

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480008642.0

[51] Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523076C

[22] 申请日 2004.3.29

[21] 申请号 200480008642.0

[30] 优先权

[32] 2003.4.3 [33] EP [31] 03007669.9

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003307 2004.3.29

[87] 国际公布 WO2004/087807 英 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.28

[73] 专利权人 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 J·纽斯 P·马萨里
H·-J·齐默曼

[56] 参考文献

CN1313869A 2001.9.19

US5536789A 1996.7.16

US4521566A 1985.6.4

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

耐冲击的聚烯烃组合物

[57] 摘要

烯烃聚合物组合物, 该组合物含有 (以重量计, 除非另外指出): A) 60-95% 丙烯均聚物或丙烯共聚物, 所述均聚物或共聚物的多分散性指数 (P. I.) 值是 4.6-10, 采用¹³C NMR 以 25℃ 二甲苯中不溶部分为基测量的全同立构 pentads (mmmm) 含量高于 98 摩尔%; B) 5-40% 乙烯共聚物, 它含有 40%-70% 丙烯或一种或多种 C₄-C₁₀ α-烯烃或它们的组合, 和任选地较低比例的二烯; 所述的组合物具有温升洗脱分级 (TREF) 曲线, 该曲线是通过用二甲苯分级和收集在温度 40、80 和 90℃ 的级分所得到的, 其中在 90℃ 收集的级分的乙烯含量 Y 满足下述关系式 (I): $Y \leq -0.8 + 0.035X + 0.0091X^2$, 式中 X 是在 40℃ 收集部分中的乙烯含量, 而 X 和 Y 以重量百分数表示, 并且在 25℃ 二甲苯中可溶部分的特性粘度 $[\eta]$ 值为 1.8-4.2 dl/g。

1. 一种烯烃聚合物组合物, 该组合物含有:

A) 60-95 重量%丙烯均聚物, 或含有 3 重量%以下乙烯单体单元或一种或多种 $C_4-C_{10}\alpha$ -烯烃单体单元的丙烯共聚物或它们的组合, 所述均聚物或共聚物的多分散性指数(P.I.)值是 4.6-10, 采用 ^{13}C NMR 以 25 °C 二甲苯中不溶级分为基准测量的全同立构五单元含量高于 98 摩尔 %;

B) 5-40 重量%乙烯共聚物, 它含有 40 重量%-70 重量%丙烯或一种或多种 $C_4-C_{10}\alpha$ -烯烃或它们的组合, 和任选地以(B)重量计 0.5-10 重量%的二烯;

所述的组合物具有温升洗脱分级曲线, 该曲线是通过用二甲苯分级和收集在温度 40、80 和 90 °C 的级分所得到的, 其中在 90 °C 收集的级分的乙烯含量 Y 满足下述关系式(I):

$$Y < -0.8 + 0.035X + 0.0091X^2$$

式中 X 是在 40 °C 收集的级分中的乙烯含量, 而 X 和 Y 以重量百分数表示, 并且在 25 °C 二甲苯中可溶部分的特性粘度 $[\eta]$ 值为 1.8-4.2 dl/g.

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中采用 GPC 测量的以 Mw/Mn 比表示的组分(A)的分子量分布等于或高于 7, 采用 GPC 测量的组分(A)的 Mz/Mw 比值等于或高于 3.6.

3. 制备权利要求 1 所述烯烃聚合物组合物的聚合方法, 该方法包括至少两个相继步骤, 其中组分(A)和(B)是在独立的连续步骤中制备的, 在除第一个步骤外的各个步骤中, 在生成的聚合物和前面步骤使用的催化剂存在下操作.

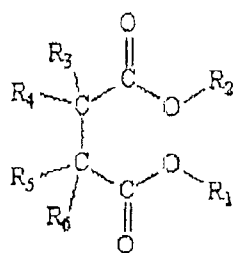
4. 根据权利要求 3 所述的聚合方法, 其中该聚合反应催化剂是含有固体催化剂组分的 Ziegler-Natta 催化剂, 该催化剂包含:

a) 含有 Mg、Ti 和卤素以及选自琥珀酸酯的电子给体的固体催化剂组分,

b) 烷基铝化合物以及, 任选地,

c) 作为外给体的一种或多种电子-给体化合物.

