(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115516017 B
(45)授权公告日 2023.09.26

(21)申请号 202180033123.3
(22)申请日 2021.05.18
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115516017 A
(43)申请公布日 2022.12.23
(30)优先权数据
20176046.9 2020.05.22 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.04
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/063076 2021.05.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/233875 EN 2021.11.25
(73)专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司
地址 意大利米兰
(72)发明人 R·马尔基尼 G·穆萨奇 S·帕斯夸利
(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.
C08K 3/016(2006.01)
C08L 23/20(2006.01)
(56)对比文件
EP 0131358 A1,1985.01.16
CN 105579517 A,2016.05.11
CN 107636064 A,2018.01.26
审查员 姜方志

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

高填充和柔性聚烯烃组合物

(57)摘要

一种聚烯烃组合物,其包含:a)重量计85%至98%的组合物,组合物包含:A)丁烯-1与乙烯的共聚物,其具有高达按摩尔计18%的共聚乙烯含量并且在第二次加热扫描时在DSC处未检测到熔融峰;以及B)无机填料;B)/A)的重量比为0.3至4;b)按重量计2%至15%的不同于A)的附加聚烯烃。

CN 115516017 B

1.一种聚烯烃组合物,其包含:

a)按重量计85%至98%的组合物,其包含:

A)丁烯-1与乙烯的共聚物,其具有至多按摩尔计18%的共聚乙烯含量并且在第二次加热扫描时在差示扫描量热DSC处未检测到熔融峰;以及

B)无机填料;

B)/A)重量比为0.3至4;

b)按重量计2%至15%的不同于A)的附加聚烯烃;

其中a)和b)的量基于a)+b)的总重量,并且差示扫描量热DSC第二次加热扫描以10℃/分钟的加热速率进行。

2.根据权利要求1所述的聚烯烃组合物,相对于所述组合物的总重量,含有按重量计20%或更多的A)。

3.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物,根据ISO1133-2:2011测定的MIE等于或高于0.05g/10min,其中MIE是在190℃和2.16kg的负荷下的熔体流动指数。

4.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物,其具有以下附加特征中的至少一个:

-在模塑后10天根据标准ISO178:2019测量的挠曲弹性模量等于或低于600MPa;

-肖氏硬度D值等于或低于52;

-根据ISO527-1:2019测量的断裂拉伸伸长率等于或高于135%。

5.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物,其中丁烯-1共聚物组分A)的肖氏硬度A值等于或低于80。

6.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物,其中所述丁烯-1共聚物组分A)具有以下附加特征中的至少一个:

-MIE为0.5至3g/10min;

-共聚乙烯含量的下限为按摩尔计12%;

-肖氏硬度D值等于或低于20;

-Mw/Mn值等于或低于3,其中Mw是重均摩尔质量,并且Mn是数均摩尔质量,两者均通过凝胶渗透色谱法GPC测量;

-全同立构五单元组形式的丁烯-1单元的百分比mmmm%大于80%;

-根据ISO527测量的断裂拉伸应力为3MPa至20MPa;

-根据ISO527测量的断裂拉伸伸长率为550%至1000%;

-特性粘度(I.V.)等于或高于1dl/g,其中上限为3dl/g;

-通过X射线测量的结晶度为小于30%;

-密度为0.895g/cm^3或更小;

-在0℃下二甲苯不溶级分的含量按重量计小于15%,

-挠曲弹性模量等于或低于20MPa。

7.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物,其中组分B)选自金属的氧化物、氢氧化物、水合氧化物、盐或水合盐、及其混合物。

8.根据权利要求7所述的聚烯烃组合物,其中组分B)选自CaO、TiO_2、Sb_2O_3、ZnO、Fe_2O_3、$CaCO_3$、$BaSO_4$、$Mg(OH)_2$、$Al(OH)_3$、$Al_2O_3.3H_2O$、碳酸镁水合物、$MgCO_3$、碳酸镁钙水合物、碳酸镁钙及其混合物。

9.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物,其中组分b)选自:

1)丙烯均聚物;

2)丙烯与一种或多种选自乙烯和C_4-C_{10}α-烯烃的共聚单体的共聚物,其中相对于共聚物或所述共聚物与丙烯均聚物1)的混合物的总重量,共聚单体含量为按重量计0.05%至20%;

3)多相聚烯烃组合物,其包含i)丙烯均聚物1)和/或共聚物2),和弹性体级分ii),所述弹性体级分ii)包含乙烯与丙烯和/或C_4-C_{10}α-烯烃的共聚物,任选地包含少量二烯。

10.根据权利要求1或2所述的聚烯烃组合物,进一步包含基于a)+b)+c)的总重量为按重量计0.1%至10%的量的偶联剂c)。

11.根据权利要求10所述的聚烯烃组合物,其中所述偶联剂选自含有极性基团的α-烯烃的均聚物和共聚物。

12.一种成型制品,其包含根据权利要求1至11任一项所述的聚烯烃组合物。

13.根据权利要求12所述的成形制品,其为导电线和电缆的绝缘层的形式。

高填充和柔性聚烯烃组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃组合物,其包含高含量的无机填料并且具有低的挠曲模量和邵氏硬度值以及良好的拉伸特性。

背景技术

[0002] 具有低弯曲模量和邵氏硬度值的热塑性聚烯烃组合物已用于许多应用领域,这是由于聚烯烃的典型的有价值的性能,例如化学惰性、机械性能和无毒性。

[0003] 特别地,柔性聚合物材料广泛用于挤出涂层、电线和电缆覆盖物,以及用于包装和医疗领域。

[0004] 矿物填料,如氢氧化铝和氢氧化镁或碳酸钙,通常以高浓度水平用于所述聚烯烃组合物中,原因有几个,例如赋予自熄性能或改善与应用相关的物理性能,如软触感和可印刷性。

[0005] 这些矿物填料的主要缺点是,特别是用作阻燃剂时,所需的负载量非常高。根据所要求的阻燃性的种类,为了在聚烯烃中达到足够的效果,可需要高达按重量计65-70%的填料。通常,这对聚合物的加工有很大的负面影响,很难添加和分散如此高水平的填料,也对化合物的物理机械性能有很大的负面影响,即断裂伸长率较低,拉伸强度较低,脆性较高。

