 2'-硫代双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]镁, 双[2, 2'-硫代双(4, 6-二叔辛基苯基)磷酸]镁, 双[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]钡, 双[(4, 4'-二甲基-6, 6'-二叔丁基-2, 2'-二苯基)磷酸]钙, 双[2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]镁, 双[2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]钡, 三[2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]铝, 二羟基-2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸钙, 二羟基-2, 2'-亚甲基-双(4-枯基-6-叔丁基苯基)-磷酸铝, 羟基-双[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)-磷酸]铝, 羟基-双[2, 2'-亚甲基-双(4-枯基-6-叔丁基苯基)-磷酸]铝, 二羟基-双[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)-磷酸]钛, 二羟基-双[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)-磷酸]锡, 双[2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)-磷酸]氧化锆, 二羟基-2, 2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)-磷酸铝, 羟基-双[2, 2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)-磷酸]铝, 羟基-双[2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯基)-磷酸]铝, 羟基-双[2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸]铝或类似物。

与该芳基磷酸盐化合物中的环状的芳基磷酸多价金属盐化合物混合使用的脂族一元羧酸的碱金属盐的例子包括, 乙酸、乳酸、丙酸、丙烯酸、辛酸、异辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸、山萘酸、芥酸、褐煤酸、蜂花酸、硬脂酰基乳酸、 β -N-月桂基氨基丙酸、 β -N-甲基-N-月桂酰基氨基丙酸等的锂盐、钠盐、钾盐。

聚合化合物的例子包括聚(3-甲基-1-丁烯), 聚(3-甲基-1-戊烯), 聚(3-乙基-1-戊烯), 聚(4-甲基-1-戊烯), 聚(4-甲基-1-己烯), 聚(4,4-二甲基-1-戊烯), 聚(4,4-二甲基-1-己烯), 聚(4-乙基-1-己烯), 聚(3-乙基-1-己烯), 聚烯丙基萘, 聚烯丙基降冰片烷, 无规立构聚苯乙烯, 间同立构聚苯乙烯, 聚二甲基苯乙烯, 聚乙烯基萘, 聚烯丙基苯, 聚烯丙基甲苯, 聚乙烯基环戊烷, 聚乙烯基环己烷, 聚乙烯基环庚烷, 聚乙烯基三甲基硅烷, 聚烯丙基三甲基硅烷或类似物。

在本发明中特别优选使用: 滑石; 羟基-双(4-叔丁基苯甲酸)铝; 1,3,2,4-二亚苄基山梨糖醇, 1,3,2,4-双(对-甲基亚苄基)山梨糖醇, 1,3,2,4-双(对-乙基亚苄基)山梨糖醇, 1,3,2,4-双(2',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇, 1,3,2,4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇, 1,3-对-氯代亚苄基-2,4-对-甲基亚苄基山梨糖醇, 1,3,2,4-双(对-氯代亚苄基)山梨糖醇; 脂族一元羧酸碱金属盐与环状的芳基磷酸多价金属盐化合物的混合物, 后者例如是双(4-叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钙、2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝、二羟基-2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝或羟基-双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸]铝或类似物; 和聚合化合物, 如聚(3-甲基-1-丁烯), 聚乙烯基环己烷和聚烯丙基三甲基硅烷或类似物。

α -晶核剂可以单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。

本发明的聚丙烯树脂组合物包括 99-99.9999wt%的丙烯聚合物混合物和 0.0001-1wt%、优选 0.001-0.8wt%的 α -晶核剂。

在不影响本发明的目的的范围内, 本发明的聚丙烯树脂组合物可

以在其中引入各种类型的常用于丙烯聚合物的添加剂，例如，抗氧化剂，如酚-，硫醚-或磷-抗氧化剂；光稳定剂；重金属减活剂(铜污染抑制剂)；澄清剂； β -晶核剂；润滑剂；抗静电剂；消雾剂；防粘剂；防流挂剂；自由基产生剂过氧化物；阻燃剂；阻燃剂的辅助剂；颜料；卤素清除剂；分散剂或中和剂如金属皂；有机或无机抗菌剂；无机填料，例如滑石，云母，粘土，硅灰石，沸石，高岭土，膨润土，珍珠岩，硅藻土，石棉，碳酸钙，碳酸镁，氢氧化铝，氢氧化镁，水滑石，碱性羟基碳酸锂铝水合物，二氧化硅，二氧化钛，氧化锌，氧化镁，氧化钙，硫酸钡，硫酸镁，硅酸钙，硅酸铝，玻璃纤维，钛酸钾，碳纤维，炭黑，石墨和金属纤维；偶联剂，例如硅烷-，钛酸酯-，硼-，铝酸酯-或锆铝酸酯-偶联剂，以及用所述偶联剂进行表面处理的无机或有机填料，例如木粉，纸浆，废纸，合成纤维，天然纤维。

