

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/02 (2006.01)

E01C 13/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580024768.1

[43] 公开日 2007年7月18日

[11] 公开号 CN 101001908A

[22] 申请日 2005.7.20

[21] 申请号 200580024768.1

[30] 优先权

[32] 2004.7.22 [33] EP [31] 04077122.2

[86] 国际申请 PCT/EP2005/007983 2005.7.20

[87] 国际公布 WO2006/008168 英 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.22

[71] 申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 弗朗克斯·安托恩·玛丽·布伊士·

欧浦·迪恩

威廉默斯·格拉尔杜斯·玛丽·布鲁

尔斯

莱昂纳德斯·雅格布斯·乔翰纳斯·

韦尔海尔姆斯·威尔登

格拉尔杜斯·胡泊图斯·史密特

弗雷德里克·简·贾格·范·德

马里修斯·翰德里克斯·欧勒德·威

瑞斯

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限

责任公司

代理人 李 剑

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

吸能材料

[57] 摘要

本发明涉及包含聚烯烃颗粒的吸能材料，所述颗粒具有作为连续相的乙烯或丙烯与一种或多种 α -烯烃单体的共聚物，所述共聚物的密度为至多 910kg/m^3 ，并且所述颗粒在高于所述聚烯烃的玻璃化转变温度的温度下通过切割而形成。本发明还涉及所述吸能材料作为合成草结构的填充材料的用途。

1. 吸能材料，其包含聚烯烃颗粒，所述颗粒具有作为连续相的乙烯或丙烯与一种或多种 α -烯烃单体的共聚物，所述共聚物的密度为至多 910 kg/m^3 ，并且所述颗粒在高于所述聚烯烃的玻璃化转变温度的温度下通过切割而形成。

2. 如权利要求 1 的材料，其体积密度小于 1500 kg/m^3 。

3. 如权利要求 1 或 2 的材料，其中至少 75 wt% 的所述颗粒的尺寸为 $0.15\text{-}0.25 \text{ mm}$ 。

4. 如权利要求 1-3 中任何一项的材料，其中至少 75 wt% 的所述颗粒的形状的 Krumbein 球形度低于 0.45。

5. 如权利要求 1-4 中任何一项的材料，其中所述颗粒的 BET 比表面积为至少 $0.025 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

6. 如权利要求 1-5 中任何一项的吸能材料作为合成草结构中的填充材料的用途。

吸能材料

本发明涉及包含聚烯烃颗粒的吸能材料。

EP 1158099 中公开了聚烯烃基颗粒和乙烯基聚合物基颗粒作为用于合成草结构的弹性且吸能的填充材料的应用。该材料的密度优选为 1.5-1.6 g/cm³。该材料以颗粒的形式使用，所述颗粒是通过挤出和拉伸的条进行刀切而成。合成草结构逐渐被用于取代足球或橄榄球场的天然草。以相似方式，合成草被用于人工滑雪坡道。为了接近天然草或雪的特性，特别是关于在其上运动、跑动或滑行的人的感觉，在人工草叶之间漫布填充材料，其高度可达草叶高度的大部分。

这种已知材料与同样使用的橡胶填充材料相比，尽管具有诱人的可回收性，但是，该填充材料对人工草结构赋予了不令人满意的阻尼效应，导致在该结构上运动、跑动或跳跃的人受到震动。

本发明的目的是提供一种吸能材料，该吸能材料适合用作填充材料，并且与已知材料相比具有更好的阻尼效应，从而提供更加舒适以及产生更小震动的运动特性。

根据本发明，此目的通过以下方式实现：颗粒具有作为连续相的乙烯或丙烯与一种或多种 α -烯烃单体的共聚物，所述共聚物的密度为至多 910 kg/m³，并且所述颗粒在高于所述聚烯烃的玻璃化转变温度的温度下通过切割而形成。

已发现，本发明的吸能材料赋予了人工草场良好的阻尼特性以及进一步的运动和感觉特性，至少与橡胶填充的场地相当，此外，还保持了良好的性质，包括原本的本体性质，例如密度和相对于（交联）橡胶填充物的甚至在大负荷条件下而长期不老化以及不致密化性的性质。本发明的吸能材料还十分适用于其它领域，例如，作为养鸡场所用的盛装鸡所产下的鸡蛋的材料，作为用于运动装备且置于振荡和震动器械下面的减震垫中的填充材料，用于适形垫，作为鞋底的减震层，以及更希望良好的吸能性和长