[0006] 根据WO2012152803,通过将按重量计15至40%的多相聚烯烃组合物与按重量计40至80%的无机填料和按重量计5至25%的弹性体聚合物组合来解决该问题,弹性体聚合物也可以是多相组合物。

[0007] 在实施例中,使用按重量计约37%或更高的量的多相组合物,其由至少三种多相组分制成,多相组分具有在25℃下可溶于二甲苯的弹性体组分的级分的不同特性粘度。

[0008] 现在已经发现,通过将特定的丁烯-1共聚物和高含量的矿物填料以二者之间限定的重量比组合,可以获得具有优异和不寻常的一组性能的柔性聚烯烃组合物,而不需要添加多相组合物,多相组合物需要用于其制备的多阶段聚合工艺并且增加了最终组合物的聚合部分的复杂性,伴随随之而来的再循环问题。

[0009] 如果使用多相组合物,其以低量加入,并且不需要具有前述三种组分。

[0010] 此外,相对于其中使用乙烯或丙烯塑性体代替丁烯-1共聚物的组合物,本发明的聚烯烃组合物实现了改进的可加工性和更好的机械性能。

发明内容

[0011] 本发明提供聚烯烃组合物,其包含:

[0012] a)按重量计85%至98%、优选86%至98%的组合物,其包含:

[0013] A)丁烯-1与乙烯的共聚物,共聚乙烯含量高达按摩尔计18%,在第二次加热扫描时在DSC上未检测到熔融峰;和

[0014] B)无机填料,优选选自阻燃无机填料;

[0015] B)/A)重量比为0.3至4或0.5至4、优选0.3至3或0.5至3、更优选0.3至2.8或0.5至

2.8、特别是0.3至2.2或0.5至2.2；

[0016] b)按重量计2％至15％、优选按重量计2％至14％的不同于A)的附加聚烯烃；

[0017] 其中a)和b)的量是指a)+b)的总重量，并且DSC第二次加热扫描以10℃/分钟的加热速率进行。

具体实施方式

[0018] 优选地，相对于组合物的总重量，本发明的聚烯烃组合物包含按重量计20％或更多、更优选按重量计27％或更多的A)。

[0019] 相对于聚烯烃组合物的总重量，A)的最优选的量为按重量计20％至45％、或按重量计27％至45％。

[0020] 相对于聚烯烃组合物的总重量，B)的最优选的量为按重量计40％至65％。

[0021] 本发明聚烯烃组合物的MIE的优选值等于或高于0.05g/10min，或等于或高于0.25g/10min，特别是0.05至5g/10min、或0.25至5g/10min、或0.5至5g/10min，其中MIE是根据ISO 1133-2:2011在190℃和2.16kg负荷下测定的熔体流动指数。

[0022] 所述组合物的挠曲弹性模量的优选值等于或低于600MPa、更优选等于或低于400MPa、下限优选为80MPa，根据标准ISO 178在模塑后10天测量。

[0023] 所述组合物的优选肖氏D值等于或低于52，特别是52至30。

[0024] 根据ISO 527测量的所述组合物的断裂拉伸伸长率优选等于或高于135％，更优选等于或高于200％，上限优选为700％。

[0025] 丁烯-1共聚物组分A)刚熔化并冷却后在第二次加热扫描时不显示熔融峰。然而，它是可结晶的，即在其已经熔融约10天后，聚合物显示可测量的熔点和通过差示扫描量热法(DSC)测量的熔融焓。换句话说，丁烯-1共聚物没有显示出可归因于聚丁烯-1结晶度的熔融温度$(TmII)_{DSC}$，其根据本申请的实验部分中描述的DSC方法在取消样品的热历史之后测量。

[0026] 此外，丁烯-1共聚物组分A)可具有以下附加特征中的至少一个：

[0027] -MIE为0.5至3g/10min；

[0028] -共聚乙烯含量的下限为按摩尔计12％；

[0029] -肖氏A值等于或低于80，更优选等于或低于65，特别是80至40或65至40；

[0030] -肖氏D值等于或低于20，特别是从20至5；

[0031] -Mw/Mn值，其中Mw是重均摩尔质量，Mn是数均摩尔质量，两者均通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量，等于或低于3，特别是3-1.5。

[0032] -全同立构五单元组形式的丁烯-1单元的百分比(mmmm％)大于80％，优选等于或大于85％，甚至更优选等于或大于90％，其中上限为99％；

[0033] -根据ISO 527测量的断裂拉伸应力为3MPa至20MPa，更优选4MPa至13MPa；

[0034] -根据ISO 527测量的断裂拉伸伸长率为550％至1000％；更优选700％至1000％；

[0035] -特性粘度(I.V.)等于或高于1dl/g；更优选等于或高于1.5dl/g，其中上限为3dl/g；

[0036] -通过X射线测量的结晶度为小于30％，更优选小于20％；

[0037] -密度为0.895g/cm^3或更小，更优选0.875g/cm^3或更小；其中下限为0.86g/cm^3；以

及

[0038] -在0℃下二甲苯不溶性级分的含量按重量计小于15％，其中下限为0％；

[0039] -挠曲弹性模量等于或低于20MPa，下限优选为5MPa。

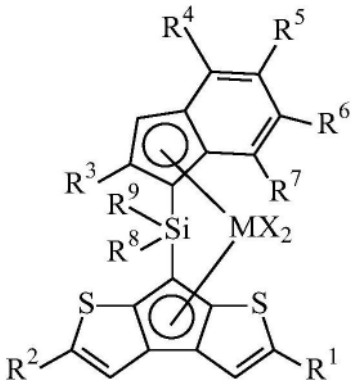
[0040] 丁烯-1共聚物组分A)可通过在茂金属催化剂体系存在下聚合单体获得，所述茂金属催化剂体系可通过使以下物质接触获得：

[0041] -立体刚性茂金属化合物；

[0042] -铝氧烷或能够形成烷基茂金属阳离子的化合物；以及，任选地，

[0043] -有机铝化合物。

[0044] 优选地，立体刚性茂金属化合物属于下式(I)：

[0045] 