本发明的聚丙烯树脂组合物例如可通过如下来生产：使用普通混合装置如 Henschel 混合机(商品名)、超混合机、螺条混合机、Banbury 混合机等，将本发明的丙烯聚合物共混物、 α -晶核剂和各种常常被加入到上述结晶丙烯聚合物中的添加剂以各自的预定量进行混合，和若需要，所得到的树脂组合物可以通过使用普通的挤出机如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、Brabender 混合机或辊在 170 - 300 °C、优选 200 - 270 °C 的温度下进行熔融掺混和造粒而形成粒料，该粒料能够用来由各种模塑方法如注塑、挤塑、吹塑等生产各种模塑制品。

实施例

本发明通过下面的实施例和对比实施例进一步说明。

I. 测量物理性能的方法

a) 特性粘度(dl/g)：使用自动粘度仪(AVS2型，由Mitsu TOATSU CHEMICALS, Co. Ltd., Japan制造)，在135 °C下在四氢萘中测量。

b) 含钛的固体催化剂组分的平均粒度(μm)：从通过使用 Master sizer(由MALVERN Co. Ltd.制造)测量的粒度分布计算。

c) 含钛固体催化剂组分的颗粒均匀度：通过将60%筛下物的粒度除以10%筛下物的粒度来计算。

d) 丙烯含量(wt%)：由红外吸收光谱测量。

e) 熔体流动指数(g / 10min): 根据 JIS K-7210 测量。

II. 丙烯聚合物共混物的生产

1) 含钛固体催化剂组分的制备

a) 含钛固体催化剂组分 A-1

在充有氮气的不锈钢压力釜中加入无水氯化镁(95.3g)和绝对乙醇(352ml), 在搅拌下加热混合物, 使之溶解。在继续搅拌 1 小时后, 用已加热至 105 °C 的加压氮气(1.1MPa)将所得到的溶液导入双流体喷嘴中。氮气的流速是 38 升/分钟。将冷却液体氮气导入已将温度保持在-15 °C 的冷却塔中。产物被收集在塔底引入的冷却环己烷中, 得到 256g 产物。产物的分析表明, 载体的组成是 $MgCl_2 \cdot 6EtOH$, 与起始溶液一样。

如果用作载体, 通过过筛分出 205g 的粒度为 45 - 212 μm 的球形载体。通过在室温下以 3 升/分钟的流速引入氮气达 181 小时来干燥载体, 得到由 $MgCl_2 \cdot 1.7EtOH$ 组成的干燥载体。

将干燥载体(20g), 四氯化钛(160ml)和提纯过的 1,2-二氯乙烷(240ml)在玻璃烧瓶中混合, 在搅拌下加热至 100 °C。加入邻苯二甲酸二异丁酯(6.8ml)。在 100 °C 将混合物加热另外的 2 小时后, 通过离心分出液体层。再次, 添加四氯化钛(160ml)和提纯过的 1,2-二氯乙烷(320ml), 所得到的混合物通过加热保持在 100 °C 达 1 小时。通过离心除去液体层, 残余物用提纯己烷洗涤并加以干燥得到含钛固体催化剂组分 A-1。含钛固体催化剂组分 A-1 的平均粒度是 115 μm , 分析值如下: Mg 19.5wt%, Ti 1.6wt%, Cl 59.0wt%, 邻苯二甲酸二叔丁基酯 4.5wt%。

b) 含钛固体催化剂组分 A-2

在用氮气吹扫过的不锈钢压力釜中加入提纯过的煤油(kersine)(1050ml), 无水氯化镁(15g), 绝对乙醇(36.3g)和表面活性剂(商品名, EMASOLE 320, 由 KAO ATLAS Co. Ltd. 生产)(4.5g), 所得到的混合物在 800 转/分的速度搅拌下升温并在 120 °C 下保持 30 分钟。使用 5mm 内直径的特氟隆管和 in 高速搅拌下将融化混合物转移至含有 1500ml 被冷却在-10 °C 的提纯煤油的一只 3000ml 的装有搅拌器的

