

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780047108.4

[51] Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年10月28日

[11] 公开号 CN 101568589A

[22] 申请日 2007.12.12

[21] 申请号 200780047108.4

[30] 优先权

[32] 2006.12.20 [33] EP [31] 06126690.4

[32] 2006.12.22 [33] US [31] 60/876,734

[86] 国际申请 PCT/EP2007/063826 2007.12.12

[87] 国际公布 WO2008/074715 英 2008.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.19

[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·马萨拉蒂 E·科斯坦蒂尼

M·康萨尔维

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 2 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

填充的聚烯烃组合物

[57] 摘要

填充的聚烯烃组合物，其包含：A) 15 重量%至 55 重量%的聚丙烯组分；B) 20 重量%至 80 重量%的填料；C) 4 重量%至 25 重量%的弹性体聚合物或聚合物组合物；其中 A)、B) 和 C) 的百分比基于 A)、B) 和 C) 的总量且 A) 选自下列组合物：a) 含有 20 重量%至 80 重量%的具有 500 克/10 分钟或更高的熔体流动速率 L(MFR^I) 值的聚丙烯级分 A^I) 和 20 重量%至 80 重量%的具有 0.1 至 30 克/10 分钟的熔体流动速率 L(MFR^{II}) 值的聚丙烯级分 A^{II}) 的聚丙烯组合物，A^I) 和 A^{II}) 的所述百分比基于 A^I) 和 A^{II}) 的总量；或 b) 含有 15 重量%至 72 重量%的具有 500 克/10 分钟或更高的熔体流动速率 L(MFR^I) 值的聚丙烯级分 A^I)、15 重量%至 70 重量%的具有 0.1 至 30 克/10 分钟的熔体流动速率 L(MFR^{II}) 值的聚丙烯级分 A^{II}) 和 0.5 重量%至 15 重量%的增容剂 Q) 的聚丙烯组合物，A^I)、A^{II}) 和 Q) 的所述百分

比基于 A^I)、A^{II}) 和 Q) 的总量。

1. 填充的聚烯烃组合物，其包含：

A) 15 重量%至 55 重量%的聚丙烯组分；

B) 20 重量%至 80 重量%的填料；

C) 4 重量%至 25 重量%的弹性体聚合物或聚合物组合物；

其中 A)、B)和 C)的百分比基于 A)、B)和 C)的总量且 A)选自下列组合物：

a) 含有 20 重量%至 80 重量%的聚丙烯级分 A^I)和 20 重量%至 80 重量%的聚丙烯级分 A^{II})的聚丙烯组合物，所述聚丙烯级分 A^I)具有 500 克/10 分钟或更高的熔体流动速率 (MFR^I) 值，所述聚丙烯级分 A^{II})具有 0.1 至 30 克/10 分钟的熔体流动速率 (MFR^{II}) 值，且 A^I)和 A^{II})的所述百分比基于 A^I)和 A^{II})的总量；或

b) 含有 15 重量%至 72 重量%的聚丙烯级分 A^I)、15 重量%至 70 重量%的聚丙烯级分 A^{II})和 0.5 重量%至 15 重量%的增容剂 Q)的聚丙烯组合物，所述聚丙烯级分 A^I)具有 500 克/10 分钟或更高的熔体流动速率 (MFR^I) 值，所述聚丙烯级分 A^{II})具有 0.1 至 30 克/10 分钟的熔体流动速率 (MFR^{II}) 值，且 A^I)、A^{II})和 Q)的所述百分比基于 A^I)、A^{II})和 Q)的总量；

所述级分 A^I)和 A^{II})独立地选自丙烯均聚物和含有最多 5 摩尔%乙烯和/或 C₄-C₁₀ α-烯烃的无规丙烯共聚物；所有熔体流动速率值都根据 ISO 1133 在 230°C 下用 2.16 千克载荷测量。

2. 权利要求 1 的组合物，其中在没有降解处理的情况下获得聚丙烯级分 A^I)的 MFR^I 值。

3. 权利要求 1 的组合物，其中聚丙烯级分 A^I)的丙烯均聚物和共聚物直接在金属茂基催化剂存在下的聚合中获得。

4. 权利要求 1 的组合物，其中聚丙烯级分 A^I)的丙烯均聚物和共聚物具有低于 4 的以 Mw/Mn 比率表示的分子量分布。

5. 权利要求 1 的组合物，其中聚丙烯级分 A^{II})的丙烯均聚物和共聚物具有高于 10 的以 Mw/Mn 比率表示的分子量分布。

6. 权利要求 1 的组合物，其中聚丙烯级分 A^{II})含有 30 重量%至 70 重量%的具有 4 至 7 的以 Mw/Mn 比率表示的分子量分布的级分 i)

和 30 重量%至 70 重量%的具有高于 10 的以 Mw/Mn 比率表示的分子量分布的级分 ii), 所述级分 i)和 ii)独立地选自丙烯均聚物和含有最多 5 摩尔%乙烯和/或一种或多种 C₄-C₁₀ α-烯烃的无规丙烯共聚物; i)和 ii)的所述百分比基于 i)和 ii)的总量。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中填料 B)选自无机填料和纤维或它们的组合。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中填料 B)基本由玻璃纤维构成且聚丙烯组分 A)具有组合物 b)。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中填料 B)基本是矿物填料且聚丙烯组分 A)具有组合物 a)。

10. 权利要求 1 的组合物用于通过注射成型、挤出或热成型法制造制品的用途。

11. 权利要求 1 的组合物作为浓缩物的用途。

填充的聚烯烃组合物

本发明涉及具有加工性能与机械性能的改进的平衡的含填料的聚烯烃组合物。

特别地，尽管存在显著且甚至极高量的填料（这与机械性能的极有利和不寻常的平衡联系在一起），本发明的组合物能够实现相对较高的熔体流动速率值，下文缩写为 MFR。

为了提高这类组合物的最终 MFR 值，在现有技术中已经建议使用具有高 MFR 值的丙烯聚合物。特别地，根据美国专利 No. 4997875，通过将最多 50 重量%的纤维增强剂掺入 MFR 值为大约 55 至大约 430 克/10 分钟的聚合成的丙烯聚合物材料中，获得改进的熔体流动特性和良好的机械性质。

根据美国专利申请 No. 20060264557，通过将大量有机纤维和任选无机填料掺入 MFR 为大约 20 至大约 1500 克/10 分钟的聚丙烯树脂中，获得具有良好冲击性能的增强的聚丙烯组合物。实际上，所述文献的实施例中所用的丙烯聚合物的最高 MFR 值为 400-430 克/10 分钟。

现在已经发现，通过将填料与具有极高 MFR 值的丙烯聚合物掺合，实现了弯曲模量、抗冲击性、拉伸性能和热变形温度（下文称作 HDT）的改进的平衡。

本发明的组合物实现的其它改进的性能是尺寸稳定性、抗蠕变性和抗环境应力开裂性。

此外，与现有技术中已知的填充的组合物相比，本发明的组合物还表现出更高的填充甚至具有复杂设计的模具腔（cavity mould）的能力并使注射成型应用中的周期时间降低。

本发明的组合物的提高的流动性以及它们的较高劲度值也能够降低制成的模制品的厚度。

详细地，本发明提供了填充的聚烯烃组合物，其包含：

- A) 15 重量%至 55 重量%的聚丙烯组分；
- B) 20 重量%至 80 重量%的填料；
- C) 4 重量%至 25 重量%的弹性体聚合物或聚合物组合物；