[0046] 其中，

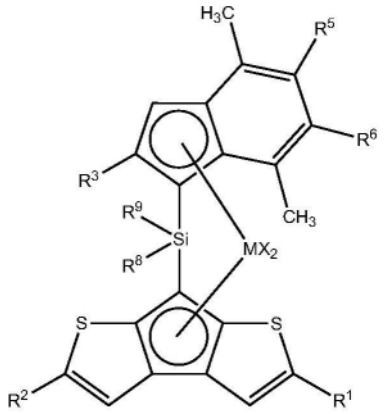
[0047] M是选自属于元素周期表第4族的过渡金属的原子；优选地，M是锆；

[0048] X，彼此相同或不同，是氢原子、卤素原子、R、OR、OR'O、OSO_2CF_3、OCOR、SR、NR_2或PR_2基团、其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的C_1-C_{20}-烷基、C_3-C_{20}-环烷基、C_6-C_{20}-芳基、C_7-C_{20}-烷基芳基或C_7-C_{20}-芳基烷基基团、任选地含有属于元素周期表第13-17族的杂原子；且R'为C_1-C_{20}-亚烷基、C_6-C_{20}-亚芳基、C_7-C_{20}-烷基亚芳基或C_7-C_{20}-芳基亚烷基；优选地，X是氢原子、卤素原子、OR'O或R基团；更优选地，X是氯或甲基；

[0049] R^1、R^2、R^5、R^6、R^7、R^8和R^9，彼此相同或不同，是氢原子，或直链或支链的饱和或不饱和的C_1-C_{20}-烷基、C_3-C_{20}-环烷基、C_6-C_{20}-芳基、C_7-C_{20}-烷基芳基或C_7-C_{20}-芳基烷基基团，任选地含有属于元素周期表第13-17族的杂原子；或R^5和R^6，和/或R^8和R^9，可任选形成饱和或不饱和的5或6元环，所述环可带有C_1-C_{20}烷基作为取代基；条件是R^6或R^7中的至少一个是直链或支链的饱和或不饱和的C_1-C_{20}-烷基，任选地包含属于元素周期表第13-17族的杂原子；优选C_1-C_{10}-烷基；

[0050] R^3和R^4彼此相同或不同，为直链或支链的、饱和或不饱和的C_1-C_{20}-烷基，任选地含有属于元素周期表第13-17族的杂原子；优选R3和R4彼此相同或不同，为C_1-C_{10}-烷基；更优选R3为甲基或乙基；R4为甲基、乙基或异丙基。

[0051] 优选地，式(I)化合物具有通式(Ia)：

[0052] 

（Ia）

[0053] 其中：

[0054] M、X、R^1、R^2、R^5、R^6、R^8和R^9如上所述；

[0055] R3为直链或支链的、饱和或不饱和的C_1-C_{20}-烷基，任选地包含属于元素周期表第13-17族的杂原子；优选R3为C_1-C_{10}-烷基；更优选R3为甲基或乙基；

[0056] 茂金属化合物的具体示例是二甲基硅烷二基{(1-(2,4,7-三甲基茚基)-7-(2,5-二甲基-环戊二烯并[1,2-b:4,3-b']-二噻吩)}二氯化锆和二甲基硅烷二基{(1-(2,4,7-三甲基茚基)-7-(2,5-二甲基-环戊二烯并[1,2-b:4,3-b']-二噻吩)}二甲基锆。

[0057] 铝氧烷(alumoxane)的示例是甲基铝氧烷(MAO)、四-(异丁基)铝氧烷(TIBAO)、四-(2,4,4-三甲基戊基)铝氧烷(TIOAO)、四-(2,3-二甲基丁基)铝氧烷(TDMBAO)和四-(2,3,3-三甲基丁基)铝氧烷(TTMBAO)。

[0058] 能够形成烷基茂金属阳离子的化合物的示例是式D^+E^-的化合物，其中D^+为布朗斯台德酸(Brønsted acid)，能够提供质子并且与式(I)的茂金属的取代基X不可逆地反应，并且E^-为相容的阴离子，其能够稳定源自两种化合物的反应的活性催化物质，并且其足够不稳定以能够被烯烃单体除去。优选地，阴离子E-包含一个或多个硼原子。

[0059] 有机铝化合物的示例是三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBAL)、三(2,4,4-三甲基戊基)铝(TIOA)、三(2,3-二甲基丁基)铝(TDMBA)和三(2,3,3-三甲基丁基)铝(TTMBA)。

[0060] 所述催化剂体系和使用这种催化剂体系的聚合方法的示例可以在WO2004099269和WO2009000637中找到。

[0061] 通常，用于制备丁烯-1共聚物组分A)的聚合方法可以根据已知技术进行，例如使用液体惰性烃作为稀释剂的淤浆聚合，或使用例如液体丁烯-1作为反应介质的溶液聚合。此外，还可以在气相中进行聚合过程，在一个或多个流化床或机械搅拌反应器中操作。在作为反应介质的液体丁烯-1中进行的聚合是优选的。

[0062] 通常，聚合温度通常为-100℃至200℃，优选20℃至120℃，更优选40℃至90℃，最优选50℃至80℃。

[0063] 聚合压力通常为0.5巴至100巴。

[0064] 聚合可以在一个或多个反应器中进行，所述反应器可以在相同或不同的反应条件下工作，如分子量调节剂的浓度、共聚单体浓度、温度、压力等。

[0065] 在需要自熄性能的应用中，优选的阻燃无机填料B)是金属，优选Ca、Al或Mg的氢氧化物、水合氧化物、盐或水合盐，例如：氢氧化镁$Mg(OH)_2$、氢氧化铝$Al(OH)_3$、三水合氧化铝

$Al_2O_3.3H_2O$、碳酸镁水合物、碳酸镁$MgCO_3$、碳酸镁钙水合物、碳酸镁钙、或其混合物。

[0066] 特别优选$Mg(OH)_2$、$Al(OH)_3$、$Al_2O_3.3H_2O$及其混合物。

[0067] 金属氢氧化物，特别是氢氧化镁和氢氧化铝，优选以颗粒的形式使用，颗粒的尺寸可以为介于0.1与100μm之间，优选介于0.5与10μm之间。

[0068] 特别优选的一种无机填料是沉淀氢氧化镁，其具有1至20m^2/g、优选3至10m^2/g的比表面积，0.5至15μm、优选0.6至1μm的平均粒径。

[0069] 沉淀的氢氧化镁通常含有很少量的来自诸如Fe、Mn、Ca、Si、V等的其他金属的盐、氧化物和/或氢氧化物的杂质。这些杂质的量和性质取决于起始材料的来源。纯度通常为按重量计介于90与99％之间。