烧瓶中。过滤产物，然后用己烷彻底地洗涤获得载体。

在室温下将载体(15g)悬浮于四氯化钛(300ml)中，添加邻苯二甲酸二异丁基酯(2.6ml)，所得到的悬浮液被升温至120℃。在120℃下搅拌和混合悬浮液达2小时后，过滤出固体物，并再次悬浮于四氯化钛(300ml)。在悬浮液于130℃下搅拌和混合2小时后，过滤出固体物，彻底地用提纯己烷洗涤，得到含钛固体催化剂组分A-2。

所得到的含钛固体催化剂组分A-2具有平均粒度72 μm 和以下分析值：Mg 21.1wt%，Ti 2.4wt%，Cl 64.15wt%，邻苯二甲酸二异丁基酯 5.3wt%。

c) 含钛固体催化剂组分 A-3

乙氧基镁(300g)，2-乙基己醇(550ml)和甲苯(600ml)的混合物在0.20MPa的二氧化碳气氛下于93℃下搅拌3小时。向其添加附加的甲苯(800ml)和正癸烷(800ml)获得碳酸镁溶液。

甲苯(800ml)，氯苯(60ml)，四乙氧基硅烷(18ml)，四氯化钛(17ml)和Isopal G(具有平均碳数10的异链烷烃，沸点：156-176℃)(200ml)在30℃下被搅拌5分钟，然后添加以上所制备的碳酸镁溶液。

在将混合物另外搅拌5分钟后，添加四氢呋喃(44ml)，所得到的混合物在60℃下被搅拌1小时。在停止搅拌后，分出上层清液，所得到的固体用甲苯(100ml)洗涤，添加氯苯(200ml)和四氯化钛(200ml)，混合物在135℃下被搅拌一小时。在停止搅拌和分出上层清液后，添加氯苯(500ml)，四氯化钛(200ml)和邻苯二甲酸二异丁基酯(4.2ml)，混合物在135℃下被搅拌1.5小时。分出上层清液，固体连续用甲苯(1,200ml)，Isopal G(1,600ml)和己烷(800ml)洗涤，获得用于对比的含钛固体催化剂组分：A-3。所得到的含钛固体催化剂组分A-3具有平均粒度为18.5 μm ，获得下面的分析值：Mg 17.0wt%，Ti 2.3wt%，Cl 55.0wt%，邻苯二甲酸二异丁基酯 7.5wt%。

d) 含钛固体催化剂组分：A-4

在用氮气吹扫过的玻璃烧瓶中加入四氯化钛(30ml)和甲苯(20ml)制备混合溶液。向保持在10℃下的混合溶液中添加从平均粒度为32 μm 的二乙氧基镁(10g)、甲苯(50ml)和邻苯二甲酸二异丁基酯(3.6ml)所

制备的悬浮液。随后，所得到的混合物经 80 分钟的时间从 10 °C 升温至 90 °C，在搅拌的同时让其进行反应 2 小时。在完成反应后，所得到的固体产物用 90 °C 的甲苯 (100ml) 洗涤两次，向其添加附加的四氯化钛 (30ml) 和甲苯 (70ml)。混合物被升温至 112 °C，在搅拌的同时让其反应 2 小时。在完成反应后，反应混合物用 40 °C 的正庚烷 (100ml) 洗涤 10 次，制备固体催化剂组分。所得到的含钛固体催化剂组分 A-4 具有平均粒度 32 μ m，具有以下分析值：Mg 18.9wt%，Ti 2.2wt%，Cl 61.6wt%。

2) 含钛固体催化剂组分的预活化

装有倾斜叶轮的 15 升不锈钢反应器用氮气吹扫，然后在室温下添加一种在 40 °C 下动态粘度为 7.3 厘泊的饱和烃溶剂 (CRYSTOL-52，由 Esso Seikiyu Co., Ltd. 制造) (8.3 升)，三乙基铝 (525mmol)，二异丙基二甲氧基硅烷 (80mmol) 和以上所制备的含钛固体催化剂组分 (700g)。混合物被升温至 40 °C，在 0.15MPa 的丙烯分压下反应 7 小时以使催化剂预活化。分析结果表明，每 1g 含钛固体催化剂组分有 3.0g 的丙烯参与了反应。

