

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03800612. X

[51] Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1285665C

[22] 申请日 2003.3.6 [21] 申请号 03800612. X

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 12 [33] US [31] 60/363,953

[86] 国际申请 PCT/IB2003/000835 2003. 3. 6

[87] 国际公布 WO2003/076509 英 2003. 9. 18

[85] 进入国家阶段日期 2004. 1. 5

[71] 专利权人 巴赛尔聚烯烃意大利股份公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 T·格罗格弗斯基 R·G·布塔拉

C·Y·韩 G·J·艾尼斯

P·戈布提

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

高韧性聚烯烃组合物

[57] 摘要

适合制备单层屋面薄膜材料的聚烯烃组合物，包括：(A) 约 15—40 重量% 的丙烯与式  $H_2C = CHR^1$  的至少一种  $\alpha$ -烯烃的结晶共聚物，其中  $R^1$  为 H 或  $C_{2-8}$  直链或支链烷基，共聚物中丙烯含量至少约 90 重量%，室温下在二甲苯中的溶解度低于约 15 重量%；(B) 约 60—85 重量% 弹性体部分，其含有：(1) 丙烯与乙烯的共聚物，该共聚物含有约 20—35 重量% 的乙烯，室温下在二甲苯中溶解度大于约 70 重量%，二甲苯溶解部分特性粘度大于约 3.0dl/g；和 (2) 乙烯与至少一种式  $H_2C = CHR^2$  的  $\alpha$ -的共聚物。其中  $R^2$  为  $C_{2-8}$  直链或支链烷基，该共聚物含有约 15—40 重量% 的  $\alpha$ -烯烃，室温下二甲苯中溶解度大于约 25 重量%，二甲苯中溶解部分特性粘度约在 0.5—5.0dl/g 之间；(1)/(2) 重量比值约在 1:5—5:1 范围内。本发明的聚烯

烃组合物，宜通过至少三个阶段的序列聚合制备，其断裂拉伸强度  $\geq 25MPa$ ，断裂伸长率  $\geq 700MPa$ ，韧性  $\geq 150MPa$ 。

1. 一种聚烯烃组合物，其包括：

(A) 15-40 重量%的丙烯与式  $H_2C=CHR^1$  的至少一种 $\alpha$ -烯烃的结晶共聚物，其中  $R^1$  为 H 或  $C_{2-8}$  直链或支链烷基，共聚物中丙烯含量至少 90 重量%，室温下在二甲苯中的溶解度低于 15 重量%；

(B) 60-85 重量%弹性体部分，其含有：

(1) 丙烯与乙烯共聚物，该共聚物任选含有 0.5-5 重量%的二烯、含有 20-35 重量%的乙烯，其在室温下在二甲苯中溶解度大于 70 重量%，二甲苯溶解部分特性粘度大于 3.0dl/g，最高达 6.0dl/g；和

(2) 乙烯与至少一种式  $H_2C=CHR^2$  的 $\alpha$ -烯烃的共聚物，其中  $R^2$  为  $C_{2-8}$  直链或支链烷基，该共聚物任选含有 0.5-5 重量%二烯，含有 15-40 重量%的 $\alpha$ -烯烃，室温下二甲苯中溶解度大于 25 重量%，二甲苯中溶解部分特性粘度在 0.5-5.0dl/g 之间；

(1)/(2) 重量比值在 1:5-5:1 范围内。

2. 如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物，其特征在于，结晶共聚物(A)含量在 15-35 重量%之间。

3. 如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物，其特征在于，结晶共聚物(A)中丙烯含量至少为 95 重量%，室温下二甲苯中的溶解度低于 10 重量%。

4. 如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物，其特征在于，结晶共聚物(A)中，所述 $\alpha$ -烯烃为乙烯。

5. 如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物，其特征在于，(B)部分中的共聚物(1)含有 25-30 重量%的乙烯，室温下在二甲苯中溶解度大于 75 重量%，二甲苯溶解部分特性粘度数在 3.5-5.0dl/g 之间。

6. 如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物，其特征在于，(B)部分中的共聚物(2)含有 20-35 重量%的 $\alpha$ -烯烃，室温下二甲苯中溶解度大于 30 重量%，二甲苯中溶解部分特性粘度在 1.0-4.5dl/g 之间。

7. 如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物，其特征在于，(B)部分中的共聚物(2)中，所述 $\alpha$ -烯烃为 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。

8. 如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物，其特征在于，根据 ASTM D 882 在 100 微米薄膜上测得其断裂拉伸强度 $\geq 25$ MPa，根据 ASTM D 882 在 100 微米薄膜上测

得其断裂伸长率 $\geq 700\text{MPa}$ ，根据 ASTM D 638 在 1 毫米薄片上测得其韧性 $\geq 150\text{MPa}$ 。

9. 如权利要求 8 所述的聚烯烃组合物，其特征在于，根据 ASTM D 882 在 100 微米薄膜上测得其断裂拉伸强度 $\geq 28\text{MPa}$ ，根据 ASTM D 882 在 100 微米薄膜上测得其断裂伸长率 $\geq 750\text{MPa}$ ，根据 ASTM D 638 在 1 毫米薄片上测得其韧性 $\geq 170\text{MPa}$ 。

10. 如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物，其特征在于所述组合物可通过至少三个阶段的序列聚合制备得到，序列聚合在含有三烷基铝化合物、任选的给电子体和一种固体催化剂组分的催化剂存在下进行，固体催化剂组分含有钛的卤化物或卤素-醇盐和负载在无水氯化镁上的给电子体化合物。

11. 一种如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物的制备方法，其包括至少三个序列聚合阶段，每一个后续聚合反应在前面聚合反应生成的聚物质存在下进行，其特征在于结晶共聚物(A)在至少一个第一阶段制备，弹性体部分(B)在至少两个后续阶段制备，所有聚合反应阶段都在含有三烷基铝化合物、任选的给电子体和一种固体催化剂组分的催化剂存在下进行，固体催化剂组分含有钛的卤化物或卤素-醇盐和负载在无水氯化镁上的给电子体化合物，用 BET 测得该固体催化剂组分的表面积小于 200 平方米/克，孔隙率高于 0.2 毫升/克。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于序列聚合反应阶段都在气相中进行。

