

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F210/06
C08F 8/50



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99817072.0

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 29 日 [11] 授权公告号 CN 1182165C

[22] 申请日 1999. 11. 12 [21] 申请号 99817072. 0
[86] 国际申请 PCT/FI1999/000942 1999. 11. 12
[87] 国际公布 WO2001/036502 英 2001. 5. 25
[85] 进入国家阶段日期 2002. 7. 8
[71] 专利权人 波利亚里斯技术有限公司
地址 芬兰波尔沃
[72] 发明人 B · 马尔姆 P · 耶斯凯莱伊宁
T · 维斯特伯格
审查员 林 琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 多相共聚物
[57] 摘要

通过将起始聚丙烯多相共聚物减粘裂化制备具有良好流动性和冲击性能的聚丙烯多相共聚物，起始聚丙烯多相共聚物中的无定形橡胶的特性粘度为 2dl/g 或更高，在所述无定形橡胶中的乙烯含量为 20% 重量至 45% 重量(以 AM 中的 C₂ 测定)。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备具有良好流动性和冲击性能的聚丙烯多相共聚物的方法，所述方法包括将起始聚丙烯多相共聚物减粘裂化，其中所述起始
5 聚丙烯多相共聚物中的无定形橡胶的乙烯含量为 20%重量至 45%重量，特性粘度为 2dl/g 或更大，其中所述无定形橡胶以在室温下二甲苯可溶物部分来测定，所述乙烯含量通过表达为 AM 中的 C₂ 在二甲苯可溶物部分中用丙酮沉淀的无定形橡胶部分的乙烯含量来测定，表达为 AM 中的 C₂，所述特性粘度通过在二甲苯可溶物部分中用丙酮沉淀的
10 无定形橡胶的特性粘度测定，表达为 AM 的 IV。

2. 权利要求 1 的方法，其中在所述起始聚丙烯多相共聚物中的无定形橡胶的特性粘度在 135℃ 下的十氢化萘中测定为 2.5-4.5dl/g。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在所述无定形橡胶中的乙烯含量为 25%重量至 40%重量。

15 4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述起始聚合物的熔体流动速率为 0.3-40g/10min。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述无定形橡胶中含有 10-50%重量的起始聚合物。

20 6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中 $IV_{\text{橡胶}} > IV_{\text{基体}}$ 。

多相共聚物

发明领域

- 5 本发明涉及多相共聚物，更详细地讲，涉及聚丙烯(PP)的多相共聚物。

发明背景

- 10 PP 多相共聚物，也称做 PP 嵌段共聚物，包含具有分散的橡胶状共聚物相的聚合物基体。所述基体为均聚物或无规共聚物基体。所述橡胶状共聚物相为无定形橡胶(一种橡胶状聚合物)，通常为乙烯-丙烯共聚物(橡胶)，和半结晶乙烯共聚物的反应器制共混物(reactor blend)。

- 15 多相共聚物在两个或多个反应器中制备。基体均聚物或无规共聚物可采用齐格勒-纳塔催化剂系统，在一个或多个淤浆反应器或本体(回路)反应器或气相反应器或二者的组合中，通过标准聚合反应制备。在第二阶段中，继续所述聚合反应，用一个或多个气相反应器在所述基体聚合物中制备橡胶状共聚物相。

- 20 在第二阶段，橡胶相的组成通过乙烯/丙烯的比率和氢气的量来控制。所述共聚单体的比率(CR)(乙烯/丙烯，单位 mol/mol，也可表达为： $CR=C_2/C_3$)决定了所述橡胶状共聚物的组成。当 CR 等于或大于 9 时，主要生成乙烯共聚物，而当 CR 小于大约 0.1 时，主要生成 PP 无规共聚物。通常，CR 值越低，在所述橡胶相中存在的乙烯共聚物就越少。

- 25 所述无定形橡胶的含量通常通过将所述聚合物溶解在二甲苯中来评定。在室温(RT)下，二甲苯可溶物的量 XS(%重量)相应于橡胶的量。所述橡胶组成通过二甲苯可溶物中乙烯的含量(%重量)，即 AM 中的 C_2 来定义，这里的 AM 为在室温下用丙酮沉淀出的二甲苯可溶物部分中的无定形橡胶的含量。

第二阶段中氢气控制所述橡胶的分子量，一般可通过用丙酮沉淀的二甲苯可溶物部分的无定形橡胶部分(AM)的特性粘度(IV)来测量。在 135℃下在十氢化萘(decaline)中测量特性粘度。

5 对于具有改进性能的 PP 多相共聚物、具有良好的流动性和冲击性能的新型材料仍有源源不断的需求，尤其是在模塑、注塑、薄壁包装(thin wall packaging)和工程应用上。

10 具有高熔体流动速率(如 MFR>40g/10min)，并具有中或高冲击强度的 PP 多相共聚物难以采用齐格勒-纳塔催化剂系统直接通过聚合反应来制备。产生困难是因为多相共聚物中的基体聚合物必须具有比最终共聚物的 MFR 高 50-100%的 MFR。反过来，这个要求意味着在所述基体聚合物的聚合反应中不得不使用非常高的氢气浓度。在许多情况下，这是不可行的。另外，MFR 非常高的基体很脆，这将影响整个共聚物。

