



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103517944 B

(45)授权公告日 2018.09.04

(21)申请号 201280022621.9

(22)申请日 2012.05.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103517944 A

(43)申请公布日 2014.01.15

(30)优先权数据
11165601.3 2011.05.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.11.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/058476 2012.05.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/152802 EN 2012.11.15

(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 P.戈伯特 G.佩勒加蒂 L.伦格希

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 林森

(51)Int.Cl.
C08L 23/10(2006.01)
C08L 23/16(2006.01)
C08K 3/016(2018.01)

(56)对比文件
CN 1533412 A,2004.09.29,
CN 101084115 A,2007.12.05,
EP 1043733 A1,2000.10.11,
WO 2004026957 A1,2004.04.01,
CN 1341141 A,2002.03.20,
CN 1059537 A,1992.03.18,

审查员 郑富元

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

软聚烯烃组合物及其高填充复合物

(57)摘要

具有改进的性能平衡的特别适用于要求低温软度和延性应用的挠性聚烯烃组合物,包含:
A)20~40%重量结晶聚合物部分,由丙烯均聚物,或丙烯的共聚物,或其混合物组成;所述结晶部分在25℃二甲苯中的不溶部分为至少90%重量;
B)60~80%重量弹性体部分,由丙烯与一种或多种 α -烯烃,和任选地含少量二烯,的共聚物或共聚物的共混物组成;所述共聚物或共混物的乙烯含量少于40%重量。所述聚烯烃组合物在25℃二甲苯中的可溶部分具有:低于2.5 dl/g的IV_{gpc},等于或高于4的M_w/M_n(GPC),等于或高于2.5的M_z/M_w(GPC)。所述聚烯烃组合物任选地还包含选自阻燃无机填料和无机氧化物或盐的无机填料(II)。

1. 聚烯烃组合物(I), 包含HP01、HP02和HP03, 其中所述HP01包含:

A) 20~40重量%的结晶聚合物部分, 由丙烯均聚物, 或丙烯与一种或多种选自乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}\alpha$ -烯烃, 其中R是 $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ 烷基的共聚单体的共聚物, 或其混合物组成; 所述均聚物或共聚物含有至少85重量%的衍生自丙烯的单元, 所述结晶部分在25℃下在二甲苯中的不溶部分为至少90重量%;

B) 60~80重量%的弹性体部分, 由乙烯与一种或多种选自丙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}\alpha$ -烯烃, 其中R是 $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ 烷基, 和任选地含有少量二烯, 的共聚单体的共聚物, 或其混合物组成; 所述共聚物含有等于或少于40重量%的量的衍生自乙烯的单元;

所述HP01具有等于或低于5 g/10 min的在290℃/2.16 kg下的MFR1和等于或高于3的二甲苯可溶部分的特性粘数XSIV η_1 ;

其中所述 HP02和 HP03通过减粘裂化HP01而获得,

HP02具有5~10 g/10 min的MFR2值和2~3 dl/g的XSIV η_2 , 以及

HP03具有等于或高于10 g/10 min的MFR3值和等于或低于2dl/g的XSIV η_3 ,

其中所述HP01、HP02和HP03按下述比例进行共混:

25~50重量%的HP01,

25~50重量%的HP02, 和

25~50重量%的HP03,

其中HP01、HP02和HP03之和是100%。

2. 根据权利要求1的聚烯烃组合物, 其中弹性体部分B在室温二甲苯中的溶解度高于50重量%。

3. 填充聚烯烃组合物, 包含

20~60重量%的根据前述权利要求中任一项的聚烯烃组合物(I), 和

40~80重量%的无机填料(II), 选自阻燃无机填料。

4. 根据权利要求3的填充聚烯烃组合物, 其中无机填料(II)是阻燃无机填料, 选自金属的氢氧化物、水合氧化物、盐和水合盐。

5. 根据权利要求3的填充聚烯烃组合物, 其中阻燃无机填料选自 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、碳酸镁水合物、 MgCO_3 、碳酸镁钙水合物、碳酸镁钙, 以及其混合物。

6. 根据权利要求3的填充聚烯烃组合物, 其中无机填料(II)选自 CaO 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 BaSO_4 和其混合物。

7. 根据前述权利要求3~6中任一项的填充聚烯烃组合物, 其肖氏D硬度(ISO 868)低于50, 断裂伸长率(ISO 527-3)高于200%, 拉伸断裂强度(ISO 527-3)等于或高于10 MPa。