[0070] 填料可以有利地以涂覆颗粒的形式使用。优选使用的涂覆材料是含有8至24个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸及其金属盐，例如油酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、月桂酸和硬脂酸镁或硬脂酸锌或油酸镁或油酸锌。

[0071] 无机氧化物或盐的其他示例优选为CaO、TiO_2、Sb_2O_3、ZnO、Fe_2O_3、$CaCO_3$、$BaSO_4$及其混合物。

[0072] 聚烯烃b)优选选自以下多种聚合物和聚合物组合物：

[0073] 1)丙烯均聚物；

[0074] 2)丙烯与一种或多种选自乙烯和C_4-C_{10}α-烯烃的共聚单体的共聚物，其中相对于共聚物或所述共聚物与丙烯均聚物1)的混合物的总重量，共聚单体含量为按重量计0.05％至20％；

[0075] 3)多相聚烯烃组合物，其包含i)丙烯均聚物1)和/或共聚物2)，和弹性体级分ii)，所述弹性体级分ii)包含乙烯与丙烯和/或C_4-C_{10}α-烯烃的共聚物，任选地包含少量二烯，例如丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、亚乙基-1-降冰片烯。

[0076] 所述C_4-C_{10}α-烯烃选自具有式CH_2＝CHR的烯烃，其中R是直链或支链烷基自由基，或芳基自由基，具有2到8个碳原子。

[0077] C_4-C_{10}α-烯烃的具体示例是丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、和辛烯-1。

[0078] 优选的共聚单体是乙烯、丁烯-1和己烯-1。

[0079] 丙烯均聚物1)优选为结晶均聚物，特别具有全同立构类型的立构规整性。

[0080] 相对于丙烯均聚物的总重量，它们优选具有按重量计10％或以下、特别是按重量计10％至0.5％或按重量计10％至1％的在25℃下可溶于二甲苯的级分含量。

[0081] 丙烯共聚物2)优选为结晶无规共聚物，特别具有全同立构类型的立构规整性。

[0082] 相对于丙烯共聚物的总重量，它们优选具有按重量计15％或更少、特别是按重量计15％至5％的在25℃下可溶于二甲苯的级分含量。

[0083] 丙烯均聚物1)和丙烯共聚物2)二者优选具有0.5至100g/10min、更优选1至50g/10min的MIL值，其中MIL是根据1133-2:2011测定的在230℃和2.16kg负荷下的熔体流动指数。

[0084] 所述丙烯均聚物1)和丙烯共聚物2)二者都是本领域已知的和可商购的。

[0085] 市售丙烯均聚物和共聚物的示例是由利安德巴塞尔(LyondellBasell)公司以商标Moplen销售的聚合物产品。

[0086] 它们可以通过在聚合过程中使用齐格勒-纳塔催化剂或基于茂金属的催化剂体系

来制备。

[0087] 通常,齐格勒-纳塔催化剂含有元素周期表第1、2或13族有机金属化合物与元素周期表第4至10族过渡金属化合物反应的产物(新符号)。特别地,过渡金属化合物可以选自Ti、V、Zr、Cr和Hf的化合物,并且优选负载在$MgCl_2$上。

[0088] 特别优选的催化剂包含元素周期表第1、2或13族的所述有机金属化合物与包含负载在$MgCl_2$上的Ti化合物和电子给体化合物的固体催化剂组分的反应产物。

[0089] 优选的有机金属化合物是烷基铝化合物。

[0090] 因此,优选的齐格勒-纳塔催化剂是包含以下物质的反应产物的那些:

[0091] 1)固体催化剂组分,其包含钛化合物,优选卤化钛化合物,尤其是$TiCl_4$,以及支撑在$MgCl_2$上的电子给体(内部电子给体);

[0092] 2)烷基铝化合物(助催化剂);和任选地,

[0093] 3)电子给体化合物(外部电子给体)。

[0094] 固体催化剂组分(1)含有通常选自醚,酮,内酯的化合物,含有N、P和/或S原子,以及单和二羧酸酯的化合物,作为电子给体。

[0095] 具有上述特征的催化剂在专利文献中是公知的;特别有利的是美国专利4,399,054和欧洲专利45977中描述的催化剂。

[0096] 所述电子给体化合物中特别适合的是邻苯二甲酸酯,优选邻苯二甲酸二异丁酯、和琥珀酸酯。

[0097] 其他特别适合的电子给体是1,3-二醚,如公开的欧洲专利申请EP-A-361 493和728769中所述。

[0098] 作为助催化剂(2),优选使用三烷基铝化合物,例如三乙基铝、三异丁基铝和三正丁基铝。

[0099] 可用作外部电子给体(加入到烷基铝化合物中)的电子给体化合物(3)含有芳香酸酯(例如苯甲酸烷基酯),杂环化合物(例如2,2,6,6-四甲基哌啶和2,6-二异丙基哌啶),特别是含有至少一个Si-OR键的硅化合物(其中R是烃基)。

[0100] 所述硅化合物的实施例是式$R^1_aR^2_bSi(OR^3)_c$的那些,其中a和b是0至2的整数,c是1至3的整数,和(a+b+c)之和是4;R^1、R^2和R^3是任选含杂原子的具有1-18个碳原子的烷基、环烷基或芳基。

[0101] 硅化合物的有用示例是(叔丁基)$_2Si(OCH_3)_2$、(环己基)(甲基)$Si(OCH_3)_2$、(苯基)$_2Si(OCH_3)_2$和(环戊基)$_2Si(OCH_3)_2$。

[0102] 前述1,3-二醚也适合用作外部给体。在内部给体是所述1,3-二醚之一的情况下,可以省略外部给体。

[0103] 催化剂可以与少量烯烃预接触(预聚合),将催化剂保持在烃溶剂中的悬浮液中,并且在室温至60℃的温度下聚合,由此产生催化剂重量的0.5至3倍的量的聚合物。

[0104] 该操作也可以在液体单体中进行,在这种情况下,产生高达1000倍催化剂重量的聚合物量。

[0105] 聚合反应可以是连续的或间歇的,在所述催化剂存在的情况下按照已知技术进行,并在液相、有无惰性稀释剂、气相或混合液气技术中操作。

[0106] 聚合反应时间、压力和温度不是关键的,然而如果温度为20至100℃则是最佳的。

压力可以是大气压或更高。

[0107] 通过使用已知的调节剂、尤其是氢气来调节分子量,从而达到所述MIL值。

[0108] 基于茂金属的催化剂体系的优选示例公开于US20060020096和WO98040419中。

[0109] 用基于金属茂的催化剂体系制备丙烯均聚物或共聚物的聚合条件通常不需要与齐格勒-纳塔催化剂所用的那些不同。

[0110] 多相聚烯烃组合物3)的优选示例是包含以下组分的组合物:

[0111] i)一种或多种丙烯聚合物,选自丙烯均聚物1)或丙烯共聚物2),如前所述,或其组合,以及

[0112] ii)乙烯与丙烯和/或C_4-C_{10}α-烯烃和任选少量二烯(优选相对于ii)的重量按重量计1至10%)的共聚物或共聚物组合物,相对于ii)的重量,所述共聚物或组合物含有按重量计15%或更多、优选按重量计15至90%、特别是按重量计25至85%的乙烯。

[0113] 所述异相聚烯烃组合物的特别优选的示例是相对于i)+ii)的总重量含有按重量计40至90%的组分i)和按重量计10至60%的组分ii)的那些。

[0114] 多相组合物的MIL优选为0.1至50g/10分钟,更优选0.5至20g/10分钟。

[0115] 多相组合物的断裂伸长率优选为100%至1000%。

[0116] 多相组合物的弯曲模量优选为500至1500MPa,更优选700至1500MPa。

[0117] 共聚物或共聚物的组合物(ii)在25℃下在二甲苯中的溶解度相对于(ii)的总重量优选为按重量计40%至100%,更优选为按重量计50%至100%。

[0118] 所述多相组合物是本领域已知的并且是可商购的。

[0119] 市售多相组合物的示例是由利安德巴塞尔(LyondellBasell)公司以商标Moplen销售的聚合物产品。

[0120] 它们可以通过将组分(i)和(ii)在熔融状态下,也就是说在高于它们的软化点或熔点的温度下共混,或更优选通过在如上所述的高度立体有择的齐格勒-纳塔催化剂存在下的顺序聚合来制备。

[0121] 可以使用的其他催化剂是茂金属型催化剂,如USP 5,324,800和EP-A-0 129 368中所述;特别有利的是桥连的双茚基金属茂,例如如USP 5,145,819和EP-A-0 485 823中所述。这些茂金属催化剂可特别用于制备组分(ii)。用于生产多相组合物的上述顺序聚合方法包括至少两个阶段,其中在一个或多个阶段中,丙烯任选地在所述C_4-C_{10}α-烯烃共聚单体的存在下聚合以形成组分(i),并且在一个或多个另外的阶段中,乙烯与丙烯和/或C_4-C_{10}α-烯烃和任选地二烯的混合物聚合以形成组分(ii)。

[0122] 聚合方法在液相、气相或液/气相中进行。在聚合的各个阶段中的反应温度可以相同或不同,并且对于组分(i)的制备通常为40至90℃,优选50至80℃,对于组分(ii)的制备为40至60℃。顺序聚合方法的示例描述于欧洲专利申请EP-A-472946和EP-A-400333以及WO03/011962中。

[0123] 为了增强无机填料和聚合物组分之间的相容性,可以在本发明的聚烯烃组合物中加入偶联剂c)。

[0124] 所述偶联剂可由以下制成或包含以下:饱和硅烷化合物或含有至少一个烯属不饱和键的硅烷化合物,含有烯属不饱和键的环氧化物,有机钛酸酯,含有至少一个烯属不饱和键的一元或二元羧酸或其衍生物,如酸酐或酯。

[0125] 优选的偶联剂c)是含有极性基团、特别是羧基、羟基或酯基的α-烯烃的均聚物和共聚物(例如丁烯-1均聚物或丁烯-1与α-烯烃的共聚物,乙烯均聚物或乙烯与α-烯烃的共聚物)。

[0126] 所述偶联剂可通过在所述α-烯烃的均聚物和共聚物上接枝含有至少一个烯属不饱和键的单-或二羧酸、或其衍生物(例如马来酸、富马酸、柠康酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸和由其衍生的酸酐或酯,或其混合物)而获得。

[0127] 用马来酸酐接枝的α-烯烃的均聚物和共聚物是特别优选的。

[0128] 接枝可以通过自由基反应获得(例如如EP-A-530 940中所述)。

[0129] 相对于a)+b)+c)的总重量,偶联剂c)的量优选为按重量计0.1%至10%。

[0130] 本发明的聚烯烃组合物可以通过根据现有技术中已知的方法混合聚合物组分、填料和其他任选的组分来制备。例如,组分可以在具有切向转子的密炼机(例如Banbury混合机)或具有互穿转子的密炼机中混合,或者在连续混合机(例如Buss混合机)或同向旋转或反向旋转双螺杆挤出机中混合。

[0131] 通常应用的混合或挤出温度为160℃至220℃。

[0132] 在需要自熄性能的领域中,本发明的聚烯烃组合物可用于诸如电线和电缆覆盖物的应用中,例如作为工业电缆的内部填充物、增强和非增强屋顶膜和胶带。

[0133] 在不要求阻燃性的情况下,本发明的聚烯烃组合物可以有利地用于非阻燃软膜,与增强材料耦合或不耦合(例如,在宣传横幅、里衬、防水布、运动服和安全服中),以及作为合成革。

[0134] 此外,本发明的聚烯烃组合物可用于包装和挤出涂布。

[0135] 可以将现有技术中常用的常规添加剂加入到本发明的聚烯烃组合物中。

[0136] 取决于不同应用所需的性能,本发明的聚烯烃组合物可以与弹性体聚合物如乙烯/丙烯共聚物(EPR)、乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM)、乙烯与C_4-C_{12}α-烯烃的共聚物(例如:乙烯/辛烯-1共聚物,例如商品名为Engage的乙烯/辛烯-1共聚物)及其混合物组合使用。

[0137] 可以加入常用于烯烃聚合物中的常规添加剂,例如加工助剂、润滑剂、成核剂、增量油、有机和无机颜料、抗氧化剂和UV保护剂。

[0138] 通常加入到聚合物材料中的加工助剂是例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸、石蜡、合成油和硅橡胶。

[0139] 合适的抗氧化剂的示例是季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯和1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢肉桂酰)肼。