3) 第一聚合步骤

参见图 1 中所示流程图，向装有搅拌叶轮的聚合反应器 1 (L/D=6，内体积 100 升) 中连续地加入流速为 0.5g/hr 的预活化含钛固体催化剂组分，作为有机铝化合物的三乙基铝和作为有机硅化合物的二异丙基二甲氧基硅烷，其中后两者的比例应要求达到表 1 - 3 中所示的 Al/Si 比例。具有表 1 - 3 中所示 C₂/C₃ 摩尔比的丙烯和乙烯的混合气体被连续地导入，同时保持反应温度在 65 °C，反应压力在 2.2MPa 和搅拌速度在 40 转/分，通过循环管道 2 将其它的氢气连续地导入以使得反应器内气相中氢气浓度被保持在表 1 - 3 中所示的 H₂/C₃ 摩尔比来调节所制备聚合物即丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 的特性粘度，因此改进其分子量。

通过蒸发由管道 3 提供的起始丙烯来除去反应热。从聚合反应器中排出的未反应气体经由管道 4 在反应系统之外冷却和冷凝并返回聚合反应器 1 中。

在聚合反应器 1 中获得的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 经管道 5 连续地从反应器 1 中排泄出来, 以使得聚合物的保留量占用反应器的 50% (体积) 和然后在第二聚合步骤被引入聚合反应器 10 中。在此时, 一部分的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 间断地从管道 5 中取出得到样品, 用于测量丙烯含量、特性粘度和每单位重量催化剂的聚合物产量。每单位重量催化剂的聚合物产量是通过样品中 Mg 含量的感应与等离子体结合的谱学分析 (IPC 方法) 所测量的。

4) 第二聚合步骤

向装有搅拌叶轮的 水平聚合反应器 10 (L/D=6, 内体积 100 升) 中, 连续地引入来自第一聚合步骤的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 以及乙烯和丙烯的混合气体使乙烯和丙烯进行共聚合反应。反应条件如下: 搅拌速度 40 转/分, 温度 60 °C 和压力 2.2MPa。气相中气体组成被控制在表 1 - 3 中所示的 C₂/C₃ 摩尔比和 H₂/C₂ 摩尔比。通过管道 7, 一氧化碳作为聚合反应抑制剂被加入来控制丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的聚合反应量和氢气被加入来控制丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的分子量。

通过蒸发掉从管道 6 中供给的起始液体丙烯来除去反应热。从聚合反应器中排泄出的未反应气体通过管道 8 在反应系统之外冷却和冷凝并返回到聚合步骤中。在该聚合步骤中生产的丙烯聚合物共混物经管道 9 从聚合反应器 10 排出, 聚合物的保留量占反应器的 50% (体积)。

丙烯聚合物共混物的生产率是 8 - 12kg/hr。

从由反应器 10 中排泄出的丙烯聚合物共混物中除去单体, 其中一部分进行特性粘度测量 ($[\eta]_{\text{全部}}$), 由红外光谱测量丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的丙烯含量和通过由 ICP 方法测量聚合物中 Mg 含量来确定共聚物组分的聚合比。此外, 丙烯聚合物共混物的粉末流动性是从根据以下等式计算的压缩性评价的。

$$\text{压缩性} = (\text{表观压缩密度} - \text{表观松散密度}) \times 100 / \text{表观压缩密度}$$

较低的压缩性提供了粉末的更好流动性。

如表 1 - 3 中所示, 通过在第一聚合步骤中改变含钛固体催化剂

组分的类型, Al/Si 摩尔比, 乙烯/丙烯摩尔比和氢/丙烯摩尔比以及在第二聚合步骤中乙烯/丙烯摩尔比和氢/乙烯摩尔比, 获得了实施例 1 - 6 和对比实施例 1 - 8 的样品。

各种性能的测试结果示于表 1 - 3。

5) 注塑制品的生产

4Kg 以上所获得的粉末料与 0.004Kg 酚类热稳定剂和 0.004Kg 硬脂酸钙被引入, 在室温下使用高速搅拌混合机(Henschel)将物料混合 10 分钟, 各混合物通过螺杆直径 40mm 的挤出造粒机被制成粒料。然后, 使用注塑机从粒料制备 JIS 型试件, 其中熔化树脂温度被设定在 230 ℃和模具温度设定在 50 ℃。所得到的试件在保持在 50%湿度和室温 23 ℃下的室中调理 72 小时并根据下面的方法测量各种性能。结果示于表 1 - 3。

a) 挠曲模量(MPa): 根据 JIS K 7203。

b) 雾度: 使用已在上述条件下调理的片状 25 × 50 × 1mm 试样根据 ASTM D 1003 进行测量。

c) 艾佐德冲击强度: 根据 JIS K 6758. g) 测量。

d) 冲击变白: 使用 Du Pont 冲击试验机(由 Toyo Seiki Co. Ltd. 制造), 500g 的重物从 1m 的高度下落在已调理过的片状 50 × 50 × 2mm 试片上, 其中冲击中心位于径向 0.635cm 处和砧面(anvil)具有内直径 3.81cm, 测量由冲击作用在试样上产生的变白区域的直径。

