(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 118055858 B
(45)授权公告日 2025.04.01

(21)申请号 202280067363.X
(22)申请日 2022.10.10
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 118055858 A
(43)申请公布日 2024.05.17
(30)优先权数据
21205228.6 2021.10.28 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/078112 2022.10.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/072570 EN 2023.05.04
(73)专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司
地址 德国韦塞尔宁
专利权人 艾伯特-路德维格斯-弗赖堡大学
(72)发明人 C·G·席尔迈斯特 E·H·利希特 T·希斯 J·罗赫尔曼 R·柯勒 S·米翰 Y·凯斯勒 R·米尔豪普特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 杨思捷
(51)Int.Cl.
C08L 23/12(2006.01)
C08L 23/14(2006.01)
C08L 23/0807(2025.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08L 53/00(2006.01)
B33Y 80/00(2015.01)
(56)对比文件
CN 106232707 A,2016.12.14
CN 113423558 A,2021.09.21
审查员 陈曦

权利要求书4页 说明书21页

(54)发明名称

增强聚丙烯组合物

(57)摘要

一种具有低密度和改善的机械特性的聚烯烃组合物(I),聚烯烃组合物(I)包括:(A)15至80重量%的多相聚合物组合物,该多相聚合物组合物包括:(a)50至80重量%的丙烯聚合物,和(b)20至50重量%的乙烯和至少一种α-烯烃的共聚物;(B)20至85重量%的聚乙烯组合物,该聚乙烯组合物包括:(i)25至85重量%的聚乙烯组分,该聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或高于1,000,000g/mol的重均分子量Mw(i);(ii)10至65重量%的聚乙烯组分,该聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或低于5,000g/mol的重均分子量Mw(ii),其中该聚乙烯组合物(B)包括至少70重量%的(i)+(ii),并且(i)和(ii)的量按聚乙烯组合物(B)的总重量计,该总重量为100%,并且其中组分(A)和(B)的量按(A)+(B)的总重量计。

CN 118055858 B

1.一种聚烯烃组合物(I),包括:

(A)15至80重量%的多相聚合物组合物,所述多相聚合物组合物包括:

(a)50至80重量%的至少一种丙烯聚合物,所述至少一种丙烯聚合物选自由以下组成的组:丙烯均聚物、丙烯与乙烯和/或至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物及其混合物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,所述共聚物包括按(a)的重量计至多并且包括10.0重量%的衍生自乙烯和/或所述α-烯烃的单元;

(b)20至50重量%的乙烯和至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的至少一种共聚物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,所述共聚物包括按(b)的重量计从10至40重量%的衍生自所述α-烯烃的单元,

其中组分(a)和(b)的量按(a)+(b)的总重量计;

(B)20至85重量%的聚乙烯组合物,所述聚乙烯组合物包括:

(i)25至85重量%的聚乙烯组分,所述聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或高于1,000,000 g/mol的重均分子量Mw(i);

(ii)10至65重量%的聚乙烯组分,所述聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或低于5,000 g/mol的重均分子量Mw(ii),

其中所述聚乙烯组合物(B)包括至少70重量%的(i)+(ii),并且(i)和(ii)的量按所述聚乙烯组合物(B)的总重量计,所述总重量为100%,

并且其中组分(A)和(B)的量按(A)+(B)的总重量计。

2.根据权利要求1所述的聚烯烃组合物(I),所述聚烯烃组合物(I)包括40至80重量%的所述多相聚合物组合物(A)和20至60重量%的所述聚乙烯组合物(B)。

3.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),其中所述组分(A)为多相聚合物组合物,所述多相聚合物组合物包括:

(a)35至70重量%的至少一种丙烯聚合物,所述至少一种丙烯聚合物选自由以下组成的组:丙烯均聚物、丙烯与乙烯和/或至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,所述共聚物包括按(a)的重量计至多并且包括10.0重量%的衍生自乙烯和/或所述α-烯烃的单元;

(b)15至40重量%的至少一种乙烯和至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,所述共聚物包括按(b)的重量计从10至40重量%的衍生自所述α-烯烃的单元;

(c)5至30重量%的至少一种丙烯与乙烯和/或至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物及其混合物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,所述丙烯共聚物包括按(c)的重量计至多并且包括50重量%的衍生自乙烯和/或所述α-烯烃的单元,

其中组分(a)、(b)和(c)的量按(a)+(b)+(c)的总重量计。

4.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),其中所述多相聚合物组合物(A)中包括的至少一种α-烯烃选自由以下组成的组:丁烯-1、己烯-1、4-甲基-1-戊烯、辛烯-1及其组合。

5.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),其中所述聚乙烯组合物(B)包括:

(i)25至85重量%的聚乙烯组分,所述聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或高于1,000,000 g/mol的重均分子量Mw(i);

(ii)10至65重量%的聚乙烯组分,所述聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或低于5,000 g/mol的重均分子量Mw(ii);

(iii)至多并且包括100重量%的不同于组分(i)和组分(ii)的聚乙烯组分,

其中所述聚乙烯组合物(B)包括至少70重量%的(i)+(ii),并且组分(i)和(ii)的量按所述聚乙烯组合物(B)的总重量计,所述总重量为100%。

6.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),其中所述聚乙烯组合物(B)中包括的所述聚乙烯组分为乙烯均聚物。

7.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),其中所述聚乙烯组合物(B)具有等于或大于300的Mw/Mn(B)值,并且所述聚乙烯组分(i)和(ii)具有独立地选自至多并且包括5的值的Mw/Mn,其中Mw是所述重均分子量,并且Mn是通过GPC测量的所述数均分子量。

8.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),其中所述聚乙烯组合物(B)具有根据ISO 1133-2:2011在190℃和2.16 Kg的负载下测量的至多并且包括10 g/10 min的熔体流动速率MFR(B)。

9.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),还包括至多并且包括40重量%的选自由以下组成的组的组分(C):

(C1)增强剂;

(C2)饱和或不饱和苯乙烯或α-甲基苯乙烯嵌段共聚物,包括按(C2)的重量计至多并且包括30重量%的聚苯乙烯;

(C3)用选自由以下组成的组的化合物官能化的聚烯烃:马来酸酐、C1至C10直链或支链马来酸二烷基酯、C1至C10直链或支链富马酸二烷基酯、衣康酸酐、C1至C10直链或支链衣康酸、二烷基酯、马来酸、富马酸、衣康酸;

(C4)选自由以下组成的组的添加剂:颜料、染料、增量油、阻燃剂、抗UV剂、UV稳定剂、润滑剂、防粘连剂、滑移剂、蜡;

(C5)它们的组合,

其中组分(C)的量按(A)+(B)+(C)的总重量计。

10.根据权利要求1所述的聚烯烃组合物(I),其中:

(a)中所述共聚物包括按(a)的重量计0.05至8.0重量%的衍生自乙烯和/或所述α-烯烃的单元;和/或

(b)中所述共聚物包括按(b)的重量计从20至35重量%的衍生自所述α-烯烃的单元。

11.根据权利要求1所述的聚烯烃组合物(I),所述聚烯烃组合物(I)包括50至70重量%的所述多相聚合物组合物(A)和/或30至50重量%的所述聚乙烯组合物(B)。

12.根据权利要求3所述的聚烯烃组合物(I),其中(a)中的丙烯聚合物的含量为40至65重量%;和/或(a)中的共聚物包括按(a)的重量计0.05至8.0重量%的衍生自乙烯和/或α-烯烃的单元;和/或(b)中的共聚物的含量为20至35重量%;和/或(b)中的共聚物包括按(b)的重量计从20至35重量%的衍生自α-烯烃的单元;和/或(c)中的共聚物的含量为7至20重量%;和/或(c)中的共聚物包括按(c)的重量计15至50重量%的衍生自乙烯和/或α-烯烃的单元。

13.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),其中所述多相聚合物组合物(A)中包括的至少一种α-烯烃是丁烯-1。

14.根据权利要求5所述的聚烯烃组合物(I),其中(i)中的聚乙烯组分的含量为60至75

重量%;和/或(ii)中的聚乙烯组分的含量为10至20重量%;和/或(i)+(ii)的含量为至少75重量%。

15.根据权利要求14所述的聚烯烃组合物(I),其中(i)+(ii)的含量为至少80重量%。

16.根据权利要求7所述的聚烯烃组合物(I),其中所述聚乙烯组合物(B)具有300至1,500的Mw/Mn(B)值;和/或所述聚乙烯组分(i)和(ii)具有独立地选自1.2至5的值的Mw/Mn。

17.根据权利要求16所述的聚烯烃组合物(I),其中所述聚乙烯组分(i)和(ii)具有独立地选自1.5至4.5的值的Mw/Mn。

18.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物(I),其中所述聚乙烯组合物(B)具有根据ISO 1133-2:2011在190℃和2.16 Kg的负载下测量的0.00001至10 g/10 min的熔体流动速率MFR(B)。

19.根据权利要求9所述的聚烯烃组合物(I),其中组分(C)的含量为0.5至30重量%;和/或所述饱和或不饱和苯乙烯或α-甲基苯乙烯嵌段共聚物包括按(C2)的重量计10至30重量%的聚苯乙烯。

20.根据权利要求19所述的聚烯烃组合物(I),其中组分(C)的含量为1至20重量%。

21.一种用于制造成型制品的工艺,所述工艺包括使根据权利要求1至9中任一项所定义的熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50 s^{-1}的剪切速率的步骤。

22.根据权利要求21所述的工艺,其中使根据权利要求1至9中任一项所定义的所述熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50 s^{-1}的剪切速率的所述步骤通过注塑或通过基于挤出的工艺进行。

23.根据权利要求21或22所述的工艺,其中使根据权利要求1至9中任一项所定义的所述熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50 s^{-1}的剪切速率的所述步骤通过注塑进行,并且所述剪切速率范围为从50至3,000 s^{-1}。

