



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90110163.X

[51] Int.Cl⁵

C08L 23/08

[43] 公开日 1991 年 7 月 10 日

[22] 申请日 90.12.27

[30] 优先权

[32] 89.12.27 [33] FR [31] 8917240

[71] 申请人 阿托化学公司

地址 法国普托

[72] 发明人 布丽日特·塞格拉
帕特里克·开发茨

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 于燕生 卢新华

说明书页数: 11 附图页数:

[54] 发明名称 包含乙烯共聚物的组合物

[57] 摘要

一种组合物, 它包含至少 60% (重量) 至少一种由乙烯和至少一种具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃组成的共聚物 (A), 以及至多 40% (重量) 至少一种基于乙烯和至少一种不饱和二元羧酸酐的共聚物 (B) 该组合物的制备方法; 以及通过加工该组合物而制得的工业制品。

<21>

权 利 要 求 书

1. 一种组合物，它包含至少60%（重量）的至少一种由乙烯和至少一种具有3—10个碳原子的 α -烯烃组成的共聚物(A)，以及至多40%（重量）至少一种基于乙烯和至少一种不饱和二羧酸酐的共聚物(B)，其特征在于：

- 共聚物(A)的密度为0.850~0.890，
- 共聚物(B)包含至少80%（摩尔）得自乙烯的单元和至少0.1%（摩尔）得自不饱和二羧酸酐的单元，以及
- 共聚物(A)和(B)中的至少一种用有效量的至少一种游离基引发剂进行改性（如果在共聚物(A)上进行改性）或用有效量的至少一种能与共聚物(B)的酸酐官能团反应的化合物进行改性。

2. 根据权利要求1的组合物，其特征在于共聚物(A)包含9—23%（摩尔）至少一种选自丙烯和1-丁烯的 α -烯烃。

3. 根据权利要求1和2中任何一项的组合物，其特征在于共聚物(A)的结晶/熔融温度为100°C—125°C。

4. 根据权利要求1—3中任何一项的组合物，其特征在于所述共聚物(A)的多分散性指数为3.5—5.5。

5. 根据权利要求1—4中任何一项的组合物，其特征在于所述共聚物(A)的标准熔流指数为0.3—1.5dg/分。

6. 根据权利要求1—5中任何一项的组合物，其特征在于所述共聚物(A)的残余结晶度为3—15%

7. 根据权利要求1—6中任何一项的组合物，其特征在于所述共聚物(B)是乙烯和至少一种不饱和二羧酸酐的非接枝共聚物，它包含97—99.7% (摩尔) 得自乙烯的单元和0.3—3% (摩尔) 得自不饱和二羧酸酐的单元。

8. 根据权利要求1—6中任何一项的组合物，其特征在于所述共聚物(B)包含：

- 83—98.7% (摩尔) 得自乙烯的单元，
- 1—14% (摩尔) 得自至少一种丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的单元，以及
- 0.3—3% (摩尔) 得自一种不饱和二羧酸酐的单元。

9. 根据权利要求1—6中任何一项的组合物，其特征在于所述共聚物(B)是约1—99% (重量) 至少一种共聚物和99—1% (重量) 至少一种共聚物(B2)的混合物，所述共聚物包含：

- 83—99.7% (摩尔) 得自乙烯的单元，
- 0—14% (摩尔) 得自至少一种丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的单元，以及
- 0.3—3% (摩尔) 得自一种不饱和二羧酸酐的单元，

所述共聚物(B2)包含：

- 80—90% (摩尔) 得自乙烯的单元，以及
- 1—20% (摩尔) 得自至少一种选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯(所述烷基具有1—6个碳原子)的单元。