期保形性相结合的许多其它应用。

优选地，乙烯或丙烯共聚物的密度低于 905 kg/m^3 或甚至低于 900 kg/m^3 或 890 kg/m^3 。优选地，该密度高于 850 kg/m^3 ，更优选高于 860 kg/m^3 或甚至高于 870 kg/m^3 。较低密度的材料通常具有较低的结晶度，并且已被发现具有较低的保形性和保压性（compacting retention）。该共聚物在室温下的结晶度优选大于 5%，优选大于 10%，并且可达 60%，但优选低于 55%，更优选低于 50%。

所述共聚物可包含影响硬度的微粒或粉末。为此，它还可以包含油。合适的填料是本领域已知的那些填料。其实例为滑石、碳酸钙、氢氧化镁和三水合铝。除填料和油以外，共聚物颗粒中还可存在其它添加剂。这些添加剂可以是已知能赋予聚乙烯或聚丙烯共聚物颗粒特定性质的常用添加剂。其实例为 UV 稳定剂、阻燃剂、抗静电剂和促进材料的水分吸收的添加剂。应当理解，填料同时也可以充当添加剂，反之亦然。

密度在指定范围内的共聚物可以按其本身使用（仅包含例如必要的稳定剂和其它少量添加剂），但是也可以混合至多 40 wt%、优选至多 30 wt%的油，并进一步混合至多 40 wt%、但优选不超过 30 wt%的填料。填料、油和添加剂的总量可至多 70 wt%，对应于至多 50 vol%，优选 45 vol%或更低。所有百分比是相对于共聚物、填料和添加剂以及油（如果存在）的总量计算。已发现，通过混合指定范围的所述组分，可能在宽范围内调节填充材料的硬度。优选的填充材料具有优越的阻尼效应并为使用者提供舒适的运动或跑动感觉，其硬度范围为从至少 40、优选至少 60 邵氏 A 硬度至至多 35、优选至多 25 邵氏 D 硬度。

经填充的共聚物材料的密度依赖于存在的共聚物、填料和油的量和密度，并且小于 1500 kg/m^3 ，优选小于 1480 kg/m^3 ，或甚至小于 1450 kg/m^3 ，更优选小于 1300 kg/m^3 ，或甚至小于 1200 kg/m^3 或 1000 kg/m^3 。已发现，较低的密度可提供更好的阻尼性质及其随时间保持该阻尼性质的性质。

尽管存在这些添加剂和填料，共聚物必须能够形成连续相。这实际上意味着，共聚物颗粒构成共聚物的至少 50 vol%，优选至少 55 vol%或甚至

60 vol%。

共聚物是乙烯或丙烯与一种或多种 C2-C12 α -烯烃单体的半结晶共聚物，乙烯特别优选用于丙烯的共聚物中，以及对于乙烯与丙烯，丁烯、己烯和辛烯是优选的 α -烯烃单体。

这些共聚物本身是已知的，并且可以以已知的工艺制备，使用已知的用于制备目的的催化剂体系。这些催化剂的例子是 Phillips、Ziegler-Natta 型或单位点催化剂。这些共聚物的合适例子是线性低密度聚乙烯。

优选地，使用单位点催化剂来制备共聚物，单位点催化剂的优选例子是茂金属催化剂。这些共聚物是乙烯或丙烯与作为共聚单体的一种或多种具有 2-12 个碳原子的 α -烯烃（特别是乙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯）的热塑性共聚物。当使用乙烯以及一种或多种作为共聚单体的 C3-C12 α -烯烃单体时，共聚单体的量通常为 1-50 wt%，优选 5-35 wt%。当使用作为基本单体的丙烯和单位点催化剂（优选茂金属催化剂作为催化剂）时，共聚单体（一种或多种具有 2-12 个碳原子的 α -烯烃，特别是乙烯）的量通常为 1-50 wt%，优选 2-35 wt%，更优选 5-20 wt%。