24.根据权利要求21或22所述的工艺,其中使根据权利要求1至9中任一项所定义的所述熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50 s^{-1}的剪切速率的所述步骤通过基于挤出的3D打印进行,并且所述剪切速率范围为从50至1,000 s^{-1},并且可选地应变速率范围为从3至50 s^{-1}。

25.根据权利要求21所述的工艺,其中所述工艺包括使根据权利要求1至9中任一项所定义的熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于150 s^{-1}的剪切速率的步骤。

26.根据权利要求21或22所述的工艺,其中使根据权利要求1至9中任一项所定义的所述熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50 s^{-1}的剪切速率的所述步骤通过注塑进行,并且所述剪切速率范围为从200至2,000 s^{-1}。

27.根据权利要求21或22所述的工艺,其中使根据权利要求1至9中任一项所定义的所述熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50 s^{-1}的剪切速率的所述步骤通过基于挤出的3D打印进行,并且所述剪切速率范围为从100至600 s^{-1},并且可选地应变速率范围为从3至20 s^{-1}。

28.一种通过根据权利要求21至27中任一项所定义的工艺获得的制品。

29.一种用于基于挤出的增材制造的长丝,包括根据权利要求1至9中任一项所描述的聚烯烃组合物(I)。

30.聚乙烯组合物(B)作为多相聚合物组合物(A)的增强母料的用途,所述聚乙烯组合

物(B)包括:

(i)25至85重量%的聚乙烯组分,所述聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或高于1,000,000 g/mol的重均分子量Mw(i);

(ii)10至65重量%的聚乙烯组分,所述聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或低于5,000 g/mol的重均分子量Mw(ii),

其中所述聚乙烯组合物(B)包括至少70重量%的(i)+(ii),并且(i)和(ii)的量按所述聚乙烯组合物(B)的总重量计,所述总重量为100%,

并且所述多相聚合物组合物(A)包括:

(a)50至80重量%的至少一种丙烯聚合物,所述至少一种丙烯聚合物选自由以下组成的组:丙烯均聚物、丙烯与乙烯和/或至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物及其混合物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,所述共聚物包括按(a)的重量计至多并且包括10.0重量%的衍生自乙烯和/或所述α-烯烃的单元;

(b)20至50重量%的乙烯和至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的至少一种共聚物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,所述共聚物包括按(b)的重量计从10至40重量%的衍生自所述α-烯烃的单元,

其中组分(a)和(b)的量按(a)+(b)的总重量计。

31.根据权利要求30所述的用途,其中:

(a)中的共聚物包括按(a)的重量计从0.05至8.0重量%的衍生自乙烯和/或α-烯烃的单元;和/或在(b)中共聚物包括按(b)的重量计从20至35重量%的衍生自α-烯烃的单元。

增强聚丙烯组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及一种聚烯烃组合物和由其获得的注塑或3D打印制品。

背景技术

[0002] 为了与其他工程材料竞争,聚烯烃通常用无机填料诸如玻璃纤维或矿物增强。

[0003] 填充的聚烯烃具有几种有利的特性,例如,高强度和刚度,并且广泛用于许多工业领域,例如在汽车领域中用于内部和外部零件的注塑。

[0004] 即使无机填料的存在改善了聚烯烃的机械特性,但它也对填充材料的环境可持续性具有负面影响。

[0005] 机械回收的玻璃纤维填充的聚烯烃的机械特性随时间劣化,因为在每个回收步骤中纤维都会被损坏和切碎。因此,无机填充的塑料材料的寿命周期比未填充的材料短,并且它们迅速地转变成一次性废物。

[0006] 当化学回收时,无机填料必须与聚烯烃基质分离,从而增加工艺复杂性并降低可持续性。

[0007] 此外,填充有常规无机填料的塑料具有高密度。塑料材料越重,运输材料时的车辆质量越高。这导致燃烧发动机车辆的燃料消耗更高或电动车辆的行驶里程减小,从而增加填充材料的物流的环境影响。

[0008] 已经开发了自增强聚烯烃溶液以提供不含无机增强剂的增强聚烯烃。

[0009] Timo Hees等人在《聚合物(Polymer)》,第151卷,2018年8月29日,第47至55页中公开了通过将常规HDPE与UHMWPE(超高分子量聚乙烯)和HDPE蜡的双峰反应器共混物配混获得的全PE自增强复合材料。所得三峰自增强聚乙烯具有改善的机械性能。

[0010] 然而,过去用UHMWPE增强聚丙烯的尝试要么由于UHMWPE与聚丙烯的差混溶性而实现的结果较差,要么可能使用非常规且耗能的工艺。

[0011] X.Wang等人,《聚合物科学杂志(Journal of Polymer Science)》,第100卷,3495至3509(2006),当聚烯烃在共转四螺杆挤出机中进行熔融共混时,最终在EPDM的存在下,用UHMWPE增强丙烯均聚物实现了令人满意的结果。使用常规双螺杆挤出机获得的结果较差。

[0012] T.Hees等人,《ACS应用聚合物材料(ACS Applied Polymer Materials)》,2021,3,3455至3464,在用低量的UHMWPE和PE蜡的反应器共混物增强iPP中获得的结果较差。

[0013] 专利申请US2014/0066574A1教导了通过将60至85重量%的高度可流动的热塑性树脂拉挤到15至40重量%的UHMWPE纤维中来获得增强注塑制品。

[0014] 在上下文中,仍然需要增强聚烯烃,该增强聚烯烃相对于相同的未增强聚烯烃具有改进的机械特性,特别是相对于无机填充的聚烯烃同时增加的拉伸强度和抗冲击性、低密度和改进的可回收性。

发明内容

[0015] 本公开提供了一种聚烯烃组合物(I),该组合物包括:

[0016] (A)15至80重量%的多相聚合物组合物,该多相聚合物组合物包括:

[0017] (a)50至80重量%的至少一种丙烯聚合物,该至少一种丙烯聚合物选自由以下组成的组:丙烯均聚物、丙烯与乙烯和/或至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物及其混合物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,该共聚物包括按(a)的重量计至多并且包括10.0重量%,优选从0.05至8.0重量%的衍生自乙烯和/或α-烯烃的单元;

[0018] (b)20至50重量%的乙烯和至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的至少一种共聚物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,该共聚物包括按(b)的重量计从10至40重量%,优选从20至35重量%的衍生自α-烯烃的单元,

[0019] 其中组分(a)和(b)的量按(a)+(b)的总重量计;

[0020] (B)20至85重量%的聚乙烯组合物,该聚乙烯组合物包括:

[0021] (i)25至85重量%的聚乙烯组分,该聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或高于1,000,000g/mol的重均分子量Mw(i);

[0022] (ii)10至65重量%的聚乙烯组分,该聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或低于5,000g/mol的重均分子量Mw(ii),

[0023] 其中该聚乙烯组合物(B)包括至少70重量%的(i)+(ii),并且(i)和(ii)的量按聚乙烯组合物(B)的总重量计,该总重量为100%,

[0024] 并且其中组分(A)和(B)的量按(A)+(B)的总重量计。

[0025] 本公开还提供一种用于制造成型制品的工艺,该工艺包括使熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于$50s^{-1}$的剪切速率。

[0026] 在另一方面,本公开提供了聚乙烯组合物(B)的用途,该聚乙烯组合物(B)包括:

[0027] (i)25至85重量%的聚乙烯组分,该聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或高于1,000,000g/mol的重均分子量Mw(i);

[0028] (ii)10至65重量%的聚乙烯组分,该聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或低于5,000g/mol的重均分子量Mw(ii),

[0029] 其中该聚乙烯组合物(B)包括至少70重量%的(i)+(ii),并且(i)和(ii)的量按聚乙烯组合物(B)的总重量计,该总重量为100%,

[0030] 作为多相聚合物组合物(A)的增强母料,该增强母料包括:

[0031] (a)50至80重量%的至少一种丙烯聚合物,该至少一种丙烯聚合物选自由以下组成的组:丙烯均聚物、丙烯与乙烯和/或至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物及其混合物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,该共聚物包括按(a)的重量计至多并且包括10重量%,优选从0.05至8重量%的衍生自乙烯和/或α-烯烃的单元;

[0032] (b)20至50重量%的乙烯和至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的至少一种共聚物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,该共聚物包括按(b)的重量计从10至40重量%,优选从20至35重量%的衍生自α-烯烃的单元,

[0033] 其中组分(a)和(b)的量按(a)+(b)的总重量计。

[0034] 聚烯烃组合物(I)具有改善的机械特性,特别是高拉伸模量和高拉伸强度与高抗冲击性的组合。

[0035] 聚烯烃组合物(I)还具有与用常规无机填料(例如玻璃纤维)增强的多相聚烯烃组合物(A)相比显著降低的密度。

[0036] 聚烯烃组合物(I)可以使用常规挤出机(如双螺杆挤出机)容易地转化成成型制品,需要很少或不需要常规工艺和设备设置的修改。

[0037] 此外,聚烯烃组合物(I)的机械特性在多次加工后不显著劣化,允许聚烯烃组合物(I)的多次回收,这导致聚烯烃组合物(I)相对于含有常规无机填料的聚烯烃组合物的改善的环境可持续性。

[0038] 尽管公开了多个实施例,但从以下详细描述中,其他实施例对于本领域技术人员将变得显而易见。如将显而易见,如本文所公开的某些实施例能够在不脱离本文所呈现的权利要求书的精神和范围的情况下在各个明显方面进行修改。因此,以下详细描述应被视为本质上是说明性的而非限制性的。

具体实施方式

[0039] 在本公开的上下文中;

[0040] -除非另有说明,百分比以重量表示。除非另有说明,组合物的总重量总计为100%;