15 具有非常高橡胶含量(XS>20%重量)的多相共聚物，所谓的耐超高冲击的共聚物或反应器制热塑性乙烯共聚物(rTPOs)，更加难于用高 MFR 的基体聚合物来制备。

另一条已知的制备高 MFR 产物的路线涉及化学处理，也就是将熔融的 PP 多相共聚物减粘裂化(过氧化物处理)。所述减粘裂化后的共聚物，也称做流变可控的聚合物，通常具有低的冲击性能。

20 通过用热或在更可控的条件下，用有机过氧化物将 PP 减粘裂化，这样由于长分子链更容易断裂或剪切，因而摩尔质量分布(molar mass distribution)MWD 将更窄，并且摩尔质量(molar mass) M_w 将下降，对应 MFR 的增大。MFR 随所用过氧化物的量的增大而增大。

25 因为通过减粘裂化使摩尔质量分布更窄以及摩尔质量减小，由此改善了流动性(=受控的流变学)。更窄的 MWD 同时也改变了聚合物的机械性能。例如，减粘裂化后的 PP 均聚物和无规共聚物和具有相同 MFR 的标准 PP 均聚物或无规共聚物比较，劲度(拉伸模量、弯曲模量)更低，冲击性能略高。

在减粘裂化过程中，乙烯聚合物和共聚物通过过氧化物交联。这意味着乙烯聚合物的摩尔质量将增加，相应于 MFR 的大幅下降。这点可通过生成凝胶和缺乏流动性看出来。

5 因均聚物或无规共聚物基体、无定形橡胶和半结晶乙烯共聚物形成了复杂的共混物组合物，使得 PP 多相共聚物(嵌段共聚物)的减粘裂化更复杂。降低所述基体聚合物和所述橡胶两者的摩尔质量，得到较高 MFR，但所述乙烯共聚物发生交联，将在 PP 共聚物中产生一些问题。

10 这种阴性反应将导致流动问题或凝胶。机械性能，劲度和冲击性能都将下降。将多相共聚物减粘裂化至一定的 MFR 比将相应的均聚物减粘裂化至同一 MFR 消耗更多的有机过氧化物，原因是和乙烯共聚物发生了阴性反应。增加昂贵的过氧化物的消耗，使得在所述多相共聚物中的橡胶状共聚物越多，因而橡胶状共聚物中的 PE 含量也越高。

15 本发明满足了对具有良好流动性和冲击性能的 PP 多相共聚物的需求。

发明概述

20 本发明提供了一种制备具有良好的流动性和冲击性能的聚丙烯多相共聚物的方法，所述方法包括用优选的橡胶组合物将聚丙烯多相共聚物减粘裂化。所述无定形橡胶的特性粘度为 2dl/g 或更大，并且所述橡胶中的乙烯含量(以 AM 中 C₂ 来测定)为 20%重量至 45%重量。所述橡胶必须具有比基体高的分子量，

$$IV_{\text{橡胶}} > IV_{\text{基体}}$$

25 因此，我们发现用优选的橡胶组合物制备的多相共聚物可被减粘裂化得到高 MFR 的物质，而不会造成明显的冲击性能损失。所述橡胶需要采用低共聚单体比率和足够高的分子量来制备。

因为在减粘裂化时降低了所述无定形橡胶的摩尔质量，所以应

该制备具有足够高的橡胶摩尔质量的起始多相共聚物。所述 AM 的 IV 应优选高于 2dl/g, 更优选高于 2.5dl/g, 这样所述减粘裂化后的共聚物能够满足良好冲击共聚物的标准。

5 并且, 需要适合的无定形橡胶, 可以制备出具有 $CR > 0.25$ 的橡胶。

更详细地讲, 减粘裂化后的 PP 多相聚合物在低温下良好的冲击性能由橡胶(XS 和 AM, 单位%重量)和所述橡胶共聚物组合物的量决定。具体地讲, 本发明包括 PP 多相共聚物的减粘裂化, 其中 AM 的 $IV \geq 2dl/g$, AM 中的 $C_2 > 20\%$ 重量(相应于 $CR > 0.25mol/mol$), AM 10 中的 $C_2 < 40\%$ 重量(相应于 $CR < 0.7mol/mol$)。

本发明的详细描述

在本发明中我们确定了一种用于减粘裂化而赋予良好的冲击性能的多相聚合物的优选的橡胶组合物。

15 “起始聚合物”是指包含具有分散的橡胶相的聚合物基体的多相聚丙烯聚合物。在所述起始丙烯聚合物中的基体可为均聚物或无规共聚物。所述橡胶状共聚物相一般为无定形橡胶的反应器制共混物, 橡胶状聚合物通常为乙烯-丙烯共聚物(橡胶)和半结晶乙烯共聚物。

