

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)

B60R 21/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022246.3

[43] 公开日 2006年9月13日

[11] 公开号 CN 1832999A

[22] 申请日 2004.8.3

[21] 申请号 200480022246.3

[30] 优先权

[32] 2003.8.7 [33] EP [31] 03018013.7

[86] 国际申请 PCT/EP2004/008720 2004.8.3

[87] 国际公布 WO2005/014715 英 2005.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.5

[71] 申请人 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 E·加拉纳尼 A·佩利科尼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

具有高平衡的刚度和冲击强度的聚烯烃组合物

[57] 摘要

本发明涉及聚烯烃组合物，所述组合物包含(重量百分数)：(A)60至85%的宽分子量分布的多分散性指数为5至15和熔体流动速率为20至78g/10分钟(根据ASTM-D1238，条件L)的丙烯聚合物(组分A)；和(B)15至40%的可部分溶于二甲苯的含至少65%重量的乙烯的烯烃聚合物橡胶(组分B)。所述组合物可应用于汽车领域。

- 1.一种聚烯烃组合物,所述组合物包含(重量百分数):
 - (A) 60至85%的宽分子量分布的多分散性指数为5至15和熔体流
 - 5 动速率为20至78 g/10分钟(根据ASTM-D 1238,条件L)的丙烯聚合物(组分A);和
 - (B) 15至40%的可部分溶于二甲苯的含至少65%重量的乙烯的烯烃聚合物橡胶(组分B)。
- 2.权利要求1的聚烯烃组合物,所述组合物还包含占组分(A)和组
- 10 分(B)总量的0.5至3重量份的矿物填料。
- 3.权利要求1的聚烯烃组合物,所述组合物的熔体流动速率为5至20 g/10分钟。
- 4.权利要求1的聚烯烃组合物,其中所述组分(B)是乙烯和丙烯的共聚物。
- 15 5.一种制备权利要求1的聚烯烃组合物的方法,其中单体在承载于活性形式的活性卤化镁上的立体有择的催化剂存在下在至少三个连续步骤中聚合,其中所述组分(A)和组分(B)在独立的连续步骤中制备,所述每个步骤在紧接的上一步生成的聚合物和使用的催化剂的存在下进行。
- 20 6.由权利要求1的聚烯烃组合物制备的物品。
- 7.由权利要求1的聚烯烃组合物制备的缓冲器。

具有高平衡的刚度和冲击强度的聚烯烃组合物

5 本发明涉及弹性体的热塑性聚烯烃组合物。更具体而言，本发明涉及包含宽分子量分布的丙烯聚合物的组合物。

因其机械和物理性能，本发明的聚合物组合物首先应用于汽车领域(例如缓冲器和侧带)。

10 这样的聚烯烃组合物具有良好平衡的机械性能，特别是即使在低温下(例如-30℃)的挠曲模量和艾佐德(IZOD)冲击强度的改善的平衡。

本发明的组合物显示的一个附加的优点是呈现低的热收缩值。所述特性赋予用本发明的聚烯烃组合物制得的物品以较高的尺寸稳定性。

15 在 WO00/26295 中描述了具有低线性热膨胀系数值和良好的机械性能的聚烯烃组合物，包含 40 至 60%重量的宽分子量分布的丙烯聚合物，其多分散性指数为 5 至 15，熔体流动速率为 80 至 200 g/10 分钟(根据 ASTM-D 1238，条件 L)；和 40 至 60%重量的可部分溶于二甲苯的烯烃聚合物橡胶(包含至少 65%重量的乙烯)， IV_S/IV_A 比率为 2 至 2.5， IV_S 是聚烯烃组合物在室温下溶解于二甲苯的部分的特性粘度， IV_A 是所述丙烯聚合物的特性粘度。

这些组合物通常具有 650 至 1000Mpa 的挠曲模量。

25 然而，对某些汽车应用，要求组合物的挠曲模量值高于 1000Mpa，特别是高于 1100Mpa，仍维持总体机械性能和低热收缩值的良好平衡。

令人惊奇的是这样的性能平衡可以通过在包含丙烯聚合物和烯烃橡胶的组合物中将低含量的所述橡胶与特别选择特征的丙烯聚合物结合在一起而实现。

因而本发明的目标是聚烯烃组合物，所述组合物包含(重量百分

数):

(A)60至85%,优选60至80%的宽分子量分布的丙烯聚合物(组分A),其多分散性指数为5至15,熔体流动速率为20至78 g/10分钟,优选40至75,更优选40至70 g/10分钟(根据ASTM-D 1238,条件L);
5 和