[0041] -当涉及聚合物时,术语"共混物"是指反应器制备的共混物(即直接由聚合工艺获得的至少两种聚合物组分的共混物)、机械共混物(即通过熔融混合至少两种不同的聚合物组分获得的共混物)以及这两者的组合;

[0042] -当术语"包括"是指聚合物或聚合物组合物、混合物或共混物时,该术语应被解释为意指"包括或基本上由……组成";

[0043] -术语"基本上由……组成"意指除了强制性的那些组分之外,其他组分也可以存在于聚合物或聚合物组合物、混合物或共混物中,条件是聚合物或组合物的基本特征不受它们的存在的实质影响。当以常规量存在时,不会实质影响聚合物或聚烯烃组合物、混合物或共混物的特征的组分的实例是催化剂残余物、抗静电剂、熔融稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂和抗酸剂。

[0044] 在一个优选的实施例中,聚烯烃组合物(I)包括40至80重量%,优选50至70重量%的多相聚合物组合物(A)和20至60重量%,优选30至50重量%的聚乙烯组合物(B)。

[0045] 优选地,聚烯烃组合物(I)具有以下特性中的至少一种,更优选全部:

[0046] -根据方法ISO 1133-2:2011在230℃和2.16Kg的负载下测量的0.001至5.0g/10min的熔体流动速率MFR(tot);和/或

[0047] -根据ASTM标准D792-08测量的等于或低于1.00g/cm^{3}的密度。在一个实施例中,密度等于或大于0.90g/cm^3;和/或

[0048] -根据方法ISO 527-1:2012在注塑试样上测量的拉伸模量比多相聚合物组合物(A)的拉伸模量高至少100%,优选高至少150%,还更优选高至少200%。在一个实施例中,聚烯烃组合物(I)的拉伸模量比多相聚合物组合物(A)的拉伸模量高500%以下。

[0049] 在一个实施例中,聚烯烃组合物(I)不包括任何无机增强剂,诸如玻璃纤维或矿物填料,和/或任何纤维增强剂,诸如聚烯烃纤维或羊毛。

[0050] 在一个实施例中,聚烯烃组合物(I)仅包括组分(B)作为增强剂。

[0051] 在下文中,更详细地定义了聚烯烃组合物(I)的各个组分。所述组分可以以任何组合包括在聚烯烃组合物(I)中。

[0052] 可选地包括在多相聚合物组合物(A)的组分(a)和(b)中的α-烯烃优选独立地选自由以下组成的组:丁烯-1、己烯-1、4-甲基-1-戊烯、辛烯-1及其组合,优选α-烯烃为丁烯-1。

[0053] 在一个实施例中,多相聚合物组合物(A)的组分(a)为丙烯聚合物的共混物。

[0054] 在一个实施例中,多相聚合物组合物(A)的组分(a)为丙烯均聚物或丙烯均聚物的共混物。

[0055] 在优选的实施例中,多相聚合物组合物(A)的组分(a)具有以下特性中的至少一种,更优选全部:

[0056] -按(a)的重量计,等于或低于5重量%,优选等于或低于3重量%的在25℃的温度下可溶于二甲苯的级分XS(a)。在一个实施例中,对于每个上限,按(a)的重量计,下限为0.1重量%;和/或

[0057] -根据方法ISO 1133-2:2011在230℃的温度和2.16Kg的负载下测量的等于或高于50g/10min,优选范围从50至300g/10min的熔体流动速率MFR(a)。

[0058] 在一个实施例中,组分(a)为丙烯均聚物或具有上述所有特性的丙烯均聚物的共混物。

[0059] 组分(b)为乙烯共聚物或乙烯共聚物的共混物。

[0060] 在一个实施例中,多相聚合物组合物(A)的组分(b)为乙烯和1-丁烯的共聚物或共聚物的共混物。

[0061] 在优选的实施例中,多相聚合物组合物(A)的组分(b)具有以下特性中的至少一种,优选全部:

[0062] -通过GPC测量的等于或大于50,000g/mol,优选范围从50,000至小于1,000,000g/mol的重均分子量Mw;和/或

[0063] -按(b)的重量计,等于或大于40重量%,优选等于或大于65重量%的在25℃的温度下可溶于二甲苯的级分XS(b)。在一个实施例中,对于每个下限,在25℃的温度下可溶于二甲苯的级分XS(b)的上限等于100重量%。

[0064] 在一个实施例中,多相聚合物组合物(A)优选包括:

[0065] (a)35至70重量%,更优选40至65重量%的至少一种丙烯聚合物,该至少一种丙烯聚合物选自由以下组成的组:丙烯均聚物、丙烯与乙烯和/或至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,该共聚物包括按(a)的重量计至多并且包括10.0重量%,优选从0.05至8.0重量%的衍生自乙烯和/或α-烯烃的单元;

[0066] (b)15至40重量%,更优选20至35重量%的至少一种乙烯和至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,该共聚物包括按(b)的重量计从10至40重量%,优选从20至35重量%的衍生自α-烯烃的单元;以及

[0067] (c)5至30重量%,优选7至20重量%的至少一种丙烯与乙烯和/或至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物及其混合物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基,该丙烯共聚物包括按(c)的重量计至多并且包括50重量%,优选从15至50重量%的衍生自乙烯和/或α-烯烃的单元;

[0068] 其中组分(a)、(b)和(c)的量按(a)+(b)+(c)的总重量计。

[0069] 在一个优选的实施例中,至少一种丙烯共聚物(c)选自丙烯-乙烯共聚物。

[0070] 多相聚合物组合物(A)可选地包括至多并且包括3.0重量%,例如从0.01至3.0重

量%的至少一种选自由以下组成的组的添加剂(d):抗静电剂、抗氧化剂、光稳定剂、滑爽剂、抗酸剂、熔融稳定剂及其组合,其中添加剂(d)的量按包括其他添加剂(d)的聚烯烃组合物的总重量计,该总重量为100%。

[0071] 多相聚合物组合物(A)优选具有根据方法ISO 1133-2:2011在230℃的温度和2.16Kg的负载下测量的等于或大于8.0g/10min的熔体流动速率MFR(A)。在一个实施例中,根据方法ISO 1133-2:2011在230℃的温度和2.16Kg的负载下测量的MFR(A)等于或低于150g/10min。

[0072] 多相聚合物组合物(A)为反应器共混物或熔融共混物或其组合。

[0073] 在一个实施例中,多相聚合物组合物(A)为反应器共混物多相聚烯烃组合物(A1),该多相聚烯烃组合物(A1)包括:

[0074] (a)35至70重量%,优选40至65重量%的丙烯均聚物;

[0075] (b)15至40重量%,优选20至35重量%的乙烯和1-丁烯的共聚物,该共聚物包括按(b)的重量计从10至40重量%,优选从20至35重量%的衍生自1-丁烯的单元,

[0076] (c)5至30重量%,优选7至25重量%的丙烯与乙烯的共聚物,,该共聚物包括按(c)的重量计至多并且包括50重量%,优选从15至50重量%的衍生自乙烯的单元;以及

[0077] (d)可选地至多并且包括3.0重量%,优选从0.01重量%至3.0重量%的至少一种另外的添加剂,该添加剂选自由以下组成的组:抗静电剂、抗氧化剂、光稳定剂、滑爽剂、抗酸剂、熔融稳定剂及其组合,

[0078] 其中组分(a)、(b)、(c)和(d)的量按(a)+(b)+(c)+(d)的总重量计,该总重量为100%。

[0079] 多相聚烯烃组合物(A1)具有以下特性中的至少一种,优选全部:

[0080] -按(A1)的重量计,范围从30重量%至50重量%的在25℃的温度下可溶于二甲苯的级分XS(A1);和/或

[0081] -范围从1.50至3.00dl/g,优选从2.00至2.50dl/g的在25℃下可溶于二甲苯的级分的特性粘度XSIV(A1);和/或

[0082] -根据方法ISO 1133-2:2011在230℃的温度和2.16Kg的负载下测量的范围从5至20g/10min,优选从8至15g/10min的熔体流动速率MFR(A1)。

[0083] 多相聚合物组合物(A)通过熔融共混组分(a)、(b)和可选的(c)和(d),或通过在至少两个聚合阶段中聚合相关单体来制备,其中第二聚合阶段和每个可选的后续聚合阶段在产生的聚合物和紧接先前的聚合阶段中使用的催化剂的存在下进行,从而获得组分(a)、(b)和可选的(c)的反应器共混物,和可选地熔融共混由此获得的反应器共混物与组分(d)。

[0084] 在一个实施例中,多相聚合物组合物(A)为组分(a)、(b)和可选的(c)的反应器共混物。

[0085] 单体在选自金属茂化合物、高度立体有择的齐格勒-纳塔催化剂体系及其组合的催化剂的存在下,优选在包括以下的高度立体有择的齐格勒-纳塔催化剂体系的存在下聚合:

[0086] (1)固体催化剂组分,该固体催化剂组分包括卤化镁载体和立构规整的内部给体,在该卤化镁载体上存在具有至少一个Ti-卤键的Ti化合物;

[0087] (2)可选地,但优选地,含Al助催化剂;以及

[0088] (3)可选地,但优选地,另外的电子给体化合物(外部给体)。

[0089] 固体催化剂组分(1)优选包括确保相对于固体催化剂组分(1)的总重量存在从0.5至10重量%的Ti的量的$TiCl_4$。

[0090] 固体催化剂组分(1)包括至少一种选自单或双齿有机路易斯碱,优选选自酯、酮、胺、酰胺、氨基甲酸酯、碳酸酯、醚、腈、烷氧基硅烷及其组合的立构规整的内部电子给体化合物。

[0091] 优选的给体为邻苯二甲酸的酯,诸如EP45977A2和EP395083A2中所描述的那些,特别是邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸苄丁酯及其组合。