其中 A)、B)和 C)的百分比基于 A)、B)和 C)的总量且 A)选自下列

组合物:

a) 聚丙烯组合物, 其含有 20 重量%至 80 重量%的具有 500 克/10 分钟或更高的熔体流动速率 (MFR^I) 值的聚丙烯级分 A^I), 和 20 重量%至 80 重量%的具有 0.1 至 30 克/10 分钟的熔体流动速率 (MFR^{II}) 值的聚丙烯级分 A^{II}), A^I)和 A^{II})的所述百分比基于 A^I)和 A^{II})的总量;
或

b) 聚丙烯组合物, 其含有 15 重量%至 72 重量%的具有 500 克/10 分钟或更高的熔体流动速率 (MFR^I) 值的聚丙烯级分 A^I)、15 重量%至 70 重量%的具有 0.1 至 30 克/10 分钟的熔体流动速率 (MFR^{II}) 值的聚丙烯级分 A^{II})和 0.5 重量%至 15 重量%的增容剂 Q), A^I)、 A^{II})和 Q)的所述百分比基于 A^I)、 A^{II})和 Q)的总量;

所述级分 A^I)和 A^{II})独立地选自丙烯均聚物和含有最多 5 摩尔%乙烯和/或 C_4 - C_{10} α -烯烃的无规丙烯共聚物; 所有熔体流动速率值都根据 ISO 1133 在 230°C 下用 2.16 千克载荷测量。

本发明的组合物优选包含占 A)、B)和 C)的总重量的 20 重量%至 55 重量%, 更优选 25 重量%至 50 重量%的 A), 25 重量%至 75 重量%, 更优选 40 重量%至 70 重量%的 B)和 4 重量%至 20 重量%, 更优选 5 重量%至 20 重量%的 C)。

上文定义的级分 A^I)是具有极高 MFR 值, 即 500 克/10 分钟或更高, 优选 1200 克/10 分钟或更高, 特别是 500 至 2500 克/10 分钟, 或 1200 至 2500 克/10 分钟的 MFR 值的丙烯聚合物或聚合物组合物。

此外, 优选在没有任何降解处理的情况下获得这种 MFR 值。换言之, 级分 A^I)优选由在聚合后未经任何能够显著改变 MFR 值的处理的聚合成的丙烯聚合物构成。因此, 级分 A^I)的分子量也基本是在用于制备该丙烯聚合物的聚合法中直接获得的那些。

或者但不优选地, 通过具有较低 MFR 值的丙烯聚合物的降解(减粘裂化)获得所述 MFR 值。

级分 A^I)中可存在的丙烯共聚物中的共聚单体选自乙烯和/或 C_4 - C_{10} α -烯烃, 例如丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1 和辛烯-1。优选共聚单体是乙烯和丁烯-1。

级分 A^I)的所有丙烯聚合物和共聚物可以通过在聚合法中使用齐格勒-纳塔催化剂或金属茂基催化剂体系来制备。所述催化剂和聚合法

是本领域中已知的。

可以使用本领域中已知的常规分子量调节剂，如链转移剂（例如氢或 ZnEt_2 ）。

齐格勒-纳塔催化剂的优选实例是负载在无水氯化镁上的包含三烷基铝化合物、任选给电子体和固体催化剂组分（包含 Ti 的卤化物或卤素-醇化物和任选给电子体化合物）的负载型催化剂体系。具有上述特征的催化剂是专利文献中公知的；特别有利的是 USP 4,399,054 和 EP-A-45 977 中所述的催化剂。其它实例可见于 USP 4,472,524。

在 EP0622380 中公开了适用于制备级分 A^I 的丙烯聚合物的具体齐格勒-纳塔催化剂和聚合法的实例。

优选地，当用齐格勒-纳塔催化剂制备级分 A^I 的丙烯聚合物时，如所述 EP0622380 中所公开，它们具有在 600 至 1000 克/10 分钟的 MFR 下 100,000 至 60,000 的 M_w 值，和在高于 1000 克/10 分钟的 MFR 下高于或等于 140000 的 M_z 值。

用齐格勒-纳塔催化剂制成的所述丙烯聚合物的其它优选特征是：

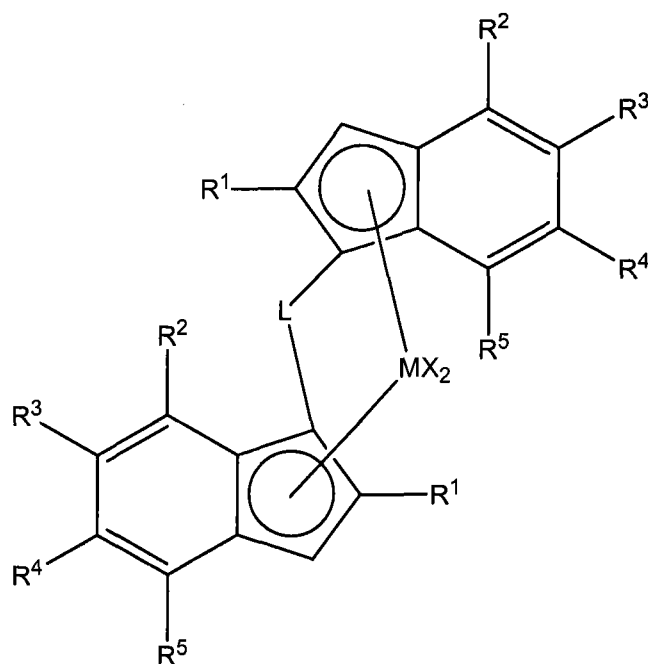
- 2.5 至 2.8 的 M_z/M_w 值；
- 高于或等于 95%，更优选高于或等于 97% 的以在室温（大约 25°C）下不溶于二甲苯的重量分数表示的全同立构规整度指数。

更优选地，直接在金属茂基催化剂体系存在下的聚合中获得级分 A^I 的丙烯聚合物。

聚合条件一般不需要不同于用于齐格勒-纳塔催化剂的那些。

优选的金属茂基催化剂体系可通过使以下的 a) 与 b) 接触来获得：

a) 式 (I) 的金属茂化合物：



(I)

其中

M 是属于元素周期表第 3、4、5、6 族或属于镧族或铜族的过渡金属；M 优选为钛、锆或钨；

X, 相同或不同, 是氢原子、卤素原子或 R、OR、OSO₂CF₃、OCOR、SR、NR₂ 或 PR₂ 基团, 其中 R 是直链或支链的、环状或无环的、C₁-C₄₀-烷基、C₂-C₄₀ 链烯基、C₂-C₄₀ 炔基、C₆-C₄₀-芳基、C₇-C₄₀-烷芳基或 C₇-C₄₀-芳烷基；任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；R 优选是直链或支链的 C₁-C₂₀-烷基；或两个 X 可以任选构成取代或未取代的丁二烯基或 OR'O 基团, 其中 R' 是选自 C₁-C₄₀ 亚烷基、C₆-C₄₀ 亚芳基、C₇-C₄₀ 烷亚芳基和 C₇-C₄₀ 芳亚烷基的二价基团；X 优选是氢原子、卤素原子或 R 基团；X 更优选是氯或 C₁-C₁₀-烷基；如甲基或乙基；

L 是任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的二价 C₁-C₄₀ 烷基或含有最多 5 个硅原子的二价亚甲硅烷基；L 优选是二价桥连基, 选自任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的 C₁-C₄₀ 亚烷基、C₃-C₄₀ 亚环烷基、C₆-C₄₀ 亚芳基、C₇-C₄₀ 烷亚芳基或 C₇-C₄₀ 芳亚烷基, 和含有最多 5 个硅原子的亚甲硅烷基如 SiMe₂、SiPh₂；L 优选为基团 (Z(R''))_n, 其中 Z 是碳或硅原子, n 是 1 或 2 且 R'' 是任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的 C₁-C₂₀ 烷基；R'' 优选是任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的直链或支链的、环状或无环的

