



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101784603 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200880103983. 4

(22) 申请日 2008. 07. 29

(30) 优先权数据

07114770. 6 2007. 08. 22 EP

60/965925 2007. 08. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/059906 2008. 07. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/024435 EN 2009. 02. 26

(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 P·格伯蒂 J·德里佩莱尔

G·佩莱加蒂 F·摩哈德

S·斯帕塔罗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C08K 5/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1533412 A, 2004. 09. 29, 权利要求.

WO 2005111145 A1, 2005. 11. 24, 实施例 22.

US 2002137835 A1, 2002. 09. 26, 21-27 段.

审查员 程晓奕

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

具有改进的加工性的软性聚烯烃组合物

(57) 摘要

具有改进加工性的软性聚烯烃组合物,其包括8-45重量%的聚丙烯组分(A),82-45重量%的弹性体组分(B),和10-25重量%的包含聚1-丁烯和石蜡或油脂的减粘剂(C)。所述组合物还易于通过注塑加工,并具有比通过减粘裂化来改进加工性的组合物更优异的拉伸性能。

1. 软性聚烯烃组合物,包括:

(A) 8-45 重量%的聚丙烯组分,其包括丙烯均聚物或与另一种 α - 烯烃的丙烯共聚物,所述聚丙烯组分包含至少 85 重量%的丙烯,并且在室温下在二甲苯中的溶解度低于 20 重量%;

(B) 45-82 重量%的弹性体组分,其包括含有 15 重量%-40 重量%的乙烯的乙烯与丙烯和 / 或至少一种其它 α - 烯烃的共聚物或共聚物的组合物,所述弹性体组分在室温下在二甲苯中的溶解度大于 60 重量%;

(C) 10-25 重量%的减粘剂,其包括 1- 丁烯的均聚物或共聚物以及石蜡或油脂;
所述组合物的 MFR ≥ 1 。

2. 根据权利要求 1 的软性聚烯烃组合物,其特征在于所述减粘剂 (C) 中,所述 1- 丁烯的均聚物或共聚物与所述石蜡或油脂以 1 : 5-5 : 1 的比例存在。

3. 根据权利要求 1 的软性聚烯烃组合物,其特征在于 MFR ≥ 2 。

4. 根据权利要求 1 的软性聚烯烃组合物,其特征在于所述 1- 丁烯的均聚物或共聚物的 MFR ≥ 100 。

5. 根据权利要求 1 的软性聚烯烃组合物,其特征在于所述石蜡或油脂具有高于 50°C 的熔点。

6. 成型制品,其通过权利要求 1-5 中的任一项的软性聚烯烃组合物注塑制成。

具有改进的加工性的软性聚烯烃组合物

[0001] 本发明涉及具有改进的加工性的软性 (soft) 聚烯烃组合物。更具体地,本发明涉及通过添加特定加工助剂得到的具有改进的加工性的软性异相 (heterophasic) 聚烯烃组合物。

[0002] 软性聚烯烃组合物可通过共混结晶热塑性组分与弹性体组分得到。典型地,由于结晶组分构成其中所述弹性体相良好分散的基质,因此该组合物是异相的。

[0003] 软性异相聚烯烃组合物可由多种方法获得,该方法包括在多个反应器内的连续聚合,其产生反应器内共混物。

[0004] 由于可采用与用于热塑性聚合物的相同生产工艺(包括挤出工艺和注塑)将其转化成成型制品,因此在具有弹性性能的同时仍然保持热塑性特征的软性聚烯烃组合物可用于多种应用中。

[0005] 如例如在 W003/011962 中描述的,软性聚烯烃组合物可有利地在至少两个反应器中、在 Ziegler/Natta 或茂金属催化体系的存在下通过连续聚合反应制备,其中该结晶组分包括大量的丙烯均聚物或丙烯与乙烯和 / 或另一种 α - 烯烃的无规共聚物,以及弹性体组分包括大量弹性乙丙共聚物,其任选地包含二烯 (EPDM)。

