



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1965026 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 13

(21) 申请号 200580018750. 0

(22) 申请日 2005. 05. 30

(30) 优先权数据

04013522. 0 2004. 06. 08 EP

60/590, 661 2004. 07. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 12. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/005881 2005. 05. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02005/121240 EN 2005. 12. 22

(73) 专利权人 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 A·佩利科尼 E·加拉格纳尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 郭广迅 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08L 23/10(2006. 01)

C08F 297/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1461768 A, 2003. 12. 17, 全文.

WO 03051984 A, 2003. 06. 26, 全文.

WO 2004003072 A, 全文.

US 6395842 B1, 2002. 05. 28, 全文.

审查员 朱芳

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

具有高度均衡的挺度、冲击强度和断裂伸长及低热收缩的聚烯烃组合物

(57) 摘要

在弯曲模量、IZOD冲击强度和断裂伸长方面的均衡得到改善的聚合物组合物,包含(%重量):A) 聚合物掺合物,包含:A1) 50-70%结晶丙烯均聚物或共聚物;和A2) 30-50%一种或多种乙烯与含有15-35%所述C₄-C₁₀α-烯烃的一种或多种C₄-C₁₀α-烯烃的共聚物;所述聚合物掺合物(A)的MFR值等于或高于10g/10min,C₄-C₁₀α-烯烃总含量等于或高于8%,可溶于二甲苯的馏分在室温下的特性粘度值为1.3-2dl/g,(A1)和(A2)的量指聚合物掺合物的总重量;和非必需的B) 1-15%硬度(肖氏A,ASTM D-2240)值等于或低于90点的与A2)不同的弹性聚合物;和/或C) 0.5-20%矿物填料;任意的成分(B)和(C)的量指组合物的总重量。

1. 聚合物掺合物 (A), 包含:

(A1) 50-70 重量%的结晶丙烯均聚物或含有最多为 5 重量%的乙烯单元和 / 或 C_4-C_{10} α -烯烃单元的共聚物, 所述均聚物或共聚物具有在 230°C、2.16kg 条件下测定为 50-200g/10min 的 MFR 值, 以及 7 重量%或更低的室温下可溶于二甲苯的馏分的含量; 和

(A2) 30-50 重量%一种或几种含有 15-35 重量%所述 C_4-C_{10} α -烯烃的一种或多种 C_4-C_{10} α -烯烃单元与乙烯单元的共聚物;

所述聚合物掺合物 (A) 的 MFR 值经 ASTM-D1238、条件 L 下测定为等于或高于 10g/10min, C_4-C_{10} α -烯烃单元总含量等于或高于 7 重量%, 可溶于二甲苯的馏分在室温下的特性粘度值为 1.3-2dl/g, (A1) 和 (A2) 的量是基于聚合物掺合物的总重量进行计算的。

2. 聚合物组合物, 该组合物包含:

(A) 权利要求 1 所述的聚合物掺合物 (A); 和

(B) 1-15 重量%的 ASTM D-2240 肖氏 A 硬度值等于或低于 90 点的与 (A2) 不同的弹性聚合物, 其为选自下列 1) ~ 5) 的共聚物:

1) 含有经 ^{13}C -NMR 分析测定为至少 20wt% 的 C_3-C_{10} α -烯烃的 C_3-C_{10} α -烯烃单元与乙烯单元的共聚物;

2) 含有 15-30wt% 丙烯酸甲酯单元并具有经 ASTM-D1238、条件 L 下测定为 1-10g/10min 的 MFR 的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物;

3) 含有至少一种选自丁二烯、丁烯、乙烯和异戊二烯的共聚单体单元的饱和或不饱和的直链或支链的苯乙烯嵌段共聚物;

4) 乙烯 / α -烯烃 / 二烯三元共聚物;

5) 含有 20-60 重量%乙酸乙烯酯并在 ISO 1133 的 190°C / 21.2N 条件下具有 1g/10min 或更高的 MFR 的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物;

和 / 或

(C) 0.5-20 重量%的矿物填料;