C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-烷芳基或 C₇-C₂₀-芳烷基；基团(Z(R''))₂_n 更优选是 Si(CH₃)₂、SiPh₂、SiPhMe、SiMe(SiMe₃)、CH₂、(CH₂)₂ 和 C(CH₃)₂；(Z(R''))₂_n 再更优选是 Si(CH₃)₂。

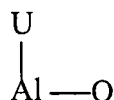
R¹ 是任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的 C₁-C₄₀ 烷基；R¹ 优选是直链或支链的、环状或无环的 C₁-C₄₀-烷基、C₂-C₄₀ 链烯基、C₂-C₄₀ 炔基、C₆-C₄₀-芳基、C₇-C₄₀-烷芳基或 C₇-C₄₀-芳烷基；任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；R¹ 更优选是直链或支链的、饱和或不饱和的 C₁-C₂₀-烷基；

R²、R³、R⁴ 和 R⁵，彼此相同或不同，是氢原子或任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的 C₁-C₄₀ 烷基；或 R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 中的两个 R 基团构成任选含有属于元素周期表第 14-16 族的杂原子的不饱和或饱和的 C₄-C₇ 环；所形成的环可以带有 C₁-C₂₀ 烃取代基；

b) 至少铝氧烷或能够形成烷基金属茂阳离子的化合物。

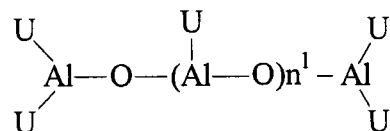
金属茂化合物 a) 的具体实例是外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,5-苯并-茚基)-二氯化锆。

该铝氧烷被认为是含有至少一个下列类型的基团的线型、支化或环状化合物：

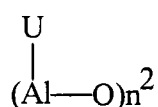


其中取代基 U，相同或不同，是氢原子、卤素原子、任选含有硅或锆原子的 C₁-C₂₀-烷基、C₃-C₂₀-环烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-烷芳基或 C₇-C₂₀-芳烷基，条件是至少一个 U 不同于卤素。

特别地，在线型化合物的情况下可以使用下式的铝氧烷：



其中 n¹ 是 0 或 1 至 40 的整数且取代基 U 如上定义；或在环状化合物的情况下可以使用下式的铝氧烷：



其中 n² 是 2 至 40 的整数且 U 取代基如上定义。

合适的铝氧烷的实例是甲基铝氧烷 (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)。

能够形成烷基金属茂阳离子的化合物的实例是式 D^+E^- 的化合物, 其中 D^+ 是能够给出质子并不可逆地与式 (I) 的金属茂的取代基 X 反应的布朗斯台德酸, 且 E^- 是能使由这两种化合物的反应生成的活性催化剂类稳定并且足够容易地被烯属单体除去的相容阴离子。优选地, 阴离子 E^- 包含一个或多个硼原子。更优选地, 阴离子 E^- 是式 $BAr_4^{(-)}$ 的阴离子, 其中可以相同或不同的取代基 Ar 是芳基, 如苯基、五氟苯基或双(三氟甲基)苯基。如 WO 91/02012 中所述, 四-五氟苯基硼酸酯是特别优选的化合物。此外, 可以方便地使用式 BAr_3 的化合物。例如在国际专利申请 WO 92/00333 中描述了这类化合物。能够形成烷基金属茂阳离子的化合物的其它实例是式 BAr_3P 的化合物, 其中 P 是取代或未取代的吡咯基。在 WO01/62764 中描述了这些化合物。含硼原子的所有这些化合物可以以大约 1:1 至大约 10:1; 优选 1:1 至 2:1; 更优选大约 1:1 的硼与金属茂的金属之间的摩尔比使用。

用金属茂基催化剂体系制成的所述丙烯聚合物的其它优选特征是:

- 低于 4; 更优选低于 3; 最优选低于 2.7 的分子量分布 M_w/M_n ;
- 高于 90%; 更优选高于 92% 的用 ^{13}C -NMR 测得的全同立构五单元组 (mmmm);
- 在 25°C 下低于 2 重量%, 更优选低于 1.6 重量%的二甲苯可溶物;
- 高于 143°C 的用 DSC 测得的熔点;

该聚丙烯级分 A^{II} 可以是具有 0.1 至 30 克/10 分钟的 MFR 值的任何丙烯均聚物或共聚物。因此, 所述级分 A^{II} 可以用传统催化剂 (齐格勒-纳塔或金属茂基) 在传统聚合法中制备。

所述聚丙烯级分 A^{II} 的优选特征是:

- 0.5 至 20 克/10 分钟的 MFR 值;
- 高于或等于 92%, 更优选高于或等于 95% 的以在室温 (大约 25°C) 下不溶于二甲苯的重量分数表示的全同立构规整度指数。
- 最多 9 摩尔%, 更优选最多 5 摩尔%的共聚单体量;

- $M_w/M_n > 4$, 更优选 $M_w/M_n > 7$ 且最优选 $M_w/M_n > 10$;
- 高于 1.50 cN, 特别是 1.60 至 12.00 cN, 更优选 1.60 至 8.00 cN 的在 230°C 下测得的熔体强度。

A^{II})中可存在的共聚单体的实例与之前对聚丙烯级分 A^I)所指定的相同。

特别优选用作级分 A^{II})的是含有 30 重量%至 70 重量%, 优选 40 重量%至 60 重量%的具有 4 至 9 的以 M_w/M_n 比率表示的分子量分布的级分 i)和 30 重量%至 70 重量%, 优选 40 重量%至 60 重量%的具有高于 10 的以 M_w/M_n 比率表示的分子量分布的级分 ii)的组合物, 所述级分 i)和 ii)独立地选自丙烯均聚物和含有最多 5 摩尔%乙烯和/或 C₄-C₁₀ α -烯烃的无规丙烯共聚物; i)和 ii)的所述百分比基于 i)和 ii)的总量。

所述级分 ii)也可用作级分 A^{II})。

为了获得 M_w/M_n 值为 10 或更大的丙烯均聚物和共聚物, 可以在两个或多更个阶段中用不同量的分子量调节剂(特别是氢)实施聚合过程。在 EP0573862 中公开了优选在气相中进行的这类方法的实例。

也可以(且优选)用在至少两个互连聚合区中进行的气相聚合法制备所述均聚物和共聚物。所述聚合法描述在欧洲专利 EP 782587 和国际专利申请 WO00/02929 中。

该方法在第一和第二互连聚合区中进行, 在催化剂体系存在下向其中送入丙烯和乙烯或丙烯和 α -烯烃, 并排出制成的聚合物。生长的聚合物颗粒在快速流化条件下流过第一所述聚合区(上升管), 离开所述第一聚合区并进入第二所述聚合区(下降管), 它们在重力作用下以致密化形式流过该第二所述聚合区, 离开所述第二聚合区, 并再引入所述第一聚合区, 由此建立聚合物在这两个聚合区之间的循环。通常, 通过将单体气体混合物在生长的聚合物的再引入点下方引入所述第一聚合区, 从而建立第一聚合区中的快速流化条件。气体输入第一聚合区的速度高于该运行条件下的传输速度且通常为 2 至 15 米/秒。在第二聚合区中, 在此聚合物在重力作用下以致密化形式流动, 达到该固体的高密度值, 其接近聚合物的堆密度; 由此沿流动方向获得压力的正增加, 使得可以不借助机械装置而将该聚合物再引入第一反应区。由此, 设立“环形”循环, 其通过两个聚合区之间的压力平衡和通

过引入该系统的压头损失确立。任选地，在聚合区中保持一种或多种惰性气体，如氮气或脂族烃，其量使得惰性气体分压总量优选为气体总压力的5至80%。操作参数如温度是气相烯烃聚合法中常见的那些，例如50°C至120°C，优选70°C至90°C。该方法可以在0.5至10 MPa，优选1.5至6 MPa的操作压力下进行。优选将各种催化剂组分在所述第一聚合区的任何位置送入该第一聚合区。但是，它们也可以在第二聚合区的任何位置送入。