[0140] 可以使用的其他填料是例如玻璃颗粒、玻璃纤维、煅烧高岭土和滑石。

[0141] 实施例

[0142] 本文提供的各种实施方案、组合物和方法的实践和优点在以下实施例中公开。这些实施例仅仅是说明性的,并不旨在以任何方式限制本发明的范围。

[0143] 以下分析方法用于表征聚合物组合物。

[0144] 热性质(熔融温度和焓)

[0145] 通过差示扫描量热法(DSC)在Perkin Elmer DSC-7仪器上测定。

[0146] 丁烯-1共聚物A)的熔融温度(TmII)根据以下方法测定:

[0147] -TmII(在第二次加热扫描中测量):将称重的样品(5-10mg)密封在铝盘中并在200℃下以对应于10℃/分钟的扫描速度加热。将样品在200℃下保持5min以使所有微晶完全熔融,从而消除样品的热历史。接着,在以对应于10℃/分钟的扫描速度冷却至-20℃之后,将峰值温度取为结晶温度(Tc)。在-20℃下静置5min后,以对应于10℃/min的扫描速度将样品第二次加热至200℃。在该第二次加热操作中,当存在时,将峰值温度作为聚丁烯-1(PB)晶型II的熔融温度(TmII),将面积作为总熔融焓(ΔHfII)。

[0148] 本发明聚烯烃组合物的丁烯-1共聚物组分A)不具有TmII峰。

[0149] MIE

[0150] 根据标准ISO 1133-2:2011在190℃下用2.16kg的负荷测定。

[0151] MIL

[0152] 根据标准ISO 1133-2:2011在230℃下用2.16kg的负荷测定。

[0153] 弯曲模弹性模量

[0154] 根据标准ISO 178:2019,在模塑后10天测量。

[0155] 拉伸弹性模量(MET-DMTA)

[0156] 在23℃下根据ISO 6721-4:2019通过DMTA分析在1mm厚的压缩模制板上测定。

[0157] 邵氏A和D

[0158] 根据标准ISO 868:2003,在模塑后10天测量。

[0159] 拉伸应力和断裂伸长率

[0160] 根据标准ISO 527-1:2019在模塑后10天在压塑板上测量。

[0161] 特性粘度

[0162] 根据标准ASTM D 2857-16在四氢萘中在135℃下测定。

[0163] 密度

[0164] 根据ISO 1183-1:2019在23℃下测定。

[0165] 共聚单体含量

[0166] 通过IR光谱或通过NMR测定。

[0167] 特别是对于丁烯-1共聚物,由共聚物的^{13}C-NMR光谱计算共聚单体的量。在120℃下对二氘代1,1,2,2-四氯乙烷中的聚合物溶液(8-12wt%)进行测量。在Bruker AV-600光谱仪上通过以下来获得13CNMR光谱:以傅立叶变换模式在150.91MHz下在120℃下使用90°脉冲,脉冲之间延迟15秒和CPD(WALTZ16)以去除^{1}H-^{13}C偶联。使用60ppm(0-60ppm)的光谱窗口将约1500个瞬态存储在32K数据点中。

[0168] 共聚物组合物

[0169] 使用以下关系由^{13}C NMR光谱计算二单元组分布:

[0170] • $PP = 100I_1/\Sigma$

[0171] • $PB = 100I_2/\Sigma$

[0172] • $BB = 100(I_3 - I_{19})/\Sigma$

[0173] • $PE = 100(I_5 + I_6)/\Sigma$

[0174] • $BE = 100(I_9 + I_{10})/\Sigma$

[0175] • $EE = 100(0.5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0.25(I_{14}))/\Sigma$

[0176] • 其中$\Sigma = I_1 + I_2 + I_3 - I_{19} + I_5 + I_6 + I_9 + I_{10} + 0.5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0.25(I_{14})$

[0177] • 使用以下关系由二单元组获得摩尔含量：

[0178] • P(m%)＝PP+0.5(PE+PB)

[0179] • B(m%)＝BB+0.5(BE+PB)

[0180] • E(m%)＝EE+0.5(PE+BE)

[0181] I_1、I_2、I_3、I_5、I_6、I_9、I_6、I_{10}、I_{14}、I_{15}、I_{19}是^{13}C NMR光谱中的峰的积分(EEE序列的峰在29.9ppm处作为参考)。根据J.C.Randali,Macromol.Chem Phys.,C29,201(1989),M.Kakugo,Y.Naito,K.Mizunuma and T.Miyatake,Macromolecules,15,1150,(1982),和H.N.Cheng,Journal of Polymer Science,Polymer Physics Edition,21,57(1983),对这些峰值进行赋值。它们被收集在表A中(根据C.J.Carman,R.A.Harrington和C.E.Wilkes,Macromolecules,10,536(1977)命名)。

[0182] 表A

[0183]

I	化学位移(ppm)	碳	序列
1	47.34-45.60	$S_{\alpha\alpha}$	PP
2	44.07-42.15	$S_{\alpha\alpha}$	PB
3	40.10-39.12	$S_{\alpha\alpha}$	BB
4	39.59	$T_{\delta\delta}$	EBE
5	38.66-37.66	$S_{\alpha\gamma}$	PEP
6	37.66-37.32	$S_{\alpha\delta}$	PEE
7	37.24	$T_{\beta\delta}$	BBE
8	35.22-34.85	$T_{\beta\beta}$	XBX
9	34.85-34.49	$S_{\alpha\gamma}$	BBE
10	34.49-34.00	$S_{\alpha\delta}$	BEE
11	33.17	$T_{\delta\delta}$	EPE
12	30.91-30.82	$T_{\beta\delta}$	XPE
13	30.78-30.62	$S_{\gamma\gamma}$	XEEX
14	30.52-30.14	$S_{\gamma\delta}$	XEEE
15	29.87	$S_{\delta\delta}$	EEE
16	28.76	$T_{\beta\beta}$	XPX
17	28.28-27.54	$2B_2$	XBX
18	27.54-26.81	$S_{\beta\delta}+2B_2$	BE,PE,BBE
19	26.67	$2B_2$	EBE
20	24.64-24.14	$S_{\beta\beta}$	XEX
21	21.80-19.50	CH_3	P
22	11.01-10.79	CH_3	B

[0184] 对于丙烯共聚物,共聚单体含量利用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)通过收集样品的IR光谱与空气背景来通过红外光谱法进行测定。仪器数据采集参数为：

