

一种聚丙烯微球及其制备方法、3D 打印原料和用途

相关申请的交叉引用

本发明要求享有 2021 年 10 月 27 日提交的名称为“一种聚合合成的聚丙烯微球”，申请号为 CN202111258205.6 的中国专利申请的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明涉及聚丙烯材料技术领域，具体涉及一种聚丙烯微球及其制备方法、3D 打印原料和用途。

背景技术

3D 打印，也称“增材制造”，是快速成型技术的一种，其使用 3D 打印机按照数字蓝图使用金属粉末或塑料等材料，通过逐层打印的方式把材料一层层叠在一起，最终完成物品制作。该技术可实现了随时、随地、按需进行产品生产，在生活用品如鞋类、建筑业、汽车工业，航空航天、医疗、教育等领域都有应用。这项新兴技术正在逐步改变人类的生活，前景被各行各业看好。《时代》周刊将 3D 打印列为“美国十大增长极快的工业”之首。英国的《经济学人》杂志认为 3D 打印将推动第三次工业革命。

选择性激光烧结 (Selective Laser Sintering, SLS) 技术是一种快速成型技术，是目前增材制造技术中应用最广泛且最具市场前景的技术，近年来呈现出快速发展的趋势。SLS 技术是由计算机首先对三维实体进行扫描，然后通过高强度激光照射预先在工作台或零部件上铺上的材料粉末，将其选择性地逐层地熔融烧结，进而实现逐层成型的技术。SLS 技术具有高度的设计柔性，能够制造出精确的模型和原型，可以成型具有可靠结构的并可以直接使用的零部件，并且缩短生产周期，简化工艺，因此特别适合于新产品的开发。

理论上，能够用于 SLS 技术的成型材料种类较为广泛，例如聚合物、石蜡、金属、陶瓷以及它们的复合材料。然而，成型材料的性能、性状是 SLS 技术烧结成功的一个重要因素，它直接影响成型件的成型速度、精度，以及物理、化学性能及其综合性能。目前，能够直接应用于 SLS 技术并成功制造出尺寸误差小、表面规整、孔隙率低的模塑品的聚合物粉末原料在市场上鲜见。因此，亟待开发

和改善适用于 SLS 技术的聚合物种类及其相应的固体粉末原料。

现有技术中，通常采用粉碎法，如深冷粉碎法来制备适合于 SLS 的粉末原料。例如，在 CN104031319A 中公开了一种用深冷粉碎法得到的聚丙烯粉末。但是，这种方法不仅需要特定设备，而且制备得到的粉末原料颗粒表面较粗糙、粒径不够均匀、形状不规则，不利于烧结成型体的形成，并影响成型体的性能。

另外，还存在沉淀法来制备聚合物粉末原料，例如聚酰胺粉末。在该方法中，通常将聚酰胺溶解于合适的溶剂中，通过搅拌使物料在溶剂中均匀分布并冷却析出粉末沉淀。例如，CN103374223A 公开了一种以 AABB-型聚酰胺为基础的沉淀聚合物粉末，其通过对二胺和二羧酸的缩聚作用获得的聚酰胺进行再沉淀而获得。在该专利描述的方法中，在再沉淀过程中采用醇类溶剂。但是，这种方法需要使用大量有机溶剂，并且产率和效率均较低，不具备环保和经济优势。

当聚合物是聚丙烯时，由于聚丙烯的生产特性，无法使用一般的聚合物微粒制备方法如乳液聚合法、无皂乳液聚合法、微乳液聚合法、细乳液聚合法、悬浮聚合法、分散聚合法、沉淀聚合法和种子聚合法等。只能利用材料的低温脆性，在低温条件下将其粉碎成微米级的粉末，但是聚烯烃的粉碎往往需要采取成本相对较高的液氮深冷处理方式来进行粉碎，最为不足的是粉碎得到的粉末形态差，为不规则形状，流动性差。在 SLS 技术烧结时，聚合物微粒需要进行逐层铺粉后逐层烧结，而使用这种不规则形状流动性差微粒时，铺粉非常困难，导致打印无法进行。聚合物的结晶组成越均一，聚合物的熔体流动速率指数越高，在打印时有利于熔融均匀，越有利于打印件的结构稳定性。因此急需一种流动性好，形态好的聚丙烯微球以满足实际需要。

聚丙烯发泡材料具有密度低、比强度高、热稳定性好、抗冲击性能优异、生产原料和过程绿色环保、易回收循环利用等优点，可用作缓冲、减震、隔音、隔热等功能材料。目前常见的聚丙烯发泡材料根据加工工艺不同，主要可分为釜压发泡、模压发泡、挤出发泡和注塑发泡四种。而釜压发泡聚丙烯（Expanded polypropylene, EPP）珠粒及成型体除了具备聚丙烯发泡材料共有优点外，其最显著优势在于自由成型性，可将 EPP 珠粒经模塑成型从而得到具有复杂几何形状和三维尺寸精度高的发泡制品。聚丙烯发泡粒子模塑制品刚性好，抗冲击性能优于聚苯乙烯，而且与聚苯乙烯泡沫的难回收性相比，聚丙烯泡沫是一种环境友好的材料，有较高的热变形温度，可以在一些高温领域中应用，具有很好的吸收能量特性和优异的抗压吸能性能，尺寸形状恢复稳定性好，制品能够承受多次连续

撞击和挠曲而不产生永久形变，发泡制品的密度低，易回收再利用，制品无毒且燃烧不产生有毒物质。这些优良特性使得其应用非常广泛，在包装、汽车、建筑等领域的应用不断得到拓展。特别适合于汽车内外饰、冷链物流和电子产品包装等高端领域应用。

对于 EPP 珠粒来说，模内二次成型性能是非常重要的。这就要求发泡原料要选择具有规则的形状（最好近似为球形）和较小的粒径的聚丙烯微颗粒。较规则的球状微颗粒所制备的发泡珠粒也近似为球状，在成型加工中易于紧密堆积，不易形成较大的孔隙。聚丙烯发泡粒子的制备同样也需要使用成本相对较高的液氮深冷处理方式来进行粉碎，粉末形态差，为不规则形状，流动性差，使颗粒在输送时容易产生架桥，导致生产不稳定，而且这种粉碎颗粒往往会导致发泡不均匀，表面比较粗糙，产生发白现象。相同膨胀倍率下，PP 微颗粒越小，发泡后的珠粒就越小，有利于 EPP 珠粒在成型设备的工艺管道中的输送，减少堵塞现象，并能够在模腔内堆积紧密。从而成型时珠粒之间粘结效果更好，使用的蒸汽量更低，制品的力学性能和保温性能更佳。此外，小的粒径有利于制备薄壁、结构复杂的制品，制品的表面也更光滑平整。

常规的牵条切粒和水下切粒通常难以制备得到 0.5mm 粒径以下的粒子，且长径比偏高。如果想得到平均粒径在 0.5mm 以下的微颗粒，往往需要使用成本相对较高的液氮深冷处理方式来进行粉碎，粉末形态差，为不规则形状，流动性差，使颗粒在输送时容易产生架桥，导致生产不稳定，而且这种粉碎颗粒往往会导致发泡不均匀，表面比较粗糙，产生发白现象。

使用 ZN 催化剂制备的聚丙烯的结晶分布往往存在较大的分散性，这在 DSC 测试结果上反映出其半峰宽比较宽，而使用茂金属催化剂制备的聚丙烯的结晶分布较为均匀，但是后者的分子量分布较窄，这往往使得其产品加工性能较差，前者所得产品的分子量分布较宽，更有利于提高树脂的刚韧平衡性。