在该聚合法中，提供能够完全或部分防止上升管中存在的气体和/或液体混合物进入下降管的装置，并将组成不同于上升管中存在的气体混合物的气体和/或液体混合物引入下降管。根据一个优选实施方案，将组成不同于上升管中存在的气体混合物的所述气体和/或液体混合物通过一个或多个引入管引入下降管能够有效防止上升管中存在的混合物进入下降管。将要进料至下降管中的所述具有不同组成的气体和/或液体混合物可以任选以部分或完全液化形式送入。可以通过在国际专利申请 WO00/02929 的图 4 中图示的反应器中进行聚合法和通过将一种或多种共聚单体和常规分子量调节剂，特别是氢以不同比例独立地计量加入至少一个聚合区中，优选加入上升管中来方便地调节生长的聚合物的分子量分布。

本发明的组合物中要使用的填料组分 B) 可以是有机或无机的。

优选的是有机和无机的纤维，和其它无机填料（不同于纤维），如金属薄片、玻璃薄片、碎玻璃、玻璃球和矿物填料，如滑石、碳酸钙、云母、硅灰石或硅酸盐，高岭土、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物。

另一合适的填料是木粉。

适用于本组合物的纤维包括由玻璃、金属、陶瓷、石墨和有机聚合物（如聚酯和尼龙，如芳族聚酰胺）制成的长丝形式的纤维，所有这些都购得。

玻璃纤维是优选的。

玻璃纤维可以是短切（cut）玻璃纤维或长玻璃纤维，或可以是连续长丝纤维形式，但优选使用短切玻璃纤维，也称作短纤维或短切原丝（chopped strands）。

一般而言，该玻璃纤维可以具有1至50毫米的长度。

本发明的组合物中所用的短切或短玻璃纤维优选具有 1 至 6 毫米，更优选 3 至 4.5 毫米的长度和 10 至 20 微米，更优选 12 至 14 微米的直径。

如上所述，本发明的聚丙烯组合物也可以包含增容剂 Q)。

可用的一种类型是具有用于使该填料较不亲水和因此与该聚合物更相容的反应性极性基团的低分子量化合物。合适的化合物是例如，硅烷，如氨基硅烷、环氧基硅烷、酰氨基硅烷或丙烯酰基硅烷。

但是，该增容剂优选包含改性的(官能化的)聚合物和具有反应性极性基团的任选低分子量化合物。改性的烯烃聚合物，特别是丙烯均聚物和共聚物，如乙烯和丙烯与彼此或与其它 α -烯烃的共聚物最优选，因为它们与本发明的组合物的组分 A)高度相容。也可以使用改性聚乙烯。

在结构方面，该改性的聚合物优选选自接枝或嵌段共聚物。

在这方面，优选的是含有衍生自极性化合物(特别选自酸酐、羧酸、羧酸衍生物、伯和仲胺、羟基化合物、噁唑啉和环氧化物以及离子化合物)的基团的改性聚合物，

所述极性化合物的具体实例是不饱和环状酸酐及其脂族二酯，和二酸衍生物。特别地，可以使用马来酸酐和选自马来酸 C_1 - C_{10} 直链和支链二烷基酯、富马酸 C_1 - C_{10} 直链和支链二烷基酯、衣康酸酐、 C_1 - C_{10} 直链和支链衣康酸二烷基酯、马来酸、富马酸、衣康酸及其混合物的化合物。

特别优选使用与马来酸酐接枝的丙烯聚合物作为改性的聚合物。

该低分子量化合物用于将填料偶联到改性的聚合物上并由此使其牢固结合到丙烯聚合物组分 A)上。这些通常是双官能化合物，在这种情况下，一个官能团可与填料发生键合相互作用，且第二官能团可以与改性的聚合物发生键合相互作用。该低分子量化合物优选是氨基-或环氧基硅烷，更优选是氨基硅烷。

当填料 B)包含玻璃纤维时，该氨基硅烷以硅烷羟基键合到玻璃纤维上，而氨基例如和与马来酸酐接枝的聚丙烯形成稳定的酰胺键。

特别有利的是在掺入该组合物中之前将该低分子量化合物施加到玻璃纤维中。

该改性的聚合物可以如 EP0572028 中公开的那样以简单方式通过

聚合物例如与马来酸酐在自由基发生剂（如有机过氧化物）存在下的反应性挤出来制造。

衍生自改性的聚合物中的极性化合物的基团优选量为 0.5 至 3 重量 %。

该改性的聚合物的 MFR 的优选值为 50 至 400 克/10 分钟。

也可以使用包含预混形式的填料和增容剂的母料。

要用于本发明的组合物中的弹性体聚合物或聚合物组合物 C) 可以是任何弹性体聚合物材料，特别选自烯属弹性体，其常用于赋予聚烯烃更好的抗冲击性。

因此，组分 C) 优选选自：

1 含有至少 20 重量%，优选 20 至 70 重量% C₃-C₁₀ α-烯烃的乙烯与 C₃-C₁₀ α-烯烃的共聚物（¹³C-NMR 分析）；

2 含有 15 至 30 重量% 丙烯酸甲酯单元并具有 1 至 10 克/10 分钟的 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的饱和或不饱和的苯乙烯嵌段共聚物，线型或支化的；

4. 含有 20 至 80 重量% 乙烯和任选 5 至 15 摩尔% C₄-C₈ α-烯烃的乙烯-丙烯共聚物（EPR 橡胶），或乙烯/α-烯烃/二烯三元共聚物，特别是乙烯-丙烯-二烯单体橡胶（EPDM）；

5. 含有 20% 至 60 重量% 乙酸乙烯酯并具有 1 克/10 分钟或更高，优选 2 至 30 克/10 分钟的在 190°C/21.2N（ISO 1133）下的 MFR 的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

弹性体聚合物 1 的优选实例是：

(a) 具有 20 重量% 至 45 重量% 1-辛烯（¹³C-NMR 分析）；优选具有小于 0.89 克/毫升的密度（根据 ASTM D-792 测量）的乙烯与 1-辛烯的弹性体共聚物；

(b) 具有 20 重量% 至 40 重量% 1-丁烯（¹³C-NMR 分析）；优选具有小于 0.89 克/毫升的密度的乙烯与 1-丁烯的弹性体热塑性共聚物。

弹性体共聚物 2 的优选实例是：

(c) 含有大约 20-25 重量% 丙烯酸甲酯单元并具有 1.5 至 6 克/10 分钟的 MFR 的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

弹性体共聚物 3 的优选实例是：

(d) 苯乙烯与异戊二烯或丁二烯的不饱和线型嵌段共聚物和苯乙烯与乙烯和丁烯的饱和线型嵌段共聚物。

弹性体共聚物 4 的优选实例是：

(e) 含有 50%至 80 重量%乙烯和 1%至 15 重量%二烯，如丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯和亚乙基-1-降冰片烯的 C_3-C_8 α -烯烃的弹性体三元共聚物，其中该 α -烯烃优选是丙烯；这些弹性体三元共聚物的典型密度值为 0.9 克/毫升或更低。

共聚物(a)的具体实例是具有 35 的门尼粘度(在 121°C 下 ML_{1+4})、0.5 克/10 分钟的 MFR (190°C/2.16 千克)和 0.868 克/立方厘米密度的含有 61 重量%乙烯和 39 重量%1-辛烯的共聚物，

共聚物(a)的另一具体实例是含有 75 重量%乙烯和 25 重量%1-辛烯 (IR 分析)、具有 75 肖氏 A 点的硬度和根据方法 ASTM D 792 为 0.87 克/毫升的密度和大约 1 克/10 分钟的 MFR 的共聚物。