8. 包含根据权利要求1~2中任一项的聚烯烃组合物的制品。

9. 包含根据权利要求3~7中任一项的填充聚烯烃组合物的制品。

10. 包含根据权利要求1~2中任一项的聚烯烃组合物的屋顶用片材或薄膜。

11. 包含根据权利要求1~2中任一项的聚烯烃组合物的工业电缆的内填充或电缆套。

软聚烯烃组合物及其高填充复合物

[0001] 本发明涉及软聚烯烃组合物及其包含大量无机填料的软复合物 (compound)。

[0002] 发明背景

[0003] 具有弹性同时又保持良好热塑性行为的聚烯烃组合物,因其有价值的聚烯烃的典型性能,如化学惰性、机械性能和无毒性,已被用于很多应用领域。而且,它们能以适用于热塑性聚合物的相同技术有利地转化为成品。尤其是,挠性聚合物材料被广泛用于医学领域,以及包装、挤涂和电线和电缆套。在许多这类应用中,目前都用含有为赋予所述聚合物所需的挠性特点而必要的适量增塑剂的氯乙烯聚合物。但是,所述聚合物产品受到越来越多的批评,原因是它们所含增塑剂的可疑毒性,也因为它们在焚烧时会向大气散播进剧毒的副产物,如二噁英。因此,用不仅具有所需的挠性和透明性,而且还具有烯烃聚合物典型化学惰性和无毒性的产品来替代所述材料会非常有用。通过丙烯,任选地含少量烯烃共聚单体,然后乙烯/丙烯或乙烯/ α -烯烃混合物的序列共聚,已经获得了保留良好热塑性行为的弹性聚丙烯组合物。为此,通常使用负载在氯化镁上的基于卤化钛化合物的催化剂。例如,EP-A-472 946描述了包含以下(以重量份计)的挠性弹塑性聚烯烃组合物: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,在室温下不溶于二甲苯;和C) 40~80份乙烯含量低于40%重量的乙烯/丙烯共聚物,在室温下可溶于二甲苯;所述共聚物的特性粘数优选是1.7~3 dl/g。所述组合物较有挠性且具有良好的弹性,表现为弯曲模量低于150 MPa,肖氏D硬度为20~35,以及肖氏A硬度为约90,还具有良好的永久变形值(伸长率达75%时,为20~50%,伸长率达100%时,约33~40%);但是,对很多应用,这些值还不能完全令人满意。因多个原因,例如,为赋予自熄性或为提高应用相关的物理性能,如软触感和可印刷性,通常在聚烯烃组合物中使用高浓度水平的矿物填料,如铝和镁的氢氧化物或碳酸钙。这类矿物填料的主要缺点(尤其在应用其功能,如阻燃时)是需要很高的填充量。取决于所要求的阻燃类型,为了在聚烯烃中达到适当的效果,可能需要至多65~70%重量的填料:在某些应用中,约40~60%重量的较低填料量也可能足以阻燃了。通常而言,这对于聚合物的加工具有高度的负面影响,因为难以加入和分散如此大量的填料,同时对复合物的物理-机械性能也有高度的负面影响,即较低的断裂伸长率,较低的拉伸强度和较高的脆性。EP 1 043 733描述了含有基于含阻燃无机填料的聚合物材料的涂层的自熄电缆;这种聚合物材料包含多相共聚物,它包含具有至少45%重量基于乙烯与 α -烯烃共聚的弹性体相和基于丙烯的热塑相的多相共聚物。当这类组合物掺进了大量阻燃填料时,很高水平的填料对聚合物材料的物理-机械性能产生负面影响,尤其导致低伸长率值。其结果,最终产品就不再易于多种应用,如屋顶、膜和电缆。为了在上述应用中与增塑PVC竞争,需要提供具有下列性能的挠性聚烯烃组合物:低弯曲模量和低硬度值,能掺进大量填料而不降低物理和机械性能,尤其断裂伸长率、断裂应力、永久变形和改进的低温性能。在国际申请W003/011962中已描述了更柔软的弹塑性聚烯烃组合物,它们包含(%重量):

[0004] A) 8~25%结晶聚合物部分,选自丙烯均聚物和丙烯与 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物;

[0005] B) 75~92%包含2种不同丙烯弹性体共聚物的弹性体部分,更特定地:(1) 丙烯与15~32%乙烯和/或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的第一弹性体共聚物,和(2) 丙烯与多于32%至多45%乙烯

和/或 $C_4\sim 8\alpha$ -烯烃的第二弹性体共聚物, (1)/(2)的重量比范围是1:5~5:1。这类聚烯烃组合物的弯曲模量低于60 MPa,肖氏A低于90,伸长率达100%时的永久变形低于35%。该文献中所述的组合物不含相关量的填料。

[0006] 在国际申请W02004/026957中,在W003/011962中所述的挠性聚烯烃组合物内填充了40~80 %重量选自阻燃无机填料和无机氧化物或盐的无机填料,而未损失其物理-机械性能,尤其保持了低硬度和低弯曲模量值,高断裂伸长率和低永久变形值。W02004/026957中所述的高填充软聚烯烃组合物优选具有下列性能:肖氏A硬度低于90,断裂伸长率(ASTM D638)高于400%,拉伸断裂强度(ASTM D638)等于或高于4 MPa。

[0007] 发明概述

[0008] 仍感到需要如下的聚烯烃组合物:当与无机填料适当复合时,显示出改进的性能平衡,尤其在要求低温软度和延性的应用中,而不过多降低其它机械性能,尤其如拉伸性能。

[0009] 因此,本发明的目标是挠性多相聚烯烃组合物(I),其包含下列部分(其中A和B部分之和为100%):

[0010] A) 20~40 %重量,优选25~35%重量结晶聚合物部分,由丙烯均聚物或丙烯与一种或多种选自乙烯和 $CH_2=CHR\alpha$ -烯烃,其中R是 $C_2\sim 8$ 烷基的共聚单体的共聚物,或其混合物组成;所述均聚物或共聚物含至少85 %重量衍生自丙烯的单元,所述结晶部分在25℃二甲苯中的不溶部分为至少90 %重量,优选二甲苯不溶部分的特性粘数是1.2~1.8 dl/g以及优选MFR(230℃/2.16 kg)为2~70,更优选20~50 g/10 min。

[0011] B) 60~80 %重量,优选65~75 %重量弹性体部分,由乙烯与一种或多种选自丙烯和 $CH_2=CHR\alpha$ -烯烃,其中R是 $C_2\sim 8$ 烷基,和任选地含少量二烯,的共聚单体的共聚物或共聚物的共混物组成,所述共聚物含少于40 %重量的量的衍生自乙烯的单元(即聚合物链段),所述弹性体部分在室温(25℃)二甲苯中的溶解度优选高于50 %重量,并优选可溶部分的特性粘数 η 等于或低于2.3 dl/g。