10. 根据权利要求1—6中任何一项的组合物，其特征在于所述共聚物(B)包含：

- 83—99.7% (摩尔) 得自乙烯的单元，

- 0—13.6 (摩尔) 得自至少一种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯 (其烷基具有1—12个碳原子) 的单元,
- 29—3 % (摩尔) 得自至少一种不饱和二羧酸酐的单元,
- 0.01—0.4 % (摩尔) 得自至少一种聚 (甲基) 丙烯酸多元醇酯的单元。

11. 根据权利要求 1—10 中任何一项的组合物, 其特征在于能改性所述共聚物(A)的游离基引发剂是一种过氧化物。

12. 根据权利要求 11 的组合物, 其特征在于过氧化物的用量为共聚物(A)的0.2—0.8 % (重量)。

13. 根据权利要求 1—12 中任何一项的组合物, 其特征在于可与所述共聚物(B)的极性官能团反应的反应物是二乙醇胺。

14. 根据权利要求 1—13 中任何一项的组合物, 其特征在于用于改性所述共聚物(B)的反应物的用量使得 (交联剂的活性官能团) / (共聚物(B)的酸酐官能团) 的摩尔比为0.5—2。

15. 根据权利要求 1—14 中任何一项的组合物的制备方法, 其特征在于该方法在于使所述共聚物(A)、所述共聚物(B)和引发剂和 / 或能分别改性共聚物(A)和共聚物(B)的化合物在捏和机中在 150—290 °C 的温度下进行均匀混合。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其特征在于它的步骤依次为:

a) 使共聚物(B2)和能改性共聚物(B)的化合物在环境温度至 150 °C 的温度下进行均匀混合,

b) 在环境温度至 150 °C 的温度下, 向所得混合物中加入所述共聚物(B),

c) 在约 150—290 °C 的温度下 向所得混合物中加入所述共聚物

(A)。

17. 根据权利要求15的方法，其特征在于它包括，在第一阶段将共聚物(A)和游离基引发剂的混合物在 $100-230^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热3—10分钟；然后在该混合物中加入共聚物(B)，如果需要，同时加入有效量的能改性共聚物(B)的化合物；最后将所有物料在 $150-290^{\circ}\text{C}$ 的温度下混合3—10分钟。

18. 通过加工权利要求 1—14 中任何一项的组合物制得的工业制品。

包含乙烯共聚物的组合物

本发明涉及一种组合物，一方面它包含乙烯和 α -烯烃的共聚物而另一方面包含乙烯和极性共聚单体的共聚物，其中至少一种共聚物用合适的化学试剂进行改性。

乙烯和至少一种 α -烯烃的共聚物已问世多年，并且由于其密度较低而得到了很大的发展。如果它们的密度为约0.915~0.945，则它们通常称为“线型低密度聚乙烯”；如果它们的密度为约0.890~0.915，则称它们为“线型极低密度聚乙烯”；如果它们的密度为约0.850~0.890，则称它们为“线型超低密度聚乙烯”。

众所周知，该共聚物的密度和结晶度随着 α -烯烃含量的增加而降低。对于该共聚物来说，这将引起越来越明显的弹性行为，而其热塑性特性相应地降低。

因此，具有极低尤其是超低密度的乙烯和至少一种 α -烯烃的共聚物，迄今为止只能用于一些要求完全无定形的弹性体例如称为EPR的乙丙橡胶或称为EPDM的乙烯-丙烯-二烯橡胶的应用。

在导致本发明的研究范围内，特别考虑了将具有极低或超低密度的乙烯和至少一种 α -烯烃的共聚物加工成磨耗件（耐磨性优良的工业制品）例如鞋底、地板、输送磨蚀物料的管道。已观察到，对于已知密度的共聚物来说，不可能同时得到好的耐磨性和好的耐交弯曲性。因此，线型极低密度聚乙烯具有好的耐磨性，但其耐交