13. 一种片材，其含有如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物。

14. 一种单层屋面片材，其含有如权利要求 1 所述的聚烯烃组合物。

## 高韧性聚烯烃组合物

本发明涉及保持柔软性、良好的机械性能的同时韧性提高的聚烯烃组合物，其适合用作平板材料，例如覆盖工业和商业平屋顶的单层屋面薄膜和用于其它屋面施工。这些组合物通过序列聚合方法得到。

传统上，建筑工业用常规组合的沥青或玻璃纤维屋面材料作为屋顶结构的较佳材料。然而，最近几年，薄膜屋面材料因其耐冷龟裂性、容易安装和全面改善、提高长时间防漏性等，已取代了传统材料作为较佳屋面材料。而且，薄膜系统安装更容易、更安全，因此更符合承包商和消费者的要求。

在此领域中两种类型的薄膜：热塑性和弹性体。

聚氯乙烯(PVC)、氯化聚乙烯(CPE)、氯磺化聚乙烯等制成的热塑性薄膜可采用热封或溶剂粘焊方法可靠密封，密封部分强度较高；但这种薄膜也存在严重的缺点。例如，热塑性材料必须增塑，才具有用于屋面薄膜材料必需的柔性，但是增塑剂相当贵，随时间从薄膜浸出使柔性下降、变脆、耐冷龟裂性降低。而且，热塑性材料接受填料的能力有限。此外，从无氯环境趋势看，需要 PVC 片材的替代品。

弹性体薄膜，例如硫化乙烯/丙烯/二烯三元共聚物 EPDM 橡胶，因其杰出的耐候性和柔性迅速得到认可。这种材料通常在硫或含硫化合物的存在下硫化聚合物组合物制得。然而，这种薄膜因为 EPDM，尤其是固化 EPDM 缺乏粘合性，对其自身很难密封，因此需要一种粘合剂接合薄膜，才能得到不漏、连续的屋面覆盖材料。这种粘合剂大大增加了材料成本，涂布困难而且费时间。另外，粘合剂效果随时间通常变弱，引起薄膜分层，随后引起屋面覆盖材料渗漏。弹性体薄膜也需要额外的、昂贵的固化步骤。

为了避免固化工序，提出用含有 EPDM 和如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、其它类似的烯烃型聚合物等高度结晶热塑性促进剂的片材用于屋面施工。例如，美国专利 5, 256, 228 披露了用一种热接合型片材作屋面材料，其由未固化的聚合物组合物制备，组合物包括 100 重量份聚合物共混物，共混物含有 50-90 重量份、结晶度最高为 2 重量%的聚烯烃和 10-50 重量份如 HDPE 或 LDPE 等高度结晶热塑性促进剂；50-250 重量份填料；20-150 重量份加工助剂。

不过，结晶聚乙烯树脂的存在有很多不利因素。例如，高度结晶使热尺寸稳定性降低，在此方面大温度范围内可以观察到膨胀或收缩；可导致片材的皱折或应力。而且，聚乙烯的较低温度的熔融性使材料在高温下使用受到限制，例如深色片材。最后，聚乙烯熔融温度范围窄，导致热焊接加工范围窄。

因为聚烯烃的典型性质(例如化学惰性、机械性能和无毒性)，具有良好机械性能的聚烯烃组合物可用在很多领域中；而且，这种组合物具有杰出的成本/性能比。在本领域中，这种组合物已通过丙烯、任选的含量少的烯烃共聚单体和乙烯/丙烯或乙烯/ $\alpha$ -烯烃混合物序列共聚制备得到。基于卤化钛化合物负载在氯化镁上的催化剂用于催化上述聚合。

例如，同名申请人的美国专利 5, 286, 564，描述了柔性聚烯烃组合物，其含有：  
(重量份)

A) 10-50 份全同立构丙烯均聚物或共聚物；

B) 5-20 份乙烯共聚物，其在室温下不溶于二甲苯；和

C) 40-80 份乙烯/丙烯共聚物，乙烯重量含量小于 40 重量%，室温下溶于二甲苯；该共聚物特性粘度较佳为 1.7-3dl/g。

该组合物弯曲模量值小于 150MPa，肖氏 D 硬度在 20-35 之间。实施例 1-5 中制备的组合物断裂拉伸强度在 13.8-17.3MPa 范围内，尽管这些机械性能在某些应用上是适合的；但在许多应用上，例如用于屋面片材，这些聚合物的韧性不令人满意，而韧性与断裂拉伸强度和断裂伸长率紧密相关。韧性是屋顶应用的基本要素，因为在风的作用下，屋顶有断裂的趋势。

本领域众所周知，热塑性聚烯烃组合物的强度和柔性随着橡胶含量的减少而增强；不过，强度增强的同时伴随着刚性增大，导致各种缺点。例如，柔性薄膜的刚度增大限制其在拐角、烟囱、通风口等处的安装，因为在这些地方薄膜必须足够柔性才能弯曲环绕这些障碍。

同名申请人的欧洲专利申请号 1202876.7 申请书中，描述了一种聚烯烃组合物，其包括：

A) 8-25 重量%的结晶丙烯均聚物或共聚物；和

B) 75-92 重量%弹性体部分，其含有丙烯与 15-32 重量%乙烯的弹性体的第一共聚物，其二甲苯溶解部分的特性粘度在 3.0-5.0dl/g 范围内；和丙烯与大于约 32 但小于 45 重量%乙烯的弹性体的第二共聚物，其二甲苯溶解部分的特性粘度在 4.0-6.5dl/g 范围内。