这些单位点催化的共聚物的密度可为 850-970 kg/m³。在单位点催化的本发明的填充材料中，优选使用密度低于 910 kg/m³ 的茂金属催化的共聚物。单位点特别是茂金属催化的乙烯与丙烯的共聚物，与用例如 Ziegler-Natta 催化剂制备的乙烯与丙烯的共聚物的区别是，前者的分子量分布窄（Mw/Mn，通常为 1.5-3）并且具有有限量的长链分支。长链分支的个数通常为每 1000 个碳原子至多 3 个。合适的优选茂金属催化型的共聚物是例如由 Exxon、DEX-Plastomers 和 DOW 以商业规模生产的商标为 Exact、Exceed、Engage、Affinity、Vistamaxx 和 Versify 的共聚物。

这些共聚物为半结晶的。为了增强共聚物在高温下的保形性（这里也用热稳定性表示），可以通过将其轻度交联，注意保持其熔体流动指数（根据 ASTM 1238 用 2.16 kg，对于聚乙烯共聚物在 190°C 下，而对聚丙烯共聚物在 230°C 下测量）为至少 0.2 g/min，优选至少 0.5 g/min，更优选 1 g/min 或更高，至多为 5 g/min 或甚至 10 g/min。未交联的材料可以具有高达 50 g/min 或甚至 100 g/min 的熔体流动指数。当熔体流动指数高于上

述值时，共聚物仍具有熔体可加工性，并仍可以方便地回收。由于该聚合物不包含本领域中使用的标准橡胶添加剂，因此它们没有气味。

增强共聚物的热稳定性的另一种方法是，将其与适量的更高熔点的聚烯烃（特别是 HDPE 或 LDPE）混合。此时，关键是保持聚烯烃的添加量足够低，以使共聚物保持连续相。考虑到当期望得到更高的热稳定性时，聚烯烃的添加量也较高，而当添加的聚烯烃的熔点较高时，为了达到一定的热稳定性而添加的聚烯烃的量可以较低，本领域的技术人员应当能够选择聚烯烃的添加量来获得期望的热稳定性。HDPE 的合适量为共聚物与 HDPE 总量的 0-20wt%，优选 2-10 wt%。对于 LDPE，该范围为 0 或 2-50 wt%，但是优选低于 30 wt%。

已进一步发现，可以通过颗粒尺寸来控制阻尼性质。优选地，填充材料中至少 75 wt%的颗粒的尺寸为 0.15-2.5 mm。优选地，所述下限为至少 0.25 mm 或甚至 0.35 mm，并且所述上限更优选为至多 2 mm、1.5 mm 或甚至 1.25 mm。更优选地，至少 80 wt%或甚至 90 wt%或 95 wt%的颗粒的尺寸在所述范围内。优选地，颗粒尺寸为均匀分布。颗粒尺寸分布可以根据 ASTM 标准 1921-89，测试方法 B 来确定，使用将期望的颗粒尺寸范围等分的 4-6 个滤筛。如果没有一个滤筛保留了超过 80 wt%的期望颗粒尺寸范围的颗粒，则认为颗粒尺寸是均匀分布的。优选地，不超过 70 wt%，最优选不超过 60 wt%的颗粒被保留在其中一个滤筛上。在每个滤筛上，至少 3 wt%，优选至少 5 wt%的颗粒被保留。

还发现，颗粒的形状也影响材料的阻尼性质。已发现，颗粒的形状越不规则，阻尼性质越好。在这方面，不规则形状的结果远好于例如球形或通过对材料的熔融条进行造粒而得到的形状。

形状偏离完美球形的不规则度可以以 Krumbein 球形度标准表示。本发明的材料中存在的颗粒的至少 75 wt%、优选至少 85 wt%或甚至至少 90 wt%具有根据所述 Krumbein 标准低于 0.45 的形状。优选地，形状的球形度为至多 0.40 或甚至 0.30 以下。

优选地，颗粒表面具有磨损结构和绒毛或茸毛结构，这与球粒状或棒状结构相比具有基本上不引起擦伤或其它小伤的优点。这种优选的结构可

以通过其 BET 比表面积来表征，以 m^2/g 表示并根据气体吸附数据计算。气体吸附是用静态法以 20 g 样品测定，使用来自 Micromeritics (USA) 的 ASAP 2010 设备，使用氮作为被吸附物，并取 0.210 nm^2 作为氮分子的有效表面积。在室温下将测量室抽真空至小于 1 Pa，然后，在氮气体脉冲被进料至测量室之前，用液氮将样品冷却至 77 K。共聚物颗粒的 BET 比表面积优选为至少 $0.025 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更优选至少 $0.035 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最优选至少 $0.045 \text{ m}^2/\text{g}$ 或甚至至少 $0.050 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