[0092] 脂族酸的酯也可以选自丙二酸的酯,诸如WO98/056830、WO98/056833、WO98/056834中所描述的那些;戊二酸的酯,诸如WO00/55215中公开的那些;以及琥珀酸的酯,诸如WO00/63261中公开的那些。

[0093] 特定类型的二酯是衍生自脂族或芳族二醇的酯化的那些,诸如WO2010/078494和USP 7,388,061中所描述的那些。

[0094] 在一些实施例中,内部给体选自1,3-二醚,诸如EP361493、EP728769和WO02/100904中所描述的那些。

[0095] 内部给体,特别是如WO07/57160和WO2011/061134中公开的脂族或芳族单或二羧酸酯和1,3-二醚的特定混合物可以用作内部给体。

[0096] 优选的卤化镁载体是二卤化镁。

[0097] 相对于二卤化镁,保持固定在固体催化剂组分(1)上的内部给体的量为5至20摩尔%。

[0098] 制备固体催化剂组分(1)的优选方法描述于EP395083A2中。

[0099] 根据一般方法制备催化剂组分描述于例如欧洲专利申请US4,399,054、US4,469,648、WO98/44009A1和EP395083A2中。

[0100] 在一些实施例中,催化剂体系包括选自Al-三烷基,优选选自由Al-三乙基、Al-三异丁基和Al-三正丁基组成的组的含Al助催化剂(2)。催化剂体系中的Al/Ti重量比为从1至1000,优选从20至800。

[0101] 在实施例中,催化剂体系包括选自硅化合物、醚、酯、胺、杂环化合物,特别是2,2,6,6-四甲基哌啶,和酮的另外的电子给体化合物(3)(外部电子给体)。

[0102] 优选的硅化合物选自甲基环己基二甲氧基硅烷(C-给体)、二环戊基二甲氧基硅烷(D-给体)及其混合物。

[0103] 获得单一组分(a)、(b)和可选的(c)的聚合或获得多相聚合物组合物(A)的顺序聚合工艺可以在液相或气相中连续或分批进行。

[0104] 液相聚合可以是淤浆、溶液或本体(液体单体)。

[0105] 气相聚合可以在流化床或搅拌固定床反应器中或在多区循环反应器中进行,如在EP1012195中所说明的。

[0106] 反应温度优选包括在40℃至90℃的范围内,并且对于液相中的工艺,聚合压力为从3.3至4.3MPa,并且对于气相中的工艺,聚合压力为从0.5至3.0MPa。

[0107] 适于生产多相聚合物组合物(A)的聚合工艺描述于专利申请WO03/051984和WO03/

076511中,其全部内容通过引用并入本文。

[0108] 组合物(B)是包括UHMWPE级分(i)和PE-蜡(ii)的多峰聚乙烯组合物。

[0109] 在优选的实施例中,聚乙烯组合物(B)包括至少75重量%,更优选至少80重量%的(i)+(ii),其中(i)和(ii)的量按聚乙烯组合物(B)的总重量计,该总重量为100%。

[0110] 优选地,聚乙烯组合物(B)具有根据ISO 1133-2:2011在190℃和2.16Kg的负载下测量的至多并且包括10g/10min,优选范围从0.00001至10g/10min的熔体流动速率MFR(B)。

[0111] 聚乙烯组合物(B)优选包括:

[0112] (i)25至85重量%,优选60至75重量%的聚乙烯组分,该聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或大于1,000,000g/mol的重均分子量Mw(i);

[0113] (ii)10至65重量%,优选10至20重量%的聚乙烯组分,该聚乙烯组分具有通过凝胶渗透色谱法测量的等于或低于5,000g/mol的重均分子量Mw(ii),以及

[0114] (iii)至多并且包括100重量%的不同于组分(i)和组分(ii)的聚乙烯组分,

[0115] 其中该聚乙烯组合物(B)包括至少70重量%,优选至少75重量%,更优选至少80重量%的(i)+(ii),并且(i)和(ii)的量按聚乙烯组合物(B)的总重量计,该总重量为100%。

[0116] 优选地,聚乙烯组合物(B)具有Mw/Mn(B)等于或大于300,优选范围从300至1,500的值,其中Mw和Mn分别为通过GPC测量的聚乙烯组合物(B)的重均分子量和数均分子量。

[0117] 聚乙烯组分(i)至(iii)独立地选自由以下组成的组:乙烯均聚物、乙烯与至少一种式$CH_2=CHR^1$的α-烯烃的共聚物及其混合物,其中R^1为直链或支链C2至C8烷基。

[0118] α-烯烃优选选自由以下组成的组:丁烯-1、己烯-1、4-甲基-1-戊烯、辛烯-1及其组合。

[0119] 在优选的实施例中,聚乙烯组分(i)至(iii)为乙烯均聚物。

[0120] 聚乙烯组分(i)和(ii)的根据方法ASTM D 792-08测量的密度优选范围为从0.900至0.965g/cm^3,更优选从0.930至0.960g/cm^3。

[0121] 优选地,聚乙烯组分(i)具有以下特性中的至少一种,优选全部:

[0122] -分子量分布MWD(i)具有包括在从1,000,000至3,000,000g/mol,优选从1,500,000至3,000,000g/mol的范围内的GPC峰(1),其中MWD(i)通过凝胶渗透色谱法确定;和/或

[0123] -至多并且包括5,优选从1.2至5,更优选从1.5至4.5的Mw/Mn(i)值,其中Mn是通过凝胶渗透色谱法测量的数均分子量。

[0124] 聚乙烯组分(ii)优选具有以下特性中的至少一种,更优选全部:

[0125] -MWD(ii)具有包括在从500至1,500g/mol的范围内的GPC峰(2),其中MWD(ii)通过凝胶渗透色谱法确定;和/或

[0126] -至多并且包括5,优选从1.2至5,更优选从1.5至4.5的Mw/Mn(ii)值,其中Mn是通过凝胶渗透色谱法测量的数均分子量。

[0127] 更优选地,聚乙烯组合物(B)为如先前所定义的多峰聚乙烯组合物,该组合物的MWD示出了包括在从1,000,000至3,000,000g/mol,优选从1,500,000至3,000,000g/mol的范围内的GPC峰(1)和包括在从500至1,500g/mol的范围内的GPC峰(2)。

[0128] 就本发明组分(ii)而言,聚乙烯组分(i)至(iii)优选通过使用单位点催化剂的聚合工艺获得,如例如在WO01/021668和WO2011/089017中关于UHMWPE组分(i)和在EP1188762中关于具有低Mw值的聚乙烯所报告的。

[0129] 聚乙烯组分(iii)优选在制备聚乙烯组分(i)和/或聚乙烯组分(ii)的聚合工艺期间获得。

[0130] 聚乙烯组分(i)优选通过用聚合催化剂聚合相关单体来制备,该聚合催化剂包括铬的环戊二烯基络合物,优选含有η5-环戊二烯基部分,特别是[η^5-3,4,5-三甲基-1-(8-喹啉基)-2三甲基甲硅烷基-环戊二烯基]-二氯化铬(CrQCp催化剂组分)。

[0131] 聚乙烯组分(ii)优选通过用包括铬的双(亚氨基)吡啶络合物,优选2,6-双-[1-(2,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶三氯化铬(III)(CrBIP催化剂组分)的聚合催化剂聚合相关单体来制备。

[0132] 所述催化剂组分优选负载在固体组分上。优选使用细分散的载体,该载体可以是任何有机或无机固体。实例是硅胶、氯化镁、氧化铝、介孔材料、铝硅酸盐、水滑石和有机聚合物诸如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯或带有极性官能团的聚合物,例如乙烯和丙烯酸酯、丙烯醛或乙酸乙烯酯的共聚物。所使用的载体材料优选具有范围从10至1000m^2/g的比表面积、范围从0.1至5ml/g的孔体积和从1至500μm的平均粒度。

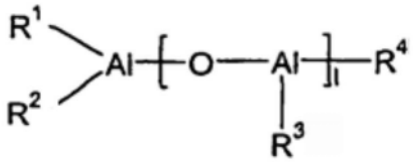
[0133] 负载型催化剂的制备通过物理吸附或借助化学反应,即通过组分与载体表面上的反应性基团的共价结合来进行。

[0134] 催化剂组分优选在合适的溶剂中与载体接触,得到可溶的反应产物、加合物或混合物。

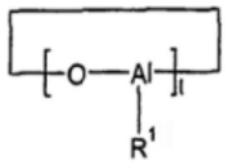
[0135] 合适和优选的载体材料、它们的制备方式和它们用于制备负载型催化剂的用途描述于WO2005/103096中。

[0136] 催化剂组分,特别是所述CrQCp和CrBIP组分,通常需要与优选选自铝氧烷和非铝氧烷活化剂的活化剂接触,以实现高聚合生产率。

[0137] 特别有用的铝氧烷是通式(1)的开链铝氧烷化合物:

[0138] 

[0139] 或通式(2)的环状铝氧烷化合物:

[0140] 

[0141] 其中R^1至R^4独立地选自C1至C6烷基基团;优选地,R^1至R^4独立地选自由以下组成的组:甲基、乙基、正丁基和异丁基,并且l为从1至40,优选从4至25的整数。

[0142] 优选甲基铝氧烷(MAO)。

[0143] 合适的非铝氧烷活化剂包括烷基铝、烷基铝卤化物、硼或铝的阴离子化合物、三烷基硼和三芳基硼化合物等。实例是三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝、四(五氟苯基)硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳、四(五氟苯基)铝酸锂、三(五氟苯基)硼和三(五溴苯基)硼。