该聚烯烃组合物弯曲模量值小于 60MPa，硬度很好(肖 A 度小于 90)；不过，韧性差。实际上，上述申请书中实施例 1-3 制备的聚烯烃组合物，其断裂拉伸强度分别等于 5.5、11.7 和 11.2MPa。因为柔韧性增加的同时，刚性增大，如上所述的这些数值的组合物用作屋面片材不能完全令人满意。

因此强烈需要较容易安装的更柔软材料，同时韧性、强度、抗撕裂性和抗穿孔性优异。换句话说，需要聚烯烃组合物在易变温度范围内的柔性、韧性和良好的机械性能之间达到良好的平衡；而且，这些组合物必须可热封、耐油，暴露在自然环境中不降解。

本发明涉及一种聚烯烃组合物，其含有：

(A) 约 15-40 重量%的丙烯与式  $H_2C=CHR^1$  的至少一种 $\alpha$ -烯烃的结晶共聚物，其中  $R^1$  为 H 或  $C_{2-8}$  直链或支链烷基，共聚物中丙烯含量至少约 90 重量%，室温下在二甲苯中的溶解度低于约 15 重量%；

(B) 约 60-85 重量%弹性体部分，其含有：

(1) 丙烯与乙烯共聚物，该共聚物任选含有约 0.5-5 重量%的二烯、含有约 20-35 重量%的乙烯，其在室温下在二甲苯中溶解度大于约 70 重量%，二甲苯溶解部分特性粘度大于约 3.0dl/g，最高达约 6.0dl/g；和

(2) 乙烯与至少一种式  $H_2C=CHR^2$  的 $\alpha$ -烯烃的共聚物，其中  $R^2$  为  $C_{2-8}$  直链或支链烷基，该共聚物任选含有约 0.5-5 重量%二烯，含有约 15-40 重量%的 $\alpha$ -烯烃，室温下二甲苯中溶解度大于约 25 重量%，二甲苯中溶解部分特性粘度约在 0.5-5.0dl/g 之间；

(1)/(2) 重量比值约在 1:5-5:1 范围内。

本发明也涉及上述报道的聚烯烃组合物的制备方法，其包括至少三个序列聚合阶段，每一个后续聚合反应在前面聚合反应生成的聚合物存在下进行，其中结晶共聚物(A)在第一阶段制备，弹性体部分(B)在至少两个后续阶段制备。按照较佳实施方式，所有聚合反应阶段都在含有三烷基铝化合物、任选的给电子体和一种固体催化剂组分的催化剂存在下进行，固体催化剂组分含有钛的卤化物或卤素-醇盐和负载在无水氯化镁上的给电子体化合物，该固体催化剂组分的表面积(由 BET 测试得到)小于约 200 平方米/克，孔隙率(由 BET 测试得到)高于约 0.2 毫升/克。

本发明聚烯烃组合物的强度和韧性得到了显著的提高，同时刚性没有损失；另一方面，申请者惊奇地发现本发明组合物的刚性比现有技术的低橡胶含量组合物的刚性有所降低。更具体地说，本发明组合物韧性高，其断裂拉伸强度和断裂伸长

率比现有技术用于柔性屋顶薄膜的热塑性树脂的断裂拉伸强度和断裂伸长率高得多证明了这一点，同时刚性显著减小。

本发明组合物在柔性和机械性能，尤其是弯曲模量和肖氏 D 硬度之间保持很好的平衡，同时保留良好的弹性体性能。这些柔软组合物，甚至在拐角和烟囱周围也容易安装，表现出良好的强度和抗撕裂性，同时提高了抗风举(uplift)性和抗穿孔性；而且，具有长时间可焊性。

本发明聚烯烃组合物含有约 15-40%、更佳约 15-35%、更佳约 20-30 重量%的丙烯结晶共聚物(A)，和约 60-85%、更佳约 65-85%、更佳约 70-85 重量%的弹性体部分(B)。

本发明描述中，“室温”近似 25°C。

本发明组合物中的结晶共聚物(A)为丙烯与一种 $\alpha$ -烯烃  $H_2C=CHR^1$  的共聚物，其中  $R^1$  为 H 或  $C_{2-8}$  直链或支链烷基，共聚物中丙烯含量至少约为 90 重量%，更佳至少约 95 重量%。该共聚物在室温下二甲苯中的溶解度低于约 15 重量%，更佳低于约 10 重量%，更佳低于约 8 重量%。该 $\alpha$ -烯烃宜为乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基戊烯、1-己烯、1-辛烯或它们的混合物，乙烯更佳。

本发明聚烯烃组合物中的弹性体部分(B)包括丙烯与乙烯的共聚物和乙烯和  $H_2C=CHR^2$  的 $\alpha$ -烯烃的共聚物，其中  $R^2$  为  $C_{2-8}$  直链或支链烷基。在这里“弹性体”指低结晶或无定形聚合物，室温下二甲苯中溶解度大于约 40 重量%。

含有约 20-35 重量%、更佳约为 25-30 重量%乙烯的丙烯与乙烯共聚物(1)，室温下二甲苯中溶解度大于约 70%，更佳大于约 75 重量%；二甲苯中溶解部分特性粘度约在 3.0-6.0 dl/g 之间，更佳约 3.5-5.0 dl/g，更佳约 4.0-4.5 dl/g。

共聚物(2)为乙烯与至少一种式  $H_2C=CHR^2$  的 $\alpha$ -烯烃、任选含有 0.5-5 重量%的二烯的共聚物，其中  $R^2$  为  $C_{2-8}$  直链或支链烷基；该 $\alpha$ -烯烃宜为 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯，1-丁烯更佳。该 $\alpha$ -烯烃含量约在 15%-40 重量%之间，更佳约在 20-35 重量%之间。室温下共聚物(2)在二甲苯中的溶解度大于约 25 重量%，更佳大于约 30 重量%，二甲苯溶解部分的特性粘度约在 0.5-5.0 dl/g 之间，更佳约在 1.0-4.5 dl/g 之间。