表 1

含钛固体催化剂组分		实施例						
平均粒度 μm		4	5	6	7			
均匀度		115	115	72	32			
预活化处理		1.74	1.74	1.69	1.2			
Al/Ti/Si 摩尔比		2/1/0.3	2/1/0.3	2/1/0.3	2/1/0.3	2/1/0.3	2/1/0.3	
烯烃		PRO*	PRO*	PRO*	PRO*	PRO*	PRO*	
反应量(g 聚合物/g 催化剂)		2	2	2	2	2	2	
第一聚合步骤								
Al/Si 摩尔比		5	6	5	1.5			
聚合压力 MPa		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
聚合温度 °C		65	65	65	60	65	60	
H ₂ /C ₃ (摩尔比)		8.4	5.5	9.8	0.012	2.1	0.012	
C ₂ /C ₃ (摩尔比)		0.021	0.014	0.008	0.016	0.008	0.02	
共聚物 (A)								
生产的量 W _A		wt%	71.0	63.7	78.0	86		
特性粘度 [η] _A		d1/g	2.3	1.8	2.7	3.4		
丙烯含量		wt%	98.5	98.5	97.0	97		
熔体流动速率		MFR _A	2.2	2.6	0.5	0.3		
g/10min			1.5	2.6	0.5	0.3		

PRO*: 丙烯

表 1(续)

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
第二聚合步骤								
聚合压力	MPa	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	1.8
聚合温度	℃	60	60	60	60	60	60	55
C ₂ /C ₃	摩尔比	0.15	0.34	0.32	0.32	0.30	0.28	0.25
H ₂ /C ₂	摩尔比	0.38	0.40	0.25	1.05	0.38	0.71	0.4
共聚物 (B)								
生产的量 W _B	wt%	20.2	25.0	29.0	28.7	36.3	23.0	14
丙烯含量	wt%	75	63	65	65	66	67	64
特性粘度 [η] _B	dl/g	2.1	2.1	2.3	1.8	2.2	2.4	2.2
熔体流动速率 MFR _B	g/10min	2.2	2.3	1.5	6.0	2.3	1.0	2.0
丙烯聚合物共混物								
W _A /W _B		4.0	3.0	2.4	2.5	1.8	3.4	6.14
特性粘度 [η] _{全环}	dl/g	2.1	2.1	2.3	1.8	2.1	2.1	2.2
特性粘度比 [η] _B / [η] _A		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.89	0.65
([η] _B / [η] _A) × (W _A /W _B)		4.0	3.0	2.4	2.5	1.8	3.0	3.99
熔体流动速率 MFR _{全环}	g/10min	2.2	2.3	1.5	6.0	2.5	0.6	2.0

粉末流动性									
松散密度	g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.34	0.42	0.45
压缩密度	g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.35	0.43	0.47
粉末压缩性	%	0	0	0	0	0	2.9	2.3	4.3
模塑制品的物理性能									
挠曲模量	MPa	600	530	550	570	590	500	500	690
雾度	%	44	46	45	44	43	44	44	48
艾佐德冲击强度(0℃)	KJ/m ²	10.8	33	>50	12	>50	>50	>50	6.4
	(-20℃)	5.6	9.7	14.5	5.1	>50	13.8	13.8	3.0
冲击变白的直径	mm	11	10.5	12.2	12.5	11.5	11	11	14

表 2
对比实施例

含钛固体催化剂组分	1	2	3	4
平均粒度 μm	A-1	A-1	A-1	A-1
均匀度	115	115	115	115
预活化处理	1.74	1.74	1.74	1.74
Al/Ti/Si 摩尔比	2/1/0.3	2/1/0.3	2/1/0.3	2/1/0.3
烯烃	丙烯	丙烯	丙烯	丙烯
反应量(g 聚合物/g 催化剂)	2	2	2	2
第一聚合步骤				
Al/Si 摩尔比	6	6	6	6
聚合压力 MPa	2.2	2.2	2.2	2.2
聚合温度 $^{\circ}\text{C}$	65	65	65	65
H_2/C_3 (摩尔比)	82×10^{-3}	71	5.3	6.4
C_2/C_3 (摩尔比)	0	0.022	0	0.014
共聚物(A)				
生产的量 W_A	wt%	79.0	88.2	89.1
特性粘度 $[\eta]_A$	d1/g	1.6	2.3	2.2