共聚物(b)的具体实例是含有 77.9 重量%乙烯和 22.1 重量%1-丁烯 (^{13}C -NMR 分析)、具有 85 肖氏 A 点的硬度和根据方法 ASTM D 792 为 0.87 克/毫升的密度的共聚物。

共聚物(c)的具体实例是含有 20 重量%丙烯酸甲酯、具有 1.5-2.5 克/10 分钟的 MFR、89 肖氏 A 点的硬度和根据方法 ASTM D 792 为 0.945 克/毫升的密度的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

共聚物(d)的具体实例是苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)，作为 Kraton D-1112 出售，具有 34 肖氏 A 点的硬度；苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS)，作为 Kraton G-1652 出售，具有 75 肖氏 A 点的硬度；和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS)，作为 Kraton G-1657 出售，具有 65 肖氏 A 点的硬度。它们都由 Shell 出售。

组分 C)的其它优选实例是多相聚烯烃组合物，其包含(a^o)一种或多种结晶丙烯均聚物或丙烯与最多 10 重量%乙烯或一种或多种其它 α -烯烃共聚单体的共聚物，或所述均聚物和共聚物的组合，和(b^o)含有 15%或更多，特别是 15%至 90%，优选 15 至 85%乙烯的乙烯与其它 α -烯烃和任选与次要量的二烯 (通常为(b^o)重量的 1 至 10%)的共聚物或共聚物组合物。

组分 C)中所述组分(a^o)和(b^o)的优选量为 5 至 60 重量%，优选 10

至 50 重量%的(a°)和 40 至 95 重量%，优选 50 至 90 重量%的(b°)，基于(a°)和(b°)的总重量。

特别地，所述多相组合物中的所述 α -烯烃共聚单体选自 C₄-C₁₀ α -烯烃（对于组分（a））和 C₃-C₁₀ α -烯烃（对于组分（b））。

特别可用作组分 C)的多相组合物通常具有 0.1 至 50 克/10 分钟，优选 0.5 至 20 克/10 分钟的 MFR。

此外，它们优选具有 100%至 1000%的致断伸长和 10 至 600 MPa，更优选 20 至 500 MPa，最优选 20 至 400 MPa 的弯曲模量（ASTM D 790）。

弹性体组合物 C)的特别和优选的实例是多相聚烯烃组合物（I），其包含（重量百分比）：

1) 5-60%，优选 10-50%的一种或多种在环境温度下以多于 80%，特别是 85 至 99%的量不溶于二甲苯的丙烯均聚物，或含有 90%或更多丙烯并在环境温度下以多于 80%，特别是 85 至 95%的量不溶于二甲苯的丙烯与乙烯和/或 C₄-C₁₀ α -烯烃的一种或多种共聚物，或所述均聚物和共聚物的组合（组分 a 1）；

2) 40-95%，优选 50-90%的乙烯与丙烯和/或一种或多种 C₄-C₁₀ α -烯烃和任选次要量的二烯的一种或多种共聚物的级分，所述共聚物含有 15 至 90%，优选 15 至 85%的乙烯，并在室温下可溶于二甲苯（级分 b 1）；和

3) 占组分(a 1)和级分(b 1)总量的 0-30%的含乙烯的共聚物级分，所述级分在环境温度下不溶于二甲苯（级分 b 2）。

所述聚合物组分和级分的溶解性和不溶解性被定义为是在环境温度，即大约 25°C 下可溶或不溶于二甲苯的分数。

组分 C)中存在的上述 C₃-C₁₀ 和 C₄-C₁₀ α -烯烃的实例是丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯、己烯-1、辛烯-1。优选共聚单体是丙烯和丁烯-1。组分（a）的丙烯共聚物中的优选共聚单体是乙烯。

当存在时，组分 C)中的二烯优选为级分(b 1)总重量的 1 至 10%，更优选 2.5-7 重量%。二烯的实例是丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、和 5-亚乙基-2-降冰片烯。

当存在时，所述级分(b 2)优选超过组分(a)和级分(b 1)总量的 1 重量%，更优选 1 至 25 重量%。级分(b 2)中乙烯的含量优选为级分(b 2)

总重量的至少 75 重量%，更优选至少 80 重量%。级分(b 2)的共聚物中的共聚单体优选与级分(b 1)的共聚物的共聚单体相同。共聚物级分(b 2)的实例是乙烯与丙烯的基本线型的半结晶共聚物，其具体实例是线型低密度聚乙烯 (LLDPE)。

弹性体组合物 C)的其它优选实例是包含 50 重量%至 70 重量%的上述多相组合物 (I) 和 30 重量%至 50 重量%的上述 LLDPE 的多相组合物 (II)。

所述多相组合物可以通过将组分(a 1)、级分(b 1)和任选级分(b 2)以熔融态，即在高于其软化或熔化点的温度下掺合，或更优选通过在高立体有择的齐格勒-纳塔催化剂存在下序列聚合来制备。

可用的其它催化剂是如 USP 5,324,800 和 EP-A-0 129 368 中所述的金属茂型催化剂；特别有利的是如 USP 5,145,819 和 EP-A-0 485 823 中所述的桥接的双-茚基金属茂。

这些金属茂催化剂特别可用于制造组分(b°)。

用于制造该多相组合物的上述序列聚合法包括至少两个阶段，其中在一个或多个阶段中，任选在一种或多种所述共聚单体存在下使丙烯聚合形成组分(a°)，并在一个或多个附加阶段中使乙烯与一种或多种所述 C₃-C₁₀ α-烯烃和任选二烯的混合物聚合形成组分(b°)。

聚合法在液相、气相或液体/气体相中进行。聚合的各阶段中的反应温度可以相同或不同，并且通常为用于制造组分(a°)的 40 至 90℃，优选 50 至 80℃，和用于制造组分(b°)的 40 至 60℃。

在欧洲专利申请 EP-A-472946 和 EP-A-400333 和 WO03/011962 中描述了序列聚合法的实例。

组合物 (II) 中的 LLDPE 可以通过熔体混合或在附加聚合阶段中加入。

本发明的聚烯烃组合物可通过熔融和混合组分来获得，并在混合装置中在通常 180 至 310℃，优选 190 至 280℃，更优选 200 至 250℃ 的温度下进行混合。

任何已知装置和技术都可用于此用途。

在这种情况下可用的混合装置特别是挤出机或捏合机，特别优选的是双螺杆挤出机。也可以在混合装置中在室温下预混组分。

优选先熔融组分 A)、C)和任选组分 Q)，并随后将组分 B)与该熔

体混合，以降低混合装置中的摩擦和纤维断裂（当使用纤维作填料时）。

在制备本发明的聚丙烯组合物的过程中，除了主要组分 A)、B) 和 C) 和可能的一些增容剂 Q) 外，还可以引入本领域中常用的添加剂，如稳定剂（对抗热、光、紫外线）、增塑剂、抗静电剂和拒水剂。

本发明的组合物的特别优选的特征是：

- 密度：1.4 至 4 千克/立方分米，更优选 1.1 至 1.8 千克/立方分米；
- 弯曲模量：2000 至 17000 MPa，更优选 4000 至 15000 MPa；
- 拉伸模量：2000 至 18000 MPa，更优选 4000 至 16000 MPa；
- 在 23°C 下的却贝无缺口冲击强度：30 至 200 kJ/m²，更优选 50 至 85 kJ/m²；
- 在 -30°C 下的却贝无缺口冲击强度：30 至 150 kJ/m²，更优选 50 至 90 kJ/m²；
- 在 23°C 下的却贝缺口冲击强度：6 至 200 kJ/m²，更优选 12 至 25 kJ/m²；
- 在 -30°C 下的却贝缺口冲击强度：6 至 150 kJ/m²，更优选 8 至 30 kJ/m²；
- 致断拉伸强度：50 至 140 MPa，更优选 80 至 135 MPa；
- 致断伸长：1 至 200%，特别是 1 至 30 %；
- HDT 1.8 Mpa：60 至 155°C，更优选 135 至 155°C。