5. 根据权利要求 4 所述的聚合方法, 其中该琥珀酸酯选自下式(I)的琥珀酸酯:



其中基团 R_1 和 R_2 相同或不同，各自是 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团，它们任选地含有杂原子；基团 R_3 - R_6 相同或不同，各自是氢或 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团，它们任选地含有杂原子，以及 R_3 - R_6 中与同一碳原子连接的基团任选彼此连接形成环，其条件是当基团 R_3 - R_5 同时是氢时， R_6 是具有 3-20 个碳原子的基团，且 R_6 选自伯支链的，仲或叔烷基基团、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团，或具有至少四个碳原子的任选含有杂原子的直链烷基基团。

耐冲击的聚烯烃组合物

本发明涉及耐冲击的聚烯烃组合物与它们的制备方法。

正如人们所知，全同立构聚丙烯尽管具有极佳性能的特殊组合，但还是受到在相对低温下耐冲击性不足缺陷的影响。

根据现有技术的教导，通过改进合成方法或通过橡胶共混合有可能克服这个缺陷，还不会明显影响其它的聚合物性能。

改进合成方法包括在丙烯聚合成全同立构聚合物后，在全同立构聚合物存在下使乙烯和丙烯混合物共聚合。US 3 200 173、3 629 368 和 3 670 053，欧洲专利申请号 0077532 和 US 6 313 227 描述了在现有技术中有代表性的方法和组合物。

现在已发现，采用分两个聚合步骤的操作方式，有可能获得具有特别有利性能平衡的聚丙烯组合物，尤其是具有高刚性和良好的耐冲击性的聚丙烯组合物。在第一个步骤中，丙烯与较少量的一种或多种共聚单体聚合或共聚合，而在第二个步骤中，在第一个步骤所得到的丙烯聚合物存在下使乙烯/一种或多种 α -烯烃混合物共聚合。

因此，本发明涉及一种烯烃聚合物组合物，该组合物含有(以重量计，除非另外指出)：

A) 60-95%，优选地 65-90%丙烯均聚物，或含有 3%或 3%以下乙烯或一种或多种 C_4-C_{10} α -烯烃的丙烯共聚物或它们的组合，所述均聚物或共聚物的多分散性指数(P.I.)值是 4.6-10，优选地 5.1-8，采用 ^{13}C NMR 以在 25 $^{\circ}C$ 二甲苯中不溶部分为基测量的全同立构 pentads(mmmm)含量高于 98 摩尔%，优选地 98.5-99.5 摩尔%；

B) 5-40%，优选地 10-35%乙烯共聚物，它含有 40%-70%，优选地 47-62%丙烯或一种或多种 C_4-C_{10} α -烯烃或它们的组合，和任选地较低比例的二烯；

所述的组合物具有温升洗脱分级(TREF)曲线，该曲线是通过用二甲苯分级和收集在温度 40、80 和 90 $^{\circ}C$ 的部分所得到的，其中在 90 $^{\circ}C$ 收集部分的乙烯含量 Y 满足下述关系式(I)：

$$Y < -0.8 + 0.035X + 0.0091X^2$$

式中 X 是在 40 $^{\circ}C$ 收集部分中的乙烯含量，而 X 和 Y 以重量百分数表

示(相当于各自部分),并且在 25℃在二甲苯中可溶部分的特性粘度 $[\eta]$ 值为 1.8-4.2dl/g,优选地 2-4.2dl/g,更优选地 2.3-3.8。

本发明组合物的特别优选特征是:

-采用 GPC 测量的采用 M_w/M_n 比表示的在组分(A)中的分子量分布等于或高于 7,特别地是 7-20;

-采用 GPC 测量的在组分(A)中 M_z/M_w 比值等于或高于 3.6,特别地是 3.6-7;

-挠曲模量 900-2000MPa,更优选地 1100-1700MPa;

-熔体流动速率(MFR)0.5-45g/10min,更优选地 2-35g/10min(在条件 L 下测量的,即在 230℃、2.16kg 负载下测量的)。

共聚合乙烯的总量优选地是以重量计 1.5-24%。正如前面已指出的,可以采用包括至少两个步骤的聚合法制备本发明的组合物,其中在第一个步骤中将一种或多种相关单体聚合生成组分(A),而在接下的一个或多个步骤中,乙烯-丙烯、乙烯-丙烯和一种或多种 $C_4-C_{10}\alpha$ -烯烃,乙烯和一种或多种 $C_4-C_{10}\alpha$ -烯烃和任选地二烯的混合物聚合生成组分(B)。

因此,本发明还涉及一种采用顺序聚合法制备上述组合物的方法,该方法包括至少两个顺序步骤,其中在分开的相继步骤中制备组分(A)和(B),在除第一个步骤外的每个步骤中,在生成的聚合物和在前面步骤使用的催化剂存在下操作。只是在第一个步骤添加催化剂,但是它在所有相继步骤中仍是有活性的。组分(A)优选地是在单个聚合步骤中制备的。聚合步骤的顺序不是关键的方法特征,然而组分(A)优选地是在组分(B)前制备的。

