

聚丙烯组合物及其制备方法和由其制成的制品

技术领域

5 本发明属于聚烯烃领域，具体地，涉及一种聚丙烯组合物，该聚丙烯组合物的制备方法，以及由该聚丙烯组合物制备的制品。

背景技术

聚丙烯树脂在家电和汽车行业应用广泛，其优越性在于它不仅能替代金属和工程塑料，还具有易回收、质轻、价格相对较低的特点。这些应用领域，既要求材料有优异的机械性能（刚韧性能），还需有理想的光泽度，以获得制品的美学效果。高光泽聚丙烯目前正在逐步取代 HIPS、ABS 等材料，应用于如电饭煲、电水壶、微波炉、吸尘器、洗衣机等家电外壳和汽车内饰部件、儿童玩具、家居收纳等各个领域。

15 另外，由于聚丙烯材料具有良好的力学性能和化学稳定性，用其制作医用一次性使用注射器的技术已日臻成熟。随着社会发展，冲管注射器的需求也随之增大，冲管注射器需要预灌装药液，并需要耐高温蒸汽消毒不变形，要求聚丙烯具高热变形温度、高模量、高抗冲、高光泽、低雾度的性质。

均聚和无规共聚聚丙烯光泽度均较高，但冲击性能较差，无法满足对刚韧要求较高的场合。虽可通过加入 POE 等弹性体改善均聚及无规共聚聚丙烯的机械性能，但光泽度会受到影响，且改性过程复杂、成本高。

20 抗冲聚丙烯具有多相结构，因而其刚韧性能理想，可以同时兼具高模量高冲击，但由于橡胶相的存在其制品的雾度通常较高，光泽度较低，无法达到光泽度>80%（60°角光泽度）的高光泽的要求。另外，由于抗冲聚丙烯因自身多相结构的原因，无法通过加入成核剂、改变加工条件等方式显著提高光泽度，必须从其自身结构出发，进行调整优化。

25 CN104448538A 公开了一种兼具透明性和抗冲性能的聚丙烯组合物。透明性好的聚丙烯通常具有较高的光泽度。该文献中选用特定的 ZN 催化剂实现用连续聚合合法合成具有较高乙烯-丙烯弹性体共聚物含量（30-60 重量%）的聚丙烯组合物。该透明抗冲聚丙烯产品内的橡胶粒径很小，橡胶相对于均聚聚丙烯基体的结晶会产生一定的影响，进而影响聚丙烯的刚性，因此该透明抗冲聚丙烯产品的模量通常较低。

CN109422958A 公开了一种高流动高刚高韧聚烯烃组合物及其制备方法。所述聚烯烃组合物中，乙烯-丙烯共聚物含有 40-50 重量%的高乙烯单元含量。所述的抗冲聚丙烯兼具较好的刚性和韧性，但受其橡胶相结构的限制，该抗冲聚丙烯的光泽度较低（低于 80%），无法达到高光泽的水平。

5 CN1321178A 公开了一种兼具高模量高冲击低雾度抗冲聚丙烯组合物，但该抗冲击聚合物的橡胶相是乙烯-丁烯共聚物，这在国内现有聚丙烯装置上是无法生产的。

因此，需要寻找一种可以在保持抗冲聚丙烯良好的刚韧平衡性的同时，兼具高光泽度或另外具有低雾度的聚丙烯组合物，从而满足特定应用领域的要求和扩大聚丙烯组合物的应用范围，同时，所述聚丙烯组合物应该可以在现有工业装置上生产。

10

发明内容

发明概述

鉴于如上所述的现有技术，本发明的目的是提供一种聚丙烯组合物，其兼具高光泽和良好抗冲击性能，尤其是兼具高光泽、高刚性、高韧性和低收缩性质。

15 本发明的另一个目的是提供所述聚丙烯组合物的制备方法，其可以在现有工业装置上实施，尤其是可通过连续聚合工艺直接获得所述聚丙烯组合物。所述方法不需要复杂的改性，因而简单、成本低并环保。

根据本发明，通过采用特定的催化剂体系和调节特定的聚合工艺条件，获得了具有特定组成的高立构规整度均聚聚丙烯与乙烯-丙烯弹性共聚物的组合物，其中该组合物
20 具有包含均聚聚丙烯连续基体相和分散在其中的乙烯-丙烯弹性共聚物橡胶相的特定微结构，从而实现了上述目的。

因此，本发明的第一方面提供一种聚丙烯组合物，包含：

（a）70-95 重量%的结晶均聚聚丙烯作为组分 A，其全同立构五单元组分数为 96% 以上，优选 97%以上；该结晶均聚聚丙烯在该聚丙烯组合物中形成连续基体相；

25 （b）5-30 重量%的乙烯-丙烯弹性共聚物作为组分 B，以乙烯-丙烯弹性共聚物的总重量为基准，该乙烯-丙烯弹性共聚物含有 20-35 重量%，优选 25-35 重量%的乙烯结构单元，和 65-80 重量%，优选 65-75 重量%的丙烯结构单元；该乙烯-丙烯弹性共聚物在所述连续基体相中形成分散的橡胶相；

其中所述结晶均聚聚丙烯和所述聚丙烯组合物根据 GB/T 3682.1-2018 在 230℃、

2.16kg 载荷下测量的熔体质量流动速率之比为 0.5-2.0，优选为 0.9-1.5。

本发明的第二方面提供本发明第一方面所述的聚丙烯组合物的制备方法，包括以下步骤：

（1）在第一烯烃聚合条件下，将丙烯单体与具有立构选择性的齐格勒-纳塔催化剂
5 接触反应，并从接触反应后得到的混合物中除去未反应的单体，得到产物 a，所述产物 a 包含组分 A；

（2）在第二烯烃聚合条件下，在气相下，将乙烯单体和丙烯单体与步骤（1）得到的所述产物 a 接触反应，并从接触反应后得到的混合物中除去未反应的单体，得到包含组分 A 和组分 B 的产物 b 作为所述聚丙烯组合物。

10 本发明的第三方面提供一种制品，其由第一方面所述的聚丙烯组合物制备。

本发明的其它方面和有益效果将从随后结合附图对发明的详述和具体实施方式部分中可以清楚看出。

附图说明

15 图 1 示出了实施例 A1 的注塑样片的距离制品表面 10%厚度范围内的位置的 SEM 照片。

图 2 示出了实施例 A1 的注塑样片的距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分的位置的 SEM 照片。

图 3 示出了实施例 A1 的 MFR 样条的 SEM 照片（可认为是与粒料的 SEM 照片接近的情况）。
20

图 4 示出了实施例 B1 的注塑样片的距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分位置的 SEM 照片。

图 5 示出了实施例 B1 的粒料的 SEM 照片。

图 6 示出了对比例 A2 的注塑样片的距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分位置
25 的 SEM 照片。

图 7 示出了对比例 A2 的粒料的 SEM 照片。

发明详述

第一方面中，本发明提供一种聚丙烯组合物，包含：

30 （a）70-95 重量%的结晶均聚聚丙烯作为组分 A，其全同立构五单元组分数为 96%

以上，优选 97%以上；该结晶均聚聚丙烯在该聚丙烯组合中形成连续基体相；

(b) 5-30 重量%的乙烯-丙烯弹性共聚物作为组分 B，以乙烯-丙烯弹性共聚物的总重量为基准，该乙烯-丙烯弹性共聚物含有 20-35 重量%，优选 25-35 重量%的乙烯结构单元和 65-80 重量%，优选 65-75 重量%的丙烯结构单元；该乙烯-丙烯弹性共聚物在所述连续基体相中形成分散的橡胶相；

其中所述结晶均聚聚丙烯和所述聚丙烯组合根据 GB/T 3682.1-2018 在 230℃、2.16kg 载荷下测量的熔体质量流动速率之比为 0.5-2.0，优选为 0.9-1.5。

本发明聚丙烯组合中的组分 A 为结晶均聚聚丙烯，其全同立构五单元组分数为 96%以上，优选 97%以上，例如 97.1%、97.2%、97.3%、97.4%、97.5%、97.6%、97.7%、97.8%、97.9%、98.0%、98.5%、99.0%以及这些数值点组成的范围。所述结晶均聚聚丙烯是一种高结晶均聚聚丙烯。

所述全同立构五单元组分数通过 ^{13}C NMR 测定，所用溶剂为氘代邻二氯苯。

该结晶均聚聚丙烯在该聚丙烯组合中形成连续相，该相是基体相，也称“基相”。所述基体相基本由组分 A 形成。

本发明聚丙烯组合中的组分 B 为乙烯-丙烯弹性共聚物。

以乙烯-丙烯弹性共聚物的总重量为基准，该乙烯-丙烯弹性共聚物含有 20-35 重量%，优选 25-35 重量%的乙烯结构单元和 65-80 重量%，优选 65-75 重量%的丙烯结构单元。