当使用不同于玻璃纤维的填料时，本发明的组合物的优选特征是：

- 密度：1.4 至 4 千克/立方分米，更优选 1.1 至 1.9 千克/立方分米；
- 弯曲模量：2000 至 11000 MPa，更优选 3500 至 10000 MPa；
- 拉伸模量：2000 至 11000 MPa，更优选 3500 至 10000 MPa；
- 在 23°C 下的却贝无缺口冲击强度：5 至 50 kJ/m²，更优选 8 至 40 kJ/m²；
- 在 23°C 下的却贝缺口冲击强度：2 至 15 kJ/m²，更优选 2 至 10 kJ/m²；
- 致断伸长：1 至 30%，特别是 1 至 20%。

由于它们有利的性能平衡，本发明的组合物可用在许多用途中，如注射成型制品，特别是汽车部件、电器、家具或笼统而言成型制品，特别是片材、电器部件、家具、家用品或超填充母料。

特别地，当组分 B) 的量特别高时（表示为 A）、B) 和 C) 的总重量的 60% 至 80 重量%），本发明的组合物还可以有利地作为浓缩物使用以通过与附加聚合物掺合来在聚合物组合物，特别是聚烯烃组合物中引入填料。

为示例性而非限制性目的给出下列实施例。

使用下列分析方法来测定说明书和实施例中报道的性能。

熔体流动速率 (MFR): ISO 1133, 载荷 2.16 千克, 在 230°C 下;

特性粘度: 在四氢化萘中在 135°C 下测量;

密度: ISO 1183;

弯曲模量 (正割): ISO 178, 在来自 T-bars ISO527-1 Type 1A 的矩形样品 80x10x4 mm 上;

拉伸模量 (正割): ISO 527/-1、-2, 在样品 Type 1A 上, 速度 1 毫米/分钟, 跨距 50 毫米;

却贝无缺口冲击强度: ISO 179 (类型 1, 沿边), 在来自 T-bars ISO527-1 Type 1A 的矩形样品 80x10x4 mm 上;

却贝缺口冲击强度: ISO 179 (类型 1, 沿边, Notch A), 在来自 T-bars ISO527-1 Type 1A 的矩形样品 80x10x4 mm 上;

致断拉伸强度: ISO 527/-1、-2, 在样品 Type 1A 上, 速度 50 毫米/分钟, 跨距 50 毫米;

致断伸长: ISO 527/-1、-2, 在样品 Type 1A 上, 速度 50 毫米/分钟, 跨距 50 毫米;

HDT (1.80 MPa): (热变形温度) ISO 75A -1. -2, 对于样品条款 6.

T-bar 制备 (注射成型)

根据试验方法 ISO 1873-2 (1989) 将试样注射成型。

全同立构规整度指数 (在室温下在二甲苯中的溶解度, 以重量% 计) 的测定

在配有制冷器和磁搅拌器的玻璃烧瓶中引入 2.5 克聚合物和 250 立方厘米二甲苯。将温度在 30 分钟内升至溶剂沸点。然后将由此获得的清澈溶液保持在回流下并再搅拌 30 分钟。然后将封闭的烧瓶在

冰和水浴中保持 30 分钟和在 25℃ 的恒温水浴中保持 30 分钟。在快速滤纸上过滤由此形成的固体。将 100 立方厘米滤液倒在预先称重的铝容器中，其在加热板上在氮气流下加热以通过蒸发除去溶剂。然后将该容器在烘箱中在真空下保持在 80℃ 下直至获得恒定重量。然后计算在室温下可溶于二甲苯的聚合物的重量百分比。

在室温下不溶于二甲苯的聚合物的重量百分比被认为是该聚合物的全同立构规整度指数。这一值基本对应于通过用沸腾的正庚烷萃取而测定的全同立构规整度指数，其依据定义构成聚丙烯的全同立构规整度指数。

MWD 测定

使用配有三个混合床柱 TosoHaas TSK GMHXL-HT(具有 13 微米粒度)的 Alliance GPCV 2000 仪器 (Waters) 在 145℃ 下通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量 Mn 和 Mw 值。柱的尺寸为 300 × 7.8 毫米。所用流动相是真空馏出的 1,2,4-三氯苯 (TCB) 且流速保持在 1.0 毫升/分钟。通过在 TCB 中在搅拌下在 145℃ 下加热样品 2 小时，制备样品溶液。浓度为 1 毫克/毫升。为防止降解，加入 0.1 克/升的 2,6-二叔丁基-对甲酚。将 326.5 微升溶液注入该柱装置。使用 10 个分子量为 580 至 7500000 的聚苯乙烯标样 (Polymer Laboratories 的 EasiCal kit) 获得校准曲线；另外包括两个来自相同制造商的峰分子量为 11600000 和 13200000 的其它标样。据估计，Mark-Houwink 关系式的 K 值为：

对于聚苯乙烯标样， $K = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 和 $\alpha = 0.706$ ；

对于聚丙烯样品， $K = 1.90 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 和 $\alpha = 0.725$ ；

对于丙烯共聚物样品， $K = 1.93 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 和 $\alpha = 0.725$ 。

三级多项式拟合用于内插实验数据并获得校准曲线。使用 Waters 制造的具有 GPCV 选项的 Empower 1.0 进行数据采集和加工。

熔融温度

通过 DSC 根据 ISO 3146 以 20K/分钟的加热速率测定。

¹³C-NMR (对于金属茂制成的丙烯聚合物)

NMR 分析。在于 100.61MHz 下运行的 DPX-400 能谱仪上以傅里叶变换模式在 120℃ 下采集 PP 的 ¹³C-NMR 谱。分别使用在 21.8 ppm

和 29.9 ppm 下的 *mmmm* 五单元组碳的峰作为内标。将样品在 5 毫米管中在 120°C 下以 8% wt/v 浓度溶解在 1,1,2,2-四氯乙烷-*d*2 中。用 90° 脉冲，脉冲之间的 12 秒延迟和 CPD (WALTZ 16) 采集各谱以除去 1H-13C 偶联。使用 6000 Hz 的谱窗在 32K 数据点中储存大约 2500 个瞬态。

根据“Selectivity in Propylene Polymerization with Metallocene Catalysts”, L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev., 100, 1253, (2000))进行 PP 谱的赋值。

用对映位置模型将实验五单元组分布建模，获得 *mmmm* 含量。如下获得具有高的 2,1 (E) 和 1,3 (H) 误差含量的 PP 的 *mmmm* 含量：

$$[mmmm] = 100 (\Sigma[\text{CH}_3] - 5[mrrm] - 5[E] - 5[H]) / (\Sigma[\text{CH}_3])$$

其中 $\Sigma[\text{CH}_3]$ 是所有 CH3 基团的总量。

如下获得 2,1 和 3,1 误差的含量：

$$[E] = 100 (E_9 / \Sigma[\text{CH}_2])$$

$[H] = 100 (0.5 H_2 / \Sigma[\text{CH}_2])$ 其中 E_9 是在 42.14 ppm 的峰， H_2 是在 30.82 ppm 的峰且 $\Sigma[\text{CH}_2]$ 是所有 CH₂ 基团的总量。

熔体强度

所用装置是配有用于数据加工的计算机的 Toyo-Sieki Seisakusho Ltd. 熔体拉力试验机。该方法包括测量以特定拉伸速度拉伸的熔融聚合物束的拉伸强度。特别地，将要测试的聚合物在 230°C 下以 0.2 毫米/分钟通过带有 8 毫米长 1 毫米直径毛细孔的模头挤出。然后使用牵引滑轮系统以 0.0006 m/秒² 的恒定加速度拉伸离开的线束，测量拉力直至断裂点。该装置作为拉伸的函数报道线束的拉力值。熔体强度对应于在聚合物断裂时的熔体拉力。