[0144] 活化剂通常以每摩尔单位点催化剂0.01至10,000,优选从1至5,000摩尔的范围内

的量使用。

[0145] 在制备单位点催化剂和/或与单位点催化剂预接触期间,它们可以分别进料至聚合区,负载在前述载体上。

[0146] 在优选的实施例中,聚乙烯组分(i)至(iii)在单一聚合步骤中通过将两种单位点催化剂组分,特别是CrQCp和CrBIP负载在同一载体上而制备,从而获得确保催化剂中心在空间上相对紧密接近的双位点催化剂组分,导致在每个催化剂中心上形成的聚乙烯组分的精细混合。

[0147] 因此,在优选的实施例中,聚乙烯组合物(B)为聚乙烯组分(i)至(iii)的反应器共混物。

[0148] 先前报告的聚乙烯组分(i)至(iii)的相对量是通过适当地设定两种单位点催化剂组分,特别是CrQCp和CrBIP的相对量获得的,这将确定聚乙烯组合物(B)中组分(i)至(iii)的量。

[0149] 在优选的实施例中,CrBIP/CrQCp摩尔比范围为从0.1至20,更优选从0.3至10,特别是从0.5至8。

[0150] 在较不优选的替代中,聚乙烯组分(i)至(iii)通过在相应的单中心催化剂的存在下聚合相关单体来单独生产,并且聚乙烯组合物(B)通过熔融混合单一组分来制备。

[0151] 聚乙烯组分(i)至(iii)通过气相聚合,特别是在气相流化床反应器中、溶液聚合或悬浮聚合,特别是在环管反应器和搅拌釜反应器中制备。气相聚合可以以冷凝或超冷凝方式进行,其中将部分循环气体冷却至露点以下并作为两相混合物再循环至反应器。

[0152] 聚乙烯组分(i)至(iii)也可以在具有两个互连聚合区的称为多区循环反应器(MZCR)的气相反应器中生产。聚合物颗粒在快速流化或输送条件下向上流过命名为“提升管”的第一聚合区,离开所述提升管并且进入命名为“下降管”的第二聚合区,它们在重力作用下以致密化形式流过该第二聚合区。在提升管和下降管之间建立聚合物的连续循环。通常,通过将包括相关单体的气体混合物进料至提升管而在提升管中建立快速流化条件。催化剂体系优选在提升管的任何点进料到反应器中。

[0153] 在多区循环反应器中,可以通过将气体/液体流(屏障流)进料至下降管的上部分而获得具有不同组成的两个聚合区。气体/液体流充当来自提升管的气相的屏障,并且能够在下降管的上部建立向上的净气流。建立的向上气流具有防止提升管中存在的气体混合物进入下降管的效果。这种反应器描述于例如WO 97/04015中。

[0154] 如果需要,不同或相同的聚合区也可以串联连接以形成聚合级联,如例如在霍斯塔纶(Hostalen)®工艺中。使用两种或更多种相同或不同工艺的并联反应器布置也是可能的。此外,摩尔质量调节剂(例如氢)或常规添加剂(诸如抗静电剂)也可用于聚合中。

[0155] 聚合温度通常在从-20℃至115℃的范围内,并且压力通常在从1至100巴的范围内。

[0156] 在悬浮聚合的情况下,悬浮介质优选为惰性烃诸如异丁烷或烃的混合物或单体本身。悬浮液的固体含量通常在从10至80%的范围内。聚合可以分批进行(例如在搅拌高压釜中)或连续进行(例如在管式反应器中,优选在环管反应器中)。

[0157] 在一种实施例中,聚乙烯组合物(B)包括相关技术领域中使用的至少一种另外的添加剂(iv),优选选自由以下组成的组:加工稳定剂、光稳定剂、热稳定剂、润滑剂、抗氧化

剂、防粘连剂、抗静电剂、颜料、染料及其混合物。按包括添加剂的聚乙烯组合物(B)的总重量计,添加剂以至多并且包括6重量%,优选从0.1至1重量%的量包括在聚乙烯组合物(B)中,该总重量为100%。

[0158] 在一个优选的实施例中,聚乙烯组合物(B)不包括除聚乙烯以外的任何聚合物。

[0159] 在一个另外的实施例中,聚乙烯组合物(B)由聚乙烯组分(i)至(iii)和可选的另外的添加剂(iv)组成。

[0160] 在一个实施例中,聚烯烃组合物(I)可选地包括至多并且包括40重量%,优选0.5至30重量%,更优选1至20重量%的选自由以下组成的组的另外的组分(C):

[0161] (C1)增强剂;

[0162] (C2)饱和或不饱和苯乙烯或α-甲基苯乙烯嵌段共聚物,优选包括按(C2)的重量计至多并且包括30重量%的聚苯乙烯,更优选从10重量%至30重量%;

[0163] (C3)用选自由以下组成的组的化合物官能化的聚烯烃:马来酸酐、C1至C10直链或支链马来酸二烷基酯、C1至C10直链或支链富马酸二烷基酯、衣康酸酐、C1至C10直链或支链衣康酸、二烷基酯、马来酸、富马酸、衣康酸;

[0164] (C4)选自由以下组成的组的添加剂:颜料、染料、增量油、阻燃剂、抗UV剂、UV稳定剂、润滑剂、防粘连剂、滑移剂、蜡;

[0165] (C5)它们的组合,

[0166] 其中另外的组分(C)的量按(A)+(B)+(C)的总重量计,该总重量为100%。

[0167] 增强剂(C1)优选为选自由以下组成的组的无机增强剂:无机纤维(诸如玻璃纤维)、矿物填料(诸如滑石)及其组合。优选地,增强剂(C1)为玻璃纤维。

[0168] 按(C2)的重量计,饱和或不饱和苯乙烯或α-甲基苯乙烯嵌段共聚物(C2)优选包括从10重量%至30重量%的苯乙烯。优选地,(C2)为选自由以下组成的组的苯乙烯嵌段共聚物:聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯(SEBS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯(SEPS)、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯(SIS)、聚苯乙烯-聚(异戊二烯-丁二烯)-聚苯乙烯(SIBS)及其混合物。更优选地,苯乙烯嵌段共聚物(C2)为聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯(SEBS)。

[0169] 苯乙烯嵌段共聚物(C2)优选具有以下特性中的至少一种,优选全部:

[0170] -根据ASTM D1238(230℃,2.16Kg)测量的熔体流动速率(MFR)范围为从5至80g/10min,优选从10至60g/10min,更优选从10至30g/10min;和/或

[0171] -根据ASTM 2240(30秒)测量的肖氏A值等于或低于70,优选范围从30至70,更优选从30至60。

[0172] 苯乙烯或α-甲基苯乙烯嵌段共聚物(C2)通过相关单体的离子聚合制备,并且可以以商品名科腾(Kraton)™商购获得,由科腾聚合物(Kraton Polymers)销售。

[0173] 官能化的聚烯烃(C3)优选选自聚乙烯、聚丙烯及其混合物,其用选自由以下组成的组的化合物来进行官能化:马来酸酐、C1至C10直链或支链马来酸二烷基酯、C1至C10直链或支链富马酸二烷基酯、衣康酸酐、C1至C10直链或支链衣康酸、二烷基酯、马来酸、富马酸、衣康酸及其混合物。

[0174] 在优选的实施例中,官能化的聚烯烃(C3)是用马来酸酐接枝的聚乙烯和/或聚丙烯(MAH-g-PP和/或MAH-g-PE)。

[0175] 官能化的聚烯烃在本领域中是已知的,并且可以通过在溶液中,在固态中或优选在熔融状态下进行的官能化工艺来生产,例如,通过在接枝化合物和自由基引发剂的存在下聚合物的反应性挤出。例如在EP0572028A1中描述了用马来酸酐官能化聚丙烯和/或聚乙烯。

[0176] 官能化的聚烯烃的实例是陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的商品Amplify™ TY、埃克森美孚化工公司(ExxonMobil Chemical Company)的Exxelor™、毕克化学(Byk)(阿尔塔纳集团(Altana Group))的Scona®TPPP、Polyram集团的Bondyram®和科聚亚公司(Chemtura)的Polybond®及其组合。

[0177] 聚烯烃组合物(I)通过使用本领域已知的方法和设备将组分(A)、(B)和可选的(C)紧密混合来生产,例如,通过在180℃至220℃的温度下配混组分。

[0178] 已经发现,通过在适当的条件下成型聚烯烃组合物(I),由于聚乙烯组合物(B)的流动诱导的增强效果,多相聚合物组合物(A)的拉伸特性得到改进。

[0179] 因此,本公开还涉及一种用于制造成型制品的工艺,该方法包括使如上所述的熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50s^{-1},优选等于或大于150s^{-1}的剪切速率的步骤。

[0180] 在一个实施例中,熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于3s^{-1},优选等于或大于8s^{-1}的应变速率。

[0181] 该制造工艺优选包括:

[0182] -在等于或大于180℃,优选范围从180℃至220℃的温度下熔融如上所描述的聚烯烃组合物(I);

[0183] -使熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50s^{-1},优选等于或大于150s^{-1}的剪切速率;以及

[0184] -成型和冷却熔融聚烯烃组合物(I)。

[0185] 使熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50s^{-1}的剪切速率的步骤优选通过注塑或通过基于挤出的工艺进行。

[0186] 在优选的实施例中,使熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50s^{-1}的剪切速率的步骤通过注塑进行,并且剪切速率范围为从50至3,000s^{-1},优选从200至2,000s^{-1}。

[0187] 在一个实施例中,在注塑工艺中,使如上所描述的熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受范围从3至200s^{-1},优选从8至120s^{-1}的应变速率。

[0188] 注塑工艺有利地通过在常规双螺杆挤出机,优选常规双螺杆同向旋转挤出机中熔融混合聚烯烃组合物(I)来进行。

[0189] 将聚烯烃组合物(I)的组分单独地或优选预混合,更优选在熔融状态下紧密预混合地进料至注塑机中。熔融状态下的预混合优选通过将聚烯烃组合物(I)的组分在相关领域中使用的类型的混配机中进行配混来完成。