丙烯含量	wt%	100.0	97.0	100.0	98.5
熔体流动速率MFR _a	g/10min	16	14.5	1.4	1.8

表 2 (续)

		实施例			
		1	2	3	4
第二聚合步骤					
聚合压力	MPa	2.2	2.2	2.2	2.2
聚合温度	℃	60	60	60	60
C ₂ /C ₃	摩尔比	0.32	0.63	0.4	0.85
H ₂ /C ₂	摩尔比	0.06	0.06	0.21	0.88
共聚物 (B)					
生产的量 W _B	wt%	25.0	21.0	11.8	10.0
丙烯含量	wt%	65	55	62	50
特性粘度 [η] _B	dl/g	2.9	2.9	2.3	1.8
熔体流动速率 MFR _B	g/10min	0.4	0.4	1.4	5.3
丙烯聚合物混合物					
W _A /W _B		3.0	3.8	7.5	8.9
特性粘度 [η] _{全并}	dl/g	1.8	1.9	2.3	2.2
特性粘度比 [η] _B / [η] _A		1.9	1.8	1.0	0.84
([η] _B / [η] _A) × (W _A /W _B)		5.8	6.8	7.5	7.5
熔体流动速率 MFR _{全并}	g/10min	6.4	6.8	1.4	1.8

粉末流动性					
松散密度	g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36
压缩密度	g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36
粉末压缩性	%	0	0	0	0
模塑制品的物理性能					
挠曲模量	MPa	750	550	860	650
雾度	%	92	92	68	60
艾佐德冲击强度(0℃)	KJ/m ²	10	7.8	7.8	6.5
	(-20℃)	6.3	5.3	5.3	3
冲击变白的直径	mm	24.2	22	18	17

表 3

对比实施例

含钛固体催化剂组分	5	6	7	8
平均粒度 μm	A-1 115	A-1 115	A-1 115	A-3 16.2
均匀度	1.74	1.74	1.74	2.2
预活化处理				
Al/Ti/Si 摩尔比	2/1/0.3	2/1/0.3	2/1/0.3	2/1/0.3
烯烃	丙烯	丙烯	丙烯	丙烯
反应量(g 聚合物/g 催化剂)	2	2	2	2
第一聚合步骤				
Al/Si 摩尔比	6	6	6	6
聚合压力 MPa	2.2	2.2	2.2	2.2
聚合温度 $^{\circ}\text{C}$	65	65	65	65
H_2/C_3 (摩尔比) $\times 10^{-3}$	6.1	35	4.0	28
C_2/C_3 (摩尔比)	0.014	0.023	0.005	0.006
共聚物(A)				
生产的量 W_A wt%	89.1	69.7	88.5	69.7
特性粘度 $[\eta]_A$ dl/g	2.2	1.7	2.4	2.6

丙烯含量	wt%	98.5	96.8	99.5	98.5
熔体流动速率 MFR _A	g/10min	1.8	7.6	1.1	0.7

表 3 (续)

		实施例			
		5	6	7	8
第二聚合步骤					
聚合压力	MPa	2.2	2.2	2.2	2.2
聚合温度	℃	60	60	60	60
C ₂ /C ₃	摩尔比	0.06	0.14	0.05	0.34
H ₂ /C ₂	摩尔比	0.89	0.004	0.31	0.49
共聚物 (B)					
生产的量 W _B	wt%	10.0	20.0	11.5	30.3
丙烯含量	wt%	85	75	86	59
特性粘度 [η] _B	dl/g	1.8	4.2	2.1	2.4
熔体流动速率 MFR _B	g/10min	5.3	0.036	2.1	1.5
丙烯聚合物共混物					
W _A /W _B		8.9	3.5	7.7	2.3
特性粘度 [η] _{全部}	dl/g	2.2	2.1	2.36	2.3
特性粘度比 [η] _B / [η] _A		0.84	2.5	0.88	0.92
([η] _B / [η] _A) × (W _A /W _B)		7.5	8.5	6.8	2.1
熔体流动速率 MFR _{全部}	g/10min	1.8	2.6	1.2	1.4

粉末流动性						
松散密度	g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36	0.46
压缩密度	g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36	0.37
粉末压缩性	%	0	0	0	0	19.6 × 1
模塑制品的物理性能						
挠曲模量	MPa	600	530	850		
雾度	%	50	74	59		
艾佐德冲击强度(0℃)	KJ/m ²	5	11.8	6.1		
	(-20℃)	2.7	7	3.3		
冲击变白的直径	mm	10	14	12		

*1 最后, 停止操作.