所以，开发一种流动性好、形态好、可用于 3D 打印和发泡材料的聚丙烯微球制备方法具有重要的现实意义。

发明内容

为了解决现有技术中聚丙烯微球存在结晶序列分布均一性较差，用于 3D 打印时熔融均匀制品性不良的技术问题，本发明提出了一种聚丙烯微球及其制备方法。

根据本发明的第一方面，提供了一种聚丙烯微球，所述聚丙烯微球包括 0.2wt%~10wt%的衍生自乙烯的结构单元和 90wt%~99.8wt%的衍生自丙烯的结构单元，其中，通过差示扫描量热仪（DSC）获得聚丙烯微球熔融吸热曲线，所述聚丙烯微球熔融吸热曲线的半峰宽（ W_m ）为 4~10℃。

可选地，所述聚丙烯微球熔融吸热曲线的半峰宽为 5~8℃。

可选地，所述聚丙烯微球的分子量分布（ M_w/M_n ）为 4~9。

可选地，所述聚丙烯微球的分子量分布为 5、6、7、8，或为上述任意两点间的任意值。

可选地，所述聚丙烯微球的堆密度为 $0.20\text{g/cm}^3\sim 0.50\text{g/cm}^3$ ，优选为 $0.32\text{g/cm}^3\sim 0.48\text{g/cm}^3$ 。

可选地，所述聚丙烯微球的休止角为 $10^\circ\sim 23^\circ$ ，优选为 $13^\circ\sim 20^\circ$ 。

可选地，所述聚丙烯微球的等规指数为 60%~94%，优选为 64%~90%。

可选地，所述聚丙烯微球的灰分为 0.005%~0.04%。

可选地，所述聚丙烯微球的灰分为 0.01%、0.015%、0.02%、0.025%、0.03%、0.035%，或为上述任意两点间的任意值。

可选地，所述聚丙烯微球的熔融指数为 3~160g/10min，优选为 15~100g/10min。

可选地，进行 DSC 测试时，DSC 结果满足以下特征： $\lambda_i=(dH/dt)_{i+1}-(dH/dt)_i$ ， $\lambda_i\leq 0$ （ i 满足 $T_m<T_i<T_{fm}$ ），其中，纵坐标为热流率 dH/dt ，横坐标为温度 T 。

DSC 测试所得熔融吸热曲线中，吸热效应凸起的峰值来表征（热焓增加）。

DSC 采用 Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热试样至 200°C ，保持 5min，然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 50°C ，在 50°C 保持 1min 后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 再升至 200°C 。DSC 示意图如图 2 所示，DSC 结果纵坐标为 dH/dt 热流率，横坐标为温度（ T ），吸热效应凸起的峰值来表征（热焓增加），升温曲线以第二次升温的曲线作为结果（通常都是采用第二次升温曲线，目的是为了消除测试样品的热历史）。如通常表示一样， T_m 表示测试样品的熔点， T_{fm} 表示熔融峰与基线相连的位置的温度。

本发明所得具有更窄半峰宽的聚合物微球在进行釜压发泡与成型时，可以显著提高 EPP 珠粒的发泡倍率和均匀性，可以在更低的温度成型，降低 EPP 珠粒成型时的能耗，加快 EPP 珠粒成型的生产周期，从而有效降低 EPP 珠粒及成型体的生产成本。且以该珠粒制备的 EPP 珠粒成型体具有更优秀的外观质量，尤其有利于制备薄壁或形状复杂的 EPP 成型体产品。

可选地，所述聚丙烯微球的平均粒径为 $50\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ ；优选地，所述聚丙烯微球的平均粒径为 $60\mu\text{m}$ ~ $160\mu\text{m}$ ；最优选地，聚丙烯微球的平均粒径为 $80\mu\text{m}$ ~ $120\mu\text{m}$ 。

可选地，所述聚丙烯微球的长径比为 0.9~1.1；优选地，所述聚丙烯微球的长径比为 0.95~1.05；最优选地，聚丙烯微球的长径比为 1。

作为本发明的具体实施方式，所述聚丙烯微球通过直接共聚制得。

根据本发明的第二方面，提供了一种上述聚丙烯微球的制备方法，包括：在烯烃聚合催化剂体系存在下，使含丙烯的烯烃进行共聚得到聚丙烯微球。

可选地，所述烯烃聚合催化剂体系包含以下组分或以下组分的反应产物：催化剂、烷基铝化合物和任选加入或不加入的外给电子体化合物。

所述烷基铝化合物可以为烯烃聚合领域常用的各种能够用作齐格勒-纳塔型催化剂的助催化剂的烷基铝化合物。

可选地，所述烷基铝化合物可以但不限于是三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝中的至少一种。

所述外给电子体化合物可以为烯烃聚合领域常用的各种能够用作齐格勒-纳塔型催化剂的助催化剂的外给电子体化合物。

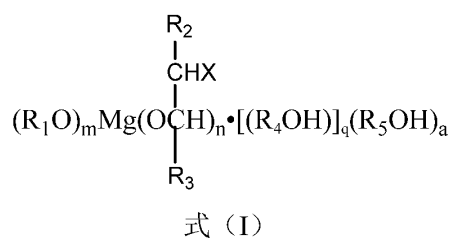
可选地，所述外给电子体化合物可以但不限于是三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基三乙基甲氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙基异丙基二甲氧基硅烷、丙基异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、异丙基异丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基乙基二甲氧基硅烷、叔丁基丙基二甲氧基硅烷、叔丁基异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基丁基二甲氧基硅烷、叔丁基异丁基二甲氧基硅烷、叔丁基(仲丁基)二甲氧基硅烷、叔丁基戊基二甲氧基硅烷、叔丁基壬基二甲氧基硅烷、叔丁基己基二甲氧基硅烷、叔丁基庚基二甲氧基硅烷、叔丁基辛基二甲氧基硅烷、叔丁基癸基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基乙基二甲氧基硅烷、环己基丙基二甲氧基硅烷、环己基异丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基叔丁基二甲氧基硅烷、环戊基甲基二甲氧基硅烷、环戊基乙基二甲氧基硅烷、环戊基丙基二甲氧基硅烷、环戊基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环戊基环己基二甲氧基硅烷、双(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷、二苯基二

甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷、仲丁基三甲氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、异戊基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷中的至少一种。更优选地，所述外给电子体化合物可以为二环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷中的至少一种。

可选地，所述催化剂包括含镁的化合物载体、钛化合物和内给电子体化合物。

可选地，所述钛化合物与含镁的化合物载体、内给电子体化合物的摩尔比为(37~255):(2~15):1，优选为(67~235):(4~12):1。

可选地，所述含镁的化合物载体的结构如式(I)所示：



式(I)中， R_1 为 C_1 - C_{10} 的烷基；

R_2 和 R_3 相同或不相同，各自独立地为H、 C_1 - C_{10} 的烷基或由1~10个卤素原子取代的 C_1 - C_{10} 的卤代烷基；

R_4 为由至少一个卤素原子取代的 C_1 - C_{10} 的卤代烷基或由至少一个卤素原子取代的 C_6 - C_{20} 的卤代芳香基；

R_5 为 C_1 - C_5 的烷基；

X为氟、氯、溴或碘；优选地，X为氯或溴；

m为0.1~1.9，n为0.1~1.9，且 $m+n=2$ ；优选地，m为0.8~1.2，n为0.8~1.2；

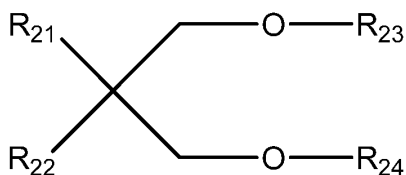
$0 < q < 0.2$ ； $0 < a < 0.1$ ；优选地， $0.005 \leq q \leq 0.2$ ； $0.001 < a < 0.05$ 。