(B)15至40%,优选20至40%的可部分溶于二甲苯的包含至少65%重量的乙烯的烯烃聚合物橡胶(组分B)。

测量二甲苯可溶物含量和多分散性指数的方法在下文描述。本发明中的室温意指约25°C的温度。

10 本发明的聚烯烃组合物还可以包含矿物填料。当存在时,它的用量占组分(A)和组分(B)总量的0.5至3重量份。

本发明的组合物的熔体流动速率通常为5至20 g/10分钟。室温下(约25°C)全部组合物中可溶于二甲苯的部分的特性粘度优选为2至2.7 dl/g。

15 此外,它的抗曲模量通常为1100到1700Mpa。纵向的热收缩值优选为0.5至1,横向的热收缩值优选为0.7至1.2;在-30°C的缺口冲击回能(notched IZOD resilience)通常为4至10 KJ/m²。测量所述性能的方法在下文描述。

20 组分(A)是结晶丙烯均聚物或丙烯与乙烯或C₄-C₁₀ α-烯烃的共聚物或它们的混合物。乙烯是优选的共聚单体。共聚单体含量优选为0.5至1.5%重量,更优选0.5至1%重量。

25 25°C下组分(A)的二甲苯不溶物含量通常大于90%,优选等于或大于94%。

组分(A)的分子量分布M_w/M_n(M_w=重均分子量, M_n=数均分子量,两者都通过凝胶渗透色谱法来测量)优选为8至30。

组分(A)优选包含占组分(A)总重量的30至70%重量,更优选40至60%重量的熔体流动速率为1至10 g/10分钟的(A¹)部分。

用于本发明的聚烯烃组合物中的组分(B)的烯烃聚合物橡胶可以

是乙烯与 C_3-C_{10} α -烯烃共聚物或乙烯与丙烯和 C_4-C_{10} α -烯烃共聚物，乙烯含量优选为 65 至 80%重量。后者包含约 0.5 至 10%重量的 C_4-C_{10} α -烯烃。烯烃聚合物橡胶还可任选包含二烯烃，所述二烯烃的含量优选为 1 至 10%重量，更优选 1 至 5%重量。

5 组分(B)的烯烃聚合物橡胶在室温下部分溶于二甲苯。二甲苯不溶物的含量为约 25-40%重量，优选 30-38%重量。

用于制备上述组分(B)的 C_3-C_{10} α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。丙烯和 1-丁烯是特别优选的。

10 矿物填料(当存在时)优选选自滑石、碳酸钙、二氧化硅、常规粘土、硅灰石、硅藻土、氧化钛和沸石。矿物填料优选为滑石。

除了上面所讨论的矿物填料，本发明的聚烯烃组合物还可包含常规添加剂，例如稳定剂、颜料、其他填料和增强剂，例如碳黑、玻璃珠和纤维。

15 本发明的聚烯烃组合物可通过物理共混或化学共混的方法来制备。

本发明的组合物优选通过在一系列基于使用特殊立体有择齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂的反应器中的序列聚合的方法直接聚合制备，通过聚合生成组分(A)和组分(B)的混合物。随后，将矿物填料任选通过共混加入，或在工业聚合反应设施的最后制粒段加入。

20 所述聚合反应方法在承载于活性形式的卤化镁的特殊立体有择齐格勒-纳塔催化剂的存在下的至少三个连续的段进行。具体而言，上述的宽分子量分布的丙烯聚合物组分(A)可通过序列聚合反应在至少两个段制备，而烯烃聚合物橡胶在其他段制备。

25 或者，本发明的聚烯烃组合物可以在任何常规混合设备(例如挤出机或密炼机)中通过混合组分(A)和(B)和任选的其他组分而物理共混或掺混。组分(B)和(A)在熔融或软化状态下共混。因此组分(A)和(B)可在独立的聚合反应段(优选使用齐格勒-纳塔催化剂和下述聚合反应条件)制备，然后机械混合。

如前文所述，聚合反应段可以至少三个连续步骤进行，其中组分(A)和(B)在独立的连续步骤中制备，每个步骤在直接上一步生成的聚合物和使用的催化剂存在下进行。催化剂只在第一步加入，然而它的活性在后面所有的步骤中仍能起作用。组分(A)和(B)的制备顺序不是重要的，但是优选在制备组分(A)之后制备组分(B)。

用于制备组分(A)的催化剂的优选特征在于它能够制备在 25℃ 时二甲苯不溶物分数大于或等于 90%重量，优选大于或等于 94%的丙烯聚合物。此外，它对分子量调节剂高度敏感，以致制备熔体流动速率为 1 至 20 g/10 分钟和大于 200 g/10 分钟的丙烯均聚物。