这种聚合反应可以在液相、气相或液-气相中进行。

例如,可能的是使用液体丙烯作为稀释剂进行丙烯聚合反应步骤,接着的共聚合反应步骤在气相中进行,除丙烯部分脱气外没有中间步骤。

合适的反应器实例是连续操作的搅拌反应器、环管反应器、流化床反应器或水平或垂直搅拌粉末床反应器。因此,也可以使用多个串联反应器进行这个反应。

可能使用级联搅拌气相反应器进行该聚合反应,这些反应器串联连接,并且其中采用垂直搅拌器使粉末反应床保持运动。该反应床通

常由在各个反应器中聚合的聚合物构成。

可以在乙烯和/或一种或多种 C_4 - C_{10} α -烯烃存在下使丙烯聚合生成组分(A), C_4 - C_{10} α -烯烃例如像丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1和辛烯-1或其组合。

正如前面所指出的,可以在共轭或非共轭二烯存在下,乙烯与丙烯(优选的)和/或一种或多种其它 C_4 - C_{10} α -烯烃共聚合生成组分(B),所述的二烯例如是丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯和亚乙基-降冰片烯-1。若有二烯时,其二烯的量典型地是以(B)重量计 0.5-10 重量%。

有关这些聚合反应步骤的反应时间、压力和温度不是关键的,但温度是 20-150℃,特别地 50-100℃是最好的。压力可以是大气压或更高一些。

采用已知的调节剂,特别是氢可以调节分子量。

采用气相聚合方法也可以制备本发明的组合物,该方法是采用至少两个相互连接的聚合反应段进行的。在欧洲专利申请 782 587 中说明了所述类型的方法。

详细地,上述的方法包括在催化剂存在下,在反应条件下把一种或多种单体加到所述的聚合反应段,收集所述聚合反应段的聚合物产物。在所述的方法中,生长的聚合物颗粒在快速的流化条件下向上流过所述聚合反应段(提升器)的一段(第一段),离开所述的提升器进入聚合反应段(下降管)的另一段(第二段),它们在重力作用下以密实形式通过第二段向下流动,离开所述的下降管,再加入到提升器中,因此确定了聚合物在提升器与下降管之间的循环。

在下降管中达到了高的固体密度值,该值接近聚合物的体积密度。于是沿着流动方向可以实现压力的正增加,因此有可能借助特定的机械工具把聚合物再加入提升器。以这种方式,建立起"回路"循环,其循环是由两个聚合反应段之间的压力平衡和由加入该系统的压头损失所确定的。

一般而言,将含有相关单体的气体混合物加到所述的提升器中能确定在该提升器中快速流化条件。优选的是使用(适当时)气体分配设备,在把聚合物再加入到所述提升器的加入点下面加入气体混合物。气体送到提升器的速度高于在操作条件下的气体输送速度,优选地是 2-15m/s。

一般而言,离开提升器的聚合物和气体混合物送到固/气分离段。采用通常的分离设备可以进行固/气分离。聚合物由分离段进入下降管。对离开分离段的气体混合物进行压缩、冷却,如果适当,添加补充单体和/或分子量调节剂后再转移到提升器。可以借助气体混合物的循环管线进行其转移。

采用适合于控制固体流动的设备,例如机械阀,计量离开下降管的聚合物的量,可以控制聚合物在两个聚合反应段之间的循环。

操作参数(例如温度)是气-相烯烃聚合方法中的那些通常参数,例如温度 50-120℃。

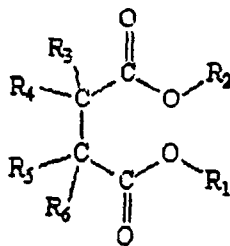
可以在操作压力 0.5-10MPa,优选地 1.5-6MPa 下实施这个方法。

有利地,在聚合反应段应保持一种或多种惰性气体,其量是惰性气体分压之和优选地保持在气体总压的 5-80%。惰性气体例如可以是氮气或丙烷。

可以在所述提升器的任何点把各种催化剂加到提升器中。但是,也可以在下降管的任何点加入所述的催化剂。这种催化剂可以是任何物理状态的催化剂,因此可以使用固态或液态的催化剂。

优选地,该聚合反应是含有固体催化剂组分的 Ziegler-Natta 催化剂,该固体催化剂组分含有:

a) Mg、Ti 和卤素以及选自琥珀酸酯,优选地选自下式(I)琥珀酸酯的电子给体:



式中基团 R_1 和 R_2 可以相同或不同,各自是 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团,它们任选地含有杂原子;基团 R_3 - R_6 可以相同或不同,各自是氢或 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团,它们任选地含有杂原子,以及与同一碳原子连接的基团 R_3 - R_6 可以连接一起形成环,其条件是当 R_3 - R_5 同时是氢时, R_6 是选自伯支链的,仲或叔烷基基团、环