可选地，所述内给电子体化合物选自羧酸酯、醇酯、醚、酮、腈、胺和硅烷

中的至少一种, 优选为一元或多元脂肪族羧酸酯、一元或多元芳香族羧酸酯、二元醇酯和二元醚中的至少一种。

可选地, 所述二元醇酯可为羧酸二醇酯。

可选地, 所述内给电子体化合物为二元醚中的至少一种, 所述二元醚结构如式 (III) 所示:



式 (III)

其中, R_{21} 和 R_{22} 各自独立地选自氢、 C_1-C_{20} 的烷基、 C_3-C_{20} 的环烷基、 C_6-C_{20} 的芳基、 C_7-C_{20} 的芳烷基或 C_7-C_{20} 的烷芳基, R_{21} 和 R_{22} 之间可任选地链接成环; R_{23} 和 R_{24} 各自独立地为 C_1-C_{10} 的烷基。

具体地, 所述内给电子体化合物可选自 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-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苄基乙基)-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-(二苄基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-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、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-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-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-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、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-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-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-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-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苄基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲-丁基

-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷和 9,9-二甲氧基甲基芴中的至少一种。

可选地，所述钛化合物的通式为 $\text{Ti}(\text{OR}_6)_{4-b}\text{X}'_b$ ，其中， R_6 为 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 的脂肪烃基， X' 为 F、Cl 或 Br， b 为 1~4 的整数。

所述钛化合物优选为四氯化钛、四溴化钛、四氟化钛、三丁氧基氯化钛、二丁氧基二氯化钛、丁氧基氯化钛、三乙氧基氯化钛、二乙氧基二氯化钛和乙氧基氯化钛中的至少一种。

可选地，所述含镁的化合物载体的制备方法包括以下步骤：

S1：将通式为 $\text{MgX}''\text{Y}$ 的卤化镁和通式为 R_7OH 的第一醇类化合物进行第一次接触和乳化，得到第一产物；

S2：将具有式(II)所示结构的环氧乙烷类化合物与第一产物进行第二接触，得到第二产物；

S3：将含有通式为 R_{10}OH 的卤代醇、通式为 R_{11}OH 的第二醇类化合物与第二产物进行第三接触，得到第三产物；

S4：将第三产物进行喷雾干燥，得到含镁的化合物载体。

可选地，作为本发明的具体实施方式，所述 S1 中，所述通式 $\text{MgX}''\text{Y}$ 中， X'' 选自氟、氯、溴或碘； Y 选自氟、氯、溴、碘、 C_{1-6} 的烷基、 C_{1-6} 的烷氧基、 C_{6-14} 的芳基或 C_{6-14} 的芳氧基。

优选地， X'' 选自氯或溴， Y 选自氯、溴、 C_{1-5} 的烷基、 C_{1-5} 的烷氧基、 C_{6-10} 的芳基或 C_{6-10} 的芳氧基。当 Y 选自 C_{1-6} 的烷基、 C_{1-6} 的烷氧基时，所述烷基和所述烷氧基为直链的或支链的烷基和烷氧基基团；所述 C_{1-6} 的烷基指具有 1~6 个碳原子的烷基基团，例如包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基等；所述 C_{1-6} 的烷氧基指具有 1~6 个碳原子的烷氧基基团，例如包括但不限于甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基等。

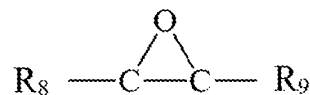
所述 C_{6-14} 的芳基指具有 6~14 个碳原子的芳基基团，例如包括但不限于苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻乙苯基、间乙苯基、对乙苯基、萘基等。

所述 C_{6-14} 的芳氧基指具有 6~14 个碳原子的芳氧基基团，例如包括但不限于苯氧基、萘氧基、邻甲基苯氧基、邻乙基苯氧基、间甲基苯氧基等。

可选地，所述卤化镁选自氯化镁、溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁和氯化正丁氧基镁中的至少一种，优选为氯化镁。

可选地，所述式 R_7OH 中， R_7 为 C_{1-10} 的烷基。

可选地，所述 S2 中，所述环氧乙烷类化合物的结构式如式 (II) 所示，



式 (II)

其中， R_8 和 R_9 各自独立地选自 H、 C_{1-10} 的烷基、由 1~10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的卤代烷基；优选地， R_8 和 R_9 各自独立地选自 H、 C_{1-5} 的烷基、由 1~10 个卤素原子取代的 C_{1-5} 的卤代烷基。

可选地，所述环氧乙烷类化合物选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷中的至少一种。

可选地，所述 S3 中，所述式 $R_{10}OH$ 中， R_{10} 选自由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的卤代烷基或由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的卤代芳香基。

所述卤代醇可以为单卤代醇或多卤代醇，优选为氯代醇、溴代醇或碘代醇，例如为 2,2,2-三氯乙醇、2,2-二氯乙醇、2-氯乙醇、3-氯-1-丙醇、6-氯-1-己醇、3-溴-1-丙醇、5-氯-1-戊醇、4-氯-1-丁醇、2-氯环己醇、1,2-二氯乙醇、1,3-二氯丙醇、1,4-二氯丁醇或 2-碘乙醇等。

但是，为了能够获得性能更好的催化剂载体，根据本发明再一种优选的具体实施方式，在式 $R_{10}OH$ 中， R_{10} 选自由至少两个卤素原子取代的 C_{1-10} 的卤代烷基或由至少两个卤素原子取代的 C_{6-20} 的卤代芳香基，且所述卤素原子选自氯原子、溴原子和碘原子中的至少一种。

优选地，所述卤代醇选自 2,2,2-三氯乙醇、2,2-二氯乙醇、1,2-二氯乙醇、1,3-二氯丙醇、1,4-二氯丁醇中的至少一种。

可选地，所述式 $R_{11}OH$ 中， R_{11} 为 C_{1-5} 的烷基。

本发明中，所述第二醇类化合物为乙醇、甲醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇。但是，为了能够获得性能更好的催化剂载体，根据本发明又一种优选的具体实施方式，在式 $R_{11}OH$ 中， R_{11} 为 C_{1-2} 的烷基，也即所述第二醇类化合物为甲醇和/或乙醇。

可选地，相对于 1mol 所述卤化镁，所述卤代醇的用量为 0.05~6.5mol，所述第二醇类化合物的用量为 5~100mol。

卤代醇化合物的用量过大时，所得催化剂载体发粘结块，无法进行后续操作。

可选地,相对于 1mol 所述卤化镁,所述第一醇类化合物的用量为 1~30mol,所述环氧乙烷类化合物的用量为 1~10mol。

优选地,相对于 1mol 所述卤化镁,所述第一醇类化合物的用量为 6~22mol,所述环氧乙烷类化合物的用量为 2~6mol,所述卤代醇的用量为 1~5mol,所述第二醇类化合物的用量为 8~80mol,更优选为 31~50mol。

需要说明的是,上述各反应物中携带的微量水也会参与形成所述球形载体的反应中,因此,制备得到的所述球形载体中可能会含有来自于反应原料和反应介质所带的微量水,本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

可选地,所述 S1 中所述第一接触在搅拌的条件下进行,所述第一接触的条件包括:温度为 80~120℃,时间为 0.5~5h;优选地,在 S1 中,所述第一接触的条件包括:温度为 80~100℃,时间为 0.5~3h。