20 所述起始聚合物可用任合常规的方法制备, 采用所述方法可以制备出满足下面讨论的特性粘度和乙烯含量标准的聚合物。一般所述方法包括制备聚合物基体的第一阶段和在所述聚合物基体中制备橡胶相的第二阶段。

所述聚合反应一般在齐格勒-纳塔型催化剂存在下进行。在本发明 25 中使用的齐格勒-纳塔型催化剂一般为丙烯立体定向的、高效的齐格勒-纳塔催化剂。一般在第二聚合反应阶段中的催化剂和第一聚合反应阶段中使用的催化剂相同。

第一阶段的聚合反应可在一个或多个本体反应器中进行, 优选

在回路反应器，或在一个或多个气相反应器中进行。所述反应器一般以串联连接。

在第一聚合反应阶段的任何或每一个反应器中任选使用共聚单体。优选使用 C_2-C_{10} 烯烃，如乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、
5 二烯或环烯烃，或上述物质的混合物作为共聚单体。

第二阶段的聚合反应(其中所述橡胶相在所述基体中聚合)优选在一个或多个气相反应器中进行。所述第二阶段的聚合反应一般主要在第一阶段聚合反应后立即进行，即是，将从第一聚合阶段回收的聚合产物导入第二聚合反应阶段的第一个气相反应器中。优选在第二聚合反应区中的气相反应器串联排列。
10

在所述第二聚合反应阶段的任何或每一个反应器中使用乙烯作为共聚单体。在第一或第二聚合反应阶段的任何或每一个反应器中，可使用不同量的氢气作为摩尔质量调节剂。

在优选的实施方案中，所述多相丙烯共聚物在一个包含至少一个本体反应区和至少一个气相反应区的系统中进行，其中所述本体反应区包扩至少一个本体反应器，所述气相反应区包扩至少一个气相反应器。所述反应器串联连接，优选所述本体反应区排列在所述气相反应区之前。在所述反应区之间可采用一个独立的阶段来防止反应剂被从第一阶段带入第二阶段。
15

根据优选的实施方案，所述聚合物基体在第一反应区(优选为本体反应区)中制备，而所述橡胶相在第二反应区(优选为气相反应区)中制备。
20

除了所用的实际的聚合反应器外，所述聚合反应系统还可包括许多其它反应器，如预反应器。所述预反应器包含任何用于预活化和/或预聚合所述催化剂和丙烯和/或其他 α -烯烃和/或乙烯(如需要)的
25 反应器。优选在所述反应系统中的所有反应器串联排列。

总之，根据本发明优选的实施例，所述多相丙烯共聚物的聚合反至少包含以下的步骤：

- 在第一反应区或反应器中，在催化剂存在下，将丙烯和任选的共聚单体和/或氢气进行聚合反应或共聚反应，

5 - 将第一聚合反应的产物及反应介质转入第二反应区或反应器中，并将乙烯共聚单体和任选的氢气和/或额外的丙烯进料到所述第二反应区或反应器中，

- 在第二反应区中，在第一聚合反应产物的存在下，继续所述聚合反应生成混合的聚合反应产物，

- 从第二反应区中回收所述聚合反应产物。

10 为了避免困难，应制备出具有其中乙烯共聚物部分尽可能少的橡胶共聚物部分的起始多相共聚物。这可通过适当地选择催化剂以及使用低的共聚单体比率，优选 CR 的范围为 0.25-0.7，更优选为 0.4-0.7(mol/mol)来实施。低的共聚单体比率得到较少量的乙烯共聚物，随后可用较少量的过氧化物来实施减粘裂化得到较高的 MFR。

15 减粘裂化前的起始聚合物的 AM 中的 $IV \geq 2\text{dl/g}$ ，更优选 2.5-4.5dl/g，AM 中的 C_2 为 20%重量至 40%重量，相应于 CR 为 0.25-0.7。所述起始聚合物的 MFR 为 0.1-60g/10min，通常更优选 0.3-40g/10min。所述起始聚合物中 XS 的量通常大于 10%重量，优选 10-50%重量。

另外，所述橡胶相和所述基体的适合的特性粘度比率为 ≥ 1 ，也就是说， $IV_{\text{橡胶}} \geq IV_{\text{基体}}$ 。

20 所述减粘裂化一般主要在起始聚合物制备后立刻进行，也就是说，从第二聚合反应阶段得到的产物可用于在挤出机的造粒阶段进行的减粘裂化。也可首先将所述第二聚合反应阶段的产物造粒，任选贮存，然后用造粒后的产物作为原料来实施减粘裂化。

25 所述起始聚合物的减粘裂化，也就是升高 PP 多相共聚物的 MFR，可以通过在挤出机中，在高温(反映出所选过氧化物的所谓的半衰期温度)下，通过标准方法采用有机过氧化物(例如 Luperox 101(得自 Elf Atochem)或 Triganox 101(得自 Akzo))进行。优选过氧化物的量为 150-1000ppm，所述减粘裂化在 180-300℃，优选 200-250℃的高