[0190] 基于挤出的工艺优选为基于挤出的3D打印工艺,其中使熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50s^{-1}的剪切速率的步骤通过基于挤出的3D打印进行,并且剪切速率范围为从50至1,000s^{-1},优选从100至600s^{-1}。

[0191] 在一个优选的实施例中,基于挤出的3D打印工艺包括使熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受范围为从3至50s^{-1},优选从3至20s^{-1}的应变速率。

[0192] 3D打印工艺优选为熔融长丝制造(FFF)工艺,也称为熔融沉积成型(FDM),使用市场上可获得的基于挤出的3D打印机进行。

[0193] 将聚烯烃组合物(I)的组分单独地或优选预混合,更优选在熔融状态下紧密预混合地进料至3D打印机中。熔融状态下的预混合优选通过将聚烯烃组合物(I)的组分在相关领域中使用的类型的混配机中进行配混来完成。

[0194] 在另一方面,本公开涉及用于基于挤出的3D打印(也称为基于挤出的增材制造)的长丝,该长丝包括如上所公开的聚烯烃组合物(I)或由如上所公开的聚烯烃组合物(I)组成。

[0195] 通过根据本公开的制造工艺获得的成型制品具有出色的机械特性,与仅用常规无机填料(例如玻璃纤维)增强的多相聚合物组合物(A)相比具有显著降低的密度。

[0196] 在另一方面,本公开涉及如上所描述的聚乙烯组合物(B)作为如上所描述的多相聚合物组合物(A)的增强母料的用途。

[0197] 使用聚烯烃组合物(B)增强多相聚合物组合物(A)的方法包括:

[0198] -将聚乙烯组合物(B)的20至85重量%,优选20至60重量%,更优选30至50重量%添加至多相聚合物组合物(A)的15至80重量%,优选40至80重量%,更优选50至70重量%,从而获得聚烯烃组合物(I),其中(A)和(B)的量按(A)+(B)的总重量计;

[0199] -优选在等于或大于180℃的温度下熔融聚烯烃组合物(I),并且使熔融聚烯烃组合物(I)的流量经受等于或大于50s^{-1},优选等于或大于150s^{-1}的剪切速率;以及

[0200] -成型和冷却熔融聚烯烃组合物(I)。

[0201] 在上述方法中,冷却熔融聚烯烃组合物的步骤优选包括通过基于挤出的工艺或通过注射使聚烯烃组合物成形。更优选地,基于挤出的工艺是3D打印。

[0202] 描述本公开的主题的特征并非不可分割地彼此链接。因此,一个特征的特定级别的偏好不一定涉及相同或不同组分的其余特征的相同级别的偏好。在本公开中的意图是,从中获得聚烯烃组合物(I)的组分(A)和(B)的特征的任何优选范围可以独立于偏好级别进行组合,并且组分(A)和(B)可以与本公开中描述的任何可能的附加组分及其特征组合。

[0203] 实例

[0204] 以下实例仅是说明性的,并且不旨在以任何方式限制本公开的范围。

[0205] 表征方法

[0206] 以下方法用于确定说明书、权利要求书和实例中指示的特性。

[0207] 熔体流动速率:根据方法ISO 1133-2:2011,在230℃或190℃的温度(取决于聚合物)和2.16Kg的负载下确定。组合物的熔体流动速率(MFR(tot))通过下式与组分的熔体流动速率相关:

[0208] $$\log MFR\ (tot) = \sum_i w(i) log MFR(i)$$

[0209] 其中

[0210] w(i)是组合物中组分i的重量级分,并且MFR(i)是组分i的熔体流动速率。

[0211] 密度:根据方法ASTM D 792-08测量。

[0212] 在25℃下在二甲苯中的溶解度:将2.5g聚合物样品和250ml二甲苯引入配备有冰箱和磁力搅拌器的玻璃烧瓶中。在30分钟内将温度升高至135℃。将所得澄清溶液保持回流

并且再搅拌30分钟。溶液分两个阶段冷却。在第一阶段,在搅拌下在空气中将温度降低至100℃持续10至15分钟。在第二阶段,将烧瓶转移到25℃的恒温控制水浴中持续30分钟。在前20分钟期间在不搅拌的情况下将温度降低至25℃,并在搅拌的情况下在后10分钟内维持在25℃。将所形成的固体在快速滤纸(例如惠特曼(Whatman)滤纸级别4或541)上过滤。将100ml的过滤溶液(S1)倒入预先称重的铝容器中,将其在氮气流下在加热板上加热至140℃以通过蒸发去除溶剂。然后将容器在真空下保持在80℃的烘箱上直至达到恒重。然后计算在25℃下可溶于二甲苯的聚合物的量。

[0213] 组合物的二甲苯可溶级分(XS(tot))通过下式与组分的二甲苯可溶分数相关:

[0214] $$XS(tot) = \sum_i w(i)XS(i)$$

[0215] 其中w(i)是组合物中组分i的重量级分,并且XS(i)是组分i的二甲苯可溶级分。

[0216] 含有C3、C2和C4的聚合物中的C2和C4含量:^{13}C NMR光谱是在配备有冷冻探针的Bruker AV-600光谱仪上获取的,在120℃下以傅里叶变换模式在160.91MHz下操作。在29.9ppm处$S_{\delta\delta}$碳的峰(根据"通过13C NMR测量的乙烯-丙烯橡胶中的单体序列分布。3.反应概率模式的使用"C.J.Carman、R.A.Harrington和C.E.Wilkes,《大分子(Macromolecules)》,1977,10,536的命名法)用作内部参考。

[0217] 在120℃下将约30mg样品溶解于0.5ml的1,1,2,2-四氯乙烷-d2中,添加0.1mg/ml的Irganox 1010(AO1010)作为抗氧化剂。用90°脉冲,以及脉冲和CPD之间延迟15秒以除去1H-13C偶联获取每个光谱。使用9000Hz的光谱窗口将512个瞬态存储在65K数据点中。三联体分布使用以下等式进行(考虑与源自AO1010的峰的可能重叠):

[0218] $PPP = 100I_{19}/\Sigma$ $PPE = 100I_{13}/\Sigma$ $EPE = 100I_{11}/\Sigma$

[0219] $BBB = 100I_{8}/\Sigma$ $BBE = 100I_{7}/\Sigma$ $EBE = 100I_{3}/\Sigma$

[0220] $XEX = 100I_{21}/\Sigma$ $XEE = 100(I_{6+}I_{10})/\Sigma$

[0221] $EEE = 100(0.5I_{17}+0.25(I_{16}+I_{15}))/\Sigma$

[0222] 其中$\Sigma = I_{19}+I_{13}+I_{11}+I_{8}+I_{7}+I_{3+}I_{21}+I_{6+}I_{10}+0.5I_{17}+0.25(I_{16}+I_{15})$,Ii是下表中报告的对应碳的面积,并且X是丙烯或丁烯-1。

[0223]

编号	化学位移(ppm)	碳	序列
1	47.1 - 45.5	$S_{\alpha\alpha}$	PP
2	40.2 – 39.1	$S_{\alpha\alpha}$	BB
3	39.6	$T_{\delta\delta}$	EBE
4	39.1	$S_{\alpha\alpha}$	BB
5	38.2 - 37.6	$S_{\alpha\gamma}$	PPE
6	37.6 - 37.2	$S_{\alpha\delta}$	PEE
7	37.3 – 37.0	$T_{\beta\delta}$	BBE
8	35.3 - 34.9	$T_{\beta\beta}$	BBB
9	34.9 - 34.3	$S_{\alpha\gamma}$	BBE

[0224]

10	34.3 - 34.0	$S_{\alpha\delta}$	BEE
11	33.3 - 33.2	$T_{\delta\delta}$	EPE
12	30.9	$S_{\gamma\gamma}$	BEEB
13	30.9 - 30.8	$T_{\beta\delta}$	PPE
14	30.8 - 30.6	$S_{\gamma\gamma}$	PEEP
15	30.5 - 30.4	$S_{\gamma\delta}$	BEEE
16	30.3	$S_{\gamma\delta}$	PEEE
17	29.9	$S_{\delta\delta}$	EEE
18	28.8 -28.3	$T_{\beta\beta}$	PPP
19	27.6 – 26.9	$S_{\beta\delta} + 2B_2$	BE、PE、BBE
20	26.7	$2B_2$	EBE
21	24.8 – 24.1	$S_{\beta\beta}$	XEX
22	21.9 – 20.0	CH_3	P
23	11.3- 10.8	CH_3	B

[0225] 使用以下等式由三联体计算乙烯、丙烯和丁烯-1的摩尔含量：

[0226] [E]mol％＝EEE+XEE+XEX

[0227] [P]mol％＝PPP+PPE+EPE

[0228] [B]mol％＝BBB+BBE+EBE

[0229] 使用单体的分子量将摩尔含量转化成重量含量。

[0230] 含有丙烯和乙烯的聚合物中的C2和C3：^{13}C NMR光谱是在配备有冷冻探针的Bruker AV-600光谱仪上获取的，在120℃下以傅里叶变换模式在160.91MHz下操作。在29.9ppm处$S_{\delta\delta}$碳的峰(根据“通过13C NMR测量的乙烯-丙烯橡胶中的单体序列分布。3.反应概率模式的使用”C.J.Carman、R.A.Harrington和C.E.Wilkes，《大分子(Macromolecules)》，1977，10，536的命名法)用作内部参考。