如前面报道，弹性体部分(B)的共聚物(1)和(2)中可含有二烯，共轭或非共轭二烯，例如 1,4-己二烯，1,5-己二烯和亚乙基-1-降冰片烯等。若有二烯，则其相对于(B)部分重量的含量约为 0.5-5 重量%。弹性体共聚物(1)/(2)重量比约在 1:5-5:1 之间，更佳约在 1:2-2:1 之间。

本发明聚烯烃组合物，宜通过至少三个阶段的序列聚合制备，具有高韧性，特别是断裂拉伸强度 $\geq 25\text{MPa}$  (ASTM D 882, 100 微米薄膜上)，更佳 $\geq 28\text{MPa}$ ；断裂伸长率 $\geq 700\text{MPa}$  (ASTM D 882, 100 微米薄膜上)，更佳 $\geq 750\text{MPa}$ ；韧性 $\geq 150\text{MPa}$  (ASTM D 638, 1 毫米薄片上)，更佳 $\geq 170\text{MPa}$ 。

而且，该组合物的弯曲模量 $\leq 130\text{MPa}$ ，较佳 $\leq 100\text{MPa}$ ，更佳 $\leq 80\text{MPa}$ ；肖氏 D 硬度 $\leq 40^\circ\text{S}$ ，较佳约在 25-35 之间；MFR $< 1.0$  克/10 分钟，较佳 $< 0.8$  克/10 分钟，更佳 $< 0.6$  克/10 分钟。

根据本发明较佳实施方式，聚烯烃组合物为球状颗粒，平均直径约在 250-7,000 微米之间，流动性小于约 30 秒，堆积密度(压实)大于约 0.4 克/毫升。

本发明聚烯烃组合物由至少三个阶段的序列聚合制备得到；根据本发明较佳实施方式，序列聚合在含有三烷基铝化合物、任选的给电子体和一种固体催化剂组分的催化剂存在下进行，固体催化剂组分含有钛的卤化物或卤素-醇盐和负载在无水氯化镁上的给电子体化合物。

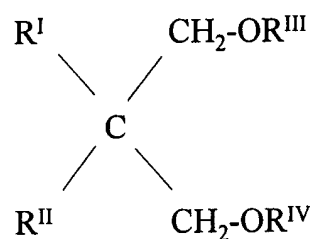
本发明还涉及如上所报道的聚烯烃组合物的制备方法，该方法包括至少三个序列聚合阶段，每一个后续聚合反应在前面聚合反应生成的聚合物存在下进行，其中结晶共聚物(A)在至少一个第一阶段制备，弹性体部分(B)在至少两个后续阶段制备。聚合反应阶段在 Ziegler-Natta 催化剂和/或茂金属催化剂存在下进行。

适合的 Ziegler-Natta 催化剂如 EP-A-45 977 和美国专利 4,399,054 所述，这里引入作参考；其它例子如美国专利 4,472,524 所述，这里引入作参考。

用在该催化剂中的固体催化剂成分包括选自醚、酮、内酯、含有氮、磷和/或硫原子的化合物、单羧酸酯和二羧酸酯的化合物的化合物作为给电子体(内给体)。

特别适合的给电子体化合物为邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苯酯和邻苯二甲酸苄丁酯。

其它适合的给电子体如下式的 1,3-二醚：



其中， $\text{R}^{\text{I}}$  和  $\text{R}^{\text{II}}$  是相同的或不同的  $\text{C}_{1-18}$  烷基、 $\text{C}_{3-18}$  环烷基或  $\text{C}_{7-18}$  芳基基团； $\text{R}^{\text{III}}$  和  $\text{R}^{\text{IV}}$  是相同的或不同的  $\text{C}_{1-4}$  烷基基团；给电子体也可以是 1,3-二醚，其中 2 位上的碳原子属于由 5,6,7 个碳原子构成的单环或多环结构，不饱和度为 2 或 3。

这一类型的醚如 EP-A-361 493 和 EP-A-728 769 中所述。

该二醚的代表性例子是 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。

上述催化剂组分按照不同方法制备。

按照较佳制备方法,  $MgCl_2 \cdot n ROH$  加合物(特别是球状颗粒)其中,  $n$  通常是 1-3, ROH 为乙醇、丁醇或异丁醇, 与过量的含有给电子体化合物的  $TiCl_4$  反应。反应温度通常为 80-120°C。然后分离固体, 在给电子体化合物的存在或不存在下, 再次与  $TiCl_4$  反应, 然后分离, 用等份的烃洗涤直至洗去所有的氯离子。

在固体催化剂组分中, 钛化合物, 以 Ti 表示, 含量通常约为 0.5-10 重量%。相对于镁的二卤化物, 保留固定在固体催化剂组分中的给电子体化合物的摩尔量通常约为 5-20%。

用于制备固体催化剂组分的钛化合物为钛的卤化物和卤素醇盐。较佳化合物为四氯化钛。

上述反应生成活性镁卤化物。文献中已知其它反应使用卤化物以外的镁化合物, 例如羧酸镁生成活性镁卤化物。

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、三正丁基铝等, 直链或环形烷基铝化合物, 其中, 两个或两个以上的铝原子通过氧原子或氮原子、 $SO_3$  或  $SO_4$  基团相互 合。烷基铝化合物的用量通常为铝/钛比值约在 1-1000 之间。

可用作外给体的给电子体化合物包括苯甲酸烷基酯等芳族酸酯, 特别是含有至少一个  $Si-OR$  的硅化合物, 其中 R 是烃基。硅化合物的例子是(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) $_2Si(OCH_3)_2$ 。也可用具有上式的 1,3-二醚。如果内给体是这些二醚中的一个, 那么可以省去外给体。

固体催化剂组分表面积(由 BET 测试得到)宜小于约 200 平方米/克, 更佳约 80-170 平方米/克之间, 孔隙率(BET 测试得到)宜大于约 0.2 毫升/克, 更佳约 0.25-0.5 毫升/克。