成分 (B) 和 (C) 的量是基于组合物的总重量进行计算的, 其中, 当所述聚合物组合物仅含有成分 (A) 和成分 (B) 时, (A) 的量为 99-85 重量%; 当所述聚合物组合物仅含有成分 (A) 和成分 (C) 时, (A) 的量为 99.5-80 重量%; 当所述聚合物组合物同时含有成分 (A)、(B) 和 (C) 时, (A) 的量为 98.5-65 重量%。

3. 权利要求 2 的聚合物组合物, 该组合物具有 10-60g/10min 的 MFR 值。

4. 权利要求 2 的聚合物组合物, 其中成分 (C) 是滑石。

5. 制备权利要求 2 的聚合物组合物方法, 该方法包括将成分 (B) 和 / 或 (C) 与聚合物掺合物 (A) 机械混合, 所述聚合物掺合物 (A) 通过序列聚合制备, 所述序列聚合包括至少两个序列步骤, 其中成分 (A1) 和 (A2) 在不同的后续步骤中制备, 除第一步外, 每个步骤都在所形成的聚合物和用于先前步骤的催化剂存在下进行。

6. 包含权利要求 2 的聚合物组合物的汽车保险杠或路边分隔带。

具有高度均衡的挺度、冲击强度和断裂伸长及低热收缩的 聚烯烃组合物

[0001] 本发明涉及抗冲击热塑性聚烯烃组合物。特别是,本发明涉及含丙烯聚合物成分和一种或多种乙烯与 C_4-C_{10} α -烯烃的共聚物的组合物,该组合物在弯曲模量、IZOD 冲击强度和断裂伸长方面的均衡得到改善。

[0002] 除所述性能外,本发明的组合物还具有低热收缩程度。所述性能使由所述组合物获得的最终制品具有高尺寸稳定性。

[0003] 因此,由于其机械和物理性能,使本发明的聚烯烃组合物可应用于汽车领域(例如保险杠和路边分隔带(side strips))。

[0004] WO 00/26295 中描述了具有低线性热膨胀系数和良好机械性能的聚烯烃组合物,该组合物含有 40-60% (重量) 多分散指数为 5-15 且熔体流动速率为 80-200g/10min (根据 ASTM-D 1238, 条件 L) 的分子量分布很宽的丙烯聚合物,和 40-60% (重量) 含有至少 65% (重量) 乙烯的可部分溶于二甲苯中的烯烃聚合物橡胶,可溶于二甲苯的聚烯烃组合物部分在室温下的特性粘度 (IV_s) 与所述丙烯聚合物的特性粘度 (IV_A) 之比 IV_s/IV_A 为 2-2.5。

[0005] 这些组合物一般具有 650-1000MPa 的弯曲模量。

[0006] 在欧洲专利申请号 03018013 中,与美国临时申请号 60/496579 对应,描述了弯曲模量值大于 1000MPa,特别是大于 1100MPa,但在总体机械性能和低热收缩值间仍保持良好均衡的聚烯烃组合物,该组合物含有(%重量):

[0007] (A) 60-85% 多分散指数为 5-15 且熔体流动速率为 20-78g/10min 的宽分子量分布丙烯聚合物,和

[0008] (B) 15-40% 含有至少 65% (重量) 乙烯的可部分溶于二甲苯的烯烃聚合物橡胶。

[0009] 现已发现,通过选择特定的丙烯聚合物和乙烯/ α -烯烃共聚物,结合涉及该组合物和各种成分比例的其他特征,可获得特别是具有高弯曲模量值和很低的热收缩值的聚合物组合物。

[0010] 因此,本发明涉及一种组合物,包含(%重量):

[0011] (A) 聚合物掺合物,包含:

[0012] (A1) 50-70%, 优选 50-65%, 更优选 52-65% 的结晶丙烯均聚物或含有最多达 5% 的乙烯和 / 或 C_4-C_{10} α -烯烃的共聚物,所述均聚物或共聚物具有 50-200g/10min 优选 55-180g/10min,特别是 100-180g/10min 的 MFR 值 (230°C, 2.16kg), 以及 7% 或更低的室温下可溶于二甲苯的馏分的含量;和