[0185] -吹扫时间:30秒最小值；

[0186] -收集时间:3分钟最小值；

[0187] -变迹:Happ-Genzel；

[0188] -分辨率:2cm^{-1}。

[0189] 样品制备

[0190] 使用液压机,通过在两个铝箔之间压制约g 1样品获得厚片材。如果考虑均匀性,建议至少进行两次压制操作。从该片材上切下一小部分以模制薄膜。推荐的薄膜厚度的范围为0.02至0.05cm(8至20密耳)。

[0191] 在温度为180±10℃(356°F)及大约10kg/cm^2(142.2PSI)的压力下按压约一分钟。释放压力并从压力机中移除样品并将样品冷却至室温。

[0192] 聚合物压制膜的光谱以吸光度对波数(cm^{-1})记录。以下测量值用于计算乙烯和丁烯-1含量:

[0193] -在介于4482与3950cm^{-1}之间的组合吸收带区域(At),其用于薄膜厚度的光谱测定标准化。

[0194] -如果存在乙烯,则在全同立构无添加聚丙烯光谱的两次适当连续光谱减法之后,吸收带的面积(AC2)在介于750与700cm^{-1}之间,然后如果存在丁烯-1,则丁烯-1-丙烯无规共聚物的参考光谱的吸收带的面积在范围800-690cm^{-1}。

[0195] -如果存在丁烯-1,则在全同立构无添加聚丙烯光谱的两次适当连续光谱减法之后,吸收带的高度(DC4)在769cm^{-1}(最大值),然后如果存在乙烯,则乙烯-丙烯无规共聚物的参考光谱的吸收带的高度在范围800-690cm^{-1}。

[0196] 为了计算乙烯和丁烯-1含量,需要通过使用已知量的乙烯和丁烯-1的样品获得的乙烯和丁烯-1的校准直线。

[0197] 通过GPC测定Mw/Mn

[0198] 使用配备有四个PLgel Olexis混合凝胶柱组(聚合物实验室)和IR4红外检测器(PolymerChar)的Waters GPCV 2000装置进行平均值Mn和Mw以及由其衍生的Mw/Mn的测定。柱尺寸为300×7.5mm,它们的粒径为13μm。所用的流动相为1-2-4-三氯苯(TCB),其流速保持在1.0ml/min。所有测量均在150℃下进行。TCB中的溶液浓度为0.1g/dl,添加0.1g/l的2,6-二叔丁基对甲酚以防止降解。对于GPC计算,使用由Polymer Laboratories提供的10个聚苯乙烯(PS)标准物(峰值分子量范围为580至8500000)获得通用校准曲线。用三次多项式拟合对实验数据进行插值,得到相应的校准曲线。通过使用Empower(Waters)进行数据采集和处理。使用Mark-Houwink关系确定分子量分布和相关的平均分子量:PS和聚丁烯PB的K值分别为$K_{PS}=1.21\times10^{-4}$dL/g和$K_{PB}=1.78\times10^{-4}$dL/g,而PS和PB的Mark-Houwink指数分别$\alpha=0.706$和$\alpha=0.725$。

[0199] 对于丁烯-1/乙烯共聚物,就数据评估而言,假定组成在分子量的整个范围内是恒定的,并且使用如下报告的线性组合计算马克-豪温克关系的K值:

[0200] $K_{EB}=x_EK_{PE}+x_PK_{PB}$

[0201] 其中K_{EB}是共聚物的常数,K_{PE}(4.06×10^{-4},dL/g)和K_{PB}(1.78×10^{-4}dl/g)是聚乙烯和聚丁烯的常数,x_E和x_B是乙烯和丁烯-1的重量%含量。马克-豪温克指数$\alpha=0.725$用于所有丁烯-1/乙烯共聚物,与其组成无关。

[0202] 0℃下二甲苯可溶和不可溶级分(XS-0℃)

[0203] 在135℃下在搅拌下将2.5g聚合物样品溶解于250ml二甲苯中。30分钟后,使溶液冷却至100℃,仍在搅拌下,然后置于水和冰浴中以冷却至0℃。然后,使溶液在水和冰浴中

沉降1小时。用滤纸过滤沉淀物。在过滤过程中，将烧瓶置于水和冰浴中以保持烧瓶内部温度尽可能接近0℃。一旦过滤完成，将滤液温度平衡在25℃，将容量瓶浸入水流浴中约30分钟，然后分成两个50ml等分试样。将溶液等分试样在氮气流中蒸发，并将残余物在80℃下真空干燥直至达到恒重。两个残留物之间的重量差必须低于3%；否则必须重复测试。因此，由残余物的平均重量计算聚合物可溶物(0℃二甲苯可溶物＝XS 0℃)的重量百分比。0℃邻二甲苯的不溶物级分(0℃二甲苯不溶物＝XI%0℃)为：

[0204] XI%0℃＝100-XS%0℃。

[0205] 25℃下二甲苯可溶和不可溶级分(XS-25℃)

[0206] 在135℃下在搅拌下将2.5g聚合物溶解在250ml二甲苯中。20分钟后，使溶液冷却至25℃，仍在搅拌下，然后使其沉降30分钟。用滤纸过滤沉淀物，溶液在氮气流中蒸发，残留物在80℃的真空下干燥，直至达到恒重。因此，计算在室温(25℃)下可溶的聚合物(二甲苯可溶物-XS)和不溶的聚合物的重量百分比。

[0207] 在室温(25℃)下不溶于二甲苯的聚合物的重量百分比被认为是聚合物的全同立构指数。该值基本上对应于通过用沸腾正庚烷萃取测定的全同立构指数，其根据定义构成聚丙烯聚合物的全同立构指数。

[0208] 全同立构五元组含量的测定

[0209] 将50mg各样品溶于0.5ml $C_2D_2Cl_4$中。

[0210] 在Bruker DPX-400(100.61Mhz，90°脉冲，脉冲之间12s延迟)上获得^{13}C NMR光谱。对于每个储存约3000个瞬态；mmmm五单元组峰(27.73ppm)用作参考。

[0211] 按照文献进行微观结构分析(Macromolecules 1991,24,2334-2340,Asakura T等人，和Polymer,1994,35,339,Chujo R等人)。