催化剂可以预先与少量的烯烃接触(预聚合), 使催化剂在烃溶剂中保持悬浮, 聚合反应温度从环境温度至 60°C, 生成重量约为催化剂重量 0.5-3 倍的聚合物。该操作也可以在液体单体中进行, 这时生成重量为催化剂重量的 1000 倍的聚合物。

用上述催化剂制备的聚烯烃组合物为球状颗粒，颗粒平均直径约在 250-7,000 微米之间，流动性约小于 30 秒，堆积密度(压实)大于约 0.4 克/毫升。

用于本发明方法中的其它催化剂是茂金属型催化剂，如 EP-A-0 129 368 和美国专利 5,324,800 所述，这里引入作参考；特别是桥联茛基茂金属，如 EP-A-0 485 823 和美国专利 5,145,819 所述，这里引入作参考。另一类适合的催化剂为所谓的约束几何构型催化剂，如 EP-A-0 416 815, EP-A-0 420 436, EP-A-0 671 404, EP-A-0 643 066 和 WO 91/04257。这些茂金属化合物可用于生产弹性体部分(B)的共聚物(1)和(2)。

按照较佳实施方式，本发明聚合方式包括三个阶段，所有阶段均在 Ziegler-Natta 催化剂存在下进行，其中，第一阶段：相关单体聚合生成结晶共聚物(A)；第二阶段：丙烯、乙烯和任选的二烯的混合物聚合生成共聚物(B) (1)；第三阶段：乙烯、 $\alpha$ -烯烃  $H_2C=CHR^2$  和任选的二烯的混合物聚合生成共聚物(B) (2)。

聚合反应阶段可在液相、气相或液-气相中进行。较佳的，结晶共聚物部分(A)聚合反应在液体单体中进行(例如：用液体丙烯作稀释液)，而共聚物(B) (1)和(B) (2)共聚反应阶段在气相中进行，除了部分丙烯的脱气之外没有中间阶段。按照最佳的实施方式，所有三个序列聚合反应都在气相中进行。

制备结晶共聚物(A)与制备共聚物(B) (1)和(B) (2)聚合反应阶段的反应温度可以相同，也可以不同，较佳约在 40-90°C 之间；制备(A)部分反应温度约在 50-80°C 之间更佳，制备共聚物(B) (1)和(B) (2)反应温度约在 40-80°C 之间更佳。

制备(A)部分聚合反应阶段的压力，如果在液体单体中进行，是在所用的操作温度下液体丙烯的蒸汽压，可通过添加到催化剂混合物中的少量惰性稀释剂的蒸汽压、单体过压和任选的用作分子量调节剂的氢来调节。

聚合反应压力，如果在液相中进行，宜约在 33-43 巴之间；如果在气相中进行，约在 5-30 巴之间。三个阶段的停留时间取决于两部分间所要求的比值，约在 15 分钟至 8 小时之间。可使用本领域已知的传统的分子量调节剂如链转移剂(例如，氢或  $ZnEt_2$ )。

本发明组合物可与其它弹性体聚合物结合使用，这些聚合物例如乙烯/丙烯共聚物(EPR)、乙烯/丙烯/二烯三元聚合物(EPDM)、乙烯与  $C_{4-12}\alpha$ -烯烃(例如乙烯/1-辛烯共聚物、商品名为 Engage®的共聚物)的共聚物和上述共聚物的混合物等。这种弹性体聚合物在整个组合物中的含量为 5-80 重量%。

除了聚合物组分，本发明的组合物还可以与普通的添加剂共混，例如增强和

非增强填料、颜料、成核剂、增量油、矿质填料、阻燃剂(例如三水合铝)、抗氧化剂、防紫外线剂(例如二氧化钛)、紫外线稳定剂、润滑剂(例如油酰胺)、防粘连剂、抗静电剂、蜡、填料的偶联剂和其它聚合物配混技术中已知的加工助剂。颜料和其它添加剂占基于聚合物组分和添加剂的整个组合物的最高至约 50 重量%；颜料和填料较佳约为全部组合物的 0-30 重量%。

从上述性能来看，本发明聚烯烃组合物在生产用于工业和商业覆盖平屋顶材料的屋顶材料薄膜，和在其它屋面施工中是很有价值的。实际上，其韧性大，同时保持柔软性和良好的机械性能。

而且，本发明的聚烯烃组合物制成的屋顶材料薄膜防风雨、制造廉价、耐用、平均使用寿命远远大于约目前用玻璃纤维或沥青制成的商业用屋顶板的使用寿命。

本发明聚烯烃组合物制成的屋顶薄膜材料可采用传统上用填充的聚合物组合物生产的屋顶薄膜材料的任何方法制得。例如，可用传统的辊炼法、压延法或挤出技术形成薄膜。也可用其它方法包括喷涂法和辊模成型法。按照本发明较佳实施方法，本发明聚合物组合物可以制成厚约 5-200 密耳的片。此时该片可以切割成要求的长度和宽度尺寸。

由本发明组合物制成的屋顶薄膜材料可任选地用稀松无纺织物增强。除了屋顶薄膜材料，本发明的聚烯烃组合物可用来生产底层材料，用以取代屋面油毡。

屋面薄膜材料可用与传统的沥青或玻璃纤维薄膜相同的方式施工于相同的环境中。其重量轻、设计屋面支持结构时可能节省成本、容易施工。其强度和耐用性优异，具有优良的温度稳定性、耐候性和回弹性。

覆盖屋面的方法包括以下步骤：把本发明的聚合材料片施加在要覆盖的屋面上；重叠层的邻边；加热重叠区域到稍微高于片材的软化点，用热和在足够的压力下接合重叠区域，才能具有可接受的接合强度。聚合物组合物具有足够的自粘性不需要使用粘合剂。