在 S1 中,本发明对所述乳化的具体操作方法没有特别限制,可以采用本领域技术人员公知的方法进行。例如采用低速剪切或高速剪切进行乳化。优选地,采用低速剪切时,所述低速剪切的搅拌速率为 400~800rpm。所述高速剪切的方法为本领域技术人员所公知,例如采用 CN1330086A 公开的高速搅拌速度进行。此外,还可以参照以下专利申请公开的方法进行所述乳化操作,如 CN1580136A 公开的将含有液态卤化镁化合物的溶液在超重力床中进行旋转分散(旋转的速度为 100-3000rpm);再如 CN1463990A 公开的将含有液态卤化镁化合物的溶液在乳化机中以 1500~8000rpm 的速度输出;又如 US6020279A 公开的通过喷雾法将含有液态卤化镁化合物的溶液乳化。

可选地,在 S2 中,所述第二接触的条件包括:温度为 50~120℃,时间为 20~60min;优选地,所述第二接触的条件包括:温度为 80~100℃,时间为 20~50min。

可选地,在 S3 中还包括,将所述第二产物使用惰性溶剂洗涤后再与含有通式为 $R_{10}OH$ 的卤代醇、通式为 $R_{11}OH$ 的第二醇类化合物进行所述第三接触;优选地,所述惰性溶剂选自戊烷、己烷、庚烷、石油醚和汽油中的至少一种。

本发明对 S3 中的所述第三接触的具体条件没有特别限制,只要能够使得所述含有通式为 $R_{10}OH$ 的卤代醇、通式为 $R_{11}OH$ 的第二醇类化合物与所述第二产物能够充分接触形成流体即可。但是为了能够具有更好性能的催化剂载体;优选地,在 S3 中,所述第三接触的条件包括:在搅拌的条件下进行,温度为 0~120℃,时间为 0.5~6h。

本发明对 S3 中的所述第三接触的具体方式没有特别限制,可以将所述卤代

醇和所述第二醇类化合物两者混合同步与所述第二组分进行接触,也可以将所述卤代醇和所述第二醇类化合物分别依次与所述第二组分进行接触。

作为本发明的具体实施方式,所述 S4 中,所述喷雾干燥的条件可以采用现有的能够形成用于烯烃聚合的催化剂载体的条件,但是为了能够得到性能更好的催化剂载体,根据本发明一种优选的具体实施方式,所述喷雾干燥在具有雾化喷嘴的喷雾机中实施,所述雾化喷嘴含有物料导管和喷嘴头,所述第三产物通过所述物料导管引至所述喷嘴头中,并且通过所述喷嘴头喷射至喷雾机的含有惰性介质的塔体内进行固化。优选地,所述第三产物在所述物料导管中的温度为 0℃至 80℃之间,并且所述第三产物在所述喷嘴头中的温度为 80~180℃;更加优选所述第三产物在所述喷嘴头中的温度为 120~180℃。

可选地,在 S4 中,所述喷雾干燥的条件包括:温度为 60~200℃,更优选为 90~150℃。本发明中,所述喷雾干燥的温度指的是所述喷雾机中的惰性介质的温度。

作为本发明的具体实施方式,所述惰性介质可以包括保护气体介质和/或惰性液体介质,对所述保护气体介质的种类没有特别的限定,例如可以为氮气也可以为惰性气体介质如氦气,也可以是其它适宜气体如二氧化碳等;所述惰性液体介质为本领域常用的各种不与反应物和反应产物发生化学作用的液体介质,优选所述惰性液体介质为硅油和/或惰性液体烃类溶剂;更优选地,所述惰性液体介质选自煤油、石蜡油、凡士林油、白油、甲基硅油、乙基硅油、甲基乙基硅油、苯基硅油和甲基苯基硅油中的至少一种,更进一步优选为白油。

作为本发明的具体实施方式,所述喷雾机中的惰性液体介质的用量可以根据通式为 MgX^mY 的卤化镁的用量来选择,优选为 0.8~10L,更优选为 2~8L。

作为本发明的具体实施方式,在本发明所述的制备方法中,还包括本领域常规的如固液分离、洗涤、干燥等后处理手段,本发明对此没有特别限制。所述固液分离可以采用现有的各种能够实现固相与液相分离的方法,例如抽滤、压滤或离心分离等,优选情况下,所述固液分离的方法为压滤法。本发明对压滤的条件没有特别地限定,以尽可能充分地实现固相与液相的分离为准。所述洗涤可以采用本领域技术人员公知的方法将得到的固相产物进行洗涤,例如可以采用惰性烃类溶剂(如戊烷、己烷、庚烷、石油醚和汽油)对得到的固相产物进行洗涤。本发明对于所述干燥的具体条件没有特别限定,例如所述干燥的温度可以为 20~70℃,所述干燥的时间可以为 0.5~10h,所述干燥可以在常压或减压条件下进

行。

作为本发明的具体实施方式，对所述催化剂的组成没有特别限制，可以为本领域现有的用于烯烃聚合的催化剂的组成，但是为了能够得到适于用于烯烃聚合，特别是丙烯聚合的催化剂；优选地，所述催化剂中含有所述载体、卤化钛化合物和给电子体化合物。优选地，所述卤化钛化合物选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四正丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三正丁氧基钛、二氯二正丁氧基钛、三氯一正丁氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛和三氯化钛中的至少一种；优选地，所述给电子体化合物选自邻苯二甲酸二异丁酯、羧酸二醇酯、磷酸酯中的至少一种。同时，本发明对所述催化剂中的各组分的含量没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要进行合理的调节设计。

可选地，所述含镁的化合物载体的平均颗粒直径为 2~100 微米，粒径分布小于 2；优选地，所述含镁的化合物载体的平均颗粒直径为 2~19 微米，粒径分布为 0.6~1.6。

为了使采用含有含镁的化合物载体的催化剂用于烯烃聚合时，得到具有更高堆积密度的烯烃聚合物，进一步优选地，所述含镁的化合物载体的平均颗粒直径为 2~10 微米，粒径分布为 0.6~1。

本发明的聚丙烯微球制备方法中，催化剂在催化丙烯聚合过程中具有“形貌复制”的特性，虽然球形催化剂不一定得到球形聚合物，但是球形聚合物一般只能是由球形催化剂制备得到的。粒径越小的催化剂得到的聚合物的粒径也一般更小，而且催化剂本身的结构和形貌对聚合物的形态起重要的作用。良好的催化剂结构和形貌有利于降低聚合物之间的摩擦力等，使最终聚合物的休止角减少，从而有利于聚合物的生产和传输。

根据本发明的第三方面，提供了一种 3D 打印原料，包括：上述聚丙烯微球和/或根据上述制备方法制得的聚丙烯微球。

根据本发明的第四方面，提供了一种上述聚丙烯微球或根据上述制备方法制得的聚丙烯微球在用于 3D 打印的用途，尤其用于激光烧结打印，最优选地，用于选择性激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)的用途。

与现有技术相比，本发明包括以下有益效果：

1、现有普通聚丙烯微球的半峰宽较宽，而本发明聚丙烯微球的半峰宽仅为 4~10℃，比现有更窄，这说明得到的聚丙烯微球的结晶序列分布比较均一，用于 3D 打印时，可改善聚合物颗粒熔融与融合的均匀性，能够使得 3D 打印熔融均

匀制品性能好，提升了烧结试样的结构强度和表面性能；同时，本发明相对于茂金属催化剂制得的聚丙烯微球具有更宽的分子量分布，使得所得的烧结制品具有更好的刚韧平衡性。

2、本发明聚丙烯微球的平均粒径小于 160 微米，可直接用于 3D 打印，无需二次加工；本发明聚丙烯微球的休止角小于 23°，具有更好的流动性，打印时铺粉更加均匀；本发明聚丙烯微球的乙烯含量大于 0.2wt%，在 3D 打印过程中不翘曲。本发明聚丙烯微球呈现良好的球形形貌，颗粒规整，流动性好，极具工业应用前景。