[0012] 所述聚烯烃组合物在25℃二甲苯中的可溶部分具有:

[0013] 低于2.5 dl/g,优选1.7~2.2 dl/g的IVgpc;等于或高于4,优选4.2~6的宽分子量分布 M_w/M_n (GPC), M_z/M_w (GPC)等于或高于2.5。

[0014] 上述聚烯烃组合物优选在230℃/2.16 kg下的MFR为3~8 gr/10 min。

[0015] 本发明的另一个目标是在230℃/2.16 kg下的MFR优选为0.5~2 gr/10 min的填充聚烯烃组合物,包含:

[0016] a) 20~60 %重量根据前述的聚烯烃组合物(I),和

[0017] b) 40~80 %重量选自阻燃无机填料和无机氧化物或盐的无机填料(II),

[0018] 其中a和b之和为100%。

[0019] 弹性体部分B在室温二甲苯中可溶部分的上述宽分子量分布优选如下获得:共混2种或多种具有不同二甲苯可溶特性粘数(XSIV= η)的挠性多相聚烯烃组合物,任选且优选地可通过不同程度的减粘裂化而获得。尤其优选如下文详述的3种多相聚组合物的共混物。本发明的高填充聚烯烃组合物优选具有下列性能:肖氏硬度D低于50,断裂伸长率(ISO 527-3,技术上相当于ASTM D638标准)高于250%和拉伸断裂强度(ISO 527-3)等于或高于10 MPa,优选高于15 MPa以及 T_g -DSC低于-40℃。

[0020] 本发明的填充组合物特别适用于其中材料的软度和延性必不可少的屋顶和土工膜(geo-membrane)。特别有利的是它们将能应用于气候很严酷或温度的季节性或日常变化很大的场所。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明的多相聚烯烃组合物能掺入并保留高含量无机填料,保持很低的弯曲模量值和挠性行为,同时发挥填料所赋予其的性能,例如,在阻燃填料的情况中的自熄性,这对于大多数电缆应用、屋顶应用和软片材都是必不可少的。此外,本发明的组合物,以参照拉伸强度值下表现出等于或高于现有技术中已知填充组合物所示的断裂伸长率。最后,在较低的玻璃化转变温(DSC-T_g)和穿刺冲击行为试验中改进的延性方面,本发明的组合物具有良好的低温性能。

[0023] 根据本发明的聚烯烃组合物(I)是包含下列部分的多相聚合物:

[0024] A) 20~40 %重量,优选25~35 %重量结晶聚合物部分,由丙烯均聚物或丙烯与一种或多种选自乙烯和CH₂=CHR α -烯烃,其中R是C₂~C₈烷基,的共聚单体的共聚物,或其混合物组成;所述均聚物或共聚物含至少85 %重量衍生自丙烯的单元,所述结晶部分在25℃二甲苯中的不溶部分为至少90 %重量,优选二甲苯不溶部分的特性粘数(X_{insIV})为1.2~1.8 dl/g,还优选MFR(230℃/2.16 kg)为2~70,更优选20~50 g/10 min;

[0025] B) 60~80 %重量,优选65~75 %重量弹性体部分,由乙烯与一种或多种选自丙烯和CH₂=CHR α -烯烃,其中R是C₂~C₈烷基,和任选地含少量二烯的共聚单体的共聚物或共聚物的共混物组成;所述共聚物或共混物含等于或少于40 %重量的量的衍生自乙烯的单元;

[0026] 其中A和B部分之和为100%,

[0027] 所述聚烯烃组合物在25℃二甲苯中的可溶部分具有:

[0028] 等于或低于2.5 dl/g,优选1.7~2.2 dl/g的用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的在25℃二甲苯中可溶部分的特性粘数IV_{gpc};

[0029] 等于或高于4, 优选4.2~6的用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比M_w/M_n。

[0030] 等于或高于2.5的用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的Z-均分子量(M_z)与重均分子量(M_w)之比M_z/M_w。

[0031] “弹性体”在本文中是指具有低结晶度(cristallinity)或是无定形的聚合物,优选其在25℃二甲苯中的溶解度高于50 %重量,优选高于60 %重量。更优选地,或者对于IV_{gpc}值,可测定根据本发明的组合物在25℃二甲苯中可溶部分的特性粘数 η 且其等于或低于2.3 dl/g,优选等于或低于2.1,甚至更优选1.5~2.1 dl/g。

[0032] 根据本发明的组合物(I)的优选实施方案,弹性体部分B包含2个或多个,优选3个组分B₁、B₂和B₃。B₁、B₂和B₃在25℃二甲苯中可溶部分的特性粘数 η ,如实验部分所述测定,分别是

[0033] (η_{B1}) 等于或高于3 dl/g,优选3~10 dl/g;

[0034] (η_{B2}) 2~3 dl/g;

[0035] (η_{B3}) 等于或低于2 dl/g,优选1.5~2 dl/g;