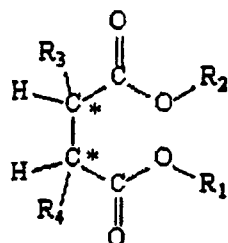
烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团，它们有 3-20 碳原子，或任选地含有杂原子的、具有至少四个碳原子的直链烷基基团的基团；

b) 烷基铝化合物以及，任选地(而优选地)，

c) 一种或多种电子-给体化合物(外给体)。

其它的优选催化剂是如前面定义的 Ziegler-Natta 催化剂，但是其中固体催化剂组分(a)除 Mg、Ti 和卤素外还含有至少两种电子给体化合物，所述催化剂组分的特征在于至少一种电子给体化合物选自在下述条件下不可提取的琥珀酸酯，达 20 摩尔%以上，该电子给体化合物的量是以给体总量计 15-50 摩尔%，和至少另一种电子给体化合物，它在同样条件下是可提取的，达 30 摩尔%以上。

将 20 摩尔%以上不可提取的琥珀酸酯定义为非提取的琥珀酸酯。将 30 摩尔%以上可提取的电子给体化合物定义为可提取的电子给体化合物。优选地，不可提取的琥珀酸酯的量是以电子给体化合物总量计 20-45 摩尔%，更优选地 22-40 摩尔%。在上述的不可提取琥珀酸酯中，特别优选的是下式琥珀酸酯：



式中基团 R_1 和 R_2 可以相同或不同，各自是 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团，它们任选地含有杂原子，基团 R_3 和 R_4 可以相同或不同，各自是 C_1 - C_{20} 烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团，它们任选地含有杂原子，其条件是它们中的至少一个是支链烷基；所述的化合物相对于在式(II)结构中确定的两个非对称碳原子是(S,R)或(R,S)类的立体异构体，它们以纯形态或混合形态存在。

在可提取的电子给体化合物中，特别优选的是有机二羧酸或单羧酸酯，例如苯甲酸酯、丙二酸酯、邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯。

优选的是邻苯二甲酸烷基酯。

按照如下方式进行提取性试验。

A 制备固体催化剂组分

在 0℃, 往用氮气净化的 500ml 四颈圆底烧瓶中加入 250ml TiCl_4 。在搅拌的同时, 加入 10.0 g 微球形的 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (按照 US 4 399 054 中的实施例 2 所描述的方法制备的, 但操作采用 3 000rpm 而不是 10 000 rpm)。还添加了 4.4mM 的选择电子给体化合物。

将温度升到 100℃, 并在这个温度下保持 120min。然后, 停止搅拌, 让固体产物沉降, 虹吸除去其上清液。

添加 250ml 新的 TiCl_4 。在搅拌下, 该混合物在 120℃ 达 60min, 然后虹吸除去其上清液。其固体(A)用 60℃ 无水己烷洗涤六次 ($6 \times 100\text{ml}$), 真空干燥, 再定量分析测定 Mg 和电子给体化合物。因此可确定电子给体化合物与 Mg 的比(比 A)。

B 固体 A 的处理

在氮气气氛下, 往配备机械搅拌器和过滤隔膜的 250ml 夹套玻璃反应器中加入 190ml 无水 n-正己烷、19mM AlEt_3 和 2g 在 A 中描述制备的催化剂组分。在搅拌(搅拌速度 400rpm)下, 该混合物在 60℃ 加热 1h。此后过滤该混合物, 再用 60℃ n-正己烷洗涤四次, 最后在 30℃ 真空干燥 4 h。再定量分析测定这种固体的 Mg 和电子给体化合物。因此可确定电子给体化合物与 Mg 的比(比 B)。

根据下式计算电子给体化合物的提取性: 提取 ED 的 % = (比 A - 比 B) / 比 A。

在上述催化剂组分中使用的琥珀酸酯优选实例是 2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙酯、2,2-仲-丁基-3-甲基琥珀酸二乙酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二乙酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二乙酯、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-双(环己基甲基)琥珀酸二乙酯、2,3-二-叔-丁基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丁基琥珀酸二乙酯、2,3-二新戊基琥珀酸二乙酯、2,3-二异戊基琥珀酸二乙酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二乙酯、2,3-(9-芑基)琥珀酸二乙酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二乙酯、2-叔-丁基-3-异丙基琥珀酸二乙酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二乙酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二乙酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二乙酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二乙酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二乙酯、2,2,3,3-四

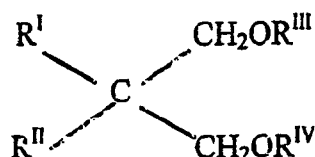
丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二异丁酯、2,2-仲-丁基-3-甲基琥珀酸二异丁酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二异丁酯、2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二异丁酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2,3-二苄基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二异丁酯、2,3-二叔-丁基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丁基琥珀酸二异丁酯、2,3-二新戊基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异戊基琥珀酸二异丁酯、2,3-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二异丁酯、2,3-正-丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-(9-芑基)琥珀酸二异丁酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二异丁酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二异丁酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二异丁酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二异丁酯、2-n-丙基-3-(环己基甲基)琥珀酸二异丁酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二异丁酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二异丁酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二异丁酯、2,2,3,3-四丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二新戊酯、2,2-二-仲-丁基-3-甲基琥珀酸二新戊酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二新戊酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-二苄基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二新戊酯、2,3-二叔-丁基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丁基琥珀酸二新戊酯、2,3-二新戊基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异戊基琥珀酸二新戊酯、2,3-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二新戊酯、2,3-n-丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-(9-芑基)琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二新戊酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二新戊酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二新戊酯、2-n-丙基-3-(环己基甲基)琥珀酸二新戊酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二新戊酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二新戊酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二新戊酯、2,2,3,3-四丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二新戊酯。