[0013] (A2) 30-50%, 优选 35-50%, 更优选 35-48% 的含有 15-35%, 优选 20-30% 所述 C_4-C_{10} α -烯烃的一种或多种 C_4-C_{10} α -烯烃与乙烯的一种或几种共聚物;

[0014] 所述聚合物掺合物 (A) 的 MFR 值等于或高于 10g/10min, 优选等于或高于 15g/10min; C_4-C_{10} α -烯烃总含量等于或高于 7%, 优选等于或高于 8%, 特别是 8-15%, 更优选 8-14%, 特别是 9-14%; 可溶于二甲苯的馏分在室温下的特性粘度值为 1.3-2dl/g, 优选 1.5-2dl/g, (A1) 和 (A2) 的量指聚合物掺合物的总重量; 和非必需的

[0015] B) 1-15%, 优选 2-10% 不同于 A2) 的弹性聚合物, 该聚合物具有等于或低于 90 点,

优选等于或低于 88 点,更优选等于或低于 80 点的硬度(肖氏 A, ASTM D-2240);和/或

[0016] C) 0.5-20%, 优选 0.5-10% 的矿物填料;

[0017] 任意成分(B)和(C)的量指组合物的总重量。

[0018] 从以上定义显见,当本发明的组合物仅含有非必需的成分(B)时,(A)的量为 99-85%, 优选 98-90%;当该组合物仅含有非必需的成分(C)时,(A)的量为 99.5-80%, 优选 99.5-90%;当该组合物同时含有(B)和(C)时,(A)的量为 98.5-65%, 优选 97.5-80%。

[0019] 同样显见的是,术语“共聚物”包括含有一种以上共聚单体的聚合物。

[0020] 如上所述,本发明的组合物可以容易地转化成各种成品或半成品,尤其是通过采用注射成型技术,因为它们具有较高的 MFR 值,以及所述性能的高均衡性(特别是弯曲模量、抗冲击性、断裂伸长和收缩)。

[0021] 本发明组合物的其他优选特征是:

[0022] - 乙烯总含量为 25-35% (重量);

[0023] - 弯曲模量为 700-1200MPa;

[0024] -23°C 下的 Izod 值从 60kJ/m² 到“不断裂”;

[0025] - 收缩为 0.4-1.2%;

[0026] - 室温下可溶于二甲苯的馏分为 40% (重量) 或更低,更优选 35% (重量) 或更低。

[0027] 聚合物掺合物(A)的延展性/脆性转变温度一般等于或低于 -30°C, 优选低于 -40°C。

[0028] 本发明的组合物优选具有 10g/10min 或更高,或甚至 25g/10min 或更高,例如 10-60g/10min,特别是 25-60g/10min 的 MFR 值。

[0029] 如上所述,室温下可溶于二甲苯的成分(A1)的量等于或低于 7%, 优选等于或低于 5% (重量)。可溶于二甲苯的含量的这种值相当于全同立构指数值等于或高于 93%, 优选等于或高于 95%。

[0030] 成分(A2)一般在室温下可部分溶解在二甲苯中。成分(A2)中室温下可溶于二甲苯的馏分含量优选约 50-87% (重量),更优选 60-80% (重量)。

[0031] 对于成分(A1)和(A2)的说明性 C₄-C₁₀ α-烯烃包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯,特别优选 1-丁烯。

[0032] 本发明的组合物可通过将成分(B)和(C),当存在时,与聚合物掺合物(A)机械混合制备。这种聚合物掺合物(A)可依次通过序列聚合制备,包括至少两个顺序步骤,其中成分(A1)和(A2)在不同的后续步骤中制备,除第一步外,每个步骤都在所形成的聚合物和用于先前步骤的催化剂存在下进行。催化剂仅在第一步中加入,然而其活性对于所有后续步骤仍具活性。