用下述分析方法测定详细描述中和实施例中报道的性能。

性能	方法
熔体流动速率 (MFRL)	ASTM D 1238 条件 L (230℃, 2.16 千克)
乙烯重量%	红外光谱分析
1-丁烯重量%	红外光谱分析
特性粘度	在四氢化萘中, 135℃
肖氏 D 硬度	ASTM D 2240
23℃下弯曲模量	ASTM D730M(3 小时后)
拉伸模量	ASTM D882, 100 微米流延薄膜上, 速度 5 毫米/分
2%正切模量	ASTM D638, 1 毫米挤出薄片, 25.4 毫米 × 152.4 毫米 (1'' × 6'') 冲切, 没有伸长计; 测试速度 25.4 毫米/分 (1'' / 分); 测试温度 23℃、-40℃和 85℃。该实验表征材料刚度
断裂拉伸强度和屈服拉伸强度	1) ASTM D882, 3 小时后, 100 微米流延薄膜上, 速度 50 毫米/分 2) ASTM D 638, 23℃下, 测试速度 50 毫米/分在 1 毫米挤出片上。IV 型冲切, 没有伸长计。测试温度-40℃, 用环境室和 D 1822S 型样条
断裂伸长率和屈服伸长率	1) ASTM D 882, 3 小时后, 100 微米流延薄膜上, 测试速度 50 毫米/分 2) ASTM D 638, 1 毫米挤出片上。IV 型冲切, 没有伸长计。测试温度-40℃, 用环境室和 D 1822 S 型样条
韧性	ASTM D 638, 在 1 毫米挤出片上; 测试温度 23℃和-40℃。韧性为应力-应变曲线下的面积
抗撕裂性	ASTM D1004; 测试温度 23℃; 测试速度 50 毫米/分; 使用 V-型冲切样条

纵向 CLTE	ASTM E831-86;在测试前,试样在 TMA(热机械分析仪)中 120℃下放置 10 分钟,消除注射成型制成的样条(2.5 毫米厚,10 毫米长)中的应力。然后膨胀在温度 0-45℃之间,在平探针(3.66 毫米直径)下 3℃/分扫描速度,负载 1 毫牛下测试。
表面积	B. E. T
孔隙率	B. E. T
堆积密度	DIN 53194

#### 室温下二甲苯中溶解度测定(重量%)

135℃搅拌下,将 2.5 克聚合物溶解在 250 毫升二甲苯中。20 分钟后溶液在搅拌下冷却到 25℃,然后使其沉淀 30 分钟。

沉淀物用滤纸过滤;溶液在氮气流下蒸发,残留物在 80℃下真空干燥,直至恒重。然后可以计算室温下聚合物溶解在二甲苯中的重量百分率。认为室温下聚合物不溶于二甲苯的重量百分率是聚合物全同立构指数。这个数值基本上符合通过沸腾的正庚烷萃取法测定的全同立构指数,该全同立构指数定义为聚丙烯的全同立构指数。

除了另有说明,各种物理机械分析所用的试样都是用 Negri & Bossi 注射压力机 90 模塑制备,用 IRGANOX R 1010 受阻酚稳定剂(0.05 重量%)和 IRGAFOS 168 亚磷酸酯稳定剂(0.1 重量%)稳定样品后,用 Berstorff 双螺杆挤出机(机筒直径 25 毫米)210℃下造粒。

条件如下:

- 熔体温度: 220℃;
- 模具温度: 60℃;
- 注射时间: 9 秒;
- 冷却时间: 15 秒。

试验样板的尺寸为 127×127×2.5 毫米。样板被切成 C-型哑铃形,经受拉伸强度试验,十字头(head)速度 500 毫米/分。用于弯曲模量和肖氏 D 硬度的样条也是用这些试验样板切割成的。所有样条切割方向平行于前进前沿,因此垂直于流动方向。

## 实施例 1 和 2

### 催化剂体系的制备

含有  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  加合物的催化剂组分如下述制备：将 28.4 克无水  $\text{MgCl}_2$ 、49.5 克纯无水乙醇、100 毫升 ROL OB/30 凡士林油和 100 毫升硅油（粘度为 350cs）加到浸在温度调节浴的烧瓶中，在惰性气氛中  $120^\circ\text{C}$  下搅拌，直到  $\text{MgCl}_2$  完全溶解。然后，一直在惰性气氛下，混合物被热转移到装备有加热夹套的 150 毫升容器中，容器中含有 150 毫升凡士林油和 150 毫升硅油。混合物保持在  $120^\circ\text{C}$  下搅拌，搅拌用 Hanke & Kunkel K.G. Ika Werke Ultra Turrax T-45 N 搅拌器进行。该搅拌器以 3000 rpm 搅拌 3 分钟。混合物排入 2 升含有 1000 毫升无水正庚烷的容器中搅拌、冷却，最后温度不超过  $0^\circ\text{C}$ 。过滤得到  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$  微球，室温下真空干燥。将这样得到的干加合物，在氮气流下温度从  $50^\circ\text{C}$  逐渐升到  $100^\circ\text{C}$  进行加热脱醇，直至醇含量为每摩尔  $\text{MgCl}_2$  中 1.1 摩尔。

这样制备的部分脱醇的加合物的表面积为 11.5 平方米/克，孔隙率为 0.13 毫升/克，堆积密度为 0.564 克/毫升。

$0^\circ\text{C}$ 、搅拌下，将得到的 25 克加合物加到 625 毫升  $\text{TiCl}_4$  中。然后混合物在 1 小时内加热到  $100^\circ\text{C}$ 。当温度达到  $40^\circ\text{C}$  时，添加邻苯二甲酸二异丁酯，添加量使镁/邻苯二甲酸二异丁酯摩尔比为 8。得到的混合物在  $100^\circ\text{C}$  下加热 2 小时以上，然后使其沉淀，用虹吸管抽出热液体，添加 550 毫升  $\text{TiCl}_4$ ，混合物在  $120^\circ\text{C}$  下加热 1 小时。