变弯曲性很差（几百次循环后断裂）。大多数线型超低密度聚乙烯具有较好的耐交变弯曲性，虽然这对于某些用途来说是不够的，但其耐磨性差。

因此，本发明要解决的问题是对极低或超低密度的乙烯和 α -烯烃的共聚物进行改性，以便制得同时具有好的耐磨性和好的耐交变弯曲性（最好是至少100000次弯曲）的工业制品。本发明解决了这个问题，现在将详细地描述本发明。

本发明的第一个目的包括一种组合物，它包含至少60%（重量）至少一种由乙烯和至少一种具有3~10个碳原子的 α -烯烃组成的共聚物（A），以及至多40%（重量）至少一种基于乙烯和至少一种不饱和二羧酸酐的共聚物（B），其特征在于：

- 所述共聚物（A）的密度为0.850~0.890，
- 所述共聚物（B）包含至少80%（摩尔）得自乙烯的单元和至少0.1%（摩尔）得自不饱和二羧酸酐的单元，以及
- 所述共聚物（A）和（B）中的至少一种用有效量的至少一种游离基引发剂进行改性（如果在共聚物（A）上进行改性）或用有效量的至少一种能与共聚物（B）的酸酐官能团反应的化合物进行改性。

根据本发明，共聚物（A）是指：

- 由MONTEDISON公司以商标 DUTRAL[®]销售的一种聚烯烃橡胶，它包括一种65—80%（摩尔）乙烯和20—35%（摩尔）丙烯的共聚物，它的密度为0.850~0.870，它没有任何残余结晶度因此没有结晶熔化温度，其几何平均分子量为90—100 Kg/mol，而多分散性指数为2.2—2.9。
- 由三井公司以商标 TAFMER[®]销售的一种聚烯烃橡胶，它包括一种

78—92%（摩尔）乙烯和8—22%（摩尔）选自丙烯和1—丁烯的 α -烯烃的共聚物，它的密度为0.860~0.890，残余结晶度为1—14%，结晶1熔融温度为75℃，几何平均分子量为60—120Kg/mol，而多分散性指数为2.2—2.7。

—一种聚烯烃橡胶，它包括一种乙烯/丙烯和/或1—丁烯的共聚物，其熔流指数约为0.3—15dg/分，而其密度约为0.865~0.885，它包含77—91%（摩尔）得自乙烯的单元和9—23%（摩尔）得自丙烯和/或1—丁烯的单元。其结晶1熔融温度约为100—125℃。这样一种橡胶可以用下列数据中的至少一种进行补充表征：

- 多分散性指数为约3.5—15，最好为约4—8，
- 几何平均分子量（如下述所定义）为约35—70Kg/mol，
- 密度d与得自丙烯和1—丁烯的单元的含X（用摩尔%表示）之间的关系用下列双方程式表示：

$$0.9084 \leq d + 0.002X \leq 0.918$$

—残余结晶度（按下述方法测定）为约3—15%。

根据本发明，所谓结晶1熔融温度，是指在使共聚物样品进行下列三步过程所得的结晶后熔融曲线的峰值处测定的温度：

- 以8℃/分的速度从10℃升温至150℃进行熔化，然后
- 以8℃/分的速度从150℃降温至10℃进行结晶，然后再
- 以8℃/分的速度从10℃升温至150℃进行熔化。

根据本发明，残余结晶度是通过已经以1℃/小时的冷却速度从190℃冷至室温的共聚物样品进行X射线衍射测定的。

根据本发明，几何平均分子量用下列数学关系式限定：

PS 原文式 $\log_{10} M_g = \sum_{i=1}^{i=N} W_i \log_{10} M_i$

其中 W_i 是物质 M_i 的重量分数，而 N 是用凝胶渗透色谱洗脱的级分的数量。

这些共聚物具体可如下制得，即在约160—270℃的温度和约400—850巴的压力下，在包含有机铝活化剂和周期表第IVB、VB、VIB和VIII族过渡金属的化合物的齐格勒型催化体系存在下，使含有约18—42%（体积）乙烯和58—82%（体积）烯烃（丙烯+1—丁烯的气流进行共聚。