[0006] 然而,由于通常低于 1 (230°C, 2.16kg, ASTM D 1238, L 条件) 的极低熔体流动速率 (MFR), 包含大量具有高特性粘度的弹性体组分的组合物可能难以在熔融状态下加工。通常,广泛采用的提高聚烯烃材料的 MFR 的技术为减粘裂化。

[0007] 减粘裂化聚烯烃材料的工艺是本领域技术人员众所周知的。通常,其通过采用液体或粉末形式的或吸附于载体上的过氧化物实施。然后将聚烯烃组合物 / 过氧化物混合物导入用于热塑化并传输所述混合物的装置,如高温挤出机中。基于所选的具体过氧化物来控制(即,基于在挤出机加工温度下过氧化物的半衰期)保留时间和温度,以实现期望的聚合物链降解度。最终结果是缩小了组合物中聚合物的分子量分布,并降低了总分子量,从而相对于原始聚合得到的聚合物提高了 MFR。例如,通过选择过氧化物类型、挤出机温度和挤出机保留时间,具有小数 MFR(即,小于 1) 的聚合物或具有 0.5-10 的 MFR 的聚合物能选择性地减粘裂化至 15-50 的 MFR。在该方法的运用中需要十分细致,以防止在含乙烯共聚物的存在下发生交联。然而,过氧化物减粘裂化常常导致形成粘稠材料和机械性质变差。因此,采用减粘裂化获得的改进的加工性伴随着聚烯烃组合物的更低质量的重大缺陷。

[0008] 专利文献中公开了采用熔融减粘剂代替减粘裂化以改进特定聚烯烃材料的加工性。

[0009] US 6, 277, 918 B1 公开了使用结晶聚 1- 丁烯与包含大量(高于 75 重量%)LLDPE 型乙烯共聚物的聚烯烃组合物。

[0010] US 6, 667, 364 B2 公开了使用熔融减粘剂以改进富含 PE 的 TPV(“热塑性硫化橡胶”)的加工性,其中 PE 为连续硬相而特定的 EPDM 橡胶为软相。该专利中公开的减粘剂包括全同立构的聚(1- 丁烯)和特定的油或蜡。这些组合物的高粘度可归因于 PE 与 EPDM 橡胶的相容性。其中所含 PP 或橡胶的量大于其它组分的 TPV 被认为是可加工的(第 2 栏,第 51-55 行)。

[0011] 所述引用文献没有提供对于主要包含结晶丙烯(共)聚合物和大量乙烯-丙烯弹性共聚物组分的软性聚烯烃组合物在熔融状态下较差的加工性的解决方案。

[0012] 因此,存在对于具有改进的加工性的软性聚烯烃组合物的需求,其中熔体流动速率的提高是在不损害机械性质和/或导致不期望的效果如粘稠或用作减粘剂的油向成品表面迁移(“起霜”)的条件下得以实现。

[0013] 因此,本发明涉及软性聚烯烃组合物,其具有等于或大于1、优选等于或大于2的MFR,包括:

[0014] (A)8-45重量%的聚丙烯组分,其包括丙烯均聚物或与另一种 α -烯烃的丙烯共聚物,所述聚丙烯组分包含至少85重量%丙烯,并且在室温下在二甲苯中的溶解度低于20重量%;

[0015] (B)82-45重量%的弹性体组分,其包括乙烯与至少一种其它 α -烯烃的共聚物或共聚物组合物,其中含有15重量%-40重量%的乙烯,所述橡胶在室温下在二甲苯中的溶解度大于60重量%;

[0016] (C)10-25重量%的减粘剂,其包括1-丁烯的均聚或共聚物以及石蜡或油脂。

[0017] 本发明的软性聚烯烃组合物表现出低挠曲模量值,即小于100MPa,优选小于60MPa,更优选小于30MPa,同时保持较低挠性(flexible)组合物的机械和光学性质。本发明的软性聚烯烃组合物包括8-45重量%,优选10-30重量%,更优选12-18重量%的聚丙烯组分(A);82-45重量%,优选80-60重量%,更优选78-72重量%的弹性体组分(B);和10-25重量%,优选12-20重量%,更优选14-16重量%的减粘剂,该减粘剂包含1-丁烯的均聚或共聚物以及石蜡或油脂。