该乙烯-丙烯弹性共聚物分散在所述连续基体相中并形成橡胶相，该橡胶相是分散相。所述橡胶相基本上由组分 B 形成。

由该乙烯-丙烯弹性共聚物在本发明聚丙烯组合中形成的橡胶相形态类似于通过常规方法得到的橡胶相形态。在未经取向力作用时，本发明聚丙烯组合中的橡胶相为球状或近球状的粒子。所述球状和近球状是指橡胶相粒子的纵横比基本上在 1-2 的范围内。“基本上”是指至少 90%的橡胶相粒子的纵横比在 1-2 的范围内。纵横比是粒子的最长尺寸（粒子轮廓上相距最远的两个点之间的距离，即纵轴）和与纵轴垂直的直线中与粒子轮廓相交的交点之间距离最长的直线在交点之间的长度（横轴）的比值。优选地，在未经取向力作用时，至少 95%的所述橡胶相粒子的纵横比为 1-2。

本发明得到的橡胶相的尺寸与通过常规方法得到的橡胶相的尺寸相比较小。在未经取向力作用时，本发明聚丙烯组合中的橡胶相粒子的平均尺寸可以为 0.03-3.0 μm ，优选 0.05-2.0 μm ，更优选 0.05-1.5 μm ，更优选 0.1-1.5 μm 。

所述橡胶相粒子的平均尺寸通过扫描电镜（SEM）方法测定。具体地，对于球状橡胶相粒子，测定 SEM 照片中橡胶相粒子的直径；对于近球状或经取向力作用后的橡胶相粒子，则测量粒子的最长尺寸（粒子轮廓上相距最远的两个点之间的距离），通过 SEM 照片观察获取 50 个橡胶相粒子的上述尺寸的平均值作为橡胶相的平均尺寸或橡胶相粒子的平均尺寸。当测量经取向力作用后的橡胶相粒子的平均尺寸时，SEM 的观察面平行于取向力（外场作用力）的方向，例如注塑方向。

另外，与常规橡胶相不同的是，本发明聚丙烯组合物中的橡胶相可至少部分地（甚至完全）在取向力作用下变形并形成取向态结构。在取向力移除、样品成型后，所述橡胶相仍可保持取向态结构。

所述取向力是指能导致物体产生取向的外场作用力，所述取向是指物体沿着外场作用力的方向平行排列。所述外场作用力可以是拉伸应力和/或剪切应力，例如用于制备制品的工艺过程本身施加于聚丙烯组合物上的力，例如是注塑等加工过程中施加于聚丙烯组合物上的力。

术语“取向态结构”在此是指橡胶相粒子在取向力作用下变形并伸长形成的纵轴沿着某一方向彼此平行排列。这里排除由于制备工艺导致的与整个组合物中橡胶相粒子的总体排列方向不一致的少量的位于组合物局部区域的沿不同方向排列的橡胶相粒子。

本文中，“平行排列”包括基本平行的情况，其中橡胶相粒子的纵轴彼此之间的夹角小于约 10 度，优选小于约 5 度。

优选地，在取向力作用后，至少 80% 的橡胶相粒子形成取向态结构，基于 SEM 照片中橡胶相粒子的总数目。这里排除由于制备工艺或 SEM 方法导致的不能清晰观察到的橡胶相粒子。

在取向力作用后，本发明聚丙烯组合物中的至少 50% 的橡胶相粒子的纵横比可达到大于 2，基于 SEM 照片中橡胶相粒子的总数目。

本发明聚丙烯组合物中的橡胶相在取向力的作用后不仅在组合物的表层（例如注塑样片的距离制品表面 10% 厚度范围内处，即距离制品表面的距离为小于或等于厚度的 10% 的区域）可发生形变和取向，而且在组合物内部也可发生形变和取向，只是在组合物内部，尤其是注塑样片的距离制品表面 10% 厚度范围以外的芯部分（距离制品表面的距离为大于厚度的 10% 的区域）处的橡胶相较不容易发生形变和取向。当结晶均聚丙烯与聚丙烯组合物的熔体质量流动速率之比接近 1 时，可有利地容易实现所述芯部分处的橡胶相的形变和取向。

在本发明的聚丙烯组合中，所述结晶均聚聚丙烯和所述聚丙烯组合根据 GB/T 3682.1-2018 在 230℃、2.16kg 载荷下测量的熔体质量流动速率之比可以为 0.5-2.0，优选为 0.9-1.5。

形成基体相的所述结晶均聚聚丙烯根据 GB/T 3682.1-2018 在 230℃、2.16kg 载荷下的熔体质量流动速率可以为 5-200 g/10min，优选为 10-100 g/10min。

聚丙烯组合根据 GB/T 3682.1-2018 在 230℃、2.16kg 载荷下的熔体质量流动速率可以为 5-100 g/10min，优选为 6-30 g/10min，更优选 8.89-30 g/10min。

根据本发明的聚丙烯组合物的特性粘数可以为 1.0-2.5dL/g，优选 1.4-2.4dL/g，更优选 1.52-2.08 dL/g。所述聚丙烯组合物中的二甲苯可溶物特性粘数可以为 1.0-4.0dL/g，优选为 1.11-3.65 dL/g。所述聚丙烯组合物中的二甲苯可溶物特性粘数与结晶均聚聚丙烯的特性粘数之比优选为 0.7-2.6。特性粘数通过毛细管检测器测定。

所述聚丙烯组合物的分子量分布 Mw/Mn 优选为 ≤ 5 ，更优选分子量分布 Mw/Mn ≤ 4.5 。分子量分布通过凝胶渗透色谱（GPC）分析相对于聚苯乙烯标样测得。

根据一种实施方式，根据本发明的聚丙烯组合可以另外包含：(c) 成核剂作为组分 C，由此可有利地进一步提高机械性能。所述成核剂可选自羧酸类及其金属盐类、山梨醇类、芳基磷酸盐类、脱氢枞酸及其盐类、芳香酰胺类、芳香胺类、稀土化合物类、具有准平面结构的稠环化合物类，以及高分子类成核剂中的至少一种。所述成核剂优选为羧酸盐类成核剂和/或芳基磷酸盐类成核剂，例如为 Millad HPN-20E 成核剂、Millad HPN-715 成核剂、Millad 600EI 成核剂（可购自美国美利肯公司）。

基于所述聚丙烯组合物的总重量计，所述成核剂的含量可以为 0.05-0.3 重量%。基于组分 A 和组分 B 的总重量计算，作为组分 C 的成核剂的含量可以为 0.05-3 重量%。

根据本发明的聚丙烯组合还可以包括聚合物领域中常规使用的其他助剂，从而赋予本发明聚丙烯组合进一步有利的性能。所述其他助剂可选自抗氧化剂、抗静电剂和着色剂中的至少一种。基于聚丙烯组合物的总重量，所述其他助剂的含量可以为 0.05-0.6 重量%，优选 0.1-0.3 重量%。

根据本发明的聚丙烯组合具有明显更高的光泽度，其 60°角光泽度可以达到 $\geq 80\%$ ，优选 $\geq 85\%$ ，更优选 $\geq 90\%$ 。在一种优选实施方式中，所述聚丙烯组合还可同时具有 $\leq 50\%$ 的雾度，更优选 $\leq 40\%$ 的雾度，从而兼具高光泽度和高透明性。

根据本发明的聚丙烯组合另外具有良好的机械性能，尤其是以下性能中的一种或多种，优选具有全部以下性能：

- 1)平行收缩率 ≤ 1.15 ，优选 ≤ 1.1 ;
- 2)垂直收缩率 ≤ 1.36 ，优选 ≤ 1.15 ;
- 3)弯曲模量 $\geq 1000\text{MPa}$ ，优选 $\geq 1300\text{MPa}$ ，更优选 $\geq 1400\text{MPa}$ ，再更优选 $\geq 1450\text{MPa}$;
- 4)室温简支梁缺口冲击强度 $\geq 5\text{kJ/m}^2$ ，优选 $\geq 6\text{kJ/m}^2$;
- 5)热变形温度 $\geq 90^\circ\text{C}$ ，优选 $\geq 92^\circ\text{C}$ 。

本文中，60°角光泽度根据 GB/T 8807-1988 测量注塑样片得到，样片厚度 2mm。雾度根据 GB/T 2410-2008 测量注塑样片得到，样片厚度 1mm。收缩率根据 GB/T 17037.4-2003 测量注塑样片得到。弯曲模量根据 GB/T9341-2008 测量注塑样片得到。室温简支梁缺口冲击强度根据 GB/T 1043.1-2008，在 23℃下测量注塑样片得到。热变形温度根据 GB/T 1634.2-2004 测量注塑样片得到。

所述聚丙烯组合物可以是粉料或粒料形式。所述粒料例如可通过混合造粒获得。所述混合造粒的方法可以为本领域常规的各种方法，本发明对此没有特别限制，例如可采用双螺杆挤出机造粒。在本发明的聚丙烯组合物的粒料中，橡胶相仍保持为球状或近球状。

第二方面中，本发明提供根据本发明的聚丙烯组合物的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在第一烯烃聚合条件下，将丙烯单体与具有立构选择性的齐格勒-纳塔催化剂接触反应，并从接触反应后得到的混合物中除去未反应的单体，得到产物 a，所述产物 a 包含组分 A；

(2) 在第二烯烃聚合条件下，在气相下，将乙烯单体和丙烯单体与步骤 (1) 得到的所述产物 a 接触反应，并从接触反应后得到的混合物中除去未反应的单体，得到包含组分 A 和组分 B 的产物 b 作为所述聚丙烯组合物。