[0036] 还优选B₁、B₂和B₃在25℃二甲苯中可溶部分的特性粘数(IV_{gpc}),通过如实验部分所述的GPC法测定,分别是

[0037] B1的IV_{gpc}等于或高于2.5 dl/g

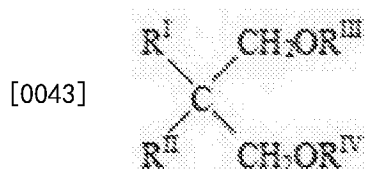
[0038] B2的IV_{gpc}为1.5~2.5 dl/g

[0039] B3的IV_{gpc}等于或低于1.5 dl/g

[0040] 根据本发明的组合物(I)在230°C/2.16 kg下的MFR优选是3~8 gr/10 min。

[0041] 在聚烯烃组合物(I)中,所述式为H₂C=CHR的 α -烯烃优选选自丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯、己烯-1、辛烯-1和其组合。为形成弹性体部分(B)或优选的共聚物组分B1、B2和B3,丙烯与乙烯或其它 α -烯烃或其组合的共聚,可以在有不论共轭与否的二烯,如丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯和亚乙基降冰片烯-1(ethylidene-norbomene-1)的存在下进行。当存在二烯时,其含量是相对于部分(B)的重量的0.5~5%重量。

[0042] 根据本发明的优选实施方案,多相聚烯烃组合物(I)以平均直径为250~7,000微米、流动性少于30秒和堆密度(压实)高于0.4 g/ml的球状颗粒获得。多相聚烯烃组合物(I)可通过在序列聚合步骤中聚合而制备,每个后续聚合都在紧接的前一步聚合反应中所形成的聚合物材料存在下进行。聚合阶段可以在有Ziegler-Natta和/或茂金属催化剂的存在下进行。根据优选实施方案,所有聚合阶段都在包含负载在无水氯化镁上的三烷基铝化合物,任选的电子给体和包含Ti的卤化物或卤素-醇化物的固体催化剂组分和电子给体化合物的催化剂存在下进行,所述固体催化剂组分的表面积(用BET法测定)低于200 m²/g,孔隙率(用BET法测定)高于0.2 ml/g。具有上述特性的催化剂是专利文献中所周知的;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。聚合工艺已详述于国际申请EP-A-472946中,其内容通过引用结合于本文中。所述催化剂中所用的固体催化剂组分包含电子给体(内给体),选自醚、酮、内酯的化合物,含N、P和/或S原子的化合物,以及一元或二元羧酸的酯。特别适用的电子给体化合物是邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二异丁酯、二辛酯、二苯酯和苄基丁酯。特别适用的其它电子给体是下式的1,3-二醚:



[0044] 其中R^I和R^{II}彼此相同或不同,是C₁~C₁₈烷基、C₃~C₁₈环烷基或C₁-C₁₈芳基;R^{III}和R^{IV}彼此相同或不同,是C₁~C₄烷基;或是2位上的碳原子属于由5,6或7个碳原子构成的环或多环结构并含2或3个不饱和度的1,3-二醚。这类醚见述于EP-A-361 493和EP-A-728 769中。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-1,3-二甲氧基丙烷和9,9-双(甲氧基甲基)芴。上述催化剂组分的制备按已知方法进行。例如,让MgCl₂·nROH加合物(尤其以球形颗粒形式),其中n通常是1~3以及ROH通常是乙醇、丁醇或异丁醇,与过量的含电子给体化合物的TiCl₄反应。反应温度通常在80°C与120°C之间。然后分离出固体,在有或无电子给体化合物存在下,再一次与TiCl₄反应;然后分离并用烃洗涤之,直到所有的氯离子都已消失。

[0045] 在固体催化剂组分中,钛化合物(用Ti表示)通常以0.5~10%重量的量存在。保持固定在固体催化剂组分上的电子给体化合物的量通常是相对于二氯化镁的5~20%摩尔。

在制备固体催化剂组分中能用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。上述反应导致形成活性形式卤化镁。由卤化物以外的镁化合物,如羧酸镁,导致形成活性卤化镁的其它反应是文献中已知的。用作助催化剂的Al-烷基化合物包含Al-三烷基,如Al-三乙基、Al-三异丁基、Al-三正丁基和含2个或多个通过O或N原子或SO₄或SO₃基团彼此键合的Al原子的线形或环状Al-烷基化合物。Al-烷基化合物通常以使Al/Ti之比为1~1000的量使用。能用作外部给体的电子给体化合物包括芳族酸酯,如苯甲酸烷基酯,尤其含至少一个Si-OR键的其中R是烃基的硅化合物。硅化合物的实例是(叔丁基)₂Si(OCH₃)₂、(环己基)(甲基)Si(OCH₃)₂、(苯基)₂Si(OCH₃)₂和(环戊基)₂Si(OCH₃)₂。也可有利地使用具有前述分子式的1,3-二醚。如果内给体是这些二醚之一,则外给体可略去。所述固体催化剂组分具有优选低于200 m²/g,更优选80~170 m²/g的表面积(用BET法测定),以及优选高于0.2 ml/g,更优选0.25~5 ml/g的孔隙率(用BET法测定)。催化剂可以与少量烯烃预接触(预聚合),使催化剂保持悬浮在烃溶剂内,并在室温~60°C的温度下聚合,由此产生0.5~3倍于催化剂重量的量的聚合物。该操作也可以在液体单体内进行,在这种情况下,产生1000倍于催化剂重量的量的聚烯烃。通过用上述催化剂,获得球形颗粒形式的聚烯烃组合物,所述颗粒的平均直径为250~7,000微米,流动性低于30秒和堆密度(压实)高于0.4 g/ml。