特别优选的是 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-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-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二乙酯、2,3-二苄基琥珀酸二异丁酯、2,3-

二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二异丁酯、2,3-n-丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-二苄基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丁基琥珀酸二新戊酯、2,3-n-丙基琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二新戊酯。

烷基-Al 化合物(b)优选地选自三烷基铝化合物, 例如像三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还可能使用三烷基铝化合物与烷基卤化铝、烷基氢化铝或烷基倍半氯化铝的混合物, 例如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 。

外给体(c)可以是与式(I)和(II)琥珀酸酯相同或不同类型的给体。合适的外电子-给体化合物包括硅化合物、醚、酯, 例如邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、琥珀酸酯, 它们还具有与式(I)和(II)不同的结构、胺、杂环化合物, 特别是 2,2,6,6-四甲基哌啶、酮和式(III)的 1,3-二醚:



式中 R^{I} 和 R^{II} 相同或不同, 是 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 环烷基或 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 芳基; R^{III} 和 R^{IV} 相同或不同, 是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 或 1,3-二烯, 其中 2 位的碳原子属于由 5、6 或 7 个碳原子构成的并含有两或三个不饱和性的一环或多环结构。

在公开的欧洲专利申请 361493 和 728769 中描述了这类醚。

特别优选的外给体类是式 $\text{R}_a^7\text{R}_b^8\text{Si}(\text{OR}^9)_c$ 硅化合物, 式中 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^7 、 R^8 和 R^9 是任选地含有杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烃基。特别优选的是硅化合物, 式中 a 是 1, b 是 1, c 是 2, R^7 和 R^8 中至少一个选自支链烷基、链烯基、亚烃基、环烷基或芳基基团, 它们有 3-10 个碳原子, 还任选地含有杂原子, R^9 是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基, 特别地是甲基。这样一些优选硅化合物实例是环己基甲基二甲氧基硅烷、二苄基二甲氧基硅烷、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-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷, 3,3,3-三氟丙基-2-乙基哌啶基-二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基

硅烷。此外，其中 a 是 0、 c 是 3、 R^8 是支链烷基或环烷基基团，它们任选地含有杂原子，以及 R^9 是甲基的硅化合物也是优选的。这样一些优选硅化合物实例是环己基三甲氧基硅烷、叔-丁基三甲氧基硅烷和己基 (hexyl) 三甲氧基硅烷。

特别优选的硅化合物特殊实例是环己基甲基二甲氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷。

优选地，电子给体化合物(c)用量是使有机铝化合物与上述电子给体化合物(c)的摩尔比为 0.1-500，更优选地 1-300，特别地 3-100。

正如前面所解释的，固体催化剂组分除了上述电子给体外还含有 Ti、Mg 和卤素。特别地，该催化剂组分含有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物，和卤化镁载带的上述电子给体化合物。卤化镁优选地是活性形态的 $MgCl_2$ ，人们由专利文献普遍地知道它可以作为 Ziegler-Natta 催化剂的载体。专利 US 4 298 710 和 US 4 495 338 首先描述了这些化合物在 Ziegler-Natta 催化中的用途。由这些专利知道，在烯烃聚合反应的催化剂组分中用作载体或助-载体的活性形态二卤化镁可用 X-射线谱表征，其中在非活性卤化物谱中出现的最强衍射线的强度降低，并且该最强衍射线被环状衍射花样取代，其环状衍射花样的最大强度相对于较强线角度向较低角度移动。

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-卤醇化物，其中 n 是钛的价， y 是 1- n 之间的数， X 是卤素， R 是有 1-10 个碳原子的烷基。

可以根据在该技术领域描述的几种熟知方法制备这种固体催化剂。

根据一种优选的方法，让式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的钛化合物与氯化镁反应可以制备这种固体催化剂组分，式中 n 是钛的价， y 是 1- n 之间的一个数，优选地是 $TiCl_4$ ，氯化镁是由式 $MgCl_2 \cdot pROH$ 加成物得到的，式中 p 是 0.1-6，优选地 2-3.5 间的一个数， R 是有 1-18 个碳原子的烷基。在该加合物熔化温度(100-130℃)与搅拌条件下操作，在与该加合物不混溶的惰性烃存在下，让醇与氯化镁混合可以合适地制备球形加成物。然后，将该乳液快速骤冷，从而使加成物固化成球形颗粒。