本发明方法中，可采用具有立构选择性的齐格勒-纳塔催化剂制得前述具有高立构规整度的高结晶均聚聚丙烯，并将该均聚物与活性催化剂一起进一步与乙烯和丙烯接触而形成分散在均聚物连续基体相中的橡胶相的聚丙烯组合物。

所述具有立构选择性的齐格勒-纳塔催化剂可以含有：

(i) 固体催化剂组分，所述固体催化剂组分含有由镁源、钛源和内给电子体反应得到的产物；

(ii) 有机铝化合物；以及

(iii) 任选的外给电子体。

所述齐格勒-纳塔催化剂优选具有高立构选择性。

本发明方法中使用所述固体催化剂组分作为主催化剂。所述固体催化剂组分中的各成分用量可根据需要确定。优选地，以镁元素计的镁源、以钛元素计的钛源与内给电子体的用量摩尔比可以为 1: (20-150): (0.1-0.9)，优选为 1: (30-120): (0.15-0.6)。

在本发明的方法中所用的固体催化剂组分可以商购获得，或者采用本领域已知的方法，例如 CN106608934B 中公开的方法制备。

所述钛源可以是钛化合物，例如可以是选自通式 $Ti(OR)_{4-m}X_m$ 所示的钛化合物中的一种或多种，其中 m 为 0-4 的整数，优选 1-4 的整数，R 可以为 C_1-C_{20} 的烷基，优选 C_1-C_{10} 的烷基，X 可以为卤素，优选氯。

所述镁源可以为各种能够用于烯烃聚合的催化剂的含镁化合物，例如可以为卤化镁、镁的醇化物或卤代醇化物和卤化镁加合物载体等，优选球形卤化镁加合物载体，例如按照 CN1330086A 实施例 1 公开的方法或 CN106608934B 中公开的方法制备的那些。

所述内给电子体可优选选自单羧酸的酯、二羧酸的酯、磷酸酯类化合物和二醚类化合物及其组合。

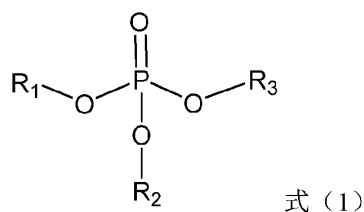
在一种优选实施方式中，所述内给电子体可以为单羧酸的酯和/或二羧酸的酯，优选选自苯甲酸酯、丙二酸酯、邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯中的至少一种，其中更优选的是邻苯二甲酸酯。邻苯二甲酸酯包括邻苯二甲酸烷基酯（例如邻苯二甲酸二异丁酯和/或邻苯二甲酸二辛酯）和/或邻苯二甲酸芳基酯（例如邻苯二甲酸二苯酯和/或邻苯二甲酸苄基丁基酯）。更合适的为邻苯二甲酸烷基酯，进一步优选为邻苯二甲酸二异丁酯和/或邻苯二甲酸二辛酯。

在本发明方法的使用单羧酸的酯和/或二羧酸的酯作为内给电子体的这种实施方式中，优选使用成核剂。所制备的聚丙烯组合物的 60°角光泽度可以达到 $\geq 80\%$ ，优选 $\geq 85\%$ ；平行收缩率可以为 ≤ 1.15 ，垂直收缩率可以为 ≤ 1.15 ；弯曲模量可以为 $\geq 1000\text{MPa}$ ，优选 $\geq 1300\text{MPa}$ ，室温简支梁缺口冲击强度可以为 $\geq 5\text{kJ/m}^2$ 。

在本发明方法的另一种优选实施方式中，所述内给电子体可以是磷酸酯类化合物和二醚类化合物复配的内给电子体。

所述二醚类化合物和所述磷酸酯类化合物的用量摩尔比可以为 1: (0.02-0.25)，优选为 1: (0.04-0.15)。

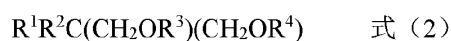
所述磷酸酯类化合物可选自式 (1) 所示磷酸酯类化合物中的至少一种，



其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自 C_1 - C_4 的直链或支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{20} 的烷芳基或 C_7 - C_{20} 的芳烷基。

优选地, 所述磷酸酯类化合物可以包括但不限于: 磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三异丙基苯酯、磷酸三甲氧基苯酯、磷酸苯基二甲酯、磷酸甲苯基二丁酯、磷酸异丙苯基二甲酯、磷酸异丙苯基二乙酯、磷酸异丙苯基二丁酯、磷酸苯基二甲苯酯、磷酸苯基二异丙基苯酯、磷酸对甲苯基二丁酯、磷酸间甲苯基二丁酯、磷酸对异丙苯基二甲酯、磷酸对异丙苯基二乙酯、磷酸对叔丁基苯基二甲酯和磷酸邻甲苯基对二叔丁基苯基酯等中的至少一种。

所述二醚类化合物可以选自式 (2) 所示二醚类化合物中的至少一种,



其中, R^1 和 R^2 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 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} 烷芳基, R^3 和 R^4 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 的烷基。

优选地, 所述二醚类化合物可以包括但不限于: 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-(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、2,2-二环己基-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-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、2,2-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、2,2-二苯基-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-苯基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-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等中的至少一种。

在本发明方法的采用磷酸酯类化合物和二醚类化合物复配的内给电子体的这种实施方式中，优选使用成核剂。所制备的聚丙烯组合物的 60°角光泽度可以达到 $\geq 85\%$ ，优选 $\geq 90\%$ ；同时具有的雾度 $\leq 50\%$ ，优选雾度 $\leq 40\%$ 。在这种实施方式中，所制备的聚丙烯组合物的平行收缩率可以为 ≤ 1.15 ，优选 ≤ 1.1 ；弯曲模量可以为 $\geq 1400\text{MPa}$ ，优选 $\geq 1450\text{MPa}$ ；室温简支梁缺口冲击强度可以为 $\geq 5\text{kJ/m}^2$ ，优选 $\geq 6\text{kJ/m}^2$ ；热变形温度可以为 $\geq 90^\circ\text{C}$ ，优选热变形温度 $\geq 92^\circ\text{C}$ ；分子量分布 M_w/M_n 较窄，可以为 ≤ 5 ，优选分子量分布 $M_w/M_n \leq 4.5$ 。

本发明中预料不到地发现，采用磷酸酯类化合物和二醚类化合物复配的内给电子体的催化剂体系制备的聚丙烯组合物具有更高的光泽度和更低的雾度并具有相当的机械性能，可以兼具良好透明性、高光泽、高刚性、高韧性和低收缩性质，从而兼具良好机械性能和美学特性。

本发明方法中，使用有机铝化合物作为助催化剂。其优选为烷基铝化合物，包括但不限于：三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、一氯二乙基铝、一氯二正丁基铝、一氯二异丁基铝、一氯二正己基铝、二氯一乙基铝、二氯一正丁基铝、二氯一异丁基铝和二氯一正己基铝中的一种或多种。所述烷基铝化合物优选为三烷基铝，例如三乙基铝、三正丁基铝和三异丁基铝等中的至少一种。

本发明方法中使用的催化剂体系中还可以包含外给电子体。所述外给电子体可以是有机硅化合物，优选通式为 $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的有机硅化合物，式中 $0 < n \leq 3$ ，R 选自氢原子、卤素、烷基、环烷基、芳基和卤代烷基，R' 选自烷基、环烷基、芳基和卤代烷基。

所述外给电子体优选可包括但不限于：四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、甲基异丙基二甲氧基硅烷、二苯氧基二甲氧基硅烷、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、乙烯基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、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、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)-甲基二甲氧基硅烷等中的至少一种。

作为外给电子体的有机硅化合物可以在两个以上串联操作反应器的系统内一次性加入，也可以在不同位置分份加入；可以直接加入到反应器内，也可加到与反应器进料相关的设备或管线中。

本发明方法中，所述固体催化剂组分、有机铝化合物以及外给电子体的用量也可根据需要进行确定。所述固体催化剂组分与有机铝化合物以钛/铝摩尔比计的用量比可以为 1：(25-100)。所述有机铝化合物与外给电子体的重量比可以为(0-150)：1，优选为(2-150)：1，更优选为(3-10)：1。

在本发明使用的催化剂的制备过程中，有机铝化合物和任选的外给电子体可以分别与固体催化剂组分混合后反应，也可以将有机铝化合物和任选的外给电子体预先混合后再与固体催化剂组分混合并反应。

本发明使用的催化剂可以直接加入到反应器内，也可以经过本领域已知的预络合和/或预聚合之后，再加入到反应器内。

所述预络合和预聚合过程可以在有或无聚合单体的环境中，如单独设置的预络合或预聚合反应器内进行。当单独进行预络合反应时，反应器的形式可以是连续搅拌釜反应器，也可以是能获得充分混合效果的其它形式，如环管反应器、含静态混合器的一段管路，甚至也可以是一段物料处于湍流状态的管路。预络合的温度可控制在-10℃至 60℃之间，优选为 0-30℃。预络合的时间可控制在 0.1-180min，优选为 5-30min。

经过或不经过预络合的催化剂还可以任选地进行预聚合处理。预聚合可在液相本体条件下连续进行，也可以在惰性溶剂中间歇进行。预聚合反应器可以是连续搅拌釜、环管反应器等。预聚合的温度可控制在-10℃至 60℃之间，优选为 0-40℃。预聚合的倍数可控制在 0.5-1000 倍，优选为 1.0-500 倍。