实施例 1 至 12 和对比例 1 至 3

使用下列材料作为组分 A)、B)、C) 和 Q)。

组分 A)

PP-1: MFR 为 2300 克/10 分钟、Mw/Mn 为 2.6 且在室温下在二甲苯中的全同立构规整度指数为 98.5% (高于 92% 的全同立构五单元组 (*mmmm*)、DSC 熔融温度为 146°C、特性粘度为 0.47dl/g 的、丸

粒形式的丙烯均聚物；

PP-2: MFR 为 12 克/10 分钟、Mw/Mn 为 5.4 且全同立构规整度指数为 96.7%的、丸粒形式的丙烯均聚物；

PP-3: 含有 1.6 重量%乙烯、MFR 为 3 克/10 分钟、Mw/Mn 为 19.2 且全同立构规整度指数为 96%的、丸粒形式的丙烯共聚物；

PP-4: 聚丙烯组合物，其含有 75 重量%MFR 值为 75 克/10 分钟的丙烯均聚物和 25 重量%丙烯与乙烯的弹性体级分（其含有 55 重量%乙烯），所述组合物具有 16.5 克/10 分钟的 MFR 值；

PP-5: 聚丙烯组合物，其含有 83 重量%MFR 值为 22.5 克/10 分钟的丙烯均聚物和 17 重量%丙烯与乙烯的弹性体级分（其含有 54 重量%乙烯），所述组合物具有 12 克/10 分钟的 MFR 值。

用如 PCT/EP2004/007061 中所述制成的催化剂体系使用外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,5-苯并-茛基)-二氯化锆获得 PP-1。

将如 PCT/EP2004/007061 中所述获得的催化剂泥浆形式的催化剂体系加入预接触容器，在此将其用大约 5（千克/小时）丙烷稀释。从该预接触容器，将催化剂体系送入预聚合回路，同时在此加入丙烯。预聚合温度为 45°C。催化剂在预聚合回路中的停留时间为 8 分钟。然后将该预聚合回路中获得的已预聚合的催化剂连续送入环式反应器，在此以 340 千克/小时的速率加入丙烯。聚合温度为 70°C。从该环式反应器中排出聚合物，与未反应的单体分离并干燥。通过氢的进料控制产物的 MFR，调节以产生聚合物的所需 MFR。在 PP-1 的情况下，氢浓度为 1080 ppm。

组分 B)

GF: 玻璃纤维 White ECS O3T 480(Nippon Electric Glass Company Ltd)，纤维长度 3 毫米且直径 13 微米。

组分 C)

Heco-1

多相聚烯烃组合物，其具有大约 2.5 克/10 分钟的 MFR 值、220 MPa 的弯曲模量和 54 重量%含量的在室温下可溶于二甲苯的级分并包含(重量百分比)30%的丙烯均聚物(MFR 为 100 克/10 分钟且全同立构规整度指数为 97.5%)、30%的含 34%乙烯的丙烯与乙烯的弹性体级分

和 40%的含 70%乙烯的丙烯与乙烯的聚合物级分。

Heco-2

具有 0.6 克/10 分钟的 MFR 和 80MPa 的弯曲模量的多相聚烯烃组合物，包含（重量百分比）：

a) 32%的含有 3.5%乙烯和大约 6%在 25°C 下可溶于二甲苯的级分并具有 1.5 dl/g 的特性粘度 $[\eta]$ 的结晶丙烯无规共聚物；

b) 7.5%的在 25°C 下完全不溶于二甲苯的基本线型的乙烯/丙烯共聚物；和

c) 60.5%的含有 25%乙烯、在 25°C 下完全可溶于二甲苯并具有 3.2 dl/g 的特性粘度 $[\eta]$ 的乙烯/丙烯共聚物。

在高收率和高立体有择的负载在 $MgCl_2$ 上的齐格勒纳塔催化剂存在下通过序列聚合获得该组合物。

Heco-3

多相聚烯烃组合物，其具有大约 0.6 克/10 分钟的 MFR 值、20 MPa 的弯曲模量和 76 重量%含量的在室温下可溶于二甲苯的级分并包含（重量百分比）17%的丙烯与 3.3%乙烯的结晶共聚物和 83%的含 32%乙烯的丙烯与乙烯的弹性体级分。

Engage

含有 61 重量%乙烯和 39 重量%1-辛烯，具有 35 的门尼粘度（在 121°C 下的 ML_{1+4} ）、0.5 克/10 分钟的 MFR（190°C/2.16 千克）和 0.868 克/立方厘米的密度的共聚物。所述共聚物由 Dow Chemical 以商标 Engage 8150 出售。

组分 Q)

PP-MA：用马来酸酐（MA）接枝的丙烯均聚物，MFR 为 115 克/10 分钟且 MA 含量为 1 重量%（Polybond 3200, Chemtura 出售）。

组分 A)还含有大约 0.3 重量%的常规抗氧化剂添加剂。

使用双螺杆挤出机，型号 Werner&Pfleiderer ZSK40SC 通过挤出制备该组合物。

该生产线具有大约 43 L/D 的工艺长度并带有重力送料器。经由强

制侧向给料，将组分 A)、C)和 Q)送入第一机筒并将组分 B)送入第五机筒。

使用带有冷却浴和线料切割机 Scheer SGS100 的线料模板形成丸粒；也对提取的烟气 (extract fumes) 和分解产物施加真空脱气 (机筒号 8)。

运行条件：

螺杆速度：200 rpm；

容积：50-60 kg/h；

机筒温度：200-220°C

由此获得的组合物的最终性能与组分相对量一起报道在表 I 至 IV 中。

表 I

实施例号	1	2	3	4
组分(重量%)				
PP-1	21.39	19.03	18.83	15.9
Heco-1	4.72	9.44	9.34	15.7
PP-3	21.39	19.03	18.83	15.9
G F	50	50	50	50
PP-MA	2.5	2.5	3	2.5
A)	45.28	40.56	40.66	34.3
B)	50	50	50	50
C)	4.72	9.44	9.34	15.7
A ^I)	47.24	46.92	46.3	46.35
A ^{II})	47.24	46.92	46.3	46.35
Q)	5.52	6.16	7.4	7.3
性能				
MFR (dg/min)	7.8	6.2	6.3	5.1
密度 (kg/dm ³)	1.334	1.332	1.334	1.33
弯曲模量 (MPa)	10700	10300	10300	9700
拉伸模量 (MPa)	11400	11000	11100	10500
在 23℃下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	66	79	77	81
在-30℃下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	71	81	80	83
在 23℃下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	16	19	18	20
在-30℃下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	18	22	22	23
致断拉伸强度 (MPa)	123	118	117	102
致断伸长 (%)	3	3.8	3.7	4.4

HDT 1.82 N (°C)	147	145	147	144
-----------------	-----	-----	-----	-----

表 II

实施例号	5	6	7	8
组分(重量%)				
PP-1	19.03	19.03	19.03	14.26
PP-2				14.26
Heco-1				4.72
PP-3	19.03	19.03	19.03	14.26
Heco-2	9.44			
Heco-3		9.44		
Engage			9.44	
G F	50	50	50	50
PP-MA	2.5	2.5	2.5	2.5
A)	40.56	40.56	40.56	45.28
B)	50	50	50	50
C)	9.44	9.44	9.44	4.72
A ^I)	46.92	46.92	46.92	31.49
A ^{II})	46.92	46.92	46.92	62.99
Q)	6.16	6.16	6.16	5.52
i)				50
ii)				50
性能				
MFR (dg/min)	4.6	4.8	5.2	5.5
密度 (kg/dm ³)	1.332	1.332	1.335	1.334
弯曲模量 (MPa)	10100	10100	10200	10800
拉伸模量 (MPa)	10900	10800	10850	11400
在 23°C 下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	74	82	77	67
在 -30°C 下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	79	87	78	73
在 23°C 下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	18	19	18	17
在 -30°C 下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	22	22	20	19