[0018] 本发明组合物的聚丙烯组分(A)是(i)结晶丙烯均聚物,或(ii)丙烯与至少一种式 $H_2CH=CHR$ 的 α -烯烃的结晶共聚物,其中R为H或 C_{2-6} 的线性或支化烷基。

[0019] 这里“结晶”是指聚合物具有高结晶度,且在室温下在二甲苯中的溶解度低于20重量%。

[0020] 均聚物(i)在室温下在二甲苯中优选的溶解度低于10重量%,优选低于5重量%,更优选低于3重量%。这里“室温”指大约25°C的温度。

[0021] 丙烯共聚物(ii)包含至少85重量%的丙烯,优选至少90重量%的丙烯,并且在室温下在二甲苯中优选的溶解度低于15重量%,优选低于10重量%,更优选低于8重量%。所述 α -烯烃优选为乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基戊烯、1-己烯、1-辛烯或其任意组合,更优选丙烯共聚物(ii)为丙烯和乙烯的共聚物。

[0022] 优选的(A)组分是丙烯与乙烯或与另一种 α -烯烃或其组合的共聚物,因为其赋予本发明组合物以高透明性。

[0023] 本发明聚烯烃组合物的弹性体组分(B)包括包含15重量%-40重量%乙烯的乙烯与丙烯和/或至少一种其它 α -烯烃的共聚物或共聚物的组合物,所述弹性体组分在室温下在二甲苯中的溶解度大于60重量%。所述弹性体组分优选包括第一弹性体共聚物(1)和第二弹性体共聚物(2)。

[0024] 这里“弹性体”是指聚合物具有低结晶度或者是无定形的,并在室温下在二甲苯中的溶解度大于60重量%。

[0025] 所述第一弹性体共聚物(1)是乙烯与丙烯和/或至少一种 C_4-C_{10} α -烯烃的共

聚物,其任选地包含 0.5-5 重量%的二烯;所述 C4-C10 α -烯烃优选为 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。乙烯含量介于 15-32 重量%之间,优选 25-30%。弹性体共聚物 (1) 在室温下在二甲苯中的溶解度大于 50 重量%,优选大于 70 重量%,更优选大于 80 重量%;二甲苯可溶组分的特性粘度介于 3.0-5.0dl/g 之间,更优选 3.5-4.5dl/g,甚至更加优选 3.8-4.3dl/g。第二弹性体共聚物 (2) 为乙烯与丙烯和 / 或至少一种 C4-C10 α -烯烃的共聚物,其任选包含 0.5-5 重量%的二烯;所述 C4-C10 α -烯烃优选为 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。乙烯含量大于 32 重量%且最高为 45 重量%,并优选介于 35-40 重量%之间。弹性体共聚物 (2) 在室温下在二甲苯中的溶解度大于 80 重量%,优选大于 85%,且二甲苯可溶组分的特性粘度介于 4.0-6.5dl/g 之间,优选为 4.5-6.0,更优选 5.0-5.7dl/g。如前所述,为形成弹性体组分 (B) 的共聚物 (1) 和 (2),乙烯与丙烯和 / 或另一种 α -烯烃或其组合的共聚合反应可在共轭或非共轭二烯例如丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯和亚乙基降冰片烯-1 的存在下进行。当存在二烯时,基于组分 (B) 的重量,所述二烯的量为 0.5-5 重量%。

[0026] 弹性体共聚物 (1)/(2) 的重量比介于 1 : 5-5 : 1 之间。典型地,本发明的聚烯烃组合物具有小于 100MPa 的挠曲模量,优选小于 60MPa,更优选小于 30MPa;具有小于 90 的 ShoreA 硬度,优选为 65-80;和 100%下的永久形变低于 60%,优选低于 50%。