III. 聚丙烯树脂组合物的生产

1) 含钛固体催化剂组分的制备和预活化

按照上述方式制备与以上 A-1 同样的催化剂并同样地预活化。

2) 丙烯聚合物共混物的生产

a) 第一聚合步骤

参见图 1 中所示的流程图, 向装有搅拌叶轮的水平聚合反应器 1 ($L/D=6$, 内体积 100 升) 中连续地加入流速为 0.5g/hr 的预活化含钛固体催化剂组分, 作为有机铝化合物的三乙基铝和作为有机硅化合物的二异丙基二甲氧基硅烷, 其中后两者的比例应要求达到表 4 中所示的 Al/Si 比例。具有表 4 中所示 C_2/C_3 摩尔比的丙烯和乙烯的混合气体被连续地导入, 同时保持反应温度在 65 °C, 反应压力在 2.2MPa 和搅拌速度在 40 转/分, 通过循环管道 2 将其它的氢气连续地导入以使得反应器内气相中氢气浓度被保持在表 4 中所示的 H_2/C_3 摩尔比来调节所制备聚合物即丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 的特性粘度, 因此改进其分子量。

通过蒸发由管道 3 提供的起始丙烯来除去反应热。从聚合反应器中排出的未反应气体经由管道 4 在反应系统之外冷却和冷凝并返回聚合反应器 1 中。

在聚合反应器 1 中获得的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 经管道 5 连续地从反应器 1 中排泄出来, 以使得聚合物的保留量占用反应器的 50% (体积) 和然后在第二聚合步骤被引入聚合反应器 10 中。在此时, 一部分的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 间断地从管道 5 中取出得到样品, 用于测量丙烯含量、特性粘度和每单位重量催化剂的聚合物产量。每单位重量催化剂的聚合物产量是通过样品中 Mg 含量的感应与等离子体结合的谱学分析 (IPC 方法) 所测量的。

b) 第二聚合步骤

向装有搅拌叶轮的水平聚合反应器 10 ($L/D=6$, 内体积 100 升) 中, 连续地引入来自第一聚合步骤的丙烯- α -烯烃无规共聚物 (A) 以及乙烯和丙烯的混合气体使乙烯和丙烯进行共聚合反应。反应条件如下: 搅拌速度 40 转/分, 温度 60 °C 和压力 2.2MPa。气相中气体组成被控制

在表 4 中所示的 C_2/C_3 摩尔比和 H_2/C_2 摩尔比。通过管道 7, 一氧化碳作为聚合反应抑制剂被加入来控制丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的聚合反应量和氢气被加入来控制丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的分子量。

通过蒸发掉从管道 6 中供给的起始液体丙烯来除去反应热。从聚合反应器中排泄出的未反应气体通过管道 8 在反应系统之外冷却和冷凝并返回到聚合步骤中。在该聚合步骤中生产的丙烯聚合物共混物经管道 9 从聚合反应器 10 排出, 聚合物的保留量占反应器的 50% (体积)。

丙烯聚合物共混物的生产率是 8 - 12kg/hr。

从由反应器 10 中排泄出的丙烯聚合物共混物中除去单体, 其中一部分进行特性粘度测量 ($[\eta_{inh}]$), 由红外光谱测量丙烯- α -烯烃无规共聚物 (B) 的丙烯含量和通过由 ICP 方法测量聚合物中 Mg 含量来确定共聚物组分的聚合比。

如表 4 中所示, 通过在第一聚合步骤中改变含钛固体催化剂组分的类型, Al/Si 摩尔比, 乙烯/丙烯摩尔比和氢/丙烯摩尔比以及在第二聚合步骤中改变乙烯/丙烯摩尔比和氢/乙烯摩尔比, 获得了实施例 7 - 11 和对比实施例 9 - 10 的样品。