[0212] 丁烯-1共聚物的五单元组立构规整度(mmmm%)的百分数值是由支链亚甲基碳的NMR区域中的相关五单元组信号(峰面积)(约27.73ppm归属于BBBBB全同立构序列)计算的有规立构五单元组(全同立构五单元组)的百分数，适当考虑有规立构五单元组和由于共聚单体而落在相同区域中的那些信号之间的叠加。

[0213] X射线结晶度的测定

[0214] 使用具有固定狭缝的Cu-Kα1辐射用X射线衍射粉末衍射仪测量X射线结晶度，并以每6秒0.1°的步长收集衍射角2Θ＝5°和2Θ＝35°之间的光谱。

[0215] 在约1.5-2.5mm厚度和2.5-4.0cm直径的圆盘形式的压塑成型试样上进行测量。这些试样是在200℃±5℃的压缩成型机中获得的，在没有任何明显施加压力的情况下，持续10分钟，然后施加约10kg/cm^2的压力约几秒钟，并重复最后一次操作3次。

[0216] 通过定义整个光谱的合适线性基线并计算光谱曲线和基线之间的总面积(Ta)(以计数/sec·2Θ表示)，使用衍射图导出结晶度所需的所有组分。然后沿着整个光谱定义合适的非晶轮廓，其根据两相模型将非晶区域与结晶区域分离。因此，可以将以计数/sec·2Θ表示的无定形面积(Aa)计算为无定形曲线和基线之间的面积；将以计数/sec·2Θ表示的结晶面积(Ca)计算为Ca＝Ta-Aa。

[0217] 然后根据下式计算样品的结晶度：

[0218] %Cr＝100×Ca/Ta

[0219] 实施例1-6和对比例1

[0220] 实施例中使用的材料

[0221] PP:丙烯均聚物,其MIL为约10g/10min,XS-25℃为按重量计2%。

[0222] HECO:多相聚烯烃组合物,其MIL为0.8g/10min,挠曲模量为1075MPa,XS-25℃为按重量计18%,所述多相聚烯烃组合物由以下制成:

[0223] i)按重量计83%的丙烯均聚物;

[0224] ii)按重量计17%的丙烯与乙烯的共聚物,其含有按重量计40%的乙烯。

[0225] ENGAGE:由Dow以商标ENGAGE 8150销售的MIL为0.5g/10min的乙烯-辛烯共聚物塑性体。

[0226] PB-1:丁烯-1/乙烯共聚物,其含有按摩尔计16%根据WO2009000637中所述的方法制备并与丙烯共聚物组合物(I)在线共混的共聚乙烯,所述丙烯共聚物组合物(I)以相对于丁烯-1/乙烯共聚物和丙烯共聚物组合物(I)的总重量为按重量计7%的量添加。

[0227] 所述丙烯共聚物组合物(I)的MFRL为5.5g/10min,总共聚乙烯含量为按重量计3%的,总共丁烯-1含量为按重量计6%;XS-25℃为按重量计19%,T_m为133℃,并且由以下两种组分组成:

[0228] I')按重量计35%的丙烯与乙烯的共聚物(共聚物中按重量计3.2%),和

[0229] I")按重量计65%的丙烯与乙烯(共聚物中按重量计3.2%)和丁烯-1(共聚物中按重量计6%)的共聚物;

[0230] 其中I')和I")的量是指I')+I")的总重量。

[0231] 共聚物组合物(I)对丁烯-1/乙烯共聚物的热和机械性能没有有意义的影响。

[0232] 事实上,在上述PB-1的DSC分析(第二次扫描)中没有检测到熔融峰。

[0233] 表1报告了PB-1的主要性质。

[0234] MDH:氢氧化镁,具有0.7-1.1μm的平均粒度,纯度97-99%,由Kyowa化学工业以商标Kisuma 5A出售。

[0235] C试剂,由BYK以商标SCONA TSPB 5003GA销售的偶联剂。它是用马来酸酐接枝的丁烯-1均聚物,含有约按重量计1%的马来酸酐。

[0236] 稳定剂1:季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯,由BASF以商标1010销售。

[0237] 稳定剂2:金属减活剂和包含2',3-双[[3-[3,5-二叔丁基-4-羟苯基]丙酰基]]丙酰肼的伯(酚)抗氧化剂,由BASF以商标MD 1024出售。

[0238] 所述材料在螺杆直径为27mm且螺杆长度/直径比为40L/D的同向旋转双螺杆挤出机Leistritz Micro 27中在以下条件下熔融共混:

[0239] -挤出机机筒为180-210℃;

[0240] -螺杆转速为250rpm;

[0241] -生产速率为15kg/小时。

[0242] 这样获得的最终组合物的组分的量和性质报告在表2中。

[0243] 表1

[0244]

PB-1		
T_m II	℃	-
ΔH_{fus}	J/g	0

邵氏A		60
邵氏D		<20
弯曲弹性模量	MPa	<10
MIE	g/10min.	1.4
断裂拉伸强度	MPa	11
断裂伸长率	%	790

[0245] 表2

实施例编号		**对比例 1**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
PP	% wt	6	6	8.7	6.9	5.1	-	3
HECO	% wt	-	-	-	-	-	6	-
ENGAGE	% wt	30	-	-	-	-	-	-
PB-1	% wt	-	30	43.3	34.4	25.6	30	33
（A）的量	% wt	-	27.9	40.27	32	23.8	27.9	30.7
（b）的量	% wt	-	8.1	11.73	9.3	6.9	8.1	5.3
MDH（组分 B）	% wt	59.7	59.7	44.7	54.7	64.7	59.7	59.7
MDH/（A）		-	2.1	1.1	1.7	2.7	2.1	1.9
MDH + （A）	% wt	-	87.6	85	86.7	88.5	87.6	90.4
C 试剂	% wt	4	4	3	3.7	4.3	4	4
稳定剂 1	% wt	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
稳定剂 2	% wt	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
性能								
弯曲弹性模量	MPa	780	360	150	280	576	320	253
断裂拉伸强度	MPa	10	10.1	11	8.6	9.9	9.9	9.5
断裂伸长率	%	126	290	590	260	141	270	280
邵氏硬度 D		54.2	46.3	35.6	43.2	51.3	43.5	40.8
MIE	g/10min	0.16	0.6	0.61	0.37	<0.1	0.1	0.49
23℃下通过 DMTA 的 MET		1070	480	205	395	730	440	405

[0246]

[0247] 备注：%重量＝相对于a)+b)的总重量的按重量计%；“C试剂”＝偶联剂。