[0033] 聚合反应可用公知技术连续或分步进行,并以液相且在或不在惰性稀释剂存在下,或以气相,或通过混合的液-气技术进行。优选以气相进行聚合。

[0034] 聚合步骤有关的反应时间、压力和温度并不重要,但最好是 50-100°C 的温度。压力可以是常压或更高。

[0035] 分子量的调节通过用公知的调节剂,尤其是氢进行。

[0036] 聚合物掺合物(A)还可通过在至少两个互连的聚合区中进行的气相聚合方法制

备。所述类型的方法在欧洲专利申请 782587 中有描述。

[0037] 详细来讲,上述方法包括在存在催化剂的反应条件下,将一种或多种单体送入所述聚合区中,并从所述聚合区收集聚合物产物。在所述方法中,生长的聚合物颗粒在快速流化条件下向上流过一个(第一个)所述聚合区(上升井),离开所述上升井后进入另一个(第二个)聚合区(下降井),并在重力作用下以密集形式通过下降井向下流动,离开所述下降井后重新进入上升井,从而在上升井和下降井之间建立聚合物的循环。

[0038] 在下降井中达到高的固体密度值,该值接近聚合物的堆积密度。从而沿流动方向获得正压增益,使聚合物在没有特殊机械措施帮助下也能重新进入上升井。通过两个聚合区间的压力平衡以及进入该体系的压头损失,以这种方式建立了“环状”循环。

[0039] 上升井中的快速流化条件一般通过将包含相关单体的气态混合物送入所述上升井来建立。优选的是气态混合物的喂料低于聚合物通过采用(在合适情况下)气体分配器手段重新进入所述上升井的点。将气体送入上升井中的速度高于运行条件下的输运速度,优选 2-15m/s。

[0040] 离开上升井的聚合物和气态混合物一般输运到固体/气体分离区中。固体/气体分离可用传统分离方法进行。聚合物从分离区进入下降井。离开分离区的气态混合物被压缩、冷却,如果合适的话,可加入补充单体和/或分子量调节剂后一并转移到上升井中。这种转移可借助气态混合物的循环管线进行。

[0041] 两个聚合区间的聚合物循环的控制可通过用适于控制固体流动的手段,例如机械阀门计量离开下降管的聚合物的量来进行。

[0042] 诸如温度的运行参数是气相烯烃聚合方法中常用的温度,例如 50-120℃。

[0043] 该方法可在 0.5-10MPa,优选 1.5-6MPa 的操作压力下进行。

[0044] 有益的是在聚合区中保持一种或几种惰性气体,其用量应使惰性气体的总分压优选达到气体总压的 5-80%。惰性气体可以是例如氮气或丙烷。

[0045] 可在所述上升管的任何地点向上升管中送入各种催化剂。然而它们也可在下降管的任何地点送入。催化剂可以是任何物理状态,因此可采用固态或液态催化剂。

[0046] 所述聚合反应优选在立体有择齐格勒-纳塔催化剂存在下进行。所述催化剂的主要成分是包含具有至少一个钛-卤素键的钛化合物和电子供体化合物的固体催化剂成分,两种催化剂都以活性形式承载在卤化镁上。另一种主要成分(共催化剂)是诸如烷基铝化合物的有机铝化合物。

[0047] 非必需地添加外供体。

[0048] 本发明方法中常用的催化剂能制备全同立构指数等于或大于 93%,优选等于或大于 95%的聚丙烯。具有上述特性的催化剂是专利文献中公知的;特别有益的是美国专利 4399054 和欧洲专利 45977 中描述的催化剂。

[0049] 用于所述催化剂的固体催化剂成分含有选自醚、酮、内酯、含 N、P 和/或 S 原子的化合物,以及一羧酸和二羧酸的酯的化合物作为电子供体(内供体)。

[0050] 特别合适的电子供体化合物是诸如邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苯基酯和邻苯二甲酸苄基丁酯的邻苯二甲酸酯。

[0051] 其他特别合适的电子供体是以下通式的 1,3-二醚:

[0052] $R^I \quad CH_2OR^{III}$

[0053] C

[0054] $R^{II} \quad CH_2OR^{IV}$

[0055] 其中 R^I 和 R^{II} 相同或不同,是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 环烷基或 C_7 - C_{18} 芳基; R^{III} 和 R^{IV} 相同或不同,是 C_1 - C_4 烷基;或为其中 2 位上的碳原子属于由 5、6 或 7 个碳原子构成并包含两个或三个不饱和基的环状或多环结构的 1,3-二醚。