[0046] 聚合步骤可以在液相内、气相或液-气相内进行。优选结晶聚合物部分(A)的聚合在液体单体内进行(例如,用液体丙烯作为稀释剂),而部分(B)的弹性体共聚物的共聚阶段在气相内进行,除了丙烯的部分脱气外,无中间阶段。根据最优选的实施方案,所有的序列聚合步骤都在气相内进行。在制备结晶聚合物部分(A)的阶段和制备部分(B)的弹性体共聚物的阶段中,反应温度可以相同或不同,优选40°C~90°C;更优选反应温度在制备部分(A)时是50~80°C,而在制备组分(B)时是40°C~80°C。制备部分(A)的聚合阶段的压力,如果在液体单体内进行,则与液体丙烯在所用操作温度下的蒸气压对抗(competes with),且可以通过为进料催化剂混合物所用的少量惰性稀释剂的蒸气压、任选单体的过压和用作分子量调节剂的氢进行修正。聚合压力,如果在液相内进行则优选33~43巴,如果在气相内进行则优选5~30巴。与2个阶段相关的停留时间取决于对所需的部分(A)和(B)之间的比,通常可以是15分钟~8小时。可使用本领域已知的传统分子量调节剂,如链转移剂(如氢或ZnEt₂)。

[0047] 根据本发明的含组分A和由组分B1、B2和B3制成的弹性体部分的优选组合物能用上述工艺以4阶段法获得;一个阶段生产组分(A)和3个阶段生产具有所需特性粘数值的弹性体组分B1、B2和B3。

[0048] 或者,根据本发明的组合物能通过单独生产各组分,然后共混,例如,在传统挤出机或混合设备内的熔体混合,而获得。为生产根据本发明的组合物,可在混合的序列和熔体混合加工中使用序列聚合和熔体混合步骤。或者,甚至更优选地,根据本发明的多相组合物可以通过生产多相组合物HP01而获得,HP01可使用如EP-A-472946中所述的序列聚合法作为反应器共混物而获得,包含:

[0049] A) 20~40%重量,优选25~35%重量结晶聚合物部分,由丙烯均聚物,或丙烯与一种或多种选自乙烯和CH₂=CHR α -烯烃,其中R是C₂~C₈烷基的共聚单体的共聚物,或其混合物组成;所述(共)聚物含至少85%重量衍生自丙烯的单元,所述结晶部分在25°C二甲苯中的不溶部分为至少90%重量,优选二甲苯不溶部分的特性粘数(X_{ins}IV)为1.2~1.8 dl/g,优选MFR(230°C/2.16 kg)为2~70,更优选20~50 g/10 min,甚至更优选高于25 g/10 min。

[0050] B) 60~80 %重量,优选65~75 %重量弹性体部分,由乙烯与一种或多种选自丙烯与 $\text{CH}_2=\text{CHR}\alpha$ -烯烃,其中R是 $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ 烷基,和任选地含少量二烯,的共聚单体的共聚物或其混合物组成;所述共聚物含等于或低于40 %重量衍生自乙烯的单元;

[0051] 所述组合物HP01的MFR1 (290℃/2.16 kg) 等于或低于5 gr/10 min,优选低于1 gr/10 min以及二甲苯可溶部分的特性粘数(XSIV η_1) 等于或高于3。适合作为组合物HP01的是Basell以商品名Hifax CA10A销售的多相聚烯烃组合物。上述组合物HP01随后能通过过氧化物处理而减粘裂化,生成其它多相组合物。

[0052] HP02的MFR2值为5~10 g/10 min和XSIV η_2 为2~3 dl/g,以及

[0053] HP03的MFR3值等于或高于10 g/10 min和XSIV η_3 等于或低于2dl/g。所述组合物HP01、HP02和HP03按下述比例进行共混:

[0054] 25~50 %重量 HP01,优选30~40 %重量

[0055] 25~50 %重量 HP02,优选30~40 %重量和

[0056] 25~50 %重量 HP03,优选30~40 %重量

[0057] 其中HP01、HP02和HP03之和是100%,由此提供根据本发明的组合物(I)。假定 η_1 、 η_2 和 η_3 基本对应于(η_{B1})、(η_{B2})和(η_{B3})的值,原因是组分A在二甲苯中的溶解度很低。

[0058] 本发明的另一个目标是高填充软聚烯烃组合物,包含20~60 %重量,优选30~50 %重量,甚至更优选30~35 %重量如上所述的组合物(I)以及40~80 %重量,优选50~70 %重量,甚至更优选65~70 %重量选自阻燃无机填料和无机氧化物或盐的无机填料(II);其中a和b之和为100%。

[0059] 在需要自熄性的应用中,优选的阻燃无机填料是金属的,尤其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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、氧化铝三水合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、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。特别优选 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和其混合物。尤其优选使用尺寸范围为0.1~100 μm ,优选0.5~10 μm 的颗粒形式金属氢氧化物,尤其氢氧化镁和氢氧化铝。根据本发明特别优选的一种无机填料是如下的沉淀氢氧化镁:比表面积为1~20 m^2/g ,优选3~10 m^2/g ,平均颗粒直径为0.5~15 μm ,优选0.6~1 μm 。而且这种沉淀氢氧化镁通常都含很少量衍生自其它金属的,如Fe、Mn、Ca、Si、V等的盐、氧化物和/或氢氧化物的杂质。这类杂质的量和性质取决于原料的来源。纯度通常在90 %重量~99 %重量之间。填料可有利地以涂布的颗粒的形式使用。优选使用的涂料是含8~24个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸及其金属盐,如油酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、月桂酸,以及硬脂酸或油酸的镁或锌盐。无机氧化物或盐优选选自 CaO 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 BaSO_4 和其混合物。