各种性能的测试结果示于表 4。

3) 注塑制品的生产

100 重量份的以上所获得的丙烯聚合物粉末料与表 4 中所示用量 (重量份) 的作为晶核剂的 2, 2'-亚甲基-双 (4, 6-叔丁基苯基) 磷酸钠, 羟基-双 (4-叔丁基苯甲酸) 铝或 1, 3, 2, 4-双 (对-甲基亚苄基) 山梨糖醇, 0.1 重量份的作为酚类热稳定剂的四 (亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基) 丙酸酯) 甲烷和 0.1 重量份的作为中和剂的硬脂酸钙一起被引入, 在室温下使用高速搅拌混合机 (Henschel) 将物料混合 10 分钟, 混合物通过螺杆直径 40mm 的挤出造粒机被制成粒料, 其中机筒温度被设定在 230 °C。然后, 使用注塑机从粒料制备 JIS 型试件, 其中熔化树脂温度被设定在 250 °C 和模具温度设定在 50 °C。所得到的试件在保持在 50% 湿度和室温 23 °C 下的室中调理 72 小时并根据如上所述的方法测量各种性能。结果示于表 4。

表 4

	实 施 例					对 比 实 施 例					
	7	8	9	10	11	9	10	11	9	10	
第一聚合步骤											
Al/Si 摩尔比	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	
聚合压力 MPa	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
聚合温度 °C	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
H ₂ /C ₃ (摩尔比) × 10 ⁻³	8.4	8.4	8.4	5.5	25	35	71				
C ₂ /C ₃ (摩尔比)	0.021	0.021	0.021	0.014	0.011	0.023	0.022				
共聚物 (A)											
生产的量 W _A wt%	79.8	79.8	79.8	71.0	71.3	80.0	79.0				
特性粘度 [η] _A dl/g	2.1	2.1	2.1	2.3	1.8	1.7	1.6				
丙烯含量 wt%	97.0	97.0	97.0	98.5	98.5	97	97.0				
熔体流动速率 MFR _A g/10min	2.2	2.2	2.2	1.5	6	7.6	14.5				
第二聚合步骤											
聚合压力 MPa	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2				
聚合温度 °C	60	60	60	60	60	60	60				
C ₂ /C ₃ 摩尔比	0.15	0.15	0.15	0.32	0.32	0.14	0.7				
H ₂ /C ₂ 摩尔比	0.38	0.38	0.38	0.25	1.05	0.004	0.06				

共聚物 (B)										
生产的量 W_B	wt%	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	29.0	28.7	20.0	21.0
丙烯含量	wt%	75	75	75	75	75	65	65	75	50
特性粘度 $[\eta]_B$	dl/g	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.3	1.8	4.2	2.9
熔体流动速率 MFR_B	g/10min	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	1.5	6.0	0.036	0.4

表 4 (续)

	实 施 例					对 比 实 施 例	
	7	8	9	10	11	9	10
丙烯聚合物共混物							
W_A/W_B	4.0	4.0	4.0	4.0	2.4	4.0	3.8
特性粘度 $[\eta]_{全部}$ dl/g	2.1	2.1	2.1	2.3	1.8	2.1	1.9
特性粘度比 $[\eta]_B / [\eta]_A$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	1.8
$([\eta]_B / [\eta]_A) \times (W_A/W_B)$	4.0	4.0	4.0	2.4	2.5	9.8	6.8
熔体流动速率 MFR _{全部} g/10min	2.2	2.2	2.2	1.5	6.0	2.6	6.8
丙烯树脂组合物							
丙烯聚合物共混物 重量份	100	100	100	100	100	100	100
α -晶核剂							
[1] 重量份	0.3	0	0	0	0	0	0
[2] 重量份	0	0.3	0	0	0	0	0
[3] 重量份	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
模塑制品的物理性能							
弯曲模量 MPa	650	620	610	550	670	570	600
雾度 %	20	16	15	28	32	50	90
艾佐德冲击强度 KJ/m ² (0℃)	40	40	45	>50	>50	>50	>50

冲击变白的直径	(-20 ℃)	5.5	6	7	17	6.5	7	10
	mm	11.5	11.5	11	12.2	12.5	14	20
α -晶核剂[1]: 2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸钠								
α -晶核剂[2]: 羟基氧基-双(4-叔丁基苯甲酸)铝								
α -晶核剂[3]: 1. 3, 2. 4-双(对-甲基亚苄基)山梨糖醇 •								

本发明的工业应用

从丙烯聚合物共混物生产的模塑制品满足了本发明的上述物理性能要求，含有 α -晶核剂的聚丙烯树脂组合物优异地表现于透明度，抗应力变白性和低温抗冲击性以及这些性能的良好平衡。生产本发明的丙烯聚合物共混物的方法具有极高的生产率，因为是连续方法。