[0027] 本发明的软性聚烯烃组合物可通过共混本发明的软性聚烯烃组合物的聚丙烯组分 (A) 和弹性体组分 (B) 制备,或通过至少两阶段连续聚合制备。根据优选实施方案,如 WO 03/011962 描述的,连续聚合在催化体系存在下实施,其中催化体系包括三烷基铝化合物、任选的电子给体、和固体催化剂组分,所述固体催化剂组分包括 Ti 的卤化物或含卤醇化物以及担载于无水氯化镁上的电子给体化合物。

[0028] 聚丙烯组分 (A) 和弹性体组分 (B) 自身(即,未添加任何加工助剂,例如当作为上述连续聚合法的反应器内共混物获得时)具有极低的 MFR,通常为小数 MFR,并且它们在熔融状态下不易于加工,特别是对于需要注塑的应用。

[0029] 根据本发明,它们在聚合时可与减粘剂 (C) 共混,其包含任意的整理处理,或者可在与减粘剂 (C) 共混前进行有限的减粘裂化,以实现 MFR 的部分提高。

[0030] 本发明的减粘剂 (C) 包括结晶聚-1-丁烯组分和石蜡或油脂组分。

[0031] 聚-1-丁烯聚合物特别地因其在抗压性和抗蠕变性方面的良好性质而为本领域所公知。聚-1-丁烯聚合物通常是通过在 Ziegler/Natta 催化体系存在下聚合-1-丁烯制备而成。优选地,用作本发明减粘剂组分的聚-1-丁烯是线性均聚物,其为半结晶和高度全同立构的(采用 NMR 作为 mmmm 五单元组 / 全部五单元组 (pentads/total pentads) 测量,和作为 0°C 下二甲苯可溶物的重量测量,特别地具有 96-99% 的全同立构规整度),通过如在文献中描述的采用立体选择性催化剂聚合-1-丁烯获得。优选地,本发明的软性聚烯烃组合物中使用的聚-1-丁烯聚合物具有 81-109°C 的晶形 2(首先形成,动力学上优先的)熔点。

[0032] 适宜的-1-丁烯聚合物为均聚物和优选包含最高 30mol% 的烯烃共聚单体(特别是乙烯和含有 5-8 个碳原子的 α -烯烃)的共聚物。这些聚合物可通过例如-1-丁烯的低压 Ziegler-Natta 聚合、例如采用基于 $TiCl_3$ 或担载于氯化镁上的卤化钛化合物和适宜的助催化剂(特别是铝的烷基化合物)聚合-1-丁烯(和任意共聚单体)而得到。高数值的熔体流动速率可通过采用过氧化物连续处理该聚合物获得。对于本发明的组合物,MFR 高于 100 的聚-1-丁烯是优选的。

[0033] 在本发明中,在 190℃ /2.16kg 下熔体流动速率为 100-500g/10min 的聚 1-丁烯均聚物或共聚物是特别优选的。

[0034] 本发明减粘剂中的石蜡或油脂组分是烃的固态或半固态混合物,也称作凡士林油脂。其是疏水性的,在室温下通常为固态或半固态的高粘性油脂,其熔点通常高于 50℃。

[0035] 减粘剂 (C) 中,聚 1-丁烯组分与石蜡或油脂组分以 5 : 1-1 : 5,优选 2 : 1-1 : 2 的比例存在。

[0036] 本发明的软性聚烯烃组合物在包括医疗、汽车、包装、消费品的众多领域获得了应用。本发明组合物在注塑制造成品领域的应用是非常有利的。

[0037] 还可添加广泛用于烯烃聚合物的常规添加剂、填料和颜料,例如成核剂、填充油 (extension oil)、无机填料以及其它有机和无机颜料。

实施例

[0038] 除非另外说明,否则使用下列测试方法以测定在详细说明和实施例中记载的性质。

性质	方法
[0040] <u>熔体流动速率</u>	ISO 1133 (条件“L”)
[0041] <u>100%下的永久形变</u>	ASTM D412
[0042] <u>断裂拉伸强度</u>	ISO 527 (采用在 500mm/min 下测试的 S
[0043]	型试样)
[0044] <u>断裂伸长率</u>	ISO 527
[0045] <u>23℃下的挠曲模量</u>	ISO 178
[0046] <u>Shore A 硬度</u>	ISO 868 (5 秒后测量)