3、本发明的聚丙烯微球制备方法，催化剂的比表面大且聚合活性好，同时由于催化剂的特性，可以减少烷基铝的使用，采用更少量的三乙基铝，与环己基甲基二甲氧基硅烷、催化剂、氢气和丙烯单体混合反应得到聚丙烯微球，使所得聚合物微球的灰分进一步降低且基本无异形料的出现。

4、本发明聚丙烯微球制备方法中，通过催化剂的“形貌复制”的特性直接聚合得到球形聚合物；由于催化剂的结构和形貌的良好特性使所得聚合物之间的摩擦力小，聚合物的休止角小，有利于聚合物的生产和传输。

5、本发明提供的聚丙烯微球是由反应器直接聚合得到的，避免了后期加工流程，节省了成本。

附图说明

图 1 为实施例 1-1 所得聚丙烯粉料的电子显微镜图。

图 2 为 DSC 示意图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，但并不构成对本发明的任何限制。

本发明中，含镁的化合物载体的平均颗粒直径和粒径分布采用 Masters Sizer 2000 粒度仪（由 Malvern Instruments Ltd 生产制造）进行测定。

本发明中，聚丙烯粉料的表现形貌通过美国 FEI 公司生产的 XL-30 型场发射电子显微镜观察。

本发明中，含镁的化合物载体的结构及组成，采用瑞士 Bruker 公司的 AVANCE 300 核磁共振谱仪，对载体进行 ¹H-NMR 测试，以及采用 Fronteerlab

公司的 PY-2020iD 型裂解器、Thermo Fisher 公司的 TraceGC Ultra 型色谱仪和 DSQ II 型质谱仪对载体进行测试得到。

本发明中，DSC 检测采用《GBT 19466 塑料 差示扫描量热法（DSC）》规定的方法进行测定。其中，DSC 检测的半峰宽是指通过峰高的中点作平行于基线的直线，此直线与峰两侧相交两点之间的温度差绝对值。

本发明中，聚丙烯粉料的分子量分布指数 Mw/Mn 的测试方法采用 GB/T 36214-2018 规定的方法进行测定。

本发明中，催化剂共聚活性通过聚合后所得产物的重量与催化剂用量重量的比值进行评测。

本发明中，聚丙烯粉料的堆密度采用 GB/T 1636-2008 规定的方法进行测定。

本发明中，聚丙烯粉料的灰分测定采用 GB_T 9345.1-2008 规定的方法进行测定。

本发明中，聚丙烯粉料的比表面积采用 POREMASTER GT60 型压汞仪进行测试。

本发明中，聚丙烯粉料的休止角采用 GB/T 11986-1989 规定的方法进行测定。

本发明中，聚丙烯粉料的长径比是指颗粒投影中长轴与其平均短轴之比。

本发明中，聚丙烯粉料的乙烯含量采用傅里叶变换红外光谱仪测定乙烯含量，热压薄膜法制备试样。

本发明中，样条的拉伸强度采用 GB/T 1040.2-2006 规定的方法进行测定。

本发明中，表面光滑度采用比较法：将被测表面与标准品相比较，通过视觉、触感或其它方法进行比较后，对被测表面的粗糙度作出评定。由 5 个工作人员进行评分，标准品为 10 分，然后取平均得分。

得分	评价
1-2	很差
3-4	差
5-6	一般
7-8	好
9-10	良好

本发明中，在没有特别说明的情况下，所用原料均为市售品：
1,3-二氯丙醇购自百灵威公司；

环氧氯丙烷购自百灵威公司；

邻苯二甲酸二异丁酯购自百灵威公司；

四氯化钛购自百灵威公司；

三乙基铝购自百灵威公司；

环己基甲基二甲氧基硅烷购自百灵威公司。

本发明各实施例和对比例中，没有特别说明的情况下，在催化剂载体的制备过程中，乳化均是通过在 600rpm 的搅拌下进行的。

DSC 采用 Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪，以 10°C/min 加热试样至 200°C，保持 5min，然后以 10°C/min 降至 50°C，在 50°C 保持 1min 后以 10°C/min 再升至 200°C；在二次升温测试结果中使用公式 $\lambda_i = (dH/dt)_{i+1} - (dH/dt)_i$ 计算 $\lambda_i \leq 0$ (i 满足 $T_m < T_i < T_{fm}$ 时)，所得结果如果有小于 0，则 $\lambda_i \leq 0$ 为否，反之，如果所计算的值均不小于 0，则 $\lambda_i \leq 0$ 为是。 λ_i 为 T_{i+1} 温度时与 T_i 温度时的热流率差值。

实施例 1-1

1) 含镁的化合物载体的制备

S1: 在 0.6L 的反应釜中，依次加入 0.08mol 氯化镁、1.7mol 乙醇（第一醇类化合物），在搅拌下升温至 90°C，恒温反应 1h 进行第一接触，然后进行乳化，得到第一产物；

S2: 将所述第一产物与 0.48mol 的环氧氯丙烷进行第二接触，得到第二产物，所述第二接触的条件包括：温度为 90°C，时间为 30min；

S3: 将所述第二产物压滤后，与 2.5mol 乙醇（第二醇类化合物）和 0.35mol 的 1,3-二氯丙醇（卤代醇）充分混合搅拌进行第三接触形成流体，得到第三产物；

S4: 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机 B-290 将所述第三产物喷入喷雾机塔内 100°C 的循环氮气中进行喷雾干燥，所述第三产物在所述物料导管中的温度为 15°C，在所述喷嘴头中的温度为 120°C，获得催化剂球形载体 Z1。

经测试，所述催化剂球形载体 Z1 的平均颗粒直径（D50）为 4 微米，粒径分布（(D90-D10)/D50）为 0.9。

经观测，所述催化剂球形载体 Z1 的颗粒形态比较规整，表面光滑，基本上都是球形的，颗粒尺寸分布比较集中，且基本上没有异形粒子存在。

在制备所述催化剂球形载体 Z1 的过程中，所述喷雾机的喷嘴头处没有发生堵塞现象，共得到 11.8g 催化剂球形载体 Z1。

2) 烯烃聚合用催化剂的制备

S1: 在 300mL 的反应瓶中, 加入 100mL 的四氯化钛, 冷却至零下 20℃, 将 8 克的由实施例 1 得到的催化剂球形载体 Z1 加入其中, 并在零下 20℃下搅拌 30min, 得到第一产物;

S2: 将 S1 得到的第一产物缓慢升温至 110℃, 在升温过程中加入 1.5mL 的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷, 在 110℃下维持 30min 后, 滤去液体, 得到第二产物;

S3: 将 S2 得到的第二产物用四氯化钛洗涤 2 次, 再用己烷洗 3 次, 干燥, 得到烯烃聚合用催化剂 C1。

3) 聚丙烯共聚物微球的制备

在一个 5L 的不锈钢高压反应釜中, 在氮气保护气氛下, 加入 0.25mmol 的三乙基铝的己烷溶液(三乙基铝的浓度为 0.5mmol/mL)、10mL 的无水己烷、10mg 的催化剂 C1、1.5L (标准体积) 的氢气和 2L 的液体丙烯单体, 通入乙烯, 升温至 70℃, 在该温度下反应 40min, 然后降温、放压、出料、干燥, 得到共聚的聚丙烯粉料。

实施例 1-1 得到的共聚的聚丙烯粉料从电子显微镜观看呈现良好的球形形态(图 1), 基本不存在异形料。

实施例 1-2

本实施例采用实施例 1-1 提供的方法制备聚丙烯, 不同的是: 使用的氢气的体积不同, 其余均相同。

具体的: 1.5L (标准体积) 的氢气替换为 6.5L (标准体积) 的氢气, 得到聚丙烯粉料。

该聚丙烯粉料从电子显微镜观看呈现良好的球形形态, 基本不存在异形料。

实施例 2-1

(1) 在 0.6L 的反应釜中, 加入 0.08mol 氯化镁、1.4mol 乙醇(第一醇类化合物), 在搅拌下升温至 90℃, 恒温反应 1.5h 进行第一接触, 然后通过进行乳化, 得到第一产物;