为了实施本发明，所述共聚物(A)最好呈粉末或颗粒形式。

共聚物(B)可以是一种乙烯和至少一种不饱和二羧酸酐的未接枝共聚物，它通过使所述单体在180—300℃的温度和1000—3000巴的压力下，于一种游离基引发剂以及（如果需要）一种转移剂例如1—丁烯存在下进行共聚反应而制得。在这种情况下，它通常包含97—99.7%（摩尔）得自乙烯的单元和0.3—3%（摩尔）得自不饱和二羧酸酐的单元。

该共聚物(B)最好是一种三元共聚物(B1)，它包含：

- 约83—98.7%（摩尔）得自乙烯的单元，
- 约1—14%（摩尔）得自至少一种丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的单元，以及
- 约0.3—3%（摩尔）得自至少一种不饱和二羧酸酐的单元。

所述不饱和二羧酸酐可以是马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、

四氢化邻苯二甲酸酐。最好是使用马来酸酐。

按照标准ASTM D 1238条件E测得的共聚物(B)的熔流指数最好为1—10dg/分。

所述共聚物(B1)可以例如在文献FR-A-2498609、FR-A-2569411和FR-A-2569412中所述的条件下制得。所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯最好包含具有1—8个碳原子的烷基。作为例子，可以举出丙烯酸和甲基丙烯酸的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、正己基、2-乙基己基、正辛基和环己基酯。

根据本发明，所谓共聚物(B1)，还指一种约1—99%（重量）至少一种共聚物和约99—1%（重量）至少一种共聚物(B2)的混合物，所述共聚物包含：

- 约83—99.7%（摩尔）得自乙烯的单元，
- 约0—14%（摩尔）得自至少一种丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的单元，以及
- 约0.3—3%（摩尔）得自一种不饱和二羧酸酐的单元。

所述共聚物(B2)包含：

- 约80—99%（摩尔）得自乙烯的单元，以及
- 约1—20%（摩尔）得自至少一种选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯（所述烷基具有1—6个碳原子）的单元。

共聚物(B2)可如下制得：使乙烯和至少一种丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯例如（甲基）丙烯酸烷基酯（其烷基具有1—8个碳原子）的混合物，例如按照文献FR-A-2569411和FR-A-2569412中所述的方法之一，通过游离基法进行共聚。

作为共聚物(B1)，还可以使用一种例如在FR-A-2621920中

所述的聚合物，其熔流指数为最好为约1—20dg/分，它包含：

- 83—99.7% (摩尔) 得自乙烯的单元，
- 0—13.6% (摩尔) 得自至少一种丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯 (其烷基具有1—12个碳原子) 的单元，
- 0.29—3% (摩尔) 得自至少一种不饱和二羧酸酐的单元，和
- 0.01—0.4% (摩尔) 得自至少一种聚 (甲基) 丙烯酸多元醇酯 (用丙烯酸或甲基丙酸对多元醇进行至少部分酯化反应的产物) 的单元。

最后这个聚合物可以与一种乙烯和不饱和二羧酸酐的共聚物和/或一种三元共聚物(B1)和/或一种共聚物(B2) (例如上述限定的) 结合使用。

所述共聚物 (B) 也可以是一种接枝共聚物，它包含至少 80% (重量) 得自乙烯的单元和至多20% (重量) 得自不饱和二羧酸酐的单元，它通过使所述酸酐在游离基引发剂存在下于乙烯均聚物上进行反应而制得。

可以改性共聚物 (A) 的游离基引发剂选自过氧化物、氢过氧化物，过酸酯和偶氮衍生物。更具体地将举出芳烷基结构的过氧化物。

所谓有效量的游离基引发剂，是指至少0.01毫摩尔/kg共聚物 (A) 的量，最好为共聚物 (A) 的0.2—0.8% (重量)。应避免使用大量的引发剂，否则会导致共聚 (A) 的总体交联或裂解。