[0047] 除非另外说明,否则根据 ISO 8986-2 制备用于实施各种物理-机械分析的样品。通过压缩模塑 (在 200℃ 下采用 30℃ /min 冷却速率) 聚合物组合物获得 120×120×2mm 厚的板,其中所述聚合物组合物通过在 Brabender 中于 180℃ 下混合相应的共聚物样品和 1% 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT) 获得。

[0048] 在测试前,将该 2mm 厚的板在室温下放入 200 巴的高压釜中 10 分钟,以促进 PB 相转变 (当存在时)。

[0049] 从这些板中,切取 S-型样品并使之以 500mm/min 的夹头速率 (head speed) 进行拉伸强度试验。同样由这些板中切取用于永久形变、挠曲模量和 Shore A 硬度的试样。所有试样均平行于前进的前部 (advancement front) 切取并从而垂直于流动方向。

[0050] 螺旋流动测量试验

[0051] 螺旋流动评估包括将熔融聚合物注入中空螺旋模具中央,并测量凝固树脂的总长度,以测定所述材料在规定压力和温度条件下凝固前流动的距离:

[0052]

注射机	SANDERTO Series 7 190
夹紧力	190 吨

螺杆直径	50mm
注入聚合物的最大体积	450cc
螺旋厚度	2.5mm
螺旋宽度	12.7mm
熔融温度	200°C
模具温度	40°C
总周期	31 秒
冷却时间	20 秒

[0053] 该螺旋流动测量在几种不同压力下实施：

[0054]

在机器上测量的压力	在材料上测量的压力
60 巴	600 巴
100 巴	1000 巴

[0055] 注：60 巴时 SANDRETTO 机的压力对应于熔融材料上的 600 巴。

[0056] 实施例 1

[0057] 使用具有 WO 03/011962 A1 的实施例 3 的组成的聚烯烃材料制备本发明的软性聚烯烃组合物。聚丙烯组分 (A) 对应于 WO 03/011962A1 的表 1 中第 1 聚合阶段生产的 (共) 聚合物, 和弹性体组分 (B) 对应于 WO 03/011962 A1 的表 1 中第 2 和第 3 聚合阶段生产的 (共) 聚合物。基于 (A+B) 总量, 聚丙烯组分 (A) 的量为 15 重量%, 和弹性体组分 (B) 的量为 85 重量%。将如此聚合得到的组合物在 Berstorff 双螺杆挤出机中用过氧化物 (100ppm Luperox 101) 减粘裂化, 直至 MFR 达到 0.6。

[0058] 减粘剂 (C) 采用如下组分制备：

[0059] - 具有如下物理性质的聚 1-丁烯均聚物：

性质	ASTM 方法	值
[0061] 熔体流动速率	D1238	175g/10min
[0062] 密度	D1505	0.915g/cm ³
[0063] 断裂拉伸应力	D638	20MPa
[0064] 挠曲弹性模量	D638	487MPa
[0065] 熔程	DSC	124-130°C

[0066] 和

[0067] - 在 CONQORD OIL s. r. l 的凡士林 BF 药用级凡士林 (petrolatum) 名称下出售的石蜡或油脂, 其在室温下为固体并具有为 60°C 的熔点。