[0060] 根据本发明的高填充软聚烯烃组合物可通过根据现有技术中已知的方法混合聚合物组分、填料和任选的其它添加剂而制成。例如,所述组分可以在含切向转子(例如Banbury混合器)或含互穿转子的密闭混合器内混合,或在连续混合器(例如Buss混合器)内或同向旋转或反向旋转的双螺杆混合器内混合。本发明的起始弯曲模量值非常低的高填充软聚烯烃组合物能掺入大量填料,同时保留未填充和挠性较低的组合物的物理和机械性能。更特定地,本发明的高填充聚烯烃组合物优选具有下列性能:肖氏D硬度(ISO 868) 低于50,更优选低于48;断裂伸长率(ISO 527-3) 高于250%,更优选高于280%,甚至更优选高于290%;拉伸断裂强度(ISO 527-3) 等于或高于10 MPa,更优选高于15 MPa。而且,本发明的聚

烯烃组合物优选具有低于600 MPa,更优选300~600 MPa的弯曲模量(ISO 178,在1 mm厚的压模试样上测定)。本发明的高填充聚烯烃组合物的另一个特性是,其 T_g -DSC值低于 -40°C ,能在很低温下保持延性性能。本发明的聚烯烃组合物能用作增塑PVC的替代品。在要求自熄性的领域内,本发明的组合物可代替增塑PVC用于增强或非增强屋顶膜,工业电缆的内填充、电缆套和粘合带。在不要求阻燃的地方,本发明的组合物可有利地用于非阻燃软膜、与增强材料(如宣传横幅、内衬、防水帆布、运动装和防护服)联用或非联用,和用作合成革。此外,所述组合物还可用于包装和挤涂。

[0061] 因此,本发明还涉及包含上述聚烯烃组合物的制品。特定且优选地,还涉及适用于需要低温挠性软度和延性的屋顶和地膜领域内的吹塑或流延薄膜或片材。

[0062] 在现有技术中常用的传统添加剂可加进本发明的高填充软聚烯烃组合物。例如,为提高无机填料与多相聚合物组合物之间的相容性,可使用偶联剂;所述偶联剂可以是饱和硅烷化合物或含至少一个烯键型不饱和度的硅烷化合物、含烯键型不饱和度的环氧化物、有机钛酸酯、含至少一个烯键型不饱和度的一元或二元羧酸,或其衍生物,例如酸酐或酯。

[0063] 能用作偶联剂的含至少一个烯键型不饱和度的一元或二元羧酸或其衍生物是,例如,马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等,以及衍生自其的酸酐或酯,或其混合物。特别优选马来酸酐。

[0064] 偶联剂可原样使用或通过自由基反应预接枝到聚烯烃,例如聚乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚物上(如EP-A-530 940所述)。接枝偶联剂的用量通常是对于每100重量份聚烯烃0.05~5重量份,优选0.1~2重量份。已接枝马来酸酐的聚烯烃通常有市售商品可得,如Chemtura生产的Polybond 3200或Basell生产的Qestron。

[0065] 或者,上述羧酸或环氧型偶联剂(如马来酸酐)或含烯键型不饱和度的硅烷(例如乙烯基三甲氧基硅烷)可以与自由基引发剂组合在一起加进混合物,以使相容性试剂直接接枝到聚合物材料上。可用的引发剂是有机过氧化物,例如过苯甲酸叔丁酯、过氧化二枯烯、过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基等。该技术见述于例如USP 4,317,765中。加至混合物的偶联剂的量可根据所用偶联剂的性质和所加阻燃填料的量而变,优选相对于高填充聚烯烃组合物的总重量是0.01~10 %重量,更优选0.1~5 %重量,甚至更优选1~3 %重量。取决于不同应用所需的性能,本发明的组合物可进一步与其它弹性体聚合物一起组合使用,所述其它弹性体聚合物例如乙烯/丙烯共聚物(EPR)、乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM)、乙烯与 $C_4\sim C_{12}\alpha$ -烯烃的共聚物(例如,乙烯/辛烯-1共聚物,如以Engage[®]名称销售的那些),以及其混合物。这类弹性体聚合物可以占总组合物的1~30 %重量存在。尤其优选以组合物总重量的5~80 %重量加入的是弯曲弹性模量(MEF)等于或低于 30 MPa,肖氏A硬度等于或低于90,优选低于70的弹性体共聚物。适用的弹性体共聚物是茂金属丁烯-1(共)聚合物塑性体,如EP-B-2158235中所述的那些,和软多相聚丙烯聚合物,如W003/11962中所述的那些。加进所述弹性体材料的效果是获得某些性能(如伸长率)的改进但不降低低温软度和延性。

[0066] 还可以加入常用于烯烃聚合物的传统添加剂,如加工助剂、润滑剂、成核剂、填充油(extension oil)、有机或无机颜料、抗氧化剂和UV-防护剂。

[0067] 常加进聚合物材料的加工助剂是,例如,硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸、石蜡、合成油和硅橡胶。适合的抗氧化剂的实例是聚合的三甲基二羟基喹啉、4,4' 硫代双(3-甲基-6-

叔丁基)苯酚;季戊四醇基四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]和2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]。