能与共聚物 (B) 的酸酐官能团反应的化合物最好选自含有至少一个伯胺官能团或至少二个仲胺官能团、或至少二个醇官能团、或至少一个伯胺或仲胺官能团和至少一个伯醇官能团的化合物。可举例有：醇胺如二乙醇胺、二伯胺如4,4'-亚甲基二苯胺、二仲胺如

二邻苯甲基胍。还可以使用每分子含有至少一个，最好是至少二个环氧官能团的化合物如双酚 A 二缩水甘油基醚、乙烯和（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的共聚物（如果需要，要在加速剂如叔胺存在下），所谓共聚物(B)的改性，是指至少部分的交联，能与共聚物(B)的酸酐官能团反应的化合物下面表示为“交联剂”。

所谓有效量的交联剂，是指能进行足够多的交联以改善本发明组合物的性能的用量。该用量较好的是使（交联剂的活性官能团）／（共聚物(B)的酸酐官能团）的摩尔比为0.5—2,最好为0.8—1.2。

本发明的组合物还可以包含有效量的添加剂例如稳定剂、脱模剂、润滑剂、增塑剂、颜料或无机填料，其含量最好为该组合物的0.1—5%（重量）。

本发明的第二个目的是一种制备上述组合物的方法，其特征在于它包括使共聚物(A)、共聚物(B)和引发剂和／或能分别改性共聚物(A)和共聚物(B)的化合物在捏和机中在150—290℃的温度下进行均匀混合。将所得组合物挤出并成形为粒料，然后将该粒料加工成工业制品。

按照一个涉及共聚物(B)改性的特殊的实施方案，本发明的方法的依次步骤为：

- a) 使共聚物(B2)和交联剂在环境温度至150℃的温度下进行均匀混合，
- b) 在环境温度至150℃的温度下，向所得混合物中加入共聚物(B)，
- c) 在约150—290℃的温度下，向所得混合物中加入共聚物(A)。

最好将经步骤a)后所得的混合物挤出并成形为粒料。此外，共聚物(B)和共聚物(A)也以粒料形式使用。因此步骤b)和c)只形成一个步骤，该步骤是：首先使三种物料的粒料在环境温度下进行均匀

混合，然后将该混合物加入捏和机中，在150—290℃温度下使其熔融，再将其成形为最终制品或准备使用的粒料。

根据另一种特定于改性共聚物(A)的实施方案，该方法包括：在第一阶段将共聚物(A)和游离基引发剂的混合物加热至100—230℃保持3—10分钟的时间；然后向该混合物中加入共聚物(B)，如果需要，同时加入有效量的能改性共聚物(B)的化合物；最后将所有物料在150—290℃下混合1—10分钟。

最好在压延机上或在双进料挤出机中操作，向其中加入干态制备的混合物，该混合物一方面是共聚物(A)的粒料和游离基引发剂，另一方面当前述混合物达到至少150℃的温度时是共聚物(B)和交联剂的干态混合物。

上面提及的可能的添加剂最好在制备干态混合物的过程中加入。

在密炼机或挤压机中压延或捏和后，所得组合物用各种方法如压塑、注塑加工成工业制品或准备使用的粒料。

所得工业制品可以是片材、板材、型材、管材和管道，与共聚物(A)相比，它们具有改善的耐磨性和耐交变弯曲性。

下列实例是以非限制性的方式说明本发明。

使用下列共聚物和反应物。共聚物的标准熔流指数按照ASTM标准D 1238条件E测定。

在实例和对比例中使用：

一作为共聚物(A)：

一种乙烯、丙烯和1—丁烯的三元共聚物(下面表示为A1)，其密度为0.870，标准熔流指数为1.8dg/分，得自乙烯、丙烯和1—丁烯的单元含量分别为78%(摩尔)、12%(摩尔)和10%(摩尔)，