在本发明方法的步骤（1）中，所述第一烯烃聚合条件可以为液相聚合条件或气相聚合条件，即所述聚合可以为液相聚合，也可以为气相聚合。

所述液相聚合条件可包括：以氢气作为分子量调节剂，聚合温度为 0-150℃，优选为 40-100℃；聚合压力高于丙烯在相应聚合温度下的饱和蒸汽压力。

所述气相聚合条件可包括：以氢气作为分子量调节剂，聚合温度为 0-150℃，优选为 40-100℃；聚合压力大于或等于常压，优选为 0.5-2.5MPa。

步骤（1）中使用的氢气/丙烯比优选为 0.0010-0.0060 mol/mol，即氢气浓度优选为

0.10-0.60 mol%。

在本发明方法的步骤（2）的气相聚合反应体系中，乙烯/(乙烯+丙烯)的摩尔比可以为0.1-0.4 mol/mol，优选0.1-0.3 mol/mol，更优选为0.1-0.25 mol/mol，再更优选为0.15-0.25 mol/mol。烯烃气相聚合的温度可以为40-100℃，优选为60-80℃。压力可以为0.6-1.4MPa，
5 优选为1.0-1.3MPa。步骤（2）的优选实施方式中，氢气/乙烯比为0.02-0.70 mol/mol，
优选0.04-0.54 mol/mol。

本文中，压力是指表压。

根据本发明的步骤（1）和（2）所述的聚合可以连续进行，也可以间歇进行。

连续聚合可以使用两个以上的串联反应器。其中第一个或前几个反应器制备产物a，
10 其包含组分A，尤其是主要由所述组分A组成。制备产物a的反应器可以是液相反应器
或气相反应器。液相反应器可以是环管反应器或搅拌釜反应器。气相反应器可以是卧式
搅拌床反应器或立式搅拌床反应器或流化床反应器或多区循环反应器等。制备产物a后
面的反应器用来制备产物b或组分B，所述产物b包含组分A和组分B，尤其是主要由
组分A和B组成。制备产物b或组分B的反应器是气相反应器，该气相反应器可以是
15 卧式搅拌床反应器或立式搅拌床反应器或流化床反应器等。以上气相反应器也可以任意
地搭配组合。

本发明所述的聚合也可以间歇进行。在反应器内依次制备所述产物a和产物b。为了
了产物a的制备，可以在液相中进行聚合，也可以在气相进行聚合。为了产物b或组分
B的制备，需在气相进行聚合。

20 当本发明的聚丙烯组合物包含成核剂和任选的其他助剂时，所述成核剂和其他助剂
在不影响聚合反应的情况下，可以在步骤（1）之前或过程中、步骤（2）之前、过程中
或之后添加。优选，本发明方法可另外包括步骤（3）：将步骤（2）得到的产物b与成
核剂和任选的其他助剂混合，尤其是混合造粒。所述混合造粒的方法可以为本领域常规
的各种方法，例如可采用双螺杆挤出机造粒。

25 尤其是，在采用磷酸酯类化合物和二醚类化合物复配的内给电子体的催化剂体系的
情况下，在步骤（3）中将步骤（2）得到的产物b与成核剂混合造粒。由此制备的聚丙
烯组合物可以同时具有高的光泽度（60°角光泽度≥85%，优选≥90%）和低的雾度（雾度
≤50%，优选≤40%），从而有利地同时具有高光泽度和高透明性。

30 根据本发明方法制备的聚丙烯组合物尤其可以实现良好机械性能（高刚性、高韧性
和低收缩性质）和美学特性（高光泽，甚至还同时具有高透明性、低雾度）的结合。

与采用羧酸酯作为内给电子体的催化体系相比，采用磷酸酯类化合物和二醚类化合物复配的内给电子体的催化剂体系时制备的聚丙烯组合物具有更高的光泽度和更低的雾度并具有相当的机械性能，可以兼具良好透明性、高光泽、高刚性、高韧性和低收缩性质。

5 根据本发明方法制备的聚丙烯组合物由于显示上述有利的综合性能而可以为下游加工提供综合性能更好的原料，应用领域更广。本发明的聚丙烯组合物的制备方法可在现有工业装置上实施，尤其是可通过连续聚合工艺进行。该制备方法经济便捷。

在第三方面中，本发明提供一种制品，其由根据本发明的聚丙烯组合物制备。在所述制品中，橡胶相至少部分变形并形成取向态结构。优选的实施方式中，在距离制
10 品表面 10%厚度范围内和距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分的位置处，所述橡胶相都变形伸长并形成取向态结构，优选所述制品中的橡胶相完全变形并形成取向态结构。

所述制品优选是注塑制品。

根据本发明，在例如经过制备制品的过程（例如注塑）中的取向力作用后，橡胶相
15 会至少部分，优选至少 80%，甚至完全发生形变，伸长，并形成取向态结构。

优选的实施方式中，距离制品表面 10%厚度范围内处多于 50%的橡胶相粒子的纵横比大于或等于 4；距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分处多于 50%的橡胶相粒子的纵横比大于或等于 2，基于相应位置处 SEM 照片中橡胶相粒子的总数目。

因此，在本发明的制品中包含了分散在高度结晶均聚聚丙烯连续相中的乙烯-丙烯
20 弹性共聚物橡胶相的取向态结构，由此预料不到地提高了制品的光泽度并保持良好的机械性能。

本发明的制品可以用于家电、家居、包装、玩具、汽车改性、医药等多种领域。例如，本发明的制品可以是用于电器、家居产品、包装、玩具、汽车或医药领域的产品或该产品的一部分，尤其是家电外壳、家居收纳产品、玩具、汽车内饰部件或医用一次性
25 注射器，例如冲管注射器。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步例示阐述，但本发明的范围并不受到这些实施例的限制。

30 参数的测量方法：

熔体质量流动速率 (MFR): 根据 GB/T 3682.1-2018, 在 230℃、2.16kg 载荷下测定。

反应器内气体摩尔比例: 采用气相色谱法测定, 瑞士 ABB 公司, Vista II 型在线色谱。

二甲苯可溶物含量: 根据 GB/T 24282-2009 测定。

5 拉伸强度: 根据 GB/T 1040.1-2006 测量注塑样片。

弯曲模量: 根据 GB/T 9341-2008 测量注塑样片。

简支梁缺口冲击强度: 根据 GB/T 1043.1-2008, 在 23℃ 及 -20℃ 下测量注塑样片。

洛氏硬度: 根据 GB/T 3398.2-2008 测量注塑样片。

热变形温度: 根据 GB/T 1634.2-2004 测量注塑样片。

10 光泽度: 根据 GB/T 8807-1988 测量注塑样片, 样片厚度 2mm。

收缩率: 根据 GB/T 17037.4-2003 测量注塑样片。

雾度: 根据 GB/T 2410-2008 测量注塑样片, 样片厚度 1mm。

分子量分布 (GPC 分析): 采用美国 Agilent Technologies 公司生产的 PL-GPC 220 型高温凝胶渗透色谱仪测定。温度 150℃, 3 根 PLgel 13μm Olexis 柱, 300.0mm×7.5 mm, 15 流动相 1,2,4-三氯苯 (加入 0.25g/L 的抗氧化剂 2,6-二丁基对甲酚), 流速 1.0 mL/min, IR5 型红外检测器, 试样浓度约 1mg/mL, 采用窄分布聚苯乙烯标样进行普适标定。

全同立构五单元组分数: 使用 Bruker 公司 AVANCEIII 400 MHz 核磁共振谱仪, 10 mm 探头, 溶剂为氘代邻二氯苯。约 200mg 样品/2.5ml 溶剂, 样品管于 130-140℃ 油浴中加热至样品溶解形成均匀溶液。测试条件为: 探头温度 125 °C, 90 °脉冲, 采样时间 20 AQ 为 5 秒, 延迟时间 D1 为 10 秒。

乙烯结构单元含量、丙烯结构单元含量: 用红外法测定, 采用美国 Nicolet 公司 Magna-IR 200 型红外光谱仪测定。

SEM 照片: 样品粒料或者注塑样片, 注塑条件按照 GB/T17037.1-2019 进行注塑, 经液氮冷却后脆断或进行超薄切片, 断面在二甲苯溶液中浸泡, 将橡胶相刻蚀掉, 而后 25 清洗表面, 烘干后进行 SEM 测试, 测试前进行表面喷金处理。使用日本 HITACHI S-4800 冷场发射扫描电镜。

橡胶相粒子的平均尺寸: 通过 SEM 方法测定。对于球状橡胶相粒子, 测定 SEM 照片中橡胶相粒子的直径; 对于近球状或经取向力作用后的橡胶相粒子, 则测量粒子的最长尺寸 (粒子轮廓上相距最远的两个点之间的距离), 通过 SEM 照片观察获取 50 个橡胶相粒子的上述尺寸的平均值作为橡胶相粒子的平均尺寸。当测量经取向力作用后的橡 30