US 4 399 054 和 US 4 469 648 描述了根据这种方法制备的球形加成物实例。如此得到的加成物可以直接与 Ti 化合物进行反应，或可

以先进行热控脱醇作用(80-130℃), 于是得到醇摩尔数一般低于 3, 优选地 0.1-2.5 的加成物。可以让这种加成物(已脱醇的或同样地)悬浮于冷的 TiCl_4 (一般 0℃)中进行与 Ti 化合物的反应; 该混合物加热到 80-130℃, 并在这个温度保持 0.5-2h. TiCl_4 处理可以进行一次或多次。在 TiCl_4 处理时可以添加一种或多种电子给体化合物。

不管采用什么样的制备方法, 一种或多种电子给体化合物的最后量优选地是这样的, 即相对于 MgCl_2 的摩尔比是 0.01-1, 更优选地 0.05-0.5。

WO 00/63261、WO 01/57099 和 WO 02/30998 描述了所述的催化剂组分和催化剂。

可以用于本发明方法的其它催化剂是茂金属-类催化剂, 如 US 5 324 800 和 EP-A-0 129 368 中所描述的; 特别有利的是桥联双-茚基茂金属, 例如 US 5 145 819 和 EP-A-0 485 823 中所描述的。另一类合适的催化剂是所谓的可限形状催化剂, 如 EP-A-0 416 815(Dow)、EP-A-0 420 436 (Exxon)、EP-A-0 671 404、EP-A-0 643 066 和 WO 91/04257 中所描述的。

这些催化剂可以与少量的烯烃进行预接触(预聚合反应)。

本发明的组合物还可以含有在该技术领域通常使用的添加剂, 例如抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂、成核剂、着色剂和填料。

特别地, 加入成核剂致使重要的物理-机械性能获得显著改善, 例如挠曲模量、热畸变温度(HDT), 屈服拉伸强度和透明性。

成核剂的典型实例是对叔丁基苯甲酸盐和 1,3-和 2,4-二苯亚甲基山梨糖醇。

优选地, 加到本发明组合物的成核剂的量是以总重量计 0.05-2 重量%, 更优选地 0.1-1 重量%。

添加无机填料, 例如滑石、碳酸钙和矿物纤维也致使某些机械性能获得改善, 例如挠曲模量和 HDT。滑石也可能有成核作用。

下面实施例列出了这些特点, 这些实施例用于说明本发明而非限制其发明。

采用下面报告的方法测定了涉及这些实施例聚合物材料的数据。

-MFR: ASTM D 1238, 条件 L, 230℃, 2.16Kg;

-特性粘度 $[\eta]$: 在 135℃四氢化萘中测定的;

-Mn(数均分子量), Mw(重均分子量)和 Mz(z 均分子量): 采用凝胶渗透色谱法(GPC)测定, 使用 1,2,4-三氯苯; 详细地, 制备浓度 70mg/50ml 稳定 1,2,4-三氯苯 (250µg/ml BHT(CAS REGISTRY NUMBER128-37-0))样品; 这些样品然后加热到 170℃达 2.5h 进行溶解; 使用同样稳定的溶剂, 在 145℃以流速 1.0ml/min 在 Waters GPCV2000 上进行这些测定; 三种聚合物实验室柱串联使用(Plgel, 20µm 混合的 ALS, 300 X 7.5mm);

-乙烯含量: 采用 IR 光谱法;

-挠曲模量: ISO 178;

-伊佐德: 根据 ISO 180/1A 方法测量;

-断裂能: Basell 法 17324(参见下面); 采用与测量韧/脆转变温度(下面描述的)同样的试验样品和试验方法, 但在本发明的情况下测量在-20℃下使样品断裂所需要的能量。

测量韧/脆转变温度

按照要求采用的内部方法 MA 17324 测量。

根据这种方法, 使用自动的计算机化冲击锤通过冲击测定双-轴耐冲击性。

使用圆形手冲床(直径 38mm)切割得到圆形试验样品。它们在 23℃与 50 RH 下调节至少 12h, 然后放入达到试验温度的恒温槽中 1h。

在冲击锤(5.3kg, 半球形冲头, 直径 1/2")冲击静置于环形支架上的圆形样品时, 检测力-时间曲线。使用的机器是 2 型 CEAST6758/000。

D/B 转变温度系指样品受到所述冲击试验时, 50%样品发生脆性断裂的温度。

根据下述方法制备了用于 D/B 测量的尺寸 127x127x1.5mm 板。

注塑压机是 Negri Bossi™型(NB90), 其合模力 90 吨。该模具是矩形板(127x127x1.5mm)。

下面说明主要工艺参数:

背压(巴):	20
注射时间(s):	3
最大注射压力(MPa):	14
注射液压压力(MPa):	6-3
第一保压液压压力(MPa):	4±2

第一保压时间(s):	3
第二保压液压压力(MPa):	3±2
第二保压时间(s):	7
冷却时间:	20
模具温度(℃):	60

熔体温度是 220-280℃。

测量全同立构五单元 (pentads) 含量

将 50mg 各个二甲苯不溶部分溶于 0.5mL $C_2D_2Cl_4$ 中。

使用 Bruker DPX-400(100.61Mhz, 90°脉冲, 脉冲间 12s 延迟)获得 ^{13}C NMR 谱。每个谱储存约 3000 个瞬态; mmmm pentad 峰(21.8ppm) 用作参比。

如文献(Inoue Y.等人,《聚合物》(Polymer), 1984, 25, 1640 和 Chujo R.等人,《聚合物》, 1994, 35, 339)中所描述的进行微结构分析。

多分散性指数(PI): 测定聚合物分子量分布。为了测定 PI 值, 使用 Rheometrics (USA)销售的 RMS-800 平行板式流变仪型, 在从 0.01 拉德/秒增加至 100 拉德/秒的振动频率下操作, 在温度 200℃测量了在低模量值例如 500 Pa 的模量分离。由其模量分离值, 采用下述方程式可以推导出 PI:

$$PI = 54.6 \times (\text{模量分离})^{-1.76}$$

式中模量分离(MS)定义为:

$MS = (\text{在 } G' = 500\text{Pa 的频率}) / (\text{在 } G'' = 500\text{Pa 的频率})$, 式中 G' 是储能模量, 而 G'' 是损耗模量。

在 25℃二甲苯中可溶和不溶级分: 在搅拌下, 在 135℃将 2.5g 聚合物溶于 250ml 二甲苯中。20 分钟后, 将溶液冷却到 25℃, 仍继续搅拌, 然后任其沉降 30 分钟。使用滤纸过滤其沉淀, 溶液在氮气流下进行蒸发, 而残留物在 80℃真空下干燥直到达到恒重。因此, 可以计算出在室温(25℃)下可溶和不溶聚合物的重量百分数。

温升洗脱分级(TREF)

采用下述方法在二甲苯中测定。

主分级容器由 500ml 双壁反应器组成。由上面加入振动混合器。提取过程的预热溶剂可以通过管道进入该反应器, 而该管道位于该容

器下出口附近。

将 5g 聚合物溶于 400ml 沸腾二甲苯中，用 5g/l 2,6-二-叔-丁基-4-甲基酚进行稳定，这样启动该 TREF 方法。为了沉淀该聚合物，采用恒温器以冷却速度 10℃/h 控制该溶液线性地冷却到 25℃。

第一步。将晶体悬浮液加热到第一个洗脱温度(40℃)，用振动混合器搅拌该设备中的聚合物晶体并提取 15 分钟。然后通过下部阀门排出聚合物溶液，而余下的聚丙烯晶体留在提取器中。该溶液倒入 800ml 冷丙酮(温度<0℃)中，洗脱的聚合物进行沉淀。该沉淀用 Buchner-漏斗(glas fritte No. 3)过滤，使用冷丙酮(温度<0℃)洗涤。分离的聚合物部分然后在 100℃真空下干燥约 4-5h，再称重。

第二步。将提取器的温度升高到所希望的温度，再将同样温度的 400 ml 二甲苯加到分级容器中。然后再在该设备中的余下聚合物晶体提取 15 分钟。再排出聚合物溶液，溶解的聚合物进行沉淀与过滤。

然后，在下述温度等条件下再重复这个步骤，直到接近 125℃，溶剂的沸点。在这个温度，整个聚合物应该都已提取。

实施例 1 和对比实施例 1 和 2

固体催化剂组分的制备

在 0℃，往用氮气净化的 500mL 四颈圆底烧瓶加入 250mL TiCl_4 。在搅拌的同时，加入 10.0g 微球形 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (按照 US 4 399 054 中的实施例 2 所描述的方法制备的，但操作采用 3 000rpm 而不是 10 000 rpm)和 7.4mmol 2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯。该温度升到 100℃，并保持 120min。然后，停止搅拌，让固体产物沉降，虹吸除去其上清液。再添加 250mL 新的 TiCl_4 。这种混合物在 120℃反应 60min，然后虹吸除去其上清液。固体用 60℃无水己烷洗涤六次(6x100mL)。

催化剂系统和预聚合反应处理

在将上述固体催化剂组分加到聚合反应器之前，在 12℃下，其催化剂组分与三乙基铝(TEAL)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)接触 24 分钟，其量是 TEAL 与固体催化剂组分的重量比等于 11，TEAL/DCPMS 的重量比等于 4.4。

该催化剂系统在加到第一个聚合反应器之前，让其在 20℃液体丙烯中保持悬浮状达约 5 分钟，这样让其催化剂系统进行聚合反应。

聚合反应

在一组三个反应器中以连续方式进行该聚合反应，这些反应器配备了将产物从一个反应器转移到与其相邻的另一个反应器的设备。头两个反应器是液相反应器，而第三个反应器是流体床气相反应器。在第一和第二个反应器中制备组分(A)，而在第三个反应器中制备组分(B)。