致断拉伸强度 (MPa)	114	112	108	123
致断伸长 (%)	3.9	4.5	3.7	2.8
HDT 1.82 N (°C)	145	145	143	148

表 III

实施例号	9	10	11	12
组分(重量%)				
PP-1	12.68	13.86	12.33	13.86
PP-2	12.69			
Heco-1	9.44	9.28	12.34	
PP-3	12.69	13.86	12.33	13.86
Engage				9.28
G F	50	60	60	60
PP-MA	2.5	3	3	3
A)	40.56	30.72	27.66	30.72
B)	50	60	60	60
C)	9.44	9.28	12.34	9.28
A ^I)	31.26	45.12	44.58	45.12
A ^{II})	62.57	45.12	44.58	46.12
Q)	6.17	9.76	10.84	9.76
i)	50			
ii)	50			
性能				
MFR (dg/min)	5.1	4.8	3.8	3.6
密度 (kg/dm ³)	1.335	1.473	1.473	1.473
弯曲模量 (MPa)	10400	13100	12500	12300
拉伸模量 (MPa)	11050	13200	12800	12500
在 23°C 下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	72	67	69	61
在 -30°C 下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	78	69	72	64
在 23°C 下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	19	15	17	17
在 -30°C 下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	21	21	22	19

致断拉伸强度 (MPa)	113	110	103	98
致断伸长 (%)	3.7	2.5	2.8	2.8
HDT 1.82 N (°C)	146	144.5	145	143

表 IV

对比例号	1	2	3
组分(重量%)			
PP-2	58		
PP-4			47.5
PP-5		58	
G F	40	40	50
PP-MA	2	2	2.5
A)	60	60	50
B)	40	40	50
性能			
MFR (dg/min)	3	3.3	4.6
密度 (kg/dm ³)	1.219	1.210	1.328
弯曲模量 (MPa)	8270	7300	9200
拉伸模量 (MPa)	8890	8200	9600
在 23°C 下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	59.5	58	62
在 -30°C 下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	63	70	72
在 23°C 下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	13.7	16	20
在 -30°C 下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	16.1	18	21
致断拉伸强度 (MPa)	116	101	86
致断伸长 (%)	2.4	3.9	4
HDT 1.82 N (°C)	151	148	145

螺旋流试验

使用 2.5 毫米深的单腔环形 (endless) 螺旋流模具并将实施例 2 和对比例 3 的组合物在 230°C 的恒定熔体温度下在不同注射压力 (2、4、6、8、10MPa) 下注入。

注射成型机是具有 190 吨夹紧力的 Sandretto Model 190; 模具温度为 40°C

在这些条件下, 对于每一注射压力, 测量以毫米表示的流径长度, 其与该材料的流动性成比例。

结果报道在下表 V 中。

表 V

	2 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa
实施例 2: 流径长度	250	540	790	1020	1230
对比例 3: 流径长度	190	400	550	710	880

如上表中所示, 实施例 2 的组合物表现出比对比例 3 的组合物高的螺旋流长度。

这意味着本发明的组合物可更容易地填充模腔, 甚至是具有复杂设计的那些模腔, 从而降低注射成型压力, 具有更少的变形问题并降低模制周期时间, 在生产率方面具有经济优势。

实施例 13 至 16 和对比例 4

使用前述实施例中所用的相同 PP-1、PP-2、PP-3、PP-4、Engage 和 Heco-1 聚合物材料 (组分 A) 和 C), 制备填充的组合物。除所述材料外, 下列丙烯聚合物也用于组分 A)。

PP-6: MFR 为 1335 克/分钟、Mw/Mn 为 2.5 且全同立构规整度指数为 98.5 (高于 92% 的全同立构五单元组 (mmmm))、DSC 熔融温度为 146°C、特性粘度为 0.57 的、丸粒形式的丙烯均聚物。

PP-7: MFR 为 550 克/10 分钟、Mw/Mn 为 2.3 且在室温下在二甲苯中的全同立构规整度指数为 98.7% (高于 92% 的全同立构五单元组 (mmmm))、DSC 熔融温度为 145.3°C、特性粘度为 0.69 dl/g 的、丸粒形式的丙烯均聚物;

PP-6 以与 PP-1 相同的方式制备, 差别在于将丙烯以 330 千克/小

时的速率加入，且氢进料为 970 ppm。

PP-7 以与 PP-1 相同的方式制备，差别在于将丙烯以 329 千克/小时的速率加入，且氢进料为 550 ppm。

组分 B)选自：

- Wollastonite Nyglos 8 10991: 硅灰石 (供应商 Nyco Minerals Inc)，白色自由流动的粉末形式，堆密度 0.82 克/毫升，中值粒度 8 微米 (Sedigraph)。

- Talc HM05 (供应商 IMI Fabi S.p.A)，在目测下为细白色粉末形式，夯实密度 = 0.31 克/毫升且多于 95 重量%的颗粒具有小于 5 微米的尺寸；和

- 白色粉末形式的碳酸钙 Omyacarb 2T-UM (供应商 Omya S.p.A.)，其 Fe_2O_3 含量小于 0.03 重量%，且多于 32 重量%的颗粒具有小于 2 微米的尺寸，且少于 0.05 重量%的颗粒具有大于 45 微米的尺寸。

在单螺杆挤出机，共捏合机 Buss 型号 MDK70 (带有 70 mm 直径螺杆，17 L/D 工艺长度) 中进行挤出。

通过第一进料口送入组分 A)和 C)，而组分 B)优选通过熔体相中的两个垂直进料口送入。

运行参数如下：

螺杆速度：270 rpm；

容积：50-60 千克/小时；

机筒温度：200 -230°C

使用带有冷却浴和线料切割机的线料模板形成丸粒；也对提取的烟气和分解产物施加真空脱气。

如此获得的组合物的最终性能与组分的相对量一起报道在表 VI 中。

如上所述进行螺旋流试验。

表 VI

实施例号	对比例 4	13	14	15	16
组分(重量%)					
PP-1		20		20	
PP-6					12
PP-7			20		
PP-2			35		10
HECO-1		10		11	8
PP-3		20		9	
PP-4	50				
Engage			5		
Wollastonite Nyglos 8 10991	50	50		60	
滑石 HM05C			40		
碳酸钙 Omyacarb 2T UM					70
A)	50	40	55	29	22
B)	50	50	40	60	70
C)		10	5	11	8
A ^I)		50	36.4	69	54.5
A ^{II})		50	63.6	31	45.5
性能					
密度 (kg/dm ³)	1.34	1.354	1.24	1.536	1.63
MFR (dg/min)	0.53	3	21	8.4	40
弯曲模量 (MPa)	5770	6850	4480	7300	4120
拉伸模量 (MPa)	4000	5900	4200	6300	3150
在 23℃下的却贝无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	18	15	26.4	9.2	10.7
在 23℃下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	4.3	4	1.7	4.4	1.8
在-20℃下的却贝缺口冲击强度 (kJ/m ²)	2	2	1.5	2	1.1
致断拉伸强度 (MPa)	24.2	32	31	24	13.3
致断伸长 (%)	2.2	2	4.1	1.8	1
在 20 Mpa 下的螺旋流长度 (mm)	205	390			
在 40 Mpa 下的螺旋流长度 (mm)	440	730			
在 60 Mpa 下的螺旋流长度 (mm)	600	970			
在 80 Mpa 下的螺旋流长度 (mm)	780	1210			
在 100 Mpa 下的螺旋流长度 Mpa (mm)	960	1455			

此
页
无
内
容