胶相粒子的平均尺寸时，SEM 的观察面平行于注塑方向。

特性粘度：使用毛细管检测器（西班牙 PolymerChar 公司的 CRYSTEX 仪中的毛细管检测器）测定。

5 **实施例 A1**

（1）聚丙烯组合物的制备

聚合反应在一套聚丙烯中试装置上进行。聚合方法及步骤如下：

主催化剂 Cat-1 的制备：根据 CN106608934B 中实施例 1 的方法制得，在 1000mL 的反应釜中，加入 150mL 白油（商购自广州市铭恩石油化工有限公司，以重量计，水含量低于 50ppm）、300mL 甲基硅油（商购自道康宁，粘度为 300 厘泊/20℃，以重量计，水含量低于 50ppm）、30g 含有 0.44wt% 水分的氯化镁（商购自抚顺市鑫宜钛厂）、50mL 无水乙醇（商购自北京化工厂，以重量计，水含量为低于 100ppm）和 1mL 2-甲氧基苯甲酰氯（商购自 TOKYO KASEI KOGYO CO. LTD），在搅拌下升温至 125℃。恒温反应 3 小时后，将混合物在 0.3MPa 的压力下通过预装有 4 层孔径为 75μm 金属网（每层厚度 0.1mm）的放料管线压至预先冷却至 -30℃ 的 2L 己烷（以重量计，水含量低于 5ppm）中，进行急冷成形。过滤除去液体，将得到的固体用 300mL 的己烷洗涤 5 次，并在 30℃ 下真空干燥 1.5 小时，从而得到球形氯化镁加合物。在 300mL 的玻璃反应瓶中，氮气保护条件下，依次加入 10mL 己烷、90mL 四氯化钛，冷却至 -20℃，加入 8.0g 球形氯化镁加合物，并在 -20℃ 搅拌 30 分钟。然后，缓慢升温至 110℃，并在升温过程中加入 1.5mL 邻苯二甲酸二异丁酯。在 110℃ 恒温反应 30 分钟后，滤除液体。加入 80mL 四氯化钛，升温至 120℃，在 120℃ 维持 30 分钟后滤除液体；接着，再加入 80mL 四氯化钛，并升温至 120℃，在 120℃ 维持 30 分钟后滤除液体。最后用 60℃ 的己烷对得到的固体洗涤 5 次（己烷用量为 80mL/次），并真空干燥所得固体物。

预聚合：主催化剂 Cat-1、内给电子体为邻苯二甲酸二异丁酯，助催化剂（三乙基铝）、外给电子体二异丙基二甲氧基硅烷（DIPMS）经 10℃、20min 预接触反应后，连续地加入预聚反应器进行预聚合反应，三乙基铝（TEAL）流量为 6g/hr，二异丙基二甲氧基硅烷流量为 1.2g/hr，主催化剂流量为 0.36g/hr。预聚合在丙烯液相本体环境下进行，温度为 15℃，停留时间约为 4min。

预聚后催化剂连续地进入环管反应器中，在环管反应器内完成丙烯均聚反应，环管聚合反应温度 70℃，反应压力为 4.0MPa，环管反应器的进料中加入氢气，在线色谱检

测的氢气浓度为 0.15mol%，相应地，氢气/丙烯比为 0.0015 mol/mol。

环管反应器反应后，所得物料进入流化床气相反应器进行乙烯和丙烯的共聚反应。气相反应温度为 70℃，反应压力为 1.1MPa，其中乙烯/(丙烯+乙烯)=0.21(mol/mol)，气相反应器进料中加一定量的氢气，在线色谱检测气相反应器循环气中的氢气/乙烯=0.13(mol/mol)。具体工艺条件如表 1 所示。

反应得到的聚合物经脱气、湿氮气去活处理后，得到聚丙烯组合物。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 31.0 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.08。

(2) 聚丙烯粒料和注塑样片的制备

向聚合得到的聚丙烯组合物中加入 0.1 重量%的 IRGAFOS 168 (德国 BASF)、0.1 重量%的 IRGANOX 1010(德国 BASF)、0.05 重量%的硬脂酸钙以及 0.04 重量%的 Millad HPN-20E 成核剂 (美国美利肯公司)，用双螺杆挤出机造粒。然后采用注塑机制备符合 GB 标准的注塑样片，并测定其物理性质。

测定结果如表 2 所示。

图 1-图 3 示出了实施例 A1 制得的粒料及注塑样片的 SEM 照片。从这些 SEM 照片可以看出，经过注塑之后，实施例 A1 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的取向态结构，无论在注塑样片的距离制品表面 10%厚度范围内的位置和距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分的位置，橡胶相都发生变形，沿着一定方向伸长和取向，而距离制品表面 10%厚度范围内位置的橡胶相的变形程度更高（距离制品表面 10%厚度范围内位置：大于 70%的橡胶相粒子的纵横比大于 4，有的橡胶相粒子的纵横比甚至大于 7；距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分位置：大于 50%的橡胶相粒子的纵横比大于 2）。另外，也可以看出注塑之前的粒料中橡胶相基本为球状。因此，注塑过程中施加的取向力的作用使得橡胶相变形并形成了取向态结构，并且在取向力去除、样品成型后，橡胶相保持了取向态结构。

实施例 A2

实施例 A2 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 A1 相同，但是与实施例 A1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.21mol%，气相反应器中的氢气/乙烯=0.1(mol/mol)。具体工艺条件如表 1 所示。所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 31.1 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.28。

所得注塑样片的性能测定结果如表 2 所示。

通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 A2 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的取向态结构。

5 **实施例 A3**

实施例 A3 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 A1 相同，但是与实施例 A1 不同之处在于：气相反应器中的氢气/乙烯=0.14(mol/mol)，乙烯/(乙烯+丙烯)=0.25(mol/mol)。具体工艺条件如表 1 所示。所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 34.89 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 0.93。

10 所得注塑样片的性能测定结果如表 2 所示。

通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 A3 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的取向态结构。

实施例 A4

15 实施例 A4 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 A1 相同，但是与实施例 A1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.23mol%，气相反应器中的氢气/乙烯=0.02(mol/mol)。具体工艺条件如表 1 所示。所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 31.2 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.81。

所得注塑样片的性能测定结果如表 2 所示。

20 通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 A4 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的取向态结构。

实施例 A5

25 实施例 A5 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 A1 相同，但是与实施例 A1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.26mol%，气相反应器中，乙烯/(丙烯+乙烯)=0.19(mol/mol)，氢气/乙烯=0.35(mol/mol)。具体工艺条件如表 1 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 30.96 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.14。

所得注塑样片的性能测定结果如表 2 所示。

30 通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 A5 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的

取向态结构。

实施例 A6

实施例 A6 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 A1 相同，但是
5 与实施例 A1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.60mol%，气相反应器中，氢气
/乙烯=0.04(mol/mol)。具体工艺条件如表 1 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 31.67 重量%，组分 A 的 MFR 与组合
物的 MFR 之比为 1.85。

所得注塑样片的性能测定结果如表 2 所示。

10 通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 A6 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的
取向态结构。

对比例 A1

对比例 A1 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 A1 相同，但是
15 与实施例 A1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.28mol%，气相反应器中，乙烯
/(丙烯+乙烯)=0.45(mol/mol)，氢气/乙烯=0.01(mol/mol)。具体工艺条件如表 1 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 48.61 重量%，组分 A 的 MFR 与组合
物的 MFR 之比为 2.49。

所得注塑样片的性能测定结果如表 2 所示。

20 **对比例 A2**

对比例 A2 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 A1 相同，但是
与实施例 A1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.70mol%，气相反应器中，乙烯
/(丙烯+乙烯)=0.45(mol/mol)，氢气/乙烯=0.02(mol/mol)。具体工艺条件如表 1 所示。

25 所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 48.58 重量%，组分 A 的 MFR 与组合
物的 MFR 之比为 2.34。

所得注塑样片的性能测定结果如表 2 所示。

图 6 和图 7 示出了对比例 A2 的注塑样片和粒料的 SEM 照片。从这些照片可以看出，
即使经过注塑后，对比例 A2 的注塑样片中的橡胶相也仍基本呈球状，没有发生变形和
取向，尤其是距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分位置，其中看不到任何变形和取向
30 的倾向。

表 1

	实施例和对比例		实施例 A1	实施例 A2	实施例 A3	实施例 A4	实施例 A5	实施例 A6	对比例 A1	对比例 A2
	温度	℃	70	70	70	70	70	70	70	70
液相 反应 器	压力	MPa	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	氢气/丙烯比	mol/mol	0.0015	0.0021	0.0015	0.0023	0.0026	0.0060	0.0028	0.0070
	MFR(组分 A)	g/10min	10.1	15.0	10.0	16.1	22.0	48.0	25.1	61.9
	组分 A	重量%	92.34	92.35	92.32	87.10	89.44	84.46	92.28	84.96
	特性粘度	dL/g	1.95	1.72	1.96	1.70	1.54	1.27	1.53	1.25
	全同五单元组含量	重量%	97.9	97.8	97.9	97.8	97.7	97.2	97.6	97.0
气相 反应 器	温度	℃	70	70	70	70	70	70	70	70
	压力	MPa	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	氢气/乙烯比	mol/mol	0.13	0.1	0.14	0.02	0.35	0.04	0.01	0.02
	乙烯/(乙烯+丙烯)比	mol/mol	0.21	0.21	0.25	0.21	0.19	0.21	0.45	0.45
	组分 B	重量%	7.66	7.65	7.68	12.90	10.56	15.54	7.72	15.04
	组分 B 的乙烯含量	重量%	31.0	31.1	34.89	31.2	30.96	31.67	48.61	48.58
组 合 物	MFR (组合物)	g/10min	9.32	11.7	10.7	8.89	19.31	26.0	10.1	26.5
	乙烯含量 (组合物)	重量%	2.37	2.38	2.68	4.02	3.27	4.92	3.75	7.31
	特性粘度 (组合物)	dL/g	1.96	1.88	1.86	2.08	1.61	1.52	1.95	1.52
	二甲苯可溶物 特性粘度	dL/g	1.94	2.57	1.7	3.65	1.57	3.26	3.95	3.50
	橡胶相粒子 平均尺寸 (注塑样片)	µm	0.62	0.42	0.43	1.21	0.61	1.03	1.95	1.82
	橡胶相粒子 平均尺寸 (粒料)	µm	0.25	-	-	-	0.11	0.37	-	-