温下进行。

对于中等或高冲击强度的多相共聚物来说，所述产物的高 MFR 是指 MFR 大于 40g/10min。对于 XS>20%重量的耐超高冲击共聚物，如反应器制级(rTPOs)，高 MFR 是指大于 10g/10min。更通常，所制备的减粘裂化后的共聚物通常具有的减粘裂化比率 $MFR_{终}/MFR_{始}$ 等于或大于 2，优选至少为 3，经常至少为 4，这意味着减粘裂化后的共聚物的 MFR 至少为所述起始聚合物的 200%，优选至少 300%，并且经常至少为初始值的 400%。

由本发明制备的减粘裂化后的聚合物的冲击性能一般与减粘裂化前的聚合物的近似。在一个优选的方面，所述减粘裂化后的聚合物的冲击性能(尤其是根据 ISO6603-2 在低温下得到的落锤冲击性能测定仪的结果，在测试中具有和所述起始聚合物相同的破裂类型)为初始值的 80%，更优选为 90%。

下面将采用以下非限定性的实施例来对本发明做进一步的说明。

分析方法描述

MFR:

根据 ISO 标准 1133，在 230℃下用荷重为 2.16kg 的活塞测定聚合物的熔体流动速率。

二甲苯可溶物(XS):

二甲苯可溶物部分的测定(XS):

在 135℃及搅拌下将 2.0g 聚合物溶解在 250ml 对二甲苯中。30 ± 2 分钟后将溶液在室温下冷却 15 分钟，随后在 25 ± 0.5℃下沉降 30 分钟。所述溶液用滤纸过滤至两个 100ml 的烧瓶中。

将第一个 100ml 容器中的溶液在氮气流中蒸发，将残余物在 90℃下真空干燥至恒重。

$$XS\%=(100 \times m_1 \times v_o)/(m_o \times v_i)$$

m_0 =初始聚合物的量(g)

m_1 =残余物的重量(g)

v_0 =初始体积(ml)

v_1 = 分析样品的体积(ml)

5

二甲苯可溶物(AM)的无定形橡胶部分:

AM 的测定:

在强烈搅拌下, 将在二甲苯可溶物分析中的来自第二个 100ml 烧瓶的溶液用 200ml 丙酮处理。将沉淀物过滤并在 90℃ 下的真空烘箱中干燥。

10

$$AM\%=(100 \times m_2 \times v_0)/(m_0 \times v_1)$$

m_0 =初始聚合物的量(g)

m_2 =沉淀物的重量(g)

v_0 =初始体积(ml)

15

v_1 = 分析样品的体积(ml)

实施例 1-3

起始 PP 多相聚合物的制备以及减粘裂化。

所述起始 PP 多相共聚物在一个包括一个回路反应器和一个硫化床气相反应器串联连接而成的中试装置中制备。将催化剂、助催化剂和给体进料到所述回路反应器中。在将含有所述活性催化剂的固体聚合物装入气相反应器之前将反应器介质闪蒸除去。

20

在所述聚合反应中使用经过预聚的以 $MgCl_2$ 装载的 Ti 催化剂(根据专利 EP-A 491,566 及其参考文献制备)。助催化剂为三乙基铝 (TEA), 外部给体为二环戊烷二甲氧基硅烷(DCPDMS)。Al/Ti 的摩尔比率为 150, Al/给体的摩尔比率为 2。

25

在第一阶段(回路反应器)中制备 PP 均聚物基体, 在第二阶段(气相反应器)中继续所述聚合反应制备橡胶状共聚物。在回路反应器中

的聚合反应温度为 70℃，在气相反应器中的温度为 75℃。第一阶段的 MFR 和最终产物用独立的氢气进料来调节。采用低的共聚单体比率来制备所述橡胶相共聚物， $C2/C3=0.43(\text{mol/mol})$ 。所述均聚物基体的 MFR 为 49g/10min，最终共聚物的 MFR=12.1g/10min(稳定和造粒后)。使用含 1500ppm Irganox B215(得自 Ciba)和 500ppm 硬脂酸钙的标准制剂。

最终共聚物的乙烯含量为 7.6%重量(通过 FTIR 检测)，室温下的二甲苯可溶物部分 XS=23.3%重量，无定形部分(AM)为 20.6%重量。所述无定形相的乙烯含量，即 AM 中的 C2 为 28%重量，并且根据标准方法，在 135℃的十氢化萘中测量该部分的特性粘度(IV)，AM 的 IV 为 3.2dl/g(相应于由 GPC 测得的 M_w 为 480000)。

通过标准 ISO 试验测得所述共聚物的机械性能。所述起始共聚物的结果见表 A 中的 ex A。

所述 PP 多相共聚物 A 在一台小型的双螺杆挤出机(BE-25，得自 Berstorff，螺旋直径 = 25mm)中减粘裂化。在室温下将所述起始共聚物的颗粒浸入 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(商品名为 Triganox 101，得自 Akzo)的有机过氧化物中。采用三种过氧化物含量：280、380 和 500ppm(ex 1-3)。将所述颗粒加入挤出机中，使用 210℃的熔融温度。所用的各种过氧化物含量分别得到的 MFR 为 37g/10min、45g/10min 和 66g/10min 的最终共聚物，相应于减粘裂化比率为 3.1、3.8 和 5.5。通过减粘裂化，AM 的 IV 降低至 2.4dl/g(在 ex 2 中测得(所述 IV 值相应于 $M_w=280000$ ，具有 2.7 的窄 MWD))。