具有此优选结构的材料的堆密度可以低至 $700 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，优选低于 $650 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，或甚至低于 $600 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、 $590 \text{ kg}/\text{m}^3$ 或 $500 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。已发现，具有规定 BET 比表面积的绒毛和磨损结构可使填充材料层具有弹性和减震性，但由于较低的堆密度，为了获得具有期望厚度和性质的层，仅需相对少量的材料。

可以通过使球形或粒化颗粒受切割力作用来获得具有这些优选形状和结构的颗粒，这在高于组合物的聚烯烃聚合物成分的玻璃化转变温度的温度下进行，以防止颗粒变脆，因为这可使粉碎颗粒具有尖锐边缘或比绒毛和磨损结构更光滑。更优选地，此切割在高于 0°C 下完成，例如在室温下或甚至 40°C 或更高的温度下，但该温度应低于使聚合物熔化的温度。在所述温度下进行切割，可引起得到的更小部分塑性变形，从而形成期望的绒毛和磨损结构。长宽比可以不同，并且大部分大于 1.5 或甚至大于 2，表面形态十分粗糙，包括突起的钩和块。可以相信，这些粗糙的不规则形状可导致较低的最密装填密度。而且，带钩的粗糙表面会造成颗粒之间的内部摩擦，这可防止颗粒更紧密的装填。本发明的材料极其适合用作合成草结构（例如足球、橄榄球和其它运动的场地以及合成的滑雪坡道）的填充材料，而且能赋予该结构卓越的减震性和运动特性。该材料还可包含如上定义的共聚物与其它聚烯烃（如果需要）的混合物或掺合物，或者可被部分地交联。

本发明涉及包含合成的直立桩元件的合成草结构，在所述元件之间散布一层本发明的填充材料。

合成草结构的制造方法在本领域中是已知的。这些已知的结构可用于

本发明。如果存在更多的层，例如为了对草结构添加重量并将其保持在地面上而存在的沙层，则将填充材料层作为顶层使用。对于此应用，填充材料层的厚度范围本身也是已知的。一般地，填充材料层的厚度可为所述直立桩长度的 0.2-0.9，伸出填充层的桩的末端为 5-25 mm。

通过以下实施例来描述本发明，但本发明不受该实施例的限制。

实施例 I

在 ZSK 30 双螺杆挤出机中，在 180 °C 的温度下，将 54 wt% 的 Exact8230®、茂金属催化的乙烯与辛烯的共聚物（DEX Plastomers）（密度为 882 kg/m³，熔体流动至少为 30 g/min）、30 wt% 的三水合铝（ATH）、10 wt% 的 Primol 352®油（Exxon Mobil）与另外 6 wt% 的包含稳定剂和着色剂的 PE 母料混合。熔体被挤出并切成 2.5 mm 的小块。

在 50 °C 下，将小块切割成平均尺寸为 1.3 mm 的颗粒。颗粒的 BET 比表面积为 0.056 m²/g。得到的颗粒的图片示于图 1。

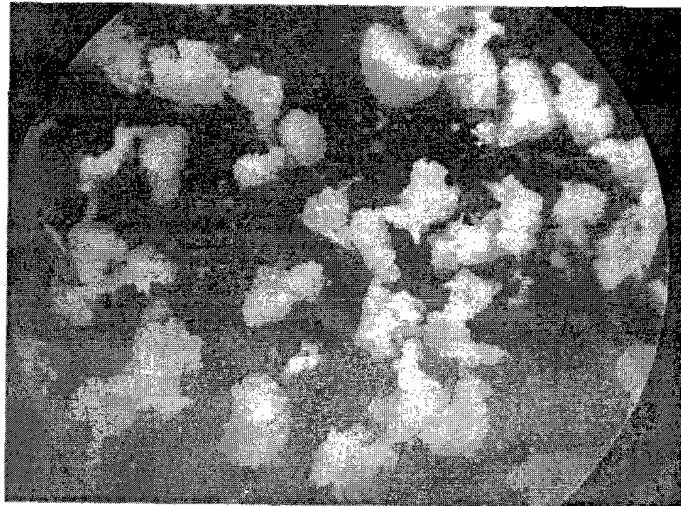


图1