-: 未测定

表 2

实施例和对比例		实施例 A1	实施例 A2	实施例 A3	实施例 A4	实施例 A5	实施例 A6	对比例 A1	对比例 A2
拉伸强度	MPa	34.8	34.7	34.9	28.6	33.7	29.6	34.1	31.5
弯曲模量	MPa	1750	1760	1750	1350	1580	1320	1700	1360
简支梁缺口冲击，23℃	kJ/m ²	7.11	7.07	7.12	10.80	6.59	9.31	7.23	8.89
热变形温度	℃	98.1	98.2	98.7	93.0	99.8	92.0	98.0	93.0
洛氏硬度		102	102	103	100	101	99	101	100
平行收缩率	%	1.13	1.13	1.13	1.05	1.10	1.08	1.19	1.17
垂直收缩率	%	1.12	1.14	1.14	1.10	1.13	1.12	1.22	1.20
60°角光泽度	%	91	86	86	85	90	86	69	70

由表 1 和 2 数据可以看出, 与当调节聚合工艺条件使得乙烯-丙烯弹性共聚物中的乙烯含量和/或均聚聚丙烯和所述聚丙烯组合物的熔体质量流动速率之比不在本发明范围内的情况下相比, 本发明的聚丙烯组合物具有更高的光泽度和相当或更好的机械性能。

- 5 由此, 本发明的聚丙烯组合物尤其可以用于制备兼具良好机械性能(高刚性、高韧性和低收缩性质)和美学特性(高光泽)的制品。

实施例 B1

主催化剂 Cat-1 的制备: 在 300mL 的玻璃反应瓶中, 加入 90mL (820mmol) 的四氯化钛并冷却至-20℃, 将以镁元素计的 37mmol 的卤化镁载体(按 CN1330086A 实施例 1 公开的方法制备)加入其中, 然后升温至 110℃, 并在升温过程中加入 0.3mmol 的磷酸三丁酯和 7.3mmol 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, 用四氯化钛洗涤 2 次, 用己烷洗涤 5 次, 真空干燥后得到催化剂组分 Cat-1。

采用 X 射线荧光光谱分析法测得(X 射线荧光光谱仪: 荷兰帕纳科公司, 型号为 15 Zetium), 催化剂组分 Cat-1 中以磷元素计的磷含量为 0.011 重量%。

聚合反应在一套聚丙烯中试装置上进行。聚合方法及步骤如下:

预聚合: 主催化剂 Cat-1、助催化剂(三乙基铝)、外给电子体甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMMS)经 10℃、20min 预接触反应后, 连续地加入预聚反应器进行预聚合反应, 三乙基铝(TEAL)流量为 6g/hr, 甲基环己基二甲氧基硅烷流量为 1.2g/hr, 主催化剂流量为 0.36g/hr。预聚合在丙烯液相本体环境下进行, 温度为 15℃, 停留时间约为 4min。

预聚后催化剂连续地进入环管反应器中, 在环管反应器内完成丙烯均聚反应, 环管聚合反应温度 70℃, 反应压力为 4.0MPa, 环管反应器的进料中加入氢气, 在线色谱检测的氢气浓度为 0.10mol%。

环管反应器反应后, 所得物料进入流化床气相反应器进行乙烯和丙烯的共聚反应。 25 气相反应温度为 70℃, 反应压力为 1.1MPa, 其中乙烯/(丙烯+乙烯)=0.21(体积比), 气相反应器进料中加一定量的氢气, 在线色谱检测气相反应器循环气中的氢气/乙烯=0.11。具体工艺如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 28.04 重量%, 组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 0.87。

30 反应得到的聚合物经脱气、湿氮气去活处理后, 得到聚合物粉料。

将聚合得到的粉料中加入 0.1 重量%的 IRGAFOS 168、0.1 重量%的 IRGANOX 1010、0.05 重量%的硬脂酸钙以及 0.05 重量%的 Millad HPN-715 以及 0.05 重量%的 Millad 600EI 成核剂，用双螺杆挤出机造粒，得到聚丙烯组合物粒料。然后采用注塑机制备符合 GB 标准的注塑样片，并测定其物理性质。测定结果如表 4 所示。

5 图 4 示出了实施例 B1 的注塑样片距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分位置的 SEM 照片。图 5 示出了实施例 B1 的粒料的 SEM 照片。从这些 SEM 照片可以看出，经过注塑之后，由实施例 B1 制备的注塑样片中的橡胶相呈现明显的取向态结构，在距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分的位置，橡胶相也发生变形和取向（在距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分位置：大于 70%的橡胶相粒子的纵横比大于 2，有的橡胶相粒子的纵横比甚至大于 4）；而在注塑之前的粒料中橡胶相基本为球状。

实施例 B2

实施例 B2 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同，但是与实施例 B1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.13mol%，气相反应器中的氢气
15 /乙烯=0.08(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 28.05 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.27。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 B2 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的
20 取向态结构。

实施例 B3

实施例 B3 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同，但是与实施例 B1 不同之处在于：气相反应器中的乙烯/(丙烯+乙烯)=0.25(mol/mol)，氢气/
25 乙烯=0.12(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 33.67 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 0.93。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 B3 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的
30 取向态结构。

实施例 B4

实施例 B4 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同，但是与实施例 B1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.13mol%，气相反应器中的乙烯
5 / (丙烯+乙烯)=0.15(mol/mol)，氢气/乙烯=0.18(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 26.72 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.04。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 B4 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的
10 取向态结构。

实施例 B5

实施例 B5 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同，但是与实施例 B1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.18mol%，气相反应器中的乙烯
15 / (丙烯+乙烯)=0.19(mol/mol)，氢气/乙烯=0.22(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 27.89 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.09。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 B5 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的
20 取向态结构。

实施例 B6

实施例 B6 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同，但是与实施例 B1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.24mol%，气相反应器中的乙烯
25 / (丙烯+乙烯)=0.13(mol/mol)，氢气/乙烯=0.54(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 25.05 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.04。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 B6 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的
30 取向态结构。

实施例 B7

实施例 B7 所使用的催化剂体系、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同，但是与实施例 B1 不同之处在于：环管反应器内氢气浓度为 0.35mol%，气相反应器中的乙烯
5 / (丙烯+乙烯)=0.21(mol/mol)，氢气/乙烯=0.10(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 28.05 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.53。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

通过 SEM 分析表明，经过注塑之后，实施例 B7 的注塑样片中的橡胶相呈现明显的
10 取向态结构。

实施例 C1

实施例 C1 使用的主催化剂的内给电子体为邻苯二甲酸二异丁酯，外给电子体、助催化剂、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B5 相同，但是与实施例 B5 不同之处在于：
15 环管反应器内氢气浓度为 0.24mol%，气相反应器中的氢气/乙烯=0.35(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 30.98 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.08。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

20

实施例 C2

实施例 C2 使用的主催化剂的内给电子体为邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二乙酯，外给电子体、助催化剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同，但是与实施例 B1 不同之处在于，不加入成核剂。具体工艺条件如表 3 所示。

25 所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 28.04 重量%，组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 0.87。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

对比例 C1

30 对比例 C1 使用的主催化剂的内给电子体为邻苯二甲酸二异丁酯，外给电子体为

二异丙基二甲氧基硅烷 (DIPMS), 助催化剂、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同。与实施例 B1 工艺条件的不同之处在于: 环管反应器内氢气浓度为 0.25mol%, 气相反应器中, 乙烯/(丙烯+乙烯)=0.45(mol/mol), 氢气/乙烯=0.02(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

5 所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 48.61 重量%, 组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 2.03。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

对比例 C2

10 对比例 C2 所使用的主催化剂的内给电子体为邻苯二甲酸二异丁酯, 外给电子体为二异丙基二甲氧基硅烷 (DIPMS), 助催化剂、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B1 相同, 但是与实施例 B1 工艺条件的不同之处在于: 环管反应器内氢气浓度为 0.65mol%, 气相反应器中, 乙烯/(丙烯+乙烯)=0.45(mol/mol), 氢气/乙烯=0.02(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

15 所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 48.58 重量%, 组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.95。