减粘裂化后的共聚物(ex 1-3)的机械性能结果列于表 A。和所期望的一样，减粘裂化后的劲度轻微下降，冲击下降但仍旧较高。

实施例 4-5

用 PP 无规共聚物基体制备所述起始 PP 多相共聚物以及减粘裂化。

除了所用外部给体为环己基甲基二甲氧基硅烷($Al/D=3$)代替

DCPDMS 外, 使用实施例 1-3 的方法制备起始 PP 共聚物。在第一阶段中所述基体聚合物现为乙烯含量为 3.2%重量、熔融温度为 144℃ 的 PP 无规共聚物。所述回路反应器的温度为 68℃。在气相反应器中采用单体比率 = 0.54(mol/mol)制备所述橡胶状共聚物。所述的 PP 无规共聚物基体的 MFR=13g/10min, 最终共聚物在造粒后的 MFR=5.1g/10 min。配方和实施例 1-3 的相同。

所述最终的 PP 多相共聚物的总乙烯含量为 14.6%重量, XS=28.4%重量, AM=27.6%重量且 AM 的 C2 = 28%重量, AM 的 IV=3 dl/g(相应于 $M_w = 448000$, MWD=9.7, 这部分还包括所述无规基体的 XS(大约 6-8%重量), 所述无规基体具有低的 M_w , 使 GPC 测得的 MWD 加宽)。

用 ISO 试验测得的 PP 共聚物的机械性能的见表 B 中的 ex B1。

(分析、测试和缩写同实施例 1-3。)

所述共聚物 B1 用实施例 1-3 的方法减粘裂化。所用的过氧化物的量为 150 和 400ppm, 得到最终的 MFR 为 11.9g/10 min 和 22g/10 min(ex 4和 5)。所述减粘裂化比率现在为 2.3 和 4.3。所述 AM 的 IV 下降至大约 2 dl/g(该 IV 值相应于测得的 $M_w = 217000$ (ex 4), 具有比所述起始共聚物更窄的 MWD=3.4)。

所测得的减粘裂化后的共聚物(ex 4和 ex 5)的机械性能列于表 B。在减粘裂化后的冲击强度仍然高。

实施例 6

用 PP 无规共聚物基体制备起始 PP 多相共聚物以及减粘裂化。

除了所述外部给体和实施例 1-3 相同为 DCPDMS 外, 起始共聚物用实施例 4-5 的方法制备。制得的 PP 无规共聚物基体的乙烯含量为 4%重量, 得到的熔融温度为 138℃。所述橡胶状共聚物如实施例 4-5 制备。所述无规共聚物基体的 MFR=12g/10min, 所述最终共聚物的 MFR 为 8g/10min(和实施例 4-5 配方和造粒相同)。

所述最终 PP 共聚物的总乙烯含量为 13%重量, XS 为 28.1%重量。AM 为 24.8%重量。所述 AM 的 C₂ 为 26%重量, AM 的 IV 为 1.7 dl/g(更低的 IV 是因为所述基体中的无定形部分(大约等于 6%重量)减少了所述橡胶的总 IV 值)。

5 分析和测试与实施例 4-5 相同。所述结果见表 B 中的 ex B2。

所述 PP 共聚物 B2 用实施例 4-5 的方法减粘裂化。所用的过氧化物的量为 360ppm, 得到最终 MFR 为 36g/10min(ex₆)。所述减粘裂化比率为 4.5。所述 AM 的总 IV 下降至 1.4 dl/g。减粘裂化后的 PP 共聚物的机械性能的结果(ex₆)列于表 B。所述落锤冲击强度仍然很好。

10

实施例 7

用 PP 无规共聚物基体制备所述起始 PP 多相共聚物及减粘裂化。

起始 PP 多相共聚物用实施例 6 的方法制备。PP 无规共聚物基体的乙烯含量为 1.7%重量, 得到熔融温度为 150℃。除了使用较少的 XS 含量外, 所述橡胶状共聚物的制备方法和实施例 6 的相同。所述 PP 无规共聚物基体的 MFR=3.8g/10min, 所述最终共聚物的 MFR 为 2.1g/10min。

15

(和实施例 6 的配方和造粒相同)。

20 所述最终 PP 多相共聚物的总乙烯含量为 7.3%重量, XS = 15.1%重量, AM = 12.2%重量。所述 AM 中的 C₂ 为 31%重量, AM 的 IV 为 2.4 dl/g。测试方法同实施例 6, 结果见表 B 中的 ex B3。

与实施例 6 相同的方法, 采用 480ppm 的过氧化物减粘裂化所述 PP 多相共聚物 B3。所述 MFR 升高至 20g/10min, AM 的 IV = 1.6 dl/g(ex₇)。所述减粘裂化比率为 9.5。