氩用作分子量调节剂。

气相(丙烯、乙烯和氩)连续地通过气相色谱法进行分析。

在反应结束时，排出粉末并在氩气流下进行干燥。

主要聚合反应条件和在三个反应器中生成聚合物的相关分析数据列于表 1。

然后，把聚合物颗粒加到转鼓中，其中它们与 0.2 重量 % Irganox B 225 (由约 50% Irganox 1010 和 50% Irgafos 168 构成)、0.3 重量 % GMS90 (甘油单硬脂酯)和 0.09 重量 % 苯甲酸 Na 混合，得到成核组合物。前面所述的 Irganox 1010 是季戊四烷基四 3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯，而 Irgafos 168 是三(2,4-二-叔-丁基苯基)亚磷酸酯。

然后，在氩气气氛下，使用双螺杆挤出机在旋转速度 250rpm 和熔体温度 200-250℃ 下挤出该聚合物颗粒。

如此得到的聚合物的性能列于表 2。在同一表中还列出两种对比成核组合物的性能(对比实施例 1 和 2)，它们具有接近可比的 MFR、多相结构和组成。

对比实施例 1 的对比聚合物组合物组成如下(所有的量以重量计):

A) 83.5% 丙烯均聚物，其 MFRL 为 33g/10min，二甲苯不溶物含量 98.8%，PI 为 4.3;

B) 16.5% 丙烯/乙烯共聚物，它含有 45% 乙烯;

还含有 0.3% GMS90、0.12% Irganox B225 和 0.09% 苯甲酸 Na。

此外，所述的对比组合物含有 15.3 重量 % 在二甲苯中可溶的部分，它的特性粘度值为 2 dl/g，还具有下述特性:

- (A)的二甲苯不溶部分的(mmmm): 99.1 摩尔 %;

- (A)的 M_w/M_n : 10.1;

- (A)的 M_z/M_w : 3.5;

-Y: 15.1 重量 %;

-X: 37.7 重量%。

对比实施例 2 的对比聚合物组合物组成如下(所有的量以重量计):

A) 82%丙烯均聚物, 其 PI 为 4.3;

B) 18%丙烯/乙烯共聚物, 它含有 50%乙烯;

还含有 0.3%GMS90、0.12% Irganox B225 和 0.09%苯甲酸 Na.

此外, 所述的对比组合物含有 16 重量%在二甲苯中可溶的部分, 它的特性粘度值为 2.58dl/g, 还具有下述特性:

- (A)的二甲苯不溶部分的(mmmm): 99.1 摩尔%;

- (A)的 Mw/Mn: 10.1;

- (A)的 Mz/Mw: 3.5.

表 1

聚合反应		第一个 反应器	第二个 反应器	第三个 反应器
温度	℃	70	70	80
压力	巴	40	40	18
停留时间	分钟	55	44	25
H ₂ 体积	mol ppm	7426	6990	---
C ₂ ⁻ /C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻	%	---	---	0.28
H ₂ /C ₂ ⁻	%	---	---	0.062
Split	wt%	64	17	19
聚合物分析				
MIL	dg/min	49.5	50.2	21
组分(A)的 PI	---	--	6	--
共聚合的 C ₂ ⁻ (总量)	wt%	--	---	8.4
二甲苯可溶物的 I.V. (总量)	dl/g	---	---	2.86
二甲苯不溶物	wt%	98.2	97.6	82.2
A 中的 X.I.(mmm)	摩尔%		98.8	
A 的 Mw/Mn			15.1	
A 的 Mz/Mw			4.7	
Y	wt%			8.2
X	wt%			41.2
在(B)中共聚合的 C ₂ ⁻	wt%	---	---	45

注：H₂ 体积=在液体单体中的氢浓度；C₂=乙烯；C₃=丙烯；Split = 以总重量计，在相关反应器中制备的聚合物量；总量=系指整个聚合物组合物；I.V. =特性粘度；X.I.(mmmm) =在 25℃的二甲苯中在不溶(A)部分中全同立构 pentads 含量。

表 2

实施例的聚合物	1(成核的)	对比 1 (成核的)	对比 2 (成核的)
MFR (g/10')	21	21.3	21
PI (A)	6	4.3	4.3
挠曲模量(MPa)	1544	1510	1426
伊佐德(kJ/m ²), 23℃	6.6	6	5.9
伊佐德(kJ/m ²), 0℃	5.2	3.8	4.6
伊佐德(kJ/m ²), -10℃	5	3.6	4.5
伊佐德(kJ/m ²), -20℃	4.4	3.8	4.4
断裂能(J), -20℃	14.1	13.1	13.8
D/B(℃)	<-50	-47	<-50

注：D/B = 韧/脆转变温度