[0231] 将约30mg样品在120℃下溶解于0.5ml的1，1，2，2-四氯乙烷-d2中，添加0.1mg/ml的Irganox 1010(AO1010)作为抗氧化剂。用90°脉冲，脉冲和CPD之间延迟15秒以除去1H-13C偶联获取每个光谱。使用9000Hz的光谱窗口将512个瞬态存储在32K数据点中。根据M.Kakugo，Y.Naito，K.Mizunuma和T.Miyatake，《大分子》1982，15，4，1150至1152使用以下等式(考虑与源自AO1010的峰的可能重叠)进行光谱的分配、三联体分布和组成评估：

[0232] $PPP＝100T_{\beta\beta}/S$ $PPE＝100T_{\beta\delta}/S$ $EPE＝100T_{\delta\delta}/S$

[0233] $PEP＝100S_{\beta\beta}/S$ $PEE＝100S_{\beta\delta}/S$ $EEE＝100(0.25S_{\gamma\delta}+0.5S_{\delta\delta})/S$

[0234] $S＝T_{\beta\beta}+T_{\beta\delta}+T_{\delta\delta}+S_{\beta\beta}+S_{\beta\delta}+0.25S_{\gamma\delta}+0.5S_{\delta\delta}$

[0235] 使用以下方程式由三元组计算乙烯和丙烯的摩尔含量：

[0236] [E]mol＝EEE+PEE+PEP

[0237] [P]mol＝PPP+PPE+EPE

[0238] 使用单体的分子量将摩尔含量转化成重量含量。

[0239] 分子量特性：平均分子量Mw和Mn以及分子量分布通过凝胶渗透色谱法(GPC)在配备有三个PLGel Olexis柱和三重检测系统(差示折射率检测器、差示粘度计210R

(Viskotek)、小角度光散射)的PL-220高温凝胶渗透色谱仪(安捷伦(Agilent)HT-GPC)上确定。使用具有在580g/mol至11,600,000g/mol范围内的窄分子量分布的12个单分散聚苯乙烯标准物(安捷伦科技公司(Agilent Technologies))校准柱。通过通用校准方法(Grubisic Z.,Rempp P和Benoit H.,J.《聚合物科学(Polymer Sci.)》,5,753(1967)),标定曲线适用于聚乙烯。用于聚苯乙烯的Mark-Houwing参数kPS＝0.000121dl/g,αPS＝0.706,并且用于聚乙烯的Mark-Houwing参数kPE＝0.000406dl/g,αPE＝0.725,在135℃的TCB中有效。分别使用NTGPC_Control_V6.02.03和NTGPC_V6.4.24(hs股份有限公司,豪普特街36,D-554370ber-Hilbersheim,德国)进行数据记录、校准和计算。样品测量在160℃下在1,2,4-三氯苯(用0.2重量％的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)稳定)中以1.0mL/min的流动速率、500μL的注射体积和0.01重量％至0.05重量％的聚合物浓度操作。

[0240] 测试试样的注塑:通过在220℃、0.8MPa和8秒的保持压力下用配备有注塑系统DSM Xplore 10cc的DSM Xplore微型配混机5cc注塑组合物来制备拉伸和冲击测试试样。模具温度为60℃。

[0241] 压缩模制:用在200℃、0.8MPa下操作的压缩模制系统Collin 200P以20分钟的保持时间获得板110×80×2和4mm。从2mm厚的板上切下ISO 527-2:2012,5A型几何形状的拉伸测试试样。从4mm厚的板上切下ISO 179-1/1eA的冲击测试试样。

[0242] 断裂拉伸特性:根据方法ISO 527-1:2012,用拉伸测试机ZWICK Z005、makroXtens伸长计(称重传感器2.5kN)测量拉伸模量和拉伸强度。对每种组合物测试6个ISO 527-2:2012,5A型几何形状的测试试样,牵引速度为50mm/min。用软件TESTXPERT II V3.31评估数据。6次测量的平均值被视为测试特性的值。

[0243] 冲击测试:根据方法ISO 179-1:2010(23℃下的缺口冲击)用冲击测试机Zwick 5102.100/00摆锤式冲击测试仪在测试试样ISO 179-1/1eA上测量。对每种组合物测试五个测试试样。在确定缺口处的横截面积后,对所有试样进行了冲击。冲击测试的特征由耗散能量确定。五次测量的平均值被视为抗冲击性测试的值。

[0244] 剪切速率:在挤出期间施加到聚合物熔体的剪切速率$\dot{\gamma}$通过下式计算:

[0245] $$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot R_L^3}$$

[0246] 其中R_L指示模头或喷嘴的半径(单位:mm)并且$\dot{V}$是聚合物的体积流量(单位:mm^3/s)。测量3D打印机、喷嘴直径、温度和打印速度(即挤出速度)的特定组合的体积流量$\dot{V}$。为此,通过重量分析测量聚合物吞吐量$\dot{m}$(单位:g/s)并根据以下等式除以聚合物熔体密度ρ(单位:g/mm^3):$\dot{V}=\dot{m}/\rho$.

[0247] 应变速率:在挤出期间施加到聚合物熔体的应变速率$\dot{\varepsilon}$通过下式计算:

[0248] $$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{V}}{\pi \cdot L}\left(\frac{1}{R_L^2} - \frac{1}{R_0^2}\right)$$

[0249] 其中$\dot{V}$为聚合物的体积流量(单位:mm^3/s),L指示模头或喷嘴的会聚区的长度(单位:mm),R_L指示模头或喷嘴在会聚区出口处的半径(单位:mm),并且R_0指示模头或喷嘴在会聚区入口处的半径(单位:mm)。测量3D打印机、喷嘴直径、温度和打印速度(即挤出速度)的

特定组合的体积流量$\dot{V}$。为此,通过重量分析测量聚合物吞吐量$\dot{m}$(单位:g/s)并根据以下等式除以聚合物熔体密度ρ(单位:g/mm^3):$\dot{V}=\dot{m}/\rho$

[0250] 原料:

[0251] HECO-1-多相聚合物,该多相聚合物包括(按(a)+(b)+(c)的总重量计):

[0252] (a)56.5重量%的丙烯均聚物,该丙烯均聚物具有按(a)的重量计,3重量%的二甲苯可溶级分XS(a)和70g/10min的MFR(a)(ISO 1133-2:2011,230℃/2.16Kg);

[0253] (b)23.0重量%的乙烯和丁烯-1的共聚物,该共聚物含有27.4重量%的衍生自丁烯-1的单元,按(b)的重量计;

[0254] (c)20.5重量%的丙烯-乙烯共聚物,该共聚物含有41.5重量%的乙烯衍生单元,按(c)的重量计。

[0255] HECO-1是如专利申请WO03/076511A1的实例1至3中所描述的获得的组分(a)、(b)和(c)的反应器共混物,该反应器共混物具有以下特性:

[0256] -35.2重量%的在25℃的温度下可溶于二甲苯的级分XS(HECO-1);

[0257] -2.26dl/g的在25℃下可溶于二甲苯的级分的特性粘度XSIV(HECO-1);

[0258] -根据方法ISO 1133在230℃的温度和2.16Kg的负载下测量的12.5g/10min的熔体流动速率MFR(HECO-1);以及

[0259] -按(a)+(b)+(c)的重量计,25.2重量%的总乙烯含量和6.3重量%的总丁烯-1含量。

[0260] (a)、(b)和(c)的量对应于反应器的分流;组分b)和组分c)中的乙烯的量和组分(c)中的丁烯-1的量使用下式由在HECO-1上测量的乙烯C2(tot)和丁烯-1 C4(tot)的总量计算:

[0261] C2(tot)=w(b)C2(b)+w(c)C2(c)

[0262] C4(tot)=w(b)C4(b)

[0263] C2(b)=100-w(b)C4(b)

[0264] 其中w(b)和w(c)是HECO-1中组分(b)和(c)的重量级分,C2(b)和C2(c)是组分(b)和(c)中乙烯的量,并且C4(b)是组分(b)中丁烯-1的量。

[0265] 组分B:如专利申请WO2020/169423A1中对于组合物II-2所描述的制备聚乙烯组合物。

[0266] 根据Esteruelas MA等人,《金属有机化合物(Organometallics)》2003;22(3):395至406合成2,6-双-[1-(2,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶三氯化铬(III)(CrBIP)。根据以下合成[η^5-3,4,5-三甲基-1-(8-喹啉基)-2三甲基甲硅烷基-环戊二烯基]-二氯化铬(CrQCp):Enders等人《金属有机化合物(Organometallics)》2004;23(16):3832-9,和Fernández等人《金属有机化合物(Organometallics)》2007;26(18):4402-12。

[0267] 混合催化剂体系的制备

[0268] 将表现出1.5ml/g的孔体积和400m^2 g^{-1}的比表面积的介孔二氧化硅催化剂载体(Grace的Sylopol XPO2107)在Schlenk管中在160℃下在高真空(10^{-3}巴)中干燥14小时。添加20mL的甲苯,并将悬浮液超声处理10分钟。在添加计算量的MAO(Al:Cr=300:1)之后,将混合物搅拌30分钟并超声处理5分钟。沉降之后,通过去除和交换上清液,用无水甲苯洗涤MAO处理的催化剂载体。将CrBIP溶解于甲苯(0.2mg mL^{-1})中,用三甲基铝(TMA,10当量)预处

理并通过注射器添加。搅拌5分钟之后,还添加CrQCp的甲苯溶液(0.2mg mL^{-1})并将混合物再次搅拌5分钟。CrBIP/CrQCp摩尔比为3.0。沉降之后,将活化的催化剂收集在正庚烷(20mL)中,转移到反应器中并开始聚合。在配备有机械搅拌器、恒温器和软件接口的2.6L钢反应器(HITEC ZANG)中进行乙烯聚合。因此,将反应器在90℃下在高真空中加热2小时,用正庚烷(580mL)和三异丁基铝(TiBAl,3mL,1M于正己烷中)填充并用乙烯(5巴)饱和。在将制备的催化剂转移到反应器中之后,在40℃、5巴的乙烯压力和200rpm的搅拌速度下进行聚合120分钟。将聚合物用BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)的甲醇溶液稳定,过滤并在60℃下减压干燥至恒重。