[0068] 能用的其它填料是,例如,玻璃颗粒、玻璃纤维、煅烧高岭土和滑石粉。

[0069] 已用下列分析方法已用来确定本申请中所报道的性能。

[0070] 性能 方法

[0071] 熔体流动速率-MFR ISO1133,在230°C/2.16 kg下,除非另有注明

[0072] 由GPC测定的MWD和IV Mn、Mw和Mz及IV_{gpc}值通过凝胶渗透色谱法(GPC)用配备了4根颗粒尺寸为13 μm的混合床柱PLgel Olexis Agilent的Alliance GPCV 2000仪(Waters),在150°C下测定。柱尺寸为300×7.8 mm。所用移动相是真空蒸馏的1,2,4-三氯苯(TCB),流率保持为1.0 ml/min。样品溶液通过在150°C和搅拌下加热在TCB内的样品约2小时而制备。浓度是1 mg/ml。为防止降解,加入0.1 g/l的2,6-二叔丁基-对甲酚。在柱组内注入308.5 μL溶液。校准曲线用分子量在580~7500000范围内的10个聚苯乙烯标准物样品(Polymer Laboratories的EasyCal kit)获得。假定Mark-Houwink关系中的K值是:

[0073] 对于聚苯乙烯标准物, $K=1.21 \times 10^{-4}$ dL/g和 $\alpha=0.706$;

[0074] 对于丙烯共聚物样品, $K=2.46 \times 10^{-4}$ dL/g和 $\alpha=0.725$ 。

[0075] 用三次多项式拟合法内插实验数据并获得标定曲线。数据获取和处理用Waters的Empower 1.0使用GPCV选项进行。

[0076] 低温冲击性能:冲击性能根据ISO 6603(硬塑料的穿刺冲击性能)在配备有1 mm厚平口模(flat die)的Brabender 30 mm,25 L/D单螺杆挤出机上挤出获得的1mm片材并沿机器方向切取的样品上测定。冲击测定所用的仪器设备是CEAST-Fractovis INSTRON仪器化单元,它允许根据ISO 6603区分延性和脆性破坏模式而无需主观判断

[0077] 破坏模式是

[0078] - 延性(YD)

[0079] - 延性/脆性(YS)

[0080] - 脆性/延性(YU)

[0081] - 脆性(NY)

[0082] 对每个测试的组合物,记录10个试样的破裂模式。

[0083] 拉伸性能:拉伸断裂强度和断裂伸长率按ISO 527-3 (5A项,500 mm/min) 在配备有1 mm厚平口模的Brabender 30 mm,25 L/D单螺杆挤出机挤出获得的1mm片材并沿机器方向切取和测试的样品上进行测定。

[0084] 肖氏A(Sh.A)和肖氏D(Sh.D)硬度按ISO 868在压模板(厚4 mm)上进行测定。

[0085] Tg-DSC 玻璃化转变温度(Tg)由10°C/min下进行的DSC测定。Tg在

[0086] 冷却后从-90°C开始测定。

[0087] 拉伸弹性模量(MET-DMTA) 拉伸弹性模量(储能模量)根据ISO 6721-4

[0088] 在1 mm厚的模压板上用DMA分析在23°C下确定。

[0089] 弯曲弹性模量(MEF) 按ISO 178,在1 mm厚压模板上进行。

[0090] 共聚单体含量(%重量) 红外光谱分析

[0091] 特性粘数 在135°C四氢萘中对不溶部分(X_{insIV})和二甲苯可溶部分(X_{SIV}= η)进行测定。假定根据本发明的组合物(I)的X_{SIV}= η 基本对应于弹性体部分组分B中可溶部分的

粘度。

[0092] 二甲苯可溶和不溶部分(%重量)测定如下:

[0093] 在配备有致冷器和磁力搅拌器的玻璃烧瓶内引入2.5 g聚合物组合物和250 cm³邻二甲苯。在30 min内升温至溶剂的沸点。然后将由此获得的澄清溶液在回流和搅拌下保持又30 min。然后在搅拌下在空气中冷却该密闭烧瓶10~15分钟至100℃,然后在25℃恒温水浴内再保持30 min。在快滤纸上过滤由此形成的固体。在预先称重的铝容器内倒进100 cm³滤出液,在氮流下在加热板上加热之,以通过蒸发除去溶剂。然后将该容器保持在80℃真空烘箱内直至恒重。然后计算在室温(25℃)下可溶于二甲苯(XS)的聚合物的重量百分数。

[0094] 有效实施例中所用的产品

[0095] HP01:多相聚烯烃组合物,其MFR为0.8 g/10 min,MEF为80 MPa,肖氏D硬度(Sh.D)为30, η_{B1} 为3.3 dl/g,Mw/Mn为5.8,Mz/Mw为2.4,IV_{gpc}为2.78 dl/g;且包含:

[0096] 31 %重量丙烯的结晶共聚物A1,含3.3 %重量衍生自乙烯的单元,MFR A1为25 g/10 min,在25℃二甲苯中的可溶部分为6 %重量,X_{insIV}为1.8 dl/g,和

[0097] 69 %重量丙烯与乙烯的弹性体部分B1,含27 %重量衍生自乙烯的单元,在25℃二甲苯中的可溶部分为89 %重量。

[0098] HP02:多相聚烯烃组合物,其MFR(230℃,2.16 kg)为8 g/10 min,MEF为80 MPa,肖氏D硬度(Sh.D)为30;由造粒期间的过氧化物处理通过轻度减粘裂化HP01而获得,而且减粘后的 η_{B2} 为2.8 dl/g,Mw/Mn为4.0,Mz/Mw为2.2,IV_{gpc}为1.90 dl/g。