所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

对比例 C3

20 对比例 C3 所使用的主催化剂的内给电子体为邻苯二甲酸二异丁酯, 外给电子体、助催化剂、成核剂和聚合工艺条件与实施例 B5 相同, 但是与实施例 B5 不同之处在于: 环管反应器内氢气浓度为 0.18mol%, 气相反应器中的氢气/乙烯=0.35(mol/mol)。具体工艺条件如表 3 所示。

所得聚丙烯组合物中组分 B 中的乙烯含量为 31.05 重量%, 组分 A 的 MFR 与组合物的 MFR 之比为 1.05。

25 所得注塑样片的性能测定结果如表 4 所示。

表 3

实施例和对比例		实施例 B1	实施例 B2	实施例 B3	实施例 B4	实施例 B5	实施例 B6	实施例 B7	实施例 C1	实施例 C2	对比例 C1	对比例 C2	对比例 C3
液相反应器	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	压力	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	氢气/丙烯比	0.0010	0.0013	0.001	0.0013	0.0018	0.0024	0.0035	0.0024	0.0010	0.0025	0.0065	0.0018
	MFR(组分 A)	10.0	15	10	15.0	22.0	27.0	40.0	22	10	20.5	50.0	20
	组分 A 重量%	92.55	92.58	92.53	92.32	88.53	88.32	86.99	89.67	92.55	92.56	86.83	89.69
气相反应器	特性粘度	1.96	1.72	1.96	1.72	1.54	1.50	1.30	1.54	1.96	1.58	1.27	1.57
	全同五单元组含量	97.9	97.7	97.9	97.8	97.7	97.2	97.1	97.5	97.9	97.8	97.0	95.05
	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	压力	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	氢气/乙烯比	0.11	0.08	0.12	0.18	0.22	0.54	0.10	0.35	0.11	0.02	0.02	0.35
组合物	乙烯(乙烯+丙烯)比	0.21	0.21	0.25	0.15	0.19	0.13	0.21	0.19	0.21	0.45	0.45	0.19
	组分 B 重量%	7.45	7.42	7.47	7.68	11.47	11.68	13.01	10.33	7.45	7.44	13.17	10.31
	组分 B 的乙烯含量	28.04	28.05	33.67	26.72	27.89	25.05	28.05	30.98	28.04	48.61	48.58	31.05
	MFR (组合物)	11.5	11.8	10.8	14.4	20.2	25.9	26.1	20.4	11.5	10.1	25.7	19.1
	乙烯含量 (组合物) 重量%	2.09	2.08	2.52	2.05	3.20	2.92	3.65	3.2	2.09	3.62	6.40	3.2
	特性粘度 (组合物) dL/g	1.89	1.88	1.8	1.76	1.57	1.52	1.52	1.56	1.89	1.98	1.52	1.58
	二甲苯可溶物特性粘度	1.72	2.57	1.7	1.73	1.65	1.11	1.74	1.66	1.72	3.30	3.30	1.6
	Mw/Mn	3.90	4.45	3.89	3.78	4.15	3.77	4.55	5.66	3.9	8.02	8.65	5.56
	橡胶相粒子平均尺寸 (注塑样片) μm	0.30	0.42	0.43	0.10	0.12	0.05	0.58	0.61	0.3	1.82	1.82	0.6
	橡胶相粒子平均尺寸 (粒料) μm	0.17	-	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-

-: 未测定

表 4

实施例和对比例	实施例 B1 至 B7												对比例 C1	对比例 C2	对比例 C3
	MPa	MPa	kJ/m ²	°C		%	%	%	%						
拉伸强度	34.6	34.6	34.7	33.1	32.7	32.2	31.8	33.1	33.1	25.4	34.8	31.5	28.5		
弯曲模量	1620	1630	1650	1590	1520	1500	1400	1530	1180	1650	1390	1400			
简支梁缺口冲击, 23°C	7.26	7.3	7.2	7.45	6.27	6.50	8.02	6.1	7.4	7.23	8.21	6			
热变形温度	110	110	111	109	103	100	98	100	80	111	96	97			
洛氏硬度	106	107	108	106	99.6	98.7	96.0	99	82	108	94	96			
平行收缩率	1.03	1.05	1.05	1.02	1.04	1.01	1.07	1.03	1.07	1.19	1.17	1.03			
垂直收缩率	1.35	1.36	1.36	1.33	1.29	1.27	1.35	1.3	1.12	1.37	1.35	1.32			
60°角光泽度	91	86	86	92	95	105	89	89	89	69	70	88			
雾度	37	45	47	28	34	12	48	60	51	90	89	55			

由表 3 和 4 数据可以看出,与当调节聚合工艺条件使得均聚聚丙烯的规整度、乙烯-丙烯弹性共聚物中的乙烯含量和/或均聚聚丙烯和所述聚丙烯组合物的熔体质量流动速率之比不在本发明范围内的情况下相比,本发明的聚丙烯组合物具有更低的雾度和更高的光泽度,因而具有更好的透明性和美学特性;同时具有相当或更好的机械性能。

5 与采用羧酸酯作为内给电子体的催化体系相比,采用磷酸酯类化合物和二醚类化合物复配的内给电子体的催化剂体系时制备的聚丙烯组合物具有更高的光泽度和更低的雾度并具有相当的机械性能,可以兼具良好透明性、高光泽、高刚性、高韧性和低收缩性质,从而兼具良好机械性能和美学特性。

10 另外,通过实施例 C2 与实施例 B1 的比较可以看出,实施例 B1 中加入了成核剂,由此所得产品的模量更高,雾度更低。

以上已经结合实施例对本发明进行了示例性说明,但是所示说明并非穷尽性的,不意于限制本发明的范围。在不偏离本发明的范围和主旨的情况下,许多修改和变更对于本领域技术人员来说都是显而易见的。

15 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。

权 利 要 求

1、一种聚丙烯组合物，包含：

(a) 70-95 重量%的结晶均聚聚丙烯作为组分 A，其全同立构五单元组分数为 96% 以上，优选 97%以上；该结晶均聚聚丙烯在该聚丙烯组合物中形成连续基体相；

(b) 5-30 重量%的乙烯-丙烯弹性共聚物作为组分 B，以乙烯-丙烯弹性共聚物的总重量为基准，该乙烯-丙烯弹性共聚物含有 20-35 重量%，优选 25-35 重量%的乙烯结构单元，和 65-80 重量%，优选 65-75 重量%的丙烯结构单元；该乙烯-丙烯弹性共聚物在所述连续基体相中形成分散的橡胶相，所述橡胶相可至少部分地在取向力作用下变形并形成取向态结构；

其中所述结晶均聚聚丙烯和所述聚丙烯组合物根据 GB/T 3682.1-2018 在 230℃、2.16kg 载荷下测量的熔体质量流动速率之比为 0.5-2.0，优选为 0.9-1.5。

2、根据权利要求 1 所述的聚丙烯组合物，其中未经取向力作用时，所述橡胶相为球状或近球状的粒子并且橡胶相粒子的平均尺寸为 0.03-3.0 μm ，优选 0.05-2.0 μm ，更优选 0.05-1.5 μm ，通过 SEM 方法测得。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯组合物，其中在取向力作用后，至少 50%的橡胶相粒子的纵横比大于 2，基于 SEM 照片中橡胶相粒子的总数目。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的聚丙烯组合物，其中所述取向力是指能导致物体取向的外场作用力，所述取向是指物体沿着外场作用力的方向平行排列，所述取向力例如拉伸应力和/或剪切应力，尤其是用于制备制品的工艺过程本身施加于聚丙烯组合物上的力；所述取向态结构是指橡胶相粒子在取向力作用下变形并伸长形成的纵轴沿着某一方向彼此平行排列；优选至少 80%的橡胶相粒子形成取向态结构，基于 SEM 照片中橡胶相粒子的总数目。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的聚丙烯组合物，其中所述结晶均聚聚丙烯根据 GB/T 3682.1-2018 在 230℃、2.16kg 载荷下的熔体质量流动速率为 5-200 g/10min，优选为 10-100 g/10min；和/或，所述聚丙烯组合物根据 GB/T 3682.1-2018 在 230℃、2.16kg

载荷下的熔体质量流动速率为 5-100 g/10min, 优选为 6-30 g/10min, 更优选 8.89-30 g/10min。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的聚丙烯组合物, 其中所述聚丙烯组合物的特性粘数为 1.0-2.5dL/g, 优选 1.4-2.4dL/g, 更优选 1.52-2.08 dL/g; 和/或, 所述聚丙烯组合物中的二甲苯可溶物特性粘数为 1.0-4.0dL/g, 优选 1.11-3.65 dL/g; 和/或, 所述聚丙烯组合物中的二甲苯可溶物特性粘数与结晶均聚聚丙烯的特性粘数之比为 0.7-2.6。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的聚丙烯组合物, 其中所述聚丙烯组合物的分子量分布 $M_w/M_n \leq 5$, 优选分子量分布 $M_w/M_n \leq 4.5$, 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 分析相对于聚苯乙烯标样测得。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的聚丙烯组合物, 其中所述聚丙烯组合物的 60° 角光泽度 $\geq 80\%$, 优选 $\geq 85\%$, 更优选 $\geq 90\%$; 优选地, 所述聚丙烯组合物另外具有 $\leq 50\%$, 更优选 $\leq 40\%$ 的雾度。