(2) 将所述第一产物与 0.35mol 环氧氯丙烷进行第二接触, 得到第二产物, 所述第二接触的条件包括: 温度为 90℃, 时间为 30min;

(3) 将所述第二产物压滤后,与 2.5mol 乙醇(第二醇类化合物)和 0.25mol 的 1,3-二氯丙醇(卤代醇)充分混合搅拌进行第三接触形成流体,得到第三产物;

(4) 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机 B-290 将所述第三产物喷入喷雾机塔内 100℃的循环氮气中进行喷雾干燥,所述第三产物在所述物料导管中的温度为 15℃,在所述喷嘴头中的温度为 120℃,得到催化剂球形载体 Z2。

经测试,所述催化剂球形载体 Z2 的平均颗粒直径(D50)为 4 微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为 0.8。

经观测,烯烃聚合用催化剂球形载体 Z2 的颗粒形态比较规整,表面光滑,基本上都是球形的,颗粒尺寸分布比较集中,且基本上没有异形粒子存在。

在制备所述催化剂球形载体 Z2 的过程中,所述喷雾机的喷嘴头处没有发生堵塞现象,共得到 11.9g 的所述催化剂球形载体 Z2。

采用与实施例 1-1 相似的方式制备聚丙烯,不同的是:在步骤 S1 中,使用的催化剂载体的种类不同,其余均与实施例 1-1 中相同。

具体的:用相同重量的实施例 2-1 制备得到的所述催化剂球形载体 Z2 代替所述催化剂球形载体 Z1,得到烯烃聚合用催化剂 C2;

经测试,通过电子显微镜观察,催化剂 C2 呈球形。经测试,催化剂 C2 的平均颗粒直径(D50)为 4 微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为 0.8。

所得聚丙烯粉料颗粒形态好,从电子显微镜观看呈现良好的球形形态,基本不存在异形料。

实施例 2-2

本实施例采用实施例 2-1 提供的方法制备聚丙烯,不同的是:使用的氢气的体积不同,其余均相同。

具体的:1.5L(标准体积)的氢气替换为 6.5L(标准体积)的氢气,得到聚丙烯粉料。

该聚丙烯粉料从电子显微镜观看呈现良好的球形形态,基本不存在异形料。

实施例 3-1

(1) 在 0.6L 的反应釜中,加入 0.08mol 氯化镁、1.4mol 乙醇(第一醇类化合物),在搅拌下升温至 90℃,恒温反应 1.5h 进行第一接触,然后进行乳化,得到第一产物;

(2) 将所述第一产物与 0.35mol 环氧氯丙烷, 进行第二接触, 得到第二产物, 所述第二接触的条件包括: 温度为 90℃, 时间为 30min;

(3) 将所述第二产物压滤后与 2.5mol 乙醇(第二醇类化合物)和 0.1mol 的 1,3-二氯丙醇(卤代醇), 搅拌至进行第三接触形成流体, 得到第三产物;

(4) 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机 B-290 将所述第三产物喷入喷雾机塔内 100℃的循环氮气中, 所述第三产物在所述物料导管中的温度为 15℃, 在所述喷嘴头中的温度为 120℃, 得到催化剂球形载体 Z3。

经测试, 所述催化剂球形载体 Z3 的平均颗粒直径(D50)为 5 微米, 粒径分布((D90-D10)/D50)为 0.8。

经观测, 所述催化剂球形载体 Z3 的颗粒形态比较规整, 表面光滑, 基本上都是球形的, 颗粒尺寸分布比较集中, 且基本上没有异形粒子存在。

在制备所述催化剂球形载体 Z3 的过程中, 所述喷雾机的喷嘴头处没有发生堵塞现象, 共得到 12.0g 的所述催化剂球形载体 Z3。

催化剂聚合同实施例 2-1, 除了 Z3 替代 Z2。

该聚丙烯粉料从电子显微镜观看呈现良好的球形形态, 基本不存在异形料。

实施例 3-2

本实施例采用实施例 3-1 提供的方法制备聚丙烯, 不同的是: 使用的氢气的体积不同, 其余均相同。

具体的: 1.5L(标准体积)的氢气替换为 6.5L(标准体积)的氢气, 得到聚丙烯粉料。

该聚丙烯粉料从电子显微镜观看呈现良好的球形形态, 基本不存在异形料。

实施例 4

本实施例采用实施例 1-1 提供的方法制备聚丙烯, 不同的是: 除了加入 0.25mmol 的三乙基铝以外, 同时还加入 0.01mmol 的环己基甲基二甲氧基硅烷, 其它都同实施例 1-1, 得到聚丙烯粉料。

该聚丙烯粉料从电子显微镜观看呈现良好的球形形态, 基本不存在异形料。

对比制备例 3

(1) 在 0.6L 的反应釜中, 加入 0.08mol 氯化镁、1.7mol 乙醇, 在搅拌下升

温至 90℃，恒温反应 1h 后，加入 0.48mol 环氧氯丙烷在 90℃下反应 30min，得到第一产物；

(2)将所述第一产物压滤后，加入 2.5mol 乙醇进行搅拌至形成流态混合物；

(3)使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机将所述流态混合物喷入 100℃的循环氮气中，以及所述第三产物在所述物料导管中的温度为 15℃，在所述喷嘴头中的温度为 120℃，得到烯烃聚合用催化剂载体 DZ3。

所述烯烃聚合用催化剂载体 DZ3 的平均颗粒直径(D50)为 3 微米，粒径分布((D90-D10)/D50)为 0.8。

对比例 1

采用与实施例 1-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在烯烃聚合用催化剂的制备中，以邻苯二甲酸二异丁酯代替 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，其余均与相同。

对比例 2

采用与对比例 1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在聚丙烯共聚物微球的制备中，使用的氢气的体积不同，为 6.5NL，其余均与对比例 1 相同。

对比例 3

采用与实施例 1-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：以 DZ3 代替 Z1，其余均相同。

对比例 4

采用与实施例 1-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：聚合时不加乙烯。

对比例 5

(1)卤化镁加合物 $MgXY \cdot mR_1OH$ 按照 CN1718595 中实施例 1 公开的方法制备得到，具体如下：

在带搅拌的 150L 的反应器中，将 10kg 无水氯化镁和 12.6kg 乙醇加入 60L 粘度为 30 厘泊(20℃)的白油中，在 125℃下反应 2 小时。然后将得到的熔融加合物与白油的混合液转移到已预热至 125℃的甲基硅油介质中；甲基硅油的粘

度为 300 厘泊（20℃），甲基硅油的用量为 120L；以 200 转/分的转速搅拌 10-30 分钟，得到混合液。将所述混合液引入超重力旋转床进行分散，并在搅拌条件下、将分散后的混合液引入预先降温至-35℃的己烷介质中，己烷的用量为 1200L，分散为小液滴的氯化镁/醇加合物熔体被冷却固化，成为球形固体颗粒。从急冷后所得的悬浮液中过滤出固态颗粒物，用己烷在室温下洗涤该颗粒物，己烷用量为 100L/次，共洗涤 5 次，在 60℃下抽真空得到固体。

所述卤化镁加合物的平均颗粒直径（D50）为 52 微米，粒径分布（(D90-D10)/D50）为 1.1。采用电子显微镜观察粒子的形貌发现，卤化镁加合物的颗粒形态比较规整，表面较为光滑，颗粒尺寸分布比较集中。