25

所述起始 PP 共聚物和减粘裂化后的 PP 共聚物的机械性能列于表 B。

这种低橡胶含量的 PP 多相共聚物和所述起始 PP 共聚物一样具

有良好的冲击强度。

实施例 8

具有高橡胶含量的起始 PP 多相共聚物的制备及减粘裂化。

- 5 除了在第二阶段中的橡胶共聚物的量更大外，用实施例 1-3 的相同方法制备起始 PP 多相共聚物。所述 PP 均聚物基体的 MFR=57g/10min，所述最终 PP 共聚物的 MFR = 4.7g/10min(稳定和造粒后)。

10 所述最终 PP 共聚物的乙烯含量为 13.2%重量，XS = 34.7，AM = 33.2%重量。所述 AM 中的 C2 为 29%重量，AM 的 IV = 4.3 dl/g(IV 相应于测得的 Mw = 788000，MWD=5)。

如实施例 1-3 进行测试，所述 PP 共聚物的结果见表 C(ex_C)。

- 15 如实施例 1-3 一样，通过使用 200ppm 的相同的过氧化物减粘裂化所述 PP 多相共聚物 C，得到 MFR=17.2g/10m(ex_8)。所述 AM 的 IV 降低至 2.9，相应于 Mw=309000，具有更窄的 MWD(MWD=2.9)。所述减粘裂化比率为 3.7，但由于 AM 的 IV 较高，可用更高减粘裂化比率(过氧化物)，并仍然能得到和所述起始共聚物相近的高劲度/冲击强度。所述机械性能(劲度/冲击强度)在低至-40℃时仍然很高。

20 比较实施例 1

用具有低 AM 的 IV 制备所述起始 PP 多相共聚物及减粘裂化。

除了使用更多的氢气控制橡胶胶状共聚物的第二阶段的 Mw 外，用实施例 1-3 的方法制备所述起始 PP 多相共聚物。

- 25 所述 PP 均聚物基体的 MFR=35g/10min，所述最终共聚物的 MFR = 22.9g/10min(稳定和造粒后)。

所述最终 PP 多相共聚物的乙烯含量为 3.9%重量，XS = 15.6%重量，AM = 12.9%重量。所述 AM 中的 C2 为 27%重量，AM 的 IV = 1.9 dl/g。测试结果见表 A(comp_A1)。

如实施例 1-3 的方法, 用 250ppm 相同的过氧化物减粘裂化所述 PP 多相共聚物 compA1, 得到的 MFR 升高至 52g/10min(compex 1)(减粘裂化比率 = 2.3)。所述冲击性能在 0℃ 已经开始下降。

5 比较实施例 2

用 PP 无规基体制备起始 PP 多相共聚物以及用非常高量的过氧化物来减粘裂化。

所述起始 PP 多相共聚物和实施例 4-5 中的相同, 表 B 中 ex B1。

除了过氧化物的量为 4000ppm 外, 用实施例 4-5 的方法制备所述多相共聚物, 得到的最终共聚物的 MFR = 330g/10min(compex 2)(减粘裂化比率 = 65)。所述冲击性能在 0℃ 已经开始下降。

比较实施例 3

所述起始 PP 多相共聚物和实施例 6 中的相同, 表 B 中的 ex B2。

除了过氧化物的量为 3000ppm 外, 用实施例 6 中的方法减粘裂化所述多相共聚物, 得到的最终共聚物的 MFR = 340g/10min(compex 3)(减粘裂化比率 = 43)。所述冲击性能在 0℃ 开始下降。

比较实施例 4-5

20 用高共聚单体比率制备起始 PP 多相共聚物以及减粘裂化。

除了所述给体为环己基甲基二甲氧基硅烷, Al/D = 1(Al/Ti=100) 外, 用实施例 1-3 的方法制备所述起始共聚物。用实施例 1-3 的方法制备所述 PP 均聚物基体, 但在第二阶段的气体比率为 0.85(mol/mol)。所述 PP 均聚物基体的 MFR = 9g/10min, 所述最终 PP 共聚物的 MFR=3.6g/10min(在稳定和造粒后)。

25 所述最终 PP 多相共聚物的乙烯含量为 12.6%重量, 二甲苯可溶物的 AM = 18.8%重量。所述 AM 的 C2 为 45%重量, AM 的 IV 为 2.4 dl/g。试验结果列于表 D(ex D1)。

按实施例 1-3 的方法, 采用 500-1000ppm 的过氧化物减粘裂化所

述 PP 多相共聚物 D1, 得到 MFR=16.8g/10min 和 34g/10min 的最终共聚物(~~compex 4-5~~)。所述起始共聚物具有良好的冲击性能, 而经过减粘裂化的共聚物在室温下就开始下降。所述减粘裂化比率为 4.7 和 9.4。和表 A 和表 B 中的例子相比, 过氧化物的消耗量更大。