[0056] 这种醚描述在已公布的欧洲专利申请 361493 和 728769 中。

[0057] 所述二醚的代表性实例是 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、9,9-双(甲氧基甲基)芴。

[0058] 上述催化剂成分的制备根据各种方法进行。

[0059] 例如, $MgCl_2 \cdot nROH$ 加合物(尤其是球形颗粒形式)(其中 n 一般为 1-3,且 ROH 为乙醇、丁醇或异丁醇)与含有电子供体化合物的过量 $TiCl_4$ 反应。反应温度一般为 80-120℃。然后分离出固体,并在或不在电子供体化合物存在下,再一次与 $TiCl_4$ 反应,然后将其分离并用等分试样的烃冲洗,直到所有氯离子消失。

[0060] 在固体催化剂成分中,用 Ti 表示的钛化合物的含量一般为 0.5-10%(重量)。仍留存在固体催化剂成分上的电子供体化合物的数量一般相当于二卤化镁的 5-20%(重量)。

[0061] 可用于制备固体催化剂成分的钛化合物是钛的卤化物和卤素醇化物。四氯化钛是优选的化合物。

[0062] 上述反应形成了活性形式的卤化镁。其他反应是文献中公知的,这些反应用除卤化物外的诸如羧酸镁的镁化合物形成了活性形式的卤化镁。

[0063] 用作共催化剂的 Al -烷基化合物包括诸如 Al -三乙基、 Al -三异丁基、 Al -三正丁基的 Al -三烷基,和含有借助 O 或 N 原子,或 SO_4 或 SO_3 基相互连接的两个或多个 Al 原子的直链或环状 Al -烷基化合物。

[0064] Al -烷基化合物的用量一般应使 Al/Ti 比为 1-1000。

[0065] 可用作外供体的电子供体化合物包括诸如苯甲酸烷基酯的芳香酸酯,特别是含有至少一个 $Si-OR$ 键的硅化合物,其中 R 是烷基。

[0066] 硅化合物的实例是(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) $_2Si(OCH_3)_2$ 。也可有益地采用具有上述通式的 1,3-二醚。如果内供体是这些二醚中的一种,则外供体可省略。

[0067] 可用于根据本发明的方法的其他催化剂是金属茂类型的催化剂,如 USP 5324800 和 EP-A-0129368 中所描述的;特别有益的是桥接的双茚基金属茂,例如 USP 5145819 和 EP-A-0485823 中所描述的。另一类合适的催化剂是所谓的受限几何催化剂,如 EP-A-0416815(Dow)、EP-A-0420436(Exxon)、EP-A-0671404、EP-A-0643066 和 WO 91/04257 中所描述的。这些金属茂化合物尤其可用于制备成分(A2)。

[0068] 催化剂可预先与少量烯烃接触(预聚合)。成分(B)优选选自:

[0069] 1、含有至少 20wt%,优选 20-70wt% C_3 - C_{10} α -烯烃(13C-NMR 分析)的 C_3 - C_{10} α -烯烃与乙烯的共聚物;

[0070] 2、含有 15-30wt%丙烯酸甲酯单元并具有 1-10g/10min 的 MFR(ASTM D-1238)的乙

烯-丙烯酸甲酯共聚物；

[0071] 3、含有至少一种选自丁二烯、丁烯、乙烯和异戊烯的共聚单体的饱和或不饱和的直链或支链的苯乙烯嵌段共聚物；

[0072] 4、乙烯/ α -烯烃/二烯三元共聚物，特别是乙烯-丙烯-二烯单体橡胶 (EPDM)；

[0073] 5、含有 20-60% (重量) 乙酸乙烯酯并在 190 °C /21.2N (ISO 1133) 下具有 1g/10min 或更高，优选 2-30g/10min 的 MFR 的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物；

[0074] 弹性聚合物 1 的优选实例是：

[0075] (a) 含有 20-45wt% 的 1-辛烯 (13C-NMR 分析) 的 1-辛烯与乙烯的弹性共聚物；优选具有小于 0.89g/ml 的密度 (根据 ASTM D-792 测量)；

[0076] (b) 含有 20-40wt% 的 1-丁烯 (13C-NMR 分析) 的 1-丁烯与乙烯的弹性热塑性共聚物；优选具有小于 0.89g/ml 的密度。