经气质、核磁及元素分析确定卤化镁加合物 D5 的结构式为：
 $MgCl_2 \cdot 2.5C_2H_5OH$ 。

以 D5 替代 Z1 其余与实施例 1-1 相同。

对比例 6

在聚丙烯共聚物微球的制备中使用的氢气的体积不同，为 6.5NL，其余均与对比例 5 相同。

对比例 7

使用商业化 DQC401 催化剂制备的无规共聚聚丙烯粒料，经液氮深冷后粉碎。

表 1

		共聚活性 (kgPP/g·Cat)	C2%	聚合物 粒径 μm	休止 角℃	灰分 ppm	λi ≤0	比表 面积 m ² /g	等规度指 数 II(%)
实施例 1-1	-	40.6	3.6	108	20	140	是	15.2	88.1
实施例 1-2	-	40.9	3.2	109	20	137	是	15.0	90.1
实施例 2-1	-	39.1	3.3	107	20	139	是	14.6	90.1
实施例 2-2	-	39.6	2.8	108	20	137	是	14.7	89.3
实施例 3-1	-	37.6	3.0	107	21	137	是	13.1	90.0
实施例 3-2	-	36.6	2.2	105	21	137	是	13.0	92.3

实施例 4	-	36.8	3.4	104	21	141	是	14.1	89.2
对比例 1	聚合物发粘	25.1	2.0	95	90*	168	-	6.1	-
对比例 2	聚合物发粘	25.5	1.9	99	90*	167	-	5.2	-
对比例 3	-	30.1	1.5	101	38.1	168	-	10.6	92.9
对比例 4	-	32.9	0	109	-	-	-	-	-
对比例 5	-	44.5	-	1329	-	-	否	7.9	-
对比例 6	-	45.1	-	1385	-	-	否	7.6	-
对比例 7	-	-	2.1	64	**	308	否	-	-

*无法流动；**无法靠重力落下

表 2

	半峰宽 (°C)	分子量分布	长径比
实施例 1-1	7.2	7.0	1
实施例 1-2	7.0	6.9	1
实施例 2-1	7.2	6.8	1
实施例 2-2	7.0	6.8	1
实施例 3-1	7.2	6.6	1
实施例 3-2	7.0	6.5	1
实施例 4	8.0	5.8	1
对比例 1	16.1	-	-
对比例 2	15.6	-	-
对比例 3	-	5.8	1
对比例 4	-	5.5	1
对比例 5	16.3	5.6	1.06
对比例 6	16.0	5.4	1.07
对比例 7	16.2	-	1.8

由上述表 2 内容可知，本发明聚丙烯微球具有更宽的分子量分布，且其半峰宽更窄，所得的聚丙烯微球的结晶序列分布比较均一，用于 3D 打印时，颗粒熔

融均匀，所得制品性能好。且更宽的分子量分布还可以赋予产品更好的刚韧平衡性。

测试例 1：激光烧结 3D 打印

将 5mg 抗氧剂 1010 溶于 100ml 己烷加入一定量上述实施例或对比例所述的聚丙烯粉料，混合均匀后抽干干燥，在选择性激光烧结打印机中，将一定量上述的聚丙烯粉料加入，调节参数：工作温度 130~132℃、激光功率 40W、扫描速度 1500mm·s⁻¹、扫描间距 0.1mm，打印样条，然后对样条的力学性能进行测试，具体结果见表 3。

表 3			
	聚合物形状	拉伸强度/MPa	表面光滑度
实施例 1-1	球形	33.9	良好
实施例 1-2	球形	29.3	良好
实施例 2-1	球形	31.0	良好
实施例 2-2	球形	27.3	良好
实施例 3-1	球形	28.7	好
实施例 3-2	球形	25.2	好
实施例 4	球形	30.1	良好
对比例 1	球形	无法打印	-
对比例 2	球形	无法打印	-
对比例 3	球形	16.8	差
对比例 4	球形	无法打印	-
对比例 5	球形	无法打印	-
对比例 6	球形	无法打印	-
对比例 7	不规则颗粒形	无法打印	-

综上，本发明提供的催化剂所制备的共聚聚丙烯粉料呈现良好的球形形态，流动性好，休止角小，3D 打印制件拉伸性能好，物件光滑度好。由于有更小的休止角，铺粉效果好，有利于减少打印过程的空间缺陷，还具有较大的比表面积，与抗氧剂融合效果较好，大大减少了聚丙烯在激光烧结过程局部降解。本发明乙丙共聚产品拥有更窄的 DSC 测量半峰宽，具有更加均一的共聚物结晶组成，改善了聚合物颗粒熔融与融合的均匀性，使烧结试样的结构强度和表面性能得到提升。

测试例 2：釜压发泡珠粒

1、发泡成型体的压缩强度按硬质泡沫塑料压缩性能的测定 GB/T8813-2008 的方法测量，发泡成型体的弯曲强度按硬质泡沫塑料弯曲性能的测定 GB/T 8812-2007 的方法测量；

2、发泡珠粒的倍率测试方法：使用德国 SatoriusCPA225D 天平的密度附件 YDK01，利用排水法得到聚丙烯组合物发泡珠粒的密度，按照国标 GB/T1033.1-2008，ISO1183-1:2012 中介绍方法测量。得到的聚丙烯组合物发泡材料的发泡倍率用公式计算： $b=\rho_1/\rho_2$ ，其中，b 为发泡倍率， ρ_1 为二元无规共聚聚丙烯基础树脂的密度， ρ_2 为发泡材料的表观密度。

将 200g 共聚聚丙烯微球置于高压釜内，0.2g 抗氧剂 1010，分散介质（去离子水）1000g，1g 表面活性剂（十二烷基苯磺酸钠）、分散剂（高岭土）1g 和分散增强剂（硫酸铝）0.02g 加入混合；再充入低压二氧化碳将釜中空气置换干净，再充入高压二氧化碳，升高高压釜温度至 138℃，压力控制为 6MPa，溶胀渗透 30 分钟。然后快速卸压至表压为 0，卸压速率控制为 10MPa/s，并将釜内料放至 5℃冷水中，干燥。将前文所述发泡工艺得到的不同发泡珠粒使用模塑成型机在一定蒸汽压力一定时间下模压成型，随后将所获成型体在温度为 100℃、压力为标准大气压的条件下熟化 24 小时，即得到发泡珠粒成型体。

发泡珠粒的发泡倍率、模塑成型的蒸汽压力与成型时间如表 4 所示。

表 4

	发泡珠粒的发泡倍率	蒸汽压力/kg	成型时间/s	发泡珠粒成型体表面光滑度
实施例 1-1	28.6	1.4	35	好
实施例 1-2	22.4	1.3	35	好
实施例 2-1	26.6	1.4	35	好
实施例 2-2	20.5	1.3	35	好
实施例 3-1	23.9	1.3	35	好
实施例 3-2	17.4	1.3	35	好
实施例 4	27.4	1.4	35	好
对比例 1	无法发泡	1.3	35	-
对比例 2	无法发泡	1.3	35	-
对比例 3	13	2.4	65	一般

对比例 4	5	2.3	60	好
对比例 5	20	2.6	80	很差
对比例 6	18	2.5	80	很差
对比例 7	16.2	2.4	75	差

从表 4 中数据可以看出，本发明的聚合物共聚微球用于发泡时不仅发泡倍率更高，而且所需要的蒸汽压力更低，成型时间更短。更低的蒸汽压力不仅有利于节约能源，降低成本，还有助于减少工艺的风险。更短的成型时间意味着更高的生产效率，对于提高利润，增加生产收入很有意义。