结晶 I 熔融温度为109℃，残余结晶度为5%，多分散性指数 M_w/M_n 为4.5。

—一种乙烯、丙烯和1-丁烯的三元共聚物（下面表示为A2），它具有与上述三元共聚物A1相同的特性，不同的是其熔流指数为4dg/分以及其多分散性指数为4.8；

—作为共聚物（B）：一种乙烯、丙烯酸乙酯（30%（重量））和马来酸酐（2%（重量））的三元共聚物（B1），其标准熔流指数为4dg/分；

—作为共聚物（B2）：一种乙烯（72%（重量））和丙烯酸正丁酯（28%（重量））的共聚物，其标准熔流指数为5dg/分；

—作为共聚物（A）的改性剂：以商品名PERKADOX[®]Y 14/96销售的过氧化物（下面表示为P）；

—作为共聚物（B）的交联剂：二乙醇胺（下面表示为DEA）。

除非另外指明，所有数量都以重量份数表示。

将该组合物如下加工成板材：在1巴的压力下于190℃压塑1分钟，然后在250巴的压力下压塑4分钟，再在冷压（20℃，100巴，4分钟）下压塑。所得的厚度为4mm的板材进行下列试验：

—按照NF G 62001标准测定耐磨性（R.A.），用 mm^3 表示（该值越低，结果越好），

—按照NF G 46016标准在20℃测定 DEMATTIA抗交变弯曲性（R.F）并用该试验末当弯曲次数小于100000时，出现一个长16mm的裂缝时的弯曲次数表示，

实 例 1 和 2（对比例）

该组合物只含有共聚物（A）（分别是共聚物A1和A2）并按照上

述方法加工为板材。所进行的测试结果示于下列表中。

实 例 3

用下表所示的数量，一方面制备共聚物A2和过氧化物 P 的干态混合物，另一方面制备共聚物B1和共聚物B2的干态混合物。在一个温度为200℃的压延机上，首先加入第一个混合物保持4分钟，然后加入第二个混合物保持4分钟。由该压延机出来的组合物按照上述方法加工为板材。所进行的测试结果示于下列表中。

实 例 4 和 5

首先制备一个含有96%（重量）共聚物B2和4%（重量）二乙醇胺的母料（下面表示为MM1），方法是将这两种组分用密炼机在80℃捏和3分钟。

由该母料MM1出发，通过使16.7%（重量）母料MM1和83.3%（重量）三元共聚物B1进行转鼓混合来制备母料MM2。

然后，通过使共聚物A（分别是A1和A2）的粒料和母料MM2转鼓均化20分钟来制备组合物。在一个温度为210℃、螺杆速度为30转/分的单螺杆挤出机B60 TROESTER上挤出均匀的粒料，所得组合物按照上述方法加工为板材。对该板材所进行的测试结果示于下列表中。

实 例 6 和 7

按照这些实例，该组合物依次包含用过氧化物P对共聚物(A)进行改性和用二乙醇胺对三元共聚物B1进行改性。它们如下制得，方法是使共聚物(A)和过氧化物P的干态混合物在压延机上于200℃下经过4分钟，然后使三元共聚物B1和母料MM2的混合物在同一压延机上于200℃下经过4分钟。然后，将该组合物如上所述加工为板材。

所进行的测试结果列于下表中。

表

实例	组合物的组成 % (重量)						R.A.	R.F.
	A1	A2	B1	B2	P	DEA		
1	100	-	-	-	-	-	161	10^4
2	-	100	-	-	-	-	618	$3,2 \cdot 10^4$
3	-	75,5	20	4	0,5	-	301	$>10^5$
4	76	-	20	3,84	-	0,16	118	$>10^5$
5	-	76	20	3,84	-	0,16	213	$>10^5$
6	75,5	-	20	3,84	0,5	0,16	95	$>10^5$
7	-	75,5	20	3,84	0,5	0,16	126	$>10^5$