[0077] 弹性共聚物 2 的优选实例是：

[0078] (c) 含有约 20-25wt% 丙烯酸甲酯单元并具有 1.5-6g/10min 的 MFR 的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

[0079] 弹性共聚物 3 的优选实例是：

[0080] (d) 苯乙烯与异戊烯或丁二烯的不饱和直链嵌段共聚物，以及苯乙烯与乙烯和丁烯的饱和直链嵌段共聚物。

[0081] 弹性共聚物 4 的优选实例是：

[0082] (e) 含有 50-80% (重量) 乙烯和 1-15% (重量) 诸如丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯和亚乙基-1-降冰片烯的二烯的 C_3-C_8 α -烯烃的弹性三元共聚物，其中 α -烯烃优选丙烯；这些弹性三元共聚物的典型密度值为 0.9g/ml 或更低。

[0083] 共聚物 (a) 的具体实例是含有 67wt% 乙烯和 33wt% 的 1-辛烯 (13C-NMR 分析)、硬度为 75 肖氏 A 点、MFR 为 11g/10min 和密度 0.87g/ml (根据 ASTM D-792 的方法) 的共聚物。

[0084] 共聚物 (a) 的另一个具体实例是含有 75wt% 乙烯和 25wt% 的 1-辛烯 (IR 分析)、硬度为 75 肖氏 A 点、MFR 约 1g/10min 和密度 0.87g/ml (根据 ASTM D-792 的方法) 的共聚物。

[0085] 共聚物 (b) 的具体实例是含有 77.9wt% 乙烯和 22.1wt% 的 1-丁烯 (13C-NMR 分析，见下面的注释 2)、硬度为 85 肖氏 A 点和密度 0.87g/ml (根据 ASTM D-792 的方法) 的共聚物。

[0086] 共聚物 (c) 的具体实例是含有 20wt% 丙烯酸甲酯、MFR 为 1.5-2.5g/10min、硬度为 89 肖氏 A 点和密度 0.945g/ml (根据 ASTM D-792 的方法) 的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

[0087] 共聚物 (d) 的具体实例是以 Kraton D-1112 销售的、硬度为 34 肖氏 A 点的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)；以 Kraton G-1652 销售的、硬度为 75 肖氏 A 点的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS)；以及以 Kraton G-1657 销售的、硬度为 65 肖氏 A 点的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS)。它们都由 Shell 销售。

[0088] 用于本发明组合物的矿物填料 (C) 包括滑石、 $CaCO_3$ 、硅石、硅灰石 ($CaSiO_3$)、粘土、硅藻土、氧化钛和沸石。优选的是滑石。矿物填料一般是平均直径 0.1-5 微米的颗粒形式。

[0089] 本发明的组合物还可含有本领域常用的添加剂，例如抗氧化剂、光稳定剂、热稳定

剂和着色剂。

[0090] 如上所述,本发明的组合物可通过掺合成分(A)、(B)和(C)制备。可采用装有混合部件的本领域公知的任何混合设备,例如密闭式混合机或挤出机。例如可采用班伯里密炼机或单螺杆 Buss 挤出机或双螺杆 Maris 或 Werner 型挤出机。