应当注意的是，在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

权利要求书

1. 一种聚丙烯微球，其特征在于，所述聚丙烯微球包括 0.2wt%~10wt%的衍生自乙烯的结构单元和 90wt%~99.8wt%的衍生自丙烯的结构单元，其中，通过差示扫描量热仪获得聚丙烯微球熔融吸热曲线，所述聚丙烯微球熔融吸热曲线的半峰宽为 4~10℃。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯微球，其特征在于，所述聚丙烯微球熔融吸热曲线的半峰宽为 5~8℃。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯微球，其特征在于，所述聚丙烯微球的分子量分布为 4~9。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚丙烯微球，其特征在于，所述聚丙烯微球的堆密度为 $0.20\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.50\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选为 $0.32\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.48\text{g}/\text{cm}^3$ ；

和/或，休止角为 $10^\circ \sim 23^\circ$ ，优选为 $13^\circ \sim 20^\circ$ ；

和/或，等规指数为 60%~94%，优选为 64%~90%；

和/或，灰分为 0.005%~0.04%；

和/或，熔融指数为 3~160g/10min，优选为 15~100g/10min。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的聚丙烯微球，其特征在于，进行 DSC 测试时，DSC 结果满足以下特征： $\lambda_i = (\text{dH}/\text{dt})_{i+1} - (\text{dH}/\text{dt})_i$ ， $\lambda_i \leq 0$ (i 满足 $T_m < T_i < T_{fm}$)，其中，纵坐标为热流率 dH/dt ，横坐标为温度 T 。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的聚丙烯微球，其特征在于，所述聚丙烯微球的平均粒径为 $50\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ ；优选地，所述聚丙烯微球的平均粒径为 $60\mu\text{m} \sim 160\mu\text{m}$ ；更优选地，所述聚丙烯微球的平均粒径为 $80\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的聚丙烯微球，其特征在于，所述聚丙烯微球的长径比为 0.9~1.1；优选地，所述聚丙烯微球的长径比为 0.95~1.05；更优选地，所述聚丙烯微球的长径比为 1。

8. 一种根据权利要求 1-7 任一项所述聚丙烯微球的制备方法，其特征在于，该制备方法包括：在烯烃聚合催化剂体系存在下，使含丙烯的烯烃进行共聚得到聚丙烯微球。

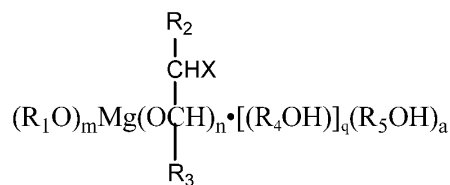
9. 根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述烯烃聚合催化剂体系包含以下组分或以下组分的反应产物：催化剂、烷基铝化合物和任选加入或不加入的外给电子体化合物；

和/或，所述催化剂包括：含镁的化合物载体、钛化合物和内给电子体化合

物；

和/或，所述钛化合物与含镁的化合物载体、内给电子体化合物的摩尔比为 (37~255) : (2~15) : 1，优选为 (67~235) : (4~12) : 1。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述含镁的化合物载体的结构如式 (I) 所示：



式 (I)

式 (I) 中， R_1 为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基；

R_2 和 R_3 相同或不相同，各自独立地为 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基或由 1~10 个卤素原子取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的卤代烷基；

R_4 为由至少一个卤素原子取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的卤代烷基或由至少一个卤素原子取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的卤代芳香基；

R_5 为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基；

X 为氟、氯、溴或碘；

m 为 0.1~1.9，n 为 0.1~1.9，且 $m+n=2$ ；优选地，m 为 0.8~1.2，n 为 0.8~1.2；

$0 < q < 0.2$ ； $0 < a < 0.1$ ；优选地， $0.005 \leq q \leq 0.2$ ； $0.001 < a < 0.05$ ；

和/或，所述内给电子体化合物选自羧酸酯、醇酯、醚、酮、腈、胺和硅烷中的至少一种，优选为一元或多元脂肪族羧酸酯、一元或多元芳香族羧酸酯、二元醇酯和二元醚中的至少一种；

和/或，所述钛化合物的通式为： $\text{Ti}(\text{OR}_6)_{4-b}\text{X}'_b$ ；

其中， R_6 为 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 的脂肪烃基；

X' 为 F、Cl 或 Br；

b 为 1~4 的整数；

优选地，所述钛化合物选自四氯化钛、四溴化钛、四氟化钛、三丁氧基氯化钛、二丁氧基二氯化钛、丁氧基氯化钛、三乙氧基氯化钛、二乙氧基二氯化钛和乙氧基氯化钛中的至少一种。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的制备方法，其特征在于，所述含镁的化合物载体的制备方法包括以下步骤：

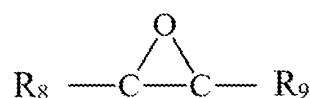
S1: 将通式为 $MgX^"Y$ 的卤化镁和通式为 R_7OH 的第一醇类化合物进行第一次接触和乳化, 得到第一产物; 其中,

通式 $MgX^"Y$ 中, $X^"$ 选自氟、氯、溴、碘中的任意一种; Y 选自氟、氯、溴、碘、 C_{1-6} 的烷基、 C_{1-6} 的烷氧基、 C_{6-14} 的芳基、 C_{6-14} 的芳氧基中的任意一种;

式 R_7OH 中, R_7 为 C_{1-10} 的烷基;

S2: 将具有式 (II) 所示结构的环氧乙烷类化合物与第一产物进行第二接触, 得到第二产物; 其中,

S2 中, 所述环氧乙烷类化合物的结构式如式 (II) 所示,



式 (II)

其中, R_8 和 R_9 各自独立地选自 H 、 C_{1-10} 的烷基、由 1~10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的卤代烷基;

S3: 将通式为 $R_{10}OH$ 的卤代醇和通式为 $R_{11}OH$ 的第二醇类化合物与第二产物进行第三接触, 得到第三产物;

式 $R_{10}OH$ 中, R_{10} 选自由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的卤代烷基、由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的卤代芳香基;

式 $R_{11}OH$ 中, R_{11} 为 C_{1-5} 的烷基;

S4: 将第三产物进行喷雾干燥, 得到含镁的化合物载体。

12. 根据权利要求 11 所述的制备方法, 其特征在于, 相对于 1mol 所述卤化镁, 所述第一醇类化合物的用量为 1~30mol, 所述环氧乙烷类化合物的用量为 1~10mol, 所述卤代醇的用量为 0.05~6.5mol, 所述第二醇类化合物的用量为 5~100mol; 优选地, 相对于 1mol 所述卤化镁, 所述第一醇类化合物的用量为 6~22mol, 所述环氧乙烷类化合物的用量为 2~6mol, 所述卤代醇的用量为 1~5mol, 所述第二醇类化合物的用量为 8~80mol; 更优选地, 相对于 1mol 所述卤化镁, 所述第二醇类化合物的用量为 31~50mol。

13. 根据权利要求 9-12 任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述含镁的化合物载体的平均颗粒直径为 2~100 微米, 粒径分布小于 2; 优选地, 所述含镁的化合物载体的平均颗粒直径为 2~19 微米, 粒径分布为 0.6~1.6; 更优选地, 所述含镁的化合物载体的平均颗粒直径为 2~10 微米, 粒径分布为 0.6~1。

14. 一种 3D 打印原料，其特征在于，所述 3D 打印原料包括：权利要求 1-7 任一项所述的聚丙烯微球和/或权利要求 8-13 任一项所述制备方法制得的聚丙烯微球。

15. 一种权利要求 1-7 任一项所述的聚丙烯微球或权利要求 8-13 任一项所述制备方法制得的聚丙烯微球在用于 3D 打印的用途，尤其用于激光烧结打印，最优选地，用于选择性激光烧结的用途。