[0269] 聚乙烯组合物的特性报告于表1中。

[0270] 表1

[0271]

组分		Mw	GPC 峰	Mw/Mn	(B)的 Mw/Mn
	重量%	g/mol	g/mol		
(i)	63	2,000,000	1,200,000	4	>500
(ii)	17	1,000	800	4	
(iii)	20	-	-	-	

[0272] HECO-2(对比)-多相聚烯烃组合物,包括:

[0273] (a)60重量%的丙烯均聚物;

[0274] (b)40重量%的丙烯-乙烯共聚物,该共聚物含有68重量%的乙烯,按(b)的重量计。

[0275] HECO-2是如专利申请WO2005/014715的实例1至2中所描述获得的组分(a)和(b)的反应器共混物,并且具有以下特性:

[0276] -31.2重量%的在25℃的温度下可溶于二甲苯的级分XS(HECO-2);

[0277] -2.29dl/g的在25℃下可溶于二甲苯的级分的特性粘度XSIV(HECO-2);以及

[0278] -根据方法ISO 1133在230℃的温度和2.16Kg的负载下测量的11.3g/10min的熔体流动速率MFR(HECO-1)。

[0279] 使用下式,由在HECO-2上测量的乙烯C2的总量(tot)计算组分(b)中的乙烯C2(b)的量:

[0280] C2(tot)=w(b)C2(b)其中w(b)是HECO-2中组分(b)的重量级分,C2(b)并且C2(b)是组分(b)中乙烯的量。

[0281] Metocene MF650Y-由利安德巴塞尔公司(LyondellBasell)供应的具有非常窄的分子量分布和1800g/10min的MFR(ISO 1133,230℃/2.16Kg)的丙烯均聚物。

[0282] 来自科腾公司的科腾™ G1657V,含有13重量%的聚苯乙烯的基于苯乙烯和乙烯/丁烯的直链苯乙烯三嵌段共聚物,具有MFR(ASTM D1238;230℃,5Kg)为22g/10min和肖氏A值(ASTM D2240,10秒)为47。

[0283] 来自陶氏公司的Engage 7467,含有31重量%的衍生自丁烯-1的单元并且具有0.862g/cm^3的密度(ASTM D792)和熔融指数(ASTM D1238,190℃/2.16Kg)的乙烯-丁烯共聚物。

[0284] Polybond 3200-由SI集团供应,马来酸酐改性的聚丙烯均聚物,其马来酸酐含量范围为从0.8至1.2重量%(ASTM D6047)且MFR为115g/10min(ASTM D1238,190℃/2.16Kg)。

[0285] Moplen HP500N-由利安德巴塞尔公司供应的丙烯均聚物,其具有MFR为12g/10min,根据方法ISO 1133在230℃的温度和2.16Kg的负载下测量。

[0286] GF-玻璃纤维ThermoFlow。来自约翰·曼维尔公司(Johns Manville)的636EC10(直径:10μm;长度:4mm)。

[0287] 添加剂包由5.0重量%的Irgafos 168(BASF),三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、7.5重量%的Irganox 1076(BASF),十八烷基-3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯、2.5重量%的Tinuvin 622(BASF),低聚受阻胺光稳定剂、12.5重量%的滑石、25重量%的聚二甲硅氧烷、2.5重量%的氧化镁和45重量%的Moplen HF501N(利安德巴塞尔公司)组成,其中该量按添加剂包的重量计。

[0288] 实例E1和对照实例CE2至CE5

[0289] 将组分在DSM Xplore配混机5cc中在200℃、120rpm和90秒保持时间下熔融混合、造粒并注塑。

[0290] 测试试样的组成以及拉伸和冲击特性的测试结果示于表2中。

[0291] 表2

[0292]

		E1	CE2	CE3	CE4	CE5
HECO-1	重量%	60	100	75	-	-
HECO-2	重量%	-	-	-	100	50
组分(B)	重量%	40 (*)	-	-	-	50 (**)
GF	重量%	-	-	25	-	-
拉伸模量	MPa	1,800	700	2,290	1,260	730
拉伸强度	MPa	47.5	17.1	37.2	21.1	22.0

[0293]

缺口夏比冲击强度	KJ/m^2	41	55	27	12.9	6.3
密度	g/cm^2	0.91	0.89	1.10	0.90	0.93
聚烯烃组合物中 UHMWPE 级分(B)(i)的量为: (*) 25.2 重量%和 (**) 31.5 重量%, 按组合物(B)的总重量计。						

[0294] 实例E6至E9和比较实例CE10和CE11

[0295] 将组分在DSM Xplore配混机5cc中在200℃、120rpm和90秒保持时间下熔融混合并且造粒。将粒料注塑成测试试样。测试试样的组成以及拉伸和冲击特性的测试结果示于表3中。

[0296] 表3

[0297]

			E6	E7	E8	E9	CE10	CE11
组分（A）	HECO-1	重量%	39.2	29.4	24.5	9.8	36.8	49
	MF650 Y	重量%	15.2	11.4	9.5	3.8	14.2	19
	Engage 7467	重量%	15.2	11.4	9.5	3.8	14.2	19
组分（B）		重量%	20.0	40.0	50.0	80.0	-	-
GF		重量%	-	-	-	-	25.0	-
组分（C）	Kraton G1657V	重量%	5.6	4.2	3.5	1.4	5.2	7
	Polybon d 3200	重量%	0.8	0.6	0.5	0.2	0.8	1
	添加剂包	重量%	4.0	3.0	2.5	1.0	3.8	5
拉伸模量		MPa	795	2,100	2,500	3,700	2,130	650
拉伸强度		MPa	32.7	72.0	88.0	115.0	31.9	18.2
缺口夏比冲击强度		KJ/m^2	45.6	44.2	41.0	82.7	29.3	54.8
密度		g/cm^2	0.91	0.92	0.93	0.94	1.10	0.90

[0298] 对照实例CE12和CE13

[0299] 将组分在DSM Xplore配混机5cc中在200℃、120rpm和90秒保持时间下熔融混合并且造粒。通过压缩模制粒料获得测试试样。测试试样的组成和测试结果示于表4和表4a中。

[0300] 表4

[0301]

			CE12	CE13
组分（A）	HECO-1	重量%	49	24.5
	MF650Y	重量%	19	9.5

[0302]

	Engage 7467	重量%	19	9.5
组分（B）		重量%	-	50.0
组分（C）	Kraton G1657V	重量%	7	3.5
	Polybond 3200	重量%	1	0.5
	添加剂包	重量%	5	2.5

[0303] 表4a

[0304]

		CE12	CE13
拉伸模量	MPa	400	600
拉伸强度	MPa	16.9	19.0
缺口夏比冲击强度	KJ/m^2	46.0	32.0

密度	g/cm^2	0.90	0.93

[0305] 实例E14和比较实例CE15

[0306] 在220℃、0.8MPa和8秒的保持压力(60℃的模具温度)下,使实例E8和比较实例CE10的组合物在配备有注塑系统DSM Xplore 10cc的DSM Xplore微型混配机5cc中经受四个粒化和注塑工艺循环。

[0307] 在每个工艺循环结束时测量的拉伸模量和拉伸强度的值示于表5中。

[0308] 表5

[0309]

	工艺循环	拉伸模量 [MPa]	拉伸强度 [MPa]
E14（组合物 E8）	1	2,500	88
	2	2,600	89
	3	2,700	87
	4	2,600	88
	5	2,600	89
CE15（组合物 CE10）	1	2,130	31.9
	2	1,920	28.9
	3	1,830	25.3
	4	1,820	24.7
	5	1,740	22.8

[0310] 实例E16至E18和比较实例CE19至CE21

[0311] 在具有圆形模头(3.00mm直径)的双螺杆挤出机COLLIN TEACH-LINETM ZK 25T上挤出实例E8中产生的组合物和实例CE10中产生的组合物的粒料以获得用于3D打印的长丝。挤出参数列于表6中。将挤出的长丝水冷却并卷绕在打印机卷上。

[0312] 表6

[0313]

参数	
$T_{区1}$[℃]	190
$T_{区2}$[℃]	190
$T_{区3}$[℃]	180
$T_{区4}$[℃]	175
转数[数量/min]	20
进料速率[kg/h]	2.0
输出[mm/s]	60

[0314] 用Ultimaker 2+FFF打印机使用100％填充物和0.8mm直径的喷嘴生产3D打印零件。印刷参数在表7中给出。

[0315] 表7

[0316]

材料	
打印底板材料	思高牌(Scotch)胶带
喷嘴直径[mm]	0.8
线宽[mm]	0.7
层高[mm]	0.2
喷嘴温度[℃]	210
打印底板温度[℃]	60
打印机速度[mm/s]	25,100或150
填充物图案	线

[0317] 用于拉伸测试和用于夏比冲击测试的试样通过3D打印长丝来制备,其中填充图案取向平行于测试试样的最长尺寸,对应于相对于拉伸/冲击方向的0°取向。

[0318] 对于每个印刷/挤出速度和聚合物熔体在该工艺中经受的相关剪切和应变速率测量的拉伸模量和拉伸强度的值示于表8中。

[0319] 表8

[0320]

		E16	E17	E18	CE19	CE20	CE21
打印速度	mm/s	25	100	150	25	100	150
剪切速率	1/s	110	260	450	-	-	-
应变速率	1/s	4.4	10.9	18.3	-	-	-
拉伸模量	MPa	710	1,500	2,200	2,340	2,250	2,120
拉伸强度	MPa	20.1	29.2	79.0	28.9	28.2	26.6
缺口夏比冲击强度	kJ/m^2	41	47	51	37	37	34