9. 根据权利要求 8 所述的聚丙烯组合物, 其中所述聚丙烯组合物另外具有以下性能中的一种或多种, 优选全部以下性能:

- 1) 平行收缩率 ≤ 1.15 , 优选 ≤ 1.1 ;
- 2) 垂直收缩率 ≤ 1.36 , 优选 ≤ 1.15 ;
- 3) 弯曲模量 $\geq 1000\text{MPa}$, 优选 $\geq 1300\text{MPa}$, 更优选 $\geq 1400\text{MPa}$, 再更优选 $\geq 1450\text{MPa}$;
- 4) 室温简支梁缺口冲击强度 $\geq 5\text{kJ/m}^2$, 优选 $\geq 6\text{kJ/m}^2$;
- 5) 热变形温度 $\geq 90^\circ\text{C}$, 优选 $\geq 92^\circ\text{C}$ 。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的聚丙烯组合物, 其中所述聚丙烯组合物另外包含: (c) 成核剂作为组分 C, 优选选自羧酸类及其金属盐类、山梨醇类、芳基磷酸盐类、脱氢枞酸及其盐类、芳香酰胺类、芳香胺类、稀土化合物类、具有准平面结构的稠环化合物类, 以及高分子类成核剂中的至少一种; 其中, 基于所述聚丙烯组合物的总重量计, 所述成核剂的含量优选为 0.05-0.3 重量%。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的聚丙烯组合物, 其中所述聚丙烯组合物还

包括其他助剂，所述其他助剂优选选自抗氧剂、抗静电剂和着色剂中的至少一种，优选地，基于聚丙烯组合物的总重量，所述其他助剂的含量优选为 0.05-0.6 重量%，更优选 0.1-0.3 重量%。

12、根据权利要求 1-11 中任一项所述的聚丙烯组合物，其中所述聚丙烯组合物是粉料或粒料的形式。

13、制备根据权利要求 1-12 中任一项所述的聚丙烯组合物的方法，包括以下步骤：

(1) 在第一烯烃聚合条件下，将丙烯单体与具有立构选择性的齐格勒-纳塔催化剂接触反应，并从接触反应后得到的混合物中除去未反应的单体，得到产物 a，所述产物 a 包含组分 A；

(2) 在第二烯烃聚合条件下，在气相下，将乙烯单体和丙烯单体与步骤 (1) 得到的所述产物 a 接触反应，并从接触反应后得到的混合物中除去未反应的单体，得到包含组分 A 和组分 B 的产物 b 作为所述聚丙烯组合物。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其中所述具有立构选择性的齐格勒-纳塔催化剂含有：

(i) 固体催化剂组分，所述固体催化剂组分含有由镁源、钛源和内给电子体反应得到的产物；所述内给电子体优选选自单羧酸的酯、二羧酸的酯、磷酸酯类化合物和二醚类化合物及其组合；所述镁源例如选自卤化镁、镁的醇化物或卤代醇化物和卤化镁加合物载体，优选是球形卤化镁加合物；所述钛源例如选自通式 $Ti(OR)_{4-m}X_m$ 所示的钛化合物中的一种或多种，其中 m 为 0-4 的整数，优选 1-4 的整数，R 为 C_1-C_{20} 的烷基，优选 C_1-C_{10} 的烷基，X 为卤素，优选氯；

(ii) 有机铝化合物，优选为烷基铝化合物，更优选为三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、一氯二乙基铝、一氯二正丁基铝、一氯二异丁基铝、一氯二正己基铝、二氯一乙基铝、二氯一正丁基铝、二氯一异丁基铝和二氯一正己基铝中的至少一种，进一步优选为三乙基铝、三正丁基铝和三异丁基铝中的至少一种；以及

(iii) 任选的外给电子体，优选有机硅化合物，更优选通式为 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 的有机硅化合物，式中 $0 < n \leq 3$ ，R 选自氢原子、卤素、烷基、环烷基、芳基和卤代烷基，R' 选自烷基、环烷基、芳基和卤代烷基；更优选，所述外给电子体选自四甲氧基硅烷、四乙氧

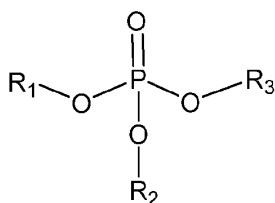
基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、甲基异丙基二甲氧基硅烷、二苯氧基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷中的至少一种；

优选地，所述催化剂经过预络合和/或预聚合处理。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中所述内给电子体选自单羧酸的酯和/或二羧酸的酯，优选苯甲酸酯、丙二酸酯、邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯中的至少一种，更优选为邻苯二甲酸烷基酯，进一步优选为邻苯二甲酸二异丁酯和/或邻苯二甲酸二辛酯。

16、根据权利要求 14 所述的方法，其中所述内给电子体是磷酸酯类化合物和二醚类化合物复配的内给电子体；优选地，所述二醚类化合物和所述磷酸酯类化合物的用量摩尔比为 1：（0.02-0.25），更优选为 1：（0.04-0.15）；

其中所述磷酸酯类化合物优选选自式（1）所示磷酸酯类化合物中的至少一种，

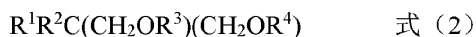


式（1）

其中， R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自 C_1 - C_4 的直链或支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{20} 的烷芳基或 C_7 - C_{20} 的芳烷基；

更优选地，所述磷酸酯类化合物选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三异丙基苯酯、磷酸三甲氧基苯酯、磷酸苯基二甲酯、磷酸甲苯基二丁酯、磷酸异丙苯基二甲酯、磷酸异丙苯基二乙酯、磷酸异丙苯基二丁酯、磷酸苯基二甲苯酯、磷酸苯基二异丙基苯酯、磷酸对甲苯基二丁酯、磷酸间甲苯基二丁酯、磷酸对异丙苯基二甲酯、磷酸对异丙苯基二乙酯、磷酸对叔丁基苯基二甲酯和磷酸邻甲苯基对二叔丁基苯酯中的至少一种；

其中所述二醚类化合物优选选自式（2）所示二醚类化合物中的至少一种，



其中, R^1 和 R^2 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 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} 烷芳基, R^3 和 R^4 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 的烷基;

更优选地, 所述二醚类化合物选自 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-苯基-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、2,2-二环己基-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-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、2,2-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、2,2-二苯基-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-苯基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-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。

17、根据权利要求 14-16 中任一项所述的方法, 其中, 以镁元素计的镁源、以钛元素计的钛源与内给电子体的用量摩尔比为 1: (20-150): (0.1-0.9), 优选为 1: (30-120): (0.15-0.6); 和/或, 所述固体催化剂组分与有机铝化合物以钛/铝摩尔比计的用量比为 1: (25-100); 和/或, 所述有机铝化合物与外给电子体的重量比为(0-150): 1, 优选为(2-150): 1, 更优选为(3-10): 1。

18、根据权利要求 13-17 中任一项所述的方法, 其中步骤 (1) 的所述第一烯烃聚

合条件为液相聚合条件或气相聚合条件；所述液相聚合条件包括：以氢气作为分子量调节剂，聚合温度为 0-150℃，优选为 40-100℃；聚合压力高于丙烯在相应聚合温度下的饱和蒸汽压力；所述气相聚合条件包括：以氢气作为分子量调节剂，聚合温度为 0-150℃，优选为 40-100℃；聚合压力大于或等于常压，优选为 0.5-2.5MPa；优选地，步骤（1）中使用的氢气/丙烯比为 0.0010-0.0060 mol/mol。

19、根据权利要求 13-18 中任一项所述的方法，其中步骤（2）的反应体系中，乙烯/(乙烯+丙烯)的摩尔比为 0.1-0.4 mol/mol，优选 0.1-0.3 mol/mol，更优选为 0.15-0.25 mol/mol；和/或，烯烃气相聚合的温度为 40-100℃，优选为 60-80℃；并且压力为 0.6-1.4MPa，优选为 1.0-1.3MPa；和/或，氢气/乙烯比为 0.02-0.70 mol/mol，优选 0.04-0.54 mol/mol。

20、根据权利要求 13-19 中任一项所述的方法，其中所述方法另外包括步骤（3）：将步骤（2）得到的产物 b 与成核剂和任选的其他助剂混合，优选进一步造粒。

21、一种制品，优选注塑制品，其由根据权利要求 1-12 中任一项所述的聚丙烯组合物制备，其中橡胶相至少部分，优选至少 80%的橡胶相粒子变形并形成取向态结构，尤其是在距离制品表面 10%厚度范围内的位置和距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分处所述橡胶相都变形伸长并形成取向态结构；其中，优选地，距离制品表面 10%厚度范围内处多于 50%的橡胶相粒子的纵横比大于或等于 4；距离制品表面 10%厚度范围以外的芯部分多于 50%的橡胶相粒子的纵横比大于或等于 2，基于相应位置处 SEM 照片中橡胶相粒子的总数目。

22. 根据权利要求 21 所述的制品，其中所述制品是用于电器、家居、包装、汽车、玩具或医药领域的产品或该产品的一部分，例如家电外壳、汽车内饰部件、儿童玩具、家居收纳产品或医用一次性注射器。