5

比较实施例 6-7

除了在气相反应器中使用更低的氢气进料而导致 AM 的 IV 更高(较高的 Mw)外, 用比较实施例 4-5 的方法制备所述起始 PP 多相共聚物。

10

所述 PP 均聚物基体的 MFR 为 11g/10min 和共聚物的 MFR=3.8g/10min(稳定和造粒后)。

所述 PP 多相共聚物的乙烯含量为 12.5%重量和 AM=16.6%重量。所述 AM 中的 C2 为 45%重量和 AM 的 IV 为 3.9 dl/g。所述结果列于表 D(ex D2)。

15

如比较实施例 4-5 的方法, 采用 500-1000ppm 的过氧化物减粘裂化所述多相共聚物 D2, 得到 MFR 为 18.2g/10min 和 40g/10min(compex 6 和 7)的减粘裂化后的共聚物。所述减粘裂化比率为 4.8 和 10.5, 意味着在比较实施例 6-7 中消耗更多的过氧化物。所述起始共聚物具有良好的冲击性能, 而减粘裂化后的共聚物的这种性能在室温下下降很快。

20

在表 A-D 中使用了下列在落锤冲击强度试验中的破裂类型的缩写:

-duct = 延性

-d/br = 延性/脆性(具有屈服的破裂(failure with yielding))

25

-br/d = 脆性/延性(在屈服时破裂)

-br = britt=脆性

表 A

性质	单位	标准	ex A	ex 1	ex 2	ex3	comp A1	complex 1
MFR,2.16kg/ 230℃	g/10min	ISO 1133	12.1	37	45.4	66	22.9	52
总乙烯	%重量	FTIR	7.6				3.9	
二甲苯可溶物								
XS	%重量		23.3		22.6	22.5	15.6	
AM	%重量		20.6		20.7	20.3	12.9	
AM 中的 C2	%重量	FTIR	28			29	27	
AM 的 IV	dl/g		3.25		2.4		1.93	
二甲苯可溶物的 GPC 测试		GPC						
Mw					281000			
Mn					104200			
MWD					2.7			
ISO		ISO 527-2						
拉伸模量	Mpa	ISO 527-2	1180	1120	1070	1060	1530	1410
弯曲模量	Mpa	ISO 178	1160	1080	1060	950	1520	1380
缺口伊佐德冲击 强度, RT	KJ/m2	ISO 180/1A	18.5	13.9	12.5	10.8	6.7	5.9
缺口伊佐德冲击 强度, 0℃	KJ/m2	ISO 180/1A	13.4	10.6	9.7	7.9	5	4.6
缺口伊佐德冲击 强度, -30℃	KJ/m2	ISO 180/1A	9.6	7.8	7.3	6.2	4.3	4.2
落锤冲击强度试 验仪	重量	ISO 6603-2						
0℃								
总能量, Etot	J		41	40	40	29	30	23
破裂类型			duct (3) d/br (7)	duct (5) d/br (5)	duct (6) d/br (4)	d/br	d/br (6) br / d(4) br/d- br(5)	d/br (5) br/d- br(5)
-20℃		ISO 6603-2						
总能量, Etot	J		40	41	37	26	26	-
破裂类型			d/br	d/br	d/br	d/br(7) br/d(3)	d/br(3) br/d- br(7)	

Loop MFR	g/10 min	ISO	49	35
CR=C2/C3	mol/mol	1133	0.43	0.43
减粘裂化 过氧化物/ Triganox 101	ppm		- 280 380 500	- 250
减粘裂化比率 MFR _注 /MFR _外			- 3.1 3.8 5.5	- 2.3
挤出机熔融温度	℃		210 210 210	210
备注			从颗粒开始减粘裂化	从颗粒开始减粘裂化

表 B

性质	单位	标准	ex B1	ex 4	ex 5	comp ex 2	ex B2	ex 6	comp ex 3	ex B3	ex 7
MFR,2.16kg/ 230℃	g/ 10min	ISO 1133	5.1	11.9	22	330	8	36	340	2.1	20
基体中乙烯	%重量	FTIR	3.2				~4			1.7	
总乙烯	%重量	FTIR	14.6				13	12.8		7.3	7.4
二甲苯可溶物											
XS	%重量		28.4	28.2	26.8	27	28.1	26.6	28	15.1	14.9
AM	%重量		27.6		24.8		24.8	24.6	24	12.2	12.6
AM 中的 C2	%重量	FTIR	28				26			31	
AM 的 IV	dl/g		3	~2	1.8	-	1.7	1.42	1	2.4	1.6
二甲苯可溶物 的 GPC 测试		GPC									
Mw			448000	217000							
Mn			46200	64300							
MWD			9.7	3.4							
ISO		ISO 527-2									
拉伸模量	Mpa	ISO 527-2	530	-	480	410	520	460	410	1010	820
弯曲模量	Mpa	ISO 178	530		460			430		970	780
缺口伊佐德冲 击强度, RT	KJ/m2	ISO 180/1A	50.7		44.1	7.5	34.8	9	6.7	11.2	8.7
缺口伊佐德冲 击强度, 0℃	KJ/m2	ISO 180/1A			15.5	6.4	8.7	7	5.2	4.4	6
缺口伊佐德冲 击强度, -30℃	KJ/m2	ISO 180/1A	9.9		8.5	4.5	3.6	3.8	3.7		3.9
落锤冲击强度 试验仪 0℃		ISO 6603-2									
总能量, Etot	J	-	-	-	39	13	27	38	22	27	36
破裂类型		-	-	-	duct	br/d -br	duct	duct	duct (1) d/br (9)	d/br- br/d	duct (5) d/br -br
-20℃		ISO 6603-2									
总能量, Etot	J		50	-	41	6	40	41	20	17	20
破裂类型			duct		duct	britt	duct	duct	br/d	br/d -br	br/d (6) britt (4)
-40℃		ISO									