使得到的混合物沉淀，用虹吸管抽出热液体。固体用 200 毫升  $60^\circ\text{C}$  无水己烷洗 6 次，室温下用 200 毫升无水己烷洗三次以上。

真空干燥后，固体孔隙率等于 0.383 毫升/克，表面积等于 150 平方米/克。

### 一般聚合反应方法

聚合反应在不锈钢流化床反应器中进行。

在聚合反应中，用气相色谱连续分析每个反应器中的气相，测定乙烯、丙烯和氢的含量。乙烯、丙烯、1-丁烯和氢的加料方式：用仪器测试和/或调节单体的流量，使聚合反应过程中它们在气相中含量保持恒定。

操作分三个阶段连续进行，每一个包括气相中单体聚合反应。

在 80 升、内温  $20^\circ\text{C}$  的不锈钢环管反应器中，丙烯在液体丙烷中在催化体系的存在下预聚 30 分钟，丙烯加料量为 30 千克/小时，催化剂体系含有如上制备的固

体组分(26 千克/小时)、10%己烷溶液中的 75-80 克/小时的三乙基铝(TEAL)和适量的二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)给体, TEAL/DCPMS 重量比值为 5。催化剂按照上面报道的方法制备。

第一阶段- 这样得到的预聚物排入第一个气相反应器中, 该反应器温度 60°C, 压力 14 巴。然后, 氢、丙烯、乙烯和惰性气体按表 1 中的比值和量添加, 得到的气相组成如表 1 所示, 聚合反应时间如表 1 所示。

第二阶段- 取样进行不同分析后, 将第一阶段得到的聚合物排入第二气相反应器, 该反应器温度 60°C, 压力 18 巴。然后, 氢、丙烯、乙烯和惰性气体按表 1 中的比值和量添加, 得到的气相组成如表 1 所示, 聚合反应时间如表 1 所示。

第三阶段-取样进行不同分析后, 将第二阶段得到的聚合物排入第三气相反应器, 该反应器温度 75°C, 压力 14 巴。然后, 氢、乙烯、1-丁烯和惰性气体按表 1 中的比值和量添加, 得到的气相组成如表 1 所示, 聚合反应时间如表 1 所示。

聚合反应末期, 颗粒状聚合物在大气压下排入容器中, 在容器中通入逆流蒸汽提残留的单体。此后, 聚合物排入容器中, 通入 80-90°C 逆向氮气流干燥聚合物。

上述方法的操作条件和由该操作条件得到的聚合物组合物的分析结果分别如表 1 和 2 所示。

### 实施例 3-5

重复实施例 1 的聚合步骤, 但在聚合反应阶段用下述条件:

- 阶段 1, 聚合反应在 60°C、压力 14 巴下进行, 反应时间如表 1 所示;
- 阶段 2, 聚合反应在 60°C、压力 18 巴下进行, 反应时间如表 1 所示;
- 阶段 3, 聚合反应在 77°C、压力 14 巴下进行, 反应时间如表 1 所示。

上述过程所用的操作条件和聚合物组合物的分析结果分别如表 1 和 2 所示。

### 实施例 6 和 7

重复实施例 1 的聚合步骤, 但在聚合反应阶段用下述条件:

- 阶段 1, 聚合反应在 60°C、压力 14 巴下进行, 反应时间如表 1 所示;
- 阶段 2, 聚合反应在 60°C、压力 18 巴下进行, 反应时间如表 1 所示;
- 阶段 3, 聚合反应在 80°C、压力 14 巴下进行, 反应时间如表 1 所示。

上述过程的操作条件和聚合物组合物的分析结果分别如表 1 和 2 所示。

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
第一阶段(气相)							
分离的重量百分数(重量%)	25	26	21	20	26	22	18
时间(分)	60	80	93	92	128	140	150
气相中氢气(%摩尔)	1.10	1.23	0.09	0.08	0.09	0.02	0.02
气相中乙烯(%摩尔)	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
气相中丙烯(%摩尔)	8.6	8.7	7.4	9.0	8.6	9.0	8.9
(A)中乙烯(重量%)	3.4	3.0	3.4	3.5	3.4	3.2	3.1
MFR“L”(克/10分)	38.4	47.7	7.4	5.7	6.3	2.8	2.9
二甲苯中溶解度(重量%)	7.9	8.1	7.0	7.0	7.0	7.3	7.3
第二阶段(气相)							
分离的重量百分数(重量%)	35	41	39	37	35	32	36
时间(分)	25	23	20	20	23	16	16
气相中氢气(%摩尔)	0.32	0.34	0.32	0.29	0.31	0.31	0.30
气相中乙烯(%摩尔)	11.0	11.7	10.3	10.7	10.7	11.2	11.6
气相中丙烯(%摩尔)	58.1	55.8	53.6	56.9	57.1	55.8	55.7
(B)(1)中乙烯(重量%)	30	30	27	28	28	28	29
总乙烯(重量%)	18.9	19.3	18.9	19.3	17.6	17.9	19.9
总MFR“L”(克/10分)	0.34	0.42	0.22	0.19	0.28	0.24	0.20
(B)(1)中二甲苯中溶解度 (重量%)	91	90	91	91	91	91	90
二甲苯中总溶解度(重量%)	55.7	57.9	61.6	62.0	55.0	56.0	62.1
二甲苯溶解部分特性粘度 (dl/g)	4.1	4.3	4.1	4.5	4.1	4.1	4.2
第三阶段(气相)							
分离的重量百分数(重量%)	40	33	40	43	39	46	46
时间(分)	110	100	77	90	115	130	125
气相中氢气(%摩尔)	3.30	3.02	8.89	5.34	7.52	8.90	8.66
气相中乙烯(%摩尔)	38.6	36.2	42.7	41.9	43.2	43.9	43.2
气相中1-丁烯(%重摩尔)	26.1	24.8	27.4	27.6	27.7	27.6	26.1
(B)(2)中1-丁烯(重量%)	20	21	22	21.5	21	21	21
(B)(2)中二甲苯溶解度(重量 %)	37	35	39	37	40	37	35
(B)(2)中二甲苯溶解部分特性 粘度(dl/g)	4.2*	1.8*	1.5*	2.1*	1.6*	1.1*	1.00*