欧洲专利申请 573862 中描述了制备本发明的组分(A)的宽分子量分布的丙烯聚合物的方法。

上述催化剂用于本发明聚合方法的所有步骤以直接制备组分(A)和(B)的总和。

在专利文献中我们已经熟知具有以上所述特征的催化剂；特别有利的催化剂见述于美国专利 4,399,054 和欧洲专利 45977 和 395083。

聚合方法可根据已知的技术连续或分批在液相(存在或不存在惰性稀释剂)或在气相或在混合的液-气相中进行。优选在气相中进行。

反应时间和温度不是重要的，然而温度通常为 20 至 100℃。

优选地，组分(B)的聚合反应温度通常为 60 至 85℃。

分子量的调节通过使用已知的调节剂(例如氢)进行。

本发明的组合物也可通过在至少两个连通的聚合区中进行的气相聚合方法制备。欧洲专利申请 782587 中阐述了所述类型的方法。

具体地说，上述方法包括在催化剂存在下和反应条件下将一种或多种单体加料至所述聚合区和从所述聚合区收集聚合物产物。在所述方法中，生长的聚合物粒子在快速流化条件下向上流经一个(第一个)所述聚合区(提升管)，离开所述提升管并进入另一个(第二个)聚合区(下降管)，在重力作用下以致密形式向下流过该区，离开所述下

降管并再引入提升管，从而在提升管和下降管之间建立聚合物循环。

在下降管中固体的密度达到高值，接近聚合物的堆密度。因此沿流动方向获得一个正的压力增加，从而可能将聚合物再引入提升管而不需要借助特殊机械设备。这样就建立了循环“回路”，该循环由两个聚合区之间的压力平衡和引入系统中的压头损失所确定。

一般来说，提升管中的快速流化条件是通过将包含相关单体的气体混合物加料至所述提升管而建立。优选将气体混合物通过适合的气体分配器设备在聚合物再引入所述提升管的位置下方加料。将气体输送到提升管的速度比运行条件下的输送速度高优选 2 至 15 m/s。

一般来说，将离开提升管的聚合物和气体混合物输送至固/气分离区。固/气分离可以通过常规的分选设备进行。聚合物从分离区进入下降管。将离开分离区的气体混合物压缩、冷却并(如果合适，与加入的补充单体和/或分子量调节剂)输送至提升管。输送可通过气体混合物的循环管线实现。

使用适合控制固体流动的设备(例如机械阀)计量离开下降管的聚合物的量，从而可实现对聚合物在两个聚合区之间循环的控制。

运行参数(例如温度)为气相烯烃聚合方法常用的参数，例如 50 至 120°C。

该方法可在 0.5 至 10Mpa 的运行压力下进行，优选 1.5 至 6Mpa 下进行。

在聚合区中可有利地维持一种或多种惰性气体，使惰性气体的量为惰性气体的总分压优选为气体总压力的 5 至 80%。惰性气体可为例如氮气或丙烷。

各种催化剂可以在所述提升管中任何位置加至提升管。然而，它们也可以在下降管中的任何位置加入。所述催化剂可以是任何物理状态，因此可使用固态或液态的催化剂。

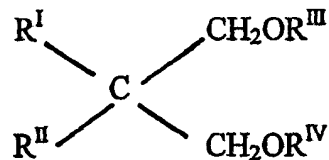
本发明的聚合方法中使用的齐格勒-纳塔催化剂的必要组分是包

含至少含一个钛-卤键的钛化合物和电子供体化合物(两者都承载于活化形式的卤化镁上)的固体催化剂组分。

另一种必要组分(助催化剂)是有机铝化合物,例如烷基铝化合物。任选加入外部供体。

- 5 所述催化剂中所用的固体催化剂组分包含选自醚、酮、内酯、含 N, P 和/或 S 原子的化合物以及单羧酸和二羧酸的酯的化合物的电子供体(内部供体)。特别合适的电子供体化合物为邻苯二甲酸酯,例如邻苯二甲酸二异丁基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二苯基酯和邻苯二甲酸苄基丁基酯。

- 10 其他特别合适的电子供体为下式的 1,3-二醚:



- 15 其中 R^I和 R^{II}相同或不同,为 C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₈环烷基或 C₇-C₁₈芳基; R^{III}和 R^{IV}相同或不同,为 C₁-C₄烷基;或者是其中 2 位的碳原子属于由 5、6 或 7 个碳原子组成并含有两个或三个不饱和结构的环结构或多环结构的 1,3-二醚。

公开的欧洲专利申请 361493 和 728769 中描述了这种类型的醚。

- 20 所述二醚(dieters)的代表性例子如下: 2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷和 9,9-双(甲氧基甲基)芴。