总能量, Etot J 破裂类型	6603-2	55 duct	-	44 duct (9) d/br (1)	-	30 d/br (6) br/d- br(4)	39 d/br	-	-	-
铸型薄膜, μm 冷却辊=30 40 $^{\circ}\text{C}$ 薄膜模量 MPa (1%sec) 光泽(60) 雾度 %	ISO 1184 ASTM D523 ASTM D1003	260 16 62	260 43.5	-						
MFR 回路反应 g/10 min 器 CR=C2/C3 mol/mol	ISO 1133	13 0.54				12 0.54			3.8 0.54	
减粘裂化 过氧化物/ ppm Triganox 101 减粘裂化比率 MFR _始 /MFR _终 挤出机熔融温 $^{\circ}\text{C}$ 度		- - 210	150 2.3 210	400 4.3 210	4000 65 210	- - 210	360 4.5 210	3000 43 210	- - 210	480 9.5 210
备注			从颗粒开始减粘裂化				从颗粒开始 减粘裂化			从颗 粒开 始减 粘裂 化

表 C

性质	单位	标准	ex C	ex 8
MFR,2.16kg/230℃	g/10min	ISO1133	4.7	17.2
总乙烯	%重量	FTIR	13.2	
二甲苯可溶物				
AM	%重量		33.2	33.1
XS	%重量		34.7	34.7
AM 中的 C2	%重量	FTIR	29	
AM 的 IV	dl/g		4.3	2.35
二甲苯可溶物的 GPC 测试		GPC		
Mw			788000	309000
Mn			156600	105200
MWD			5	2.9
ISO		ISO 527-2		
拉伸模量	MPa	ISO527-2	670	660
弯曲模量	MPa	ISO178	660	630
缺口卡毕冲击强度, RT	kJ/m2	ISO179/1eU	64P	61P
缺口卡毕冲击强度, -30℃	kJ/m2	ISO179/1eU	10.9	10.8
落锤冲击强度试验仪				
-20℃		ISO6603-2		
总能量, Etot	J		43	40
破裂类型			duct	duct
-40℃		ISO6603-2		
总能量, Etot	J		46	45
破裂类型			duct(6)	duct(2)
			d/br(4)	d/br(8)
回路反应器 MFR	g/10 min	ISO1133	57	
CR=C2/C3	mol/mol		0.43	
减粘裂化				
过氧化物/ Triganox 101	ppm		-	200
减粘裂化比率			-	3.7
MFR ₂₄₀ /MFR ₂₃₀				
挤出机熔融温度	℃			210
备注				从颗粒开始 减粘裂化

表 D

性质	单位	标准	ex D1	comp ex 4	comp ex 5	ex D2	comp ex 6	comp ex 7
MFR,2.16kg/ 230℃	g/10min	ISO1133	3.6	16.8	34	3.8	18.2	40
总乙烯	%重量	FTIR	12.6			12.5		
二甲苯可溶物								
XS	%重量		-			-		
AM	%重量		18.8			16.6		
AM 中的 C2	%重量	FTIR	45			45		
AM 的 IV	dl/g		2.4			3.9		
ISO		ISO527-2						
拉伸模量	MPa	ISO527-2	1000	990	950	1020	990	980
弯曲模量	MPa	ISO178	1100	1010	970	1060	1010	990
缺口伊佐德冲击 强度, RT	KJ/m2	ISO180/1A	44.8	8.7	6.9	43.7	9.4	6
缺口伊佐德冲击 强度, -30℃	KJ/m2	ISO180/1A	5.3	3.7	3.3	6.4	4.1	3.5
落锤冲击强度试 验仪 RT		ISO6603-2						
总能量, Etot	J		44	21	16	42	19	13
破裂类型			duct	br/d(5) br(5)	br(8) br/d (2)	duct	br/d(6) br(4)	britt
-20℃		ISO6603-2						
总能量, Etot	J		48	19	7	38	15	4
破裂类型			duct	br/d (4) br(6)	britt	duct(5)	br/d(1) d/br(5)	britt
回路反应器	g/	ISO1133	9			11		
MFR	10 min							
CR=C2/C3	mol/mol		0.85			0.85		
减粘裂化								
过氧化物/	ppm		-	500	1000	-	500	1000
Triganox 101								
减粘裂化比率			-	4.7	904	-	4.8	10.5
MFR _出 /MFR _进								
挤出机熔融温度	℃			210	210		210	210
备注			从颗粒开始减粘 裂化			从颗粒开始减粘 裂化		