[0068] 软性聚烯烃组合物采用 85 重量%上述减粘裂化至 MFR 为 0.6 的 (A+B) 和 15 重量%的减粘剂 (C) 制备,其中聚 1-丁烯:石蜡或油脂的比例为 1:2。将组分 (A+B) 和减粘剂 (C) 导入 Brabender 实验室捏合机中并混合。表 1 列出了所得软性组合物的性质。

[0069] 实施例 2

[0070] 制备如实施例 1 的组合物,但除了减粘剂 (C) 中聚 1-丁烯与石蜡或油脂之比为 2:1。

[0071] 实施例 3

[0072] 制备如实施例 1 的组合物,除了减粘剂中聚 1-丁烯与石蜡或油脂之比为 1:1。

[0073] 实施例 4(对比)

[0074] 基于与本发明实施例 1-3 对比的目的,在不添加任何减粘剂的情况下,测试根据 WO 03/011962 A1 的实施例 3 得到的仅含 A+B 组分的组合物,该组合物以过氧化物减粘裂化至 MFR 为 0.6。

[0075] 实施例 5(对比)

[0076] 在不添加任何减粘剂的条件下,将根据 WO 03/011962 A1 的实施例 3 得到的仅含组分 A+B 的组合物在 Berstorff 双螺杆挤出机中用过氧化物 (100ppmLuperox 101) 减粘裂化直至实现 MFR 为 15。基于与本发明实施例 1-3 对比的目的,测试该最终组合物。

[0077] 实施例 6(对比)

[0078] 将包含 85 重量%的 A+B 的组合物与 15%的聚 1-丁烯混合,所述组合物根据 WO 03/011962 A1 的实施例 3 得到并用过氧化物减粘裂化至 MFR 为 0.6。基于与本发明实施例 1-3 对比的目的,测试最终组合物。

[0079] 实施例 7(对比)

[0080] 将包含 85 重量%的 A+B 的组合物与 15%相同的凡士林 BF 药用级 CONQORD OIL s. r. l 石蜡油混合,所述组合物根据 WO 03/011962 A1 的实施例 3 得到并用过氧化物减粘裂化至 MFR 为 0.6。基于与本发明实施例 1-3 对比的目的,测试最终组合物。

[0081] 结果示于下表 1 中。

[0082]

组成 (重量%)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
聚烯烃 A	12.75	12.75	12.75	15	15	12.75	12.75
聚烯烃 B	72.25	72.25	72.25	85	85	72.25	72.25
A+B	85	85	85	100	100	85	85
聚 1-丁烯	5	10	7.5	0	0	15	0
石蜡或油 脂	10	5	7.5	0	0	0	15
性质							
MFR	2.2	2.2	2.3	0.6	15	2.7	1.6
100%永久 形变	42	48	44	42	39	45	34
挠曲模量	10	19.3	13	16	17	30	15
断裂应力	8.4	11.7	8.6	10.4	4.7	10.1	7
断裂伸长 率	820	748	745	744	738	550	700
Shore A 硬 度	69.2	75	70.6	76	76	78.2	63.2
100 巴螺旋 长度	205	200	210	120	205	205	190
60 巴螺旋 长度	120	120	130	60	143	120	100

[0083]

[0084] 上述实施例表明,本发明的软性组合物(与对比例 4 相比的实施例 1-3)实现了 MFR 由小数值至 2 以上的提高,和在 100 巴下螺旋长度由 120 至 200 以上的增长,从而充分改进了熔融状态下组合物的加工性。该改进是在不显著损害组合物机械性能的条件下实现的。此外,通过 Shore A 测量的软度也获得提高。

[0085] 对比例 5 表明,通过减粘裂化直至 MFR 为 15 实现的加工性改进严重损害了机械性能,特别是损害了挠性、断裂应力和断裂伸长率,而没有改进软度。此外,粘稠度典型地与此减粘裂化程度有关。

[0086] 对比例 6 表明,聚 1-丁烯本身改进了加工性,但损害了基础聚合物组合物的硬度。

[0087] 对比例 7 表明,相当量的石蜡或油脂本身不会导致 MFR 和螺旋长度值的所需升高。