[0091] 本发明还提供了由所述聚烯烃组合物制成的诸如保险杠和仪表板的最终制品。

[0092] 在以下实施例中公开本发明的实施和优点。这些实施例仅用于说明,而不以任何方式限制本发明的范围。

[0093] 以下分析方法用于表征该聚合物组合物。

[0094] 熔体流动速率:ASTM-D 1238,条件 L。

[0095] [η] 特性粘度:在 135℃下用四氢化萘测定。

[0096] 乙烯和丁烯含量:红外光谱法。

[0097] 弯曲模量:ISO 178。

[0098] 屈服抗拉强度:ISO 527。

[0099] 断裂抗拉强度:ISO 527。

[0100] 断裂和屈服伸长:ISO 527。

[0101] 切口 IZOD 冲击试验:ISO 180/1A

[0102] 在 23℃和 -30℃下测量 IZOD 值。

[0103] 二甲苯可溶和不可溶馏分

[0104] 将 2.5g 聚合物和 250cm³ 二甲苯放入装有制冷器和磁性搅拌器的玻璃烧瓶中。在 30 分钟内将温度升到溶剂的沸点。然后将这样获得的透明溶液回流并再搅拌 30 分钟。然后将封闭的烧瓶在冰水浴中保持 30 分钟,再在 25℃的恒温水中放置 30 分钟。在快速过滤纸上过滤这样形成的固体。在氮气流下将 100cm³ 滤液倒入在加热板上加热的先前称量的铝容器中,通过蒸发去除溶剂。然后将容器放入 80℃的真空烘箱中,直到获得恒定重量。然后计算室温下可溶于二甲苯的聚合物的重量百分比。

[0105] 室温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规整度指数。该值基本上相当于通过沸腾的正己烷萃取,即通过构成聚丙烯的全同立构规整度指数的定义测定的全同立构规整度指数。

[0106] 纵向和横向热收缩

[0107] 在注射成型机“SANDRETTO 系列 7190”(其中 190 表示 190 吨夹持力)中模塑 100×200×2.5mm 的试验样板。

[0108] 注塑条件如下:

[0109] 熔融温度 = 250℃;

[0110] 成型温度 = 40℃;

[0111] 注塑时间 = 8 秒;

[0112] 保持时间 = 22 秒;

[0113] 螺杆直径 = 55mm。

[0114] 模塑后 48 小时通过卡尺测量试验样板,得出收缩如下:

[0115] 纵向收缩 = [(200- 读取值)]/200×100

[0116] 横向收缩 = [(100- 读取值)]/100×100

[0117] 其中:200 是模塑后立即测量的试验样板沿流动方向的长度 (mm) ;

[0118] 100 是模塑后立即测量的试验样板垂直于流动方向的长度 (mm) ;

[0119] 读取值是相关方向的试验样板长度。

[0120] 实施例 1 和 2

[0121] 用于聚合的固体催化剂成分是用氯化镁承载的高度立体有择的齐格勒-纳塔催化剂成分,它含有约 2.5% (重量) 钛和邻苯二甲酸二异丁酯作为内供体,通过已公布的欧洲专利申请 674991 的实施例中描述的类似方法制备。

[0122] 催化剂体系和预聚合处理

[0123] 将上述固体催化剂成分放入聚合反应器前,先将其在 -5℃ 下与三乙基铝 (TEAL) 和二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPMS) 接触 5 分钟, TEAL/DCPMS 重量比约等于 10,且用量应使 TEAL/Ti 摩尔比等于 65。

[0124] 然后在将催化剂体系送入第一聚合反应器前,先将其悬浮在 20℃ 的液态丙烯中约 20 分钟进行预聚合。

[0125] 聚合

[0126] 第一阶段

[0127] 在第一气相聚合反应器中,以连续的恒定流送入预聚合的催化剂体系、氢 (用作分子量调节剂) 和气态丙烯制备聚丙烯均聚物 (成分 (A1))。

[0128] 聚合条件如表 I 所示。

[0129] 第二阶段

[0130] 以连续流形式从第一反应器排出聚丙烯均聚物,用未反应的单体冲洗后,与恒定流量的氢、气态的乙烯和丁烯一起以连续流形式引入随后的气相反应器中。

[0131] 在所述反应器中制备乙烯/丁烯共聚物 (成分 (A2))。聚合条件、反应物与所得共聚物组分的摩尔比如表 I 所示。

[0132] 用蒸汽处理从最后的反应器出来的聚合物颗粒,除去活性单体和挥发性物质,然后干燥。

[0133] 然后将聚合物颗粒引入转鼓中,与 0.05% (重量) 石蜡油 ROL/OB30 (20℃ 下的密度为 0.842kg/l (根据 ASTM D 1298),流动点为 -10℃ (根据 ASTM D 97))、0.15% (重量) Irganox®B215 (由约 34% 的 Irganox®1010 和 66% 的 Irgafos®168 制成) 和 0.04% (重量) DHT-4A (水滑石) 混合。