- 25 上述催化剂组分的制备依照不同方法进行。例如 MgCl₂ · nROH 加合物(具体地说是以球形粒子形式)和过量的含 TiCl₄ 的电子供体化合物反应,其中 n 通常为 1 至 3, ROH 是乙醇、丁醇或异丁醇。反应温度通常为 80 至 120℃。然后分离出固体并再次与 TiCl₄ 反应(存在或不存在电子供体化合物),其后分离并用烃等分试样清洗直到所有的氯离子都消失为止。固体催化剂组分中的钛化合物(用 Ti 表示)

通常占 0.5 至 10%重量。固定在固体催化剂组分上的电子供体化合物的量通常为二卤化镁的 5 至 20%摩尔。可用于制备固体催化剂组分的钛化合物为卤化钛和烃氧基卤化钛。四氯化钛为优选化合物。

5 上述反应导致形成了活性形式的卤化镁。文献中已知的其他用来生成活性形式的卤化镁的反应是从除镁的卤化物之外的镁化合物开始，例如羧酸镁。

用作助催化剂的烷基铝化合物包括三烷基铝(例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝)和含有两个或多个通过 O 原子或 N 原子或 SO₄ 或 SO₃ 基团彼此相互键合的 Al 原子的线形或环状烷基铝化合物。

10 烷基铝化合物的用量通常为 Al/Ti 比率 1 至 1000。

可用作外部供体的电子供体化合物包括芳族酸酯(如苯甲酸烷基酯)和特别是含至少一个 Si-OR 键的硅化合物，其中 R 是烃基。硅化合物有用的例子是二叔丁基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷。

15 上式的 1,3-二醚也可有利地使用。

如果内部供体是这些二醚之一，则可省去外部供体。

20 催化剂可与少量烯烃预接触(预聚合)，由此改善催化剂的性能和聚合物的形态。进行预聚合时使催化剂悬浮于烃溶剂(例如己烷或庚烷)中并在环境温度至 60°C 的温度下聚合足够的时间以制备 0.5 至 3 倍固体催化剂组分重量的聚合物。预聚合也可以上述温度条件在液态丙烯中进行，聚合物的产量可高达 1000 g/每克催化剂组分。

25 如上所述，本发明的聚烯烃组合物也可通过共混得到。采用已知的技术使用聚合方法得到的聚合物小球或粉末或颗粒进行共混，所述聚合物优选与固态矿物填料预混合(采用例如班伯里密炼机、Henshel 或 Lodige 混炼机)然后挤出。

如上所述，本发明的聚合物组合物适用于制备缓冲器和车辆的其他零件(例如侧带)。因此，采用常规技术将所述聚合物组合物制备为所述物品。

下列分析方法用来指征组分(A)的丙烯聚合物、组分(B)的橡胶共聚物和由其所得的组合物。

熔体流动速率: 根据 ASTM-D 1238 条件 L 测量。

[η]特性粘度: 在四氢化萘中于 135°C 测量。

5 乙烯: 根据红外(I.R.)光谱测量。

二甲苯可溶物和不溶物: 将 2.5 g 聚合物溶解于在 135°C 下搅拌的 250 ml 二甲苯中。20 分钟后, 在搅拌下将溶液冷却到 25°C, 然后静置 30 分钟。用滤纸过滤沉淀物, 将溶液在氮气流下蒸发, 将残留物在真空下 80°C 干燥至恒重。由此计算环境温度(25°C)下在二甲苯中溶解和不溶解的聚合物的重量百分数。

10 多分散性指数(P.I.): 聚合物的分子量分布的量度。为确定 P.I. 值, 在 200°C 下使用 Rheometrics(USA)销售的 RMS-800 平行板流变仪测量低模量值(例如 500Pa)时的模量分离, 操作时振动频率从 0.01 rad/秒增加到 100 rad/秒。根据模量分离值, P.I. 值可以用下面的方程导出:

$$15 \quad P.I. = 54.6(\text{模量分离})^{-1.76}$$

其中模量分离(MS)定义为:

$$MS = (G' = 500\text{Pa 时的频率}) / (G'' = 500\text{Pa 时的频率})$$

其中 G' 是储能模量, G'' 是低模量。

挠曲模量: 根据 ASTM-D 790 测量。

20 屈服抗张强度: ISO 方法 527。

断裂拉伸强度: ISO 方法 527。

断裂伸长和屈服伸长: ISO 方法 527。

纵向和横向热收缩:

25 在“SANDRETTO serie 7 190” (190 代表 190 吨的合模力)注塑机中铸造 100 × 200 × 2.5 mm 的板。

注射条件为:

熔融温度 = 250°C;

铸造温度 = 40°C;

注射时间 = 8 秒;

保留时间 = 22 秒;

螺旋直径 = 55 mm。

将所述板在铸造后 48 小时通过测径器测量, 得到的收缩率为:

5 纵向收缩率 = $[(200 - \text{读数值}) / 200] \times 100$

横向收缩率 = $[(100 - \text{读数值}) / 100] \times 100$

其中, 200 是板沿流动方向的长度(单位 mm), 在铸造后立即测量;

10 100 是板垂直于流动方向的长度(单位 mm), 在铸造后立即测量;
读数值是板在相应方向的长度, 在 48 小时后测量。

缺口 IZOD 冲击测试(-30°C 下): 根据 ASTM-D 256/A 测量。

以下给出的实施例用于举例说明而不是限制本发明。

实施例 1 和 2

15 固体催化剂组分的制备

球形的 MgCl_2 /醇加合物采用美国专利 2,399,054 的实施例 2 中描述的方法制备, 但是在 3000RPM 下操作而不是 10,000RPM。

将加合物通过加热在 30 至 180°C 的升高的温度和在氮气流下部分脱醇。

20 在配有冷凝器和机械搅拌器的 1 升烧瓶中, 在氮气流下加入 625 ml TiCl_4 。在 0°C 搅拌下加入 25 g 部分脱醇的加合物。然后将其在 1 小时内加热到 100°C; 当温度到达 40°C 时以摩尔比为 $\text{Mg/DIBF} = 8$ 加入邻苯二甲酸二异丁酯(DIBF)。

25 将温度在 100°C 保持 2 小时。然后将其待倾析, 并随后将热液体虹吸出来。加入 550 ml TiCl_4 并加热到 120°C 保持 1 小时。最后, 将其静置并趁热将液体虹吸出来; 将残余固体用 200 ml 无水己烷的等分试样在 60°C 下洗涤 6 次并在室温下洗涤 3 次。随后将固体在真空中干燥。

聚合

聚合在一系列反应器中连续进行，所述反应器配备有使一个反应器的产物运输至紧接的下一个反应器的装置。

5 在气相中，将氢丙烷和单体连续分析并加料以维持所要求的浓度保持恒定。

在聚合过程中，将三乙基铝(TEAL)活化剂和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)电子供体组分的混合物在反应器中在 30℃下与固体催化剂组分接触约 9 分钟，TEAL/催化剂重量比为约 5。TEAL 和电子供体化合物的用量为 TEAL/DCPMS 重量比为 5。

10 随后将催化剂输送到含过量液态丙烯的反应器中，在 25℃预聚合 33 分钟。

15 随后将预聚物输送到第一个气相反应器，在此丙烯发生均聚反应获得低熔体流动速率(MFR)的丙烯均聚物。将这样得到的产物随后输送到第二个反应器，在此丙烯均聚以得到高熔体流动速率的均聚物。最后，将第二个反应器的产物输送到第三个反应器，在此乙烯和丙烯共聚得到组分(B)。

每个反应器使用的聚合条件如表 I 所示，如此得到的产物的性能如表 II 所示。

表 I

实施例	1	2
1°反应器		
温度(°C)	85	85
聚丙烯(%重量)	33	31.5
MFR L g/10 分钟	3.3	3.4
2°反应器		
温度(°C)	85	85
聚丙烯(%重量)	33	32
MFR L (g/10 分钟)	57.5	50.6
二甲苯可溶物(%重量)	2.8	2.5
IVA(dl/g)	1.00	1.00
P.I.	10.1	9.5
3°反应器		
温度(°C)	75	75
乙烯/丙烯橡胶(%重量)	34	36.5
C2/(C2+C3)摩尔	0.481	0.503

注释: C2 = 乙烯; C3 = 丙烯

表 II

实施例	1	2
MFR L (g/10 分钟)	16.5	12.5
二甲苯可溶物(%重量)	24.8	26
乙烯含量(%重量)	23	25.6
IVS(dl/g)	2.34	2.46
挠曲模量(MPa)	1264	1202
屈服抗张强度(MPa)	22	20
屈服伸长(%a)	7	9
断裂拉伸强度(MPa)	14	15
断裂伸长(%a)	72	278
23℃的 IZOD 回能(KJ/m ²)	12.7	32
-30℃的 IZOD 回能(KJ/m ²)	6.9	7.9
纵向收缩率(%)	0.73	0.90
横向收缩率(%)	0.87	1.06

注释: IVS = 二甲苯可溶物的特性粘度。