\*计算值

表 2

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
MFR “L” (克/10 分)	0.23	0.26	0.42	0.33	0.32	0.6	0.4
二甲苯中溶解度(重量%)	48.1	50.0	56.4	51.1	51.0	47.4	49.5
乙烯含量(重量%)	43.1	39.1	43.2	45.4	41.0	46.0	47.0
1-丁烯含量(重量%)	7.8	7.4	9.2	8.7	8.5	10.0	9.9
二甲苯溶解部分特性粘度 (dl/g)	4.16	3.67	3.31	3.76	3.34	3.06	3.18
弯曲模量(MPa)	84	93	52	59	68	60	59
拉伸模量(MPa)	75	63	51	63	81	74	60
断裂拉伸强度(1)(MPa)	26.6	34.5	29.8	34.0	37.0	31.8	29.9
断裂伸长率(1)(%)	795	880	746	731	841	831	819
肖氏 d 硬度(S)	35.8	35.0	30.2	32.4	33.4	31.0	31.6
纵向 CLTE ( $0^{-1}^{\circ}\text{C} \times 10^{-5}$ )	12.5	14.3	9.8	10.6	7.6	7.2	8.1

### 比较例 1 和 2

为了比较, 按照上面报道的步骤, 测试含有结晶丙烯/乙烯共聚物(A)和丙烯/乙烯弹性体共聚物(B)聚烯烃组合物。反应阶段得到的这些组合物性质如表 3 所示。

表 3

	比较例 1	比较例 2
丙烯/乙烯共聚物(A)(重量%)	31	33
(A)中乙烯(重量%)	3.2	3.8
(A)二甲苯溶解度(重量%)	6.0	5.5
丙烯/乙烯共聚物(B)(重量%)	69	67
B中乙烯含量(重量%)	27	28
乙烯含量(重量%)	19.6	20.0
总二甲苯溶解度(重量%)	64.0	62.5
二甲苯溶解部分特性粘度(dl/g)	3.2	3.2
MFR“L”(克/10分)	0.6	0.45
弯曲模量(MPa)	80	89
拉伸模量(MPa)	52	55
断裂拉伸强度(1)(MPa)	23.9	24.0
断裂伸长率(1)(%)	740	700
肖氏D硬度(°S)	32.6	33.0

上述结果证明：本发明的组合物表现出很好的柔性，同时韧性(断裂拉伸强度和断裂伸长率)增加。

### 屋面施工试验

在上面报道的实施例制备的组合物上进行下面的表征方法，尤其是屋面施工。

### 样品制备和表征

在单螺杆 1.25'' Killon 单螺杆挤出机上，机筒温度设定为 230℃，用亚磷酸盐(Irgafos 168)、受阻酚(Iranox 1010)和硬脂酸钙除酸剂使测试用聚合物组合物稳定，用于熔融加工。然后配混的组合物在 1.25'' Killon 单螺杆片材挤出机上挤出，形成 1 毫米×200 毫米宽的片。片样品冲切成 ASTM D 638 IV 型拉伸样条。用 Instron 拉伸测试机测试拉伸性能，十字头速度为 500 毫米/分。

上述测试结果如表 4 所示：

表 4

性能	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	比较 例 2
测试温度 23°C								
断裂拉伸强度 (2) (MPa)	26.8	24.3	20.6	24.3	25.1	21.7	22.3	18.3
断裂伸长率(2) (%)	1480	1495	1485	1500	1585	1500	1520	1445
屈服伸长率(2) (%)	24	25	25	28	26	24	26	22
韧性 (MPa)	198	191	158	182	201	168	174	144
抗撕裂性(牛/毫米)	72	70	63	68	70	67	63	63
2%正割模量(MPa)	71	77	58	65	71	66	61	78
测试温度-40°C								
断裂拉伸强度 (2) (MPa)	33	27	23	27	24	25	24	24
断裂伸长率(2) (%)	678	573	541	550	593	599	614	271
韧性 (MPa)	149	128	102	121	121	117	122	47
2%正割模量(MPa)	540	462	442	425	456	372	513	464

上述结果证明与这一领域已知的其它聚烯烃组合物比较, 本发明组合物柔性增加的同时, 拉伸强度、韧性和抗撕裂性也相应增加。

#### 热空气可焊性试验

热空气可焊性是单层屋面施工的特殊测试。焊缝在干净片材的 25.4 毫米宽重叠区域上形成。控制温度的热空气吹在两个片材的界面上。控制速度或加热时间、界面的连接压力。用 Leister X84 精确热空气焊接机, 在 1 毫米挤出片材上进行该测试。试验焊接温度为 275°C、345°C 和 415°C, 焊接机速度 1.3 毫米/分, 提供焊接范围评价。

23°C 下, 用 25 毫米冲切条在热空气焊缝上进行剥离试验, 测试剥离力和破坏伸长。破坏方式根据破坏样条的目视观察评价。上述试验结果如表 5 所示。

表 5

性能	实施例 1	实施例 3
热空气温度 275℃		
剥离力(牛顿)	173	178
伸长率(%)	749	1203
破坏方式	片材断裂	片材断裂
热空气温度 345℃		
剥离力(牛顿)	151	182
伸长率(%)	980	1655
破坏方式	片材断裂	片材断裂
热空气温度 415℃		
剥离力(牛顿)	187	173
伸长率(%)	877	1106
破坏方式	片材断裂	片材断裂

阅读前面所述的内容后，对于那些通常实践的普通技术人员来说，本发明在这里披露的其它特性、优点和实施方式是显而易见的。在这点上，尽管本发明的具体实施方式已经很详细地进行描述，但在不偏离本发明描述和要求保护的精神和范围下，可进行这些实施方式过程的变化和调整。