[0134] 所述 Irganox®1010 是 2,2-双 [3,5-双 (1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙氧基] 甲基]-1,3-丙烷二基-3,5-双 (1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸酯,而 Irgafos®168 是三 (2,4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯。

[0135] 然后在熔融温度为 200-250℃ 的螺杆挤压机中的氮气下挤出聚合物颗粒。

[0136] 表 II 中报导的聚合物组合物的有关特性从对这样挤出的聚合物进行的测量获得。

[0137] 表 I

[0138]

实施例	1	2
第一阶段 (成分 (A1))		
温度 (°C)	80	80
制备的量 (wt%)	60.5	60.5
MFR L(g/10min)	158	63.7
二甲苯可溶物 (wt%)	2.2	1.9
第二阶段 (成分 (A2))		
温度 (°C)	70	70
制备的量 (wt%)	39.5	39.5
C4/C2+C4)mol	0.54	0.43
(A2) 中的 C4(wt%)	26.5	21
(A2) 中的二甲苯可溶物 (wt%)	71	53

[0139] 注释 :C2 = 乙烯 ;C4 = 丁烯

[0140] 表 II

[0141]

实施例	1	2
MFR L(g/10min)	29.5	118.7
二甲苯可溶物 (wt%)	28.2	21.3
乙烯含量 (wt%)	29	31.2
丁烯含量 (wt%)	10.6	8.3
IVS(dl/g)	1.77	1.75
弯曲模量 (MPa)	840	950
屈服抗拉强度 (MPa)	16.2	19.4

实施例	1	2
屈服伸长 (%)	12	12.7
断裂抗拉强度 (MPa)	12.8	16.4
断裂伸长 (%)	280	640
23℃下的 IZOD 回弹性 (KJ/m ²)	N. B.	N. B.
-30℃下的 IZOD 回弹性 (KJ/m ²)	8.7	6.1
纵向收缩 (%)	0.81	0.72
横向收缩 (%)	1.02	0.92

[0142] 注释: IVS = 二甲苯可溶馏分的特性粘度; N. B. = 不断裂

[0143] 实施例 3 和 4

[0144] 实施例 1 和 2 中制备的聚合物组合物 (以下称为组合物 (A)) 与成分 (B) 和 (C) 按照表 III 所示比例, 在前述条件下通过挤压进行机械混合。这样得到的最终组合物的性能示于表 III。

[0145] 加入的成分:

[0146] 1、Engage 8200: 含有 67wt% 乙烯和 33% (重量) 1-辛烯 (NMR 分析) 的共聚物, 具有 75 肖氏 A 点的硬度和 0.87g/ml 的密度, 由 Dow Chemical 销售, 用作成分 (B);

[0147] 2、Fabi 滑石 HTP 超 5c: 平均粒度 (直径) 约 0.5 μm 的超细滑石粉, 用作成分 (C);

[0148] 3、HM05 滑石: 平均粒度约 2 μm 的微细滑石粉, 用作成分 (C);

[0149] 4、Irganox® B225: 由约 50% 的 Irganox® 1010 和 50% 的 Irgafos® 168 组成;

[0150] 5、Irganox® B215: 见上文;

[0151] 6、CaSt: 硬脂酸钙。

[0152] 表 III

[0153]

实施例	3	4
实施例序号的组合物 (A)	1	2
组合物 (A) 的量 (wt%)	89.8	98.95
Engage 8200 (wt%)	4	-
Fabi 滑石 HTP 超 5c (wt%)	6	-
HM05 滑石 (wt%)	-	0.85
Irganox® B225 (wt%)	0.2	-
Irganox® B215 (wt%)	-	0.15
CaSt (wt%)	-	0.05
MFR L (g/10min)	30	16.3
弯曲模量 (MPa)	1005	1014
屈服抗拉强度 (MPa)	16.2	19.3
屈服伸长 (%)	14	12.3
断裂抗拉强度 (MPa)	-	15.1
断裂伸长 (%)	500	>660
23°C 下的 IZOD 回弹性 (KJ/m ²)	45	N.B.
-30°C 下的 IZOD 回弹性 (KJ/m ²)	-	6.1
纵向收缩 (%)	0.54	0.83
横向收缩 (%)		0.91