[0099] HP03:多相聚烯烃组合物,其MFR(230℃,2.16 kg)为14 g/10 min,MEF

[0100] 为80 MPa,肖氏D硬度(Sh.D)为30,通过造粒期间的过氧化物处理以减粘裂化HP01而获得,以及 η_{B3} 为1.75 dl/g,Mw/Mn为3.40,Mz/Mw为2.1,IV_{gpc}为1.48 dl/g。

[0101] Mg(OH)₂:Kyowa Chemical Industry的Kisuma 5A-C,沉淀氢氧化镁,为了与聚烯烃相容已涂布了脂肪酸,平均颗粒尺寸为0.94 μm,纯度为97.65%。

[0102] 加工助剂:接枝了马来酸酐(MA)的丙烯均聚物,其MFR(190℃,2.16 kg)

[0103] 是115 g/10 min和MA含量为1%重量(Chemtura销售的Polybond 3200)。

[0104] 稳定剂:Ciba销售的Irganox B215。

[0105] 实施例1

[0106] 通过在Leistritz 27 mm双螺杆挤出机内共混如表1内报道的多相聚烯烃组合物HP01、HP02和HP03以及矿物填料和添加剂,得到根据本发明的聚烯烃组合物。本组合物的机械和热性能报道在表1内。

[0107] 对比实施例2

[0108] 通过在Leistritz 27 mm双螺杆挤出机内共混如表1内报道的多相聚烯烃组合物HP02及矿物填料和添加剂,得到根据本发明的高填充聚烯烃组合物。本组合物的机械和热性能报道在表1内。

[0109] 对比实施例3

[0110] 得到类似于实施例2中所制成的聚烯烃组合物,不同之处在于使用了多相聚合物组合物HP01。本组合物的机械和热性能报道在表1内。

[0111] 对比实施例4-6

[0112] 出于比较目的,通过将乙烯衍生单元含量等于3 %重量,在25℃二甲苯中的不溶解度为96 %重量,MFR (230℃,2.16 kg)为8 g/10 min的市售结晶丙烯无规共聚物与Dow Chemicals生产的具有下述性能的市售弹性体聚合物共混,得到聚烯烃组合物。

[0113] Engage 8180:丙烯乙烯共聚物,乙烯含量为38%,MFR (190℃/2.16 kg)为0.5 g/10 min,MEF为8.5 MPa,Sh.A为63,Sh.D为16,以及窄分子量分布 (MWD=Mw/Mn) 为2~3。

[0114] Versify 2300:丙烯乙烯共聚物,含13.1 %重量乙烯,MFR (230℃/2.16 kg)为2 g/10 min,MEF为42 MPa,Sh.A为88,Sh.D为32以及窄分子量分布 (MWD=Mw/Mn)为2.8,Mz/Mw为1.9,IVgpc为1.44。

[0115] Versify 3401:丙烯乙烯辛烯共聚物,含24 %重量乙烯、3~4 %重量辛烯,MFR L为8 g/10 min,MEF为22 MPa,Sh.A为72,Sh.D为22以及窄分子量分布 (MWD=Mw/Mn)为3,Mz/Mw为2,IVgpc为1.90。

[0116] 这些组合物的机械和弹性性能报道在表1内。

[0117] 所有高填充组合物都显示出类似的高的断裂应力(约16 MPa),保持足够高的断裂伸长率,同时本发明的高填充组合物表现出对比组合物未显示出的出乎预料低的Tg值和显著改进的低温延性的组合。

[0118] 表1

组分(%重量)		对比 实施例2	对比 实施例3	实施例 1	对比 实施例4	对比 实施例5	对比 实施例6
Raco MIL 8 C2-3%	%重量				9.85	15	13
HP01	%重量		45.85	14			
HP03	%重量			17.85			
HP02	%重量	45.85		14			
ENR8180	%重量					9.425	
Versify2300	%重量				26	21.425	
Versify3101	%重量						32.85
C - KISUMA 5A Mg(OH) ₂	%重量	50	50	50	50	50	50
IRGANOX B215	%重量	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
polybond 3200	%重量	4	4	4	4	4	4
性能							
MFR (MIL) 230°C/2.16kg	g/10'	2.2	0.2	1.2	1	0.88	2.4
IV _{GPC} *	dL/g	1.90	2.78	2.02			
M _w /M _n *		4.0	5.8	4.5			
M _z /M _w *		2.2	2.4	2.8			
M _w *		262264	450171	293237			
M _z *		579200	1073385	775710			
M _n *		65019	77811	65030			
破坏试验 ISO 6603							
温度	°C	-40	-40	-40	-40	-40	-40
B (Y)	数量	6	1	10	0	0	0
C (NY)	数量	4	9	0	10	10	10
温度	°C	-30	-30	-30	-30	-30	-30
D (YS)	数量	0	0	0	0	7	0
B (Y)	数量	10	10	10	1	3	8
C (NY)	数量	0	0	0	9	0	2
温度	°C	-20	-20	-20	-20	-20	-20
D (YS)	数量	2	10	10	0	10	10
B (Y)	数量	8	0	0	9	0	0
C (NY)	数量	0	0	0	1	0	0
拉伸屈服应力	MPa	12.1	12	12.3	11.5	13.2	10.8
屈服伸长率	%	16	13.2	16	20	14	15.1
拉伸断裂强度	MPa	15.3	18.7	16.9	23.3	20.4	15
断裂伸长率	%	240	315	295	440	405	280
肖氏D硬度		44.2	46	46.4	54.1	50.6	46.2
T _g - DSC数据	°C	-42.8		-41.3	-32.5	-32.6	-38.5
MET -DMTA(23°C)	MPa	612		636	600	557	443

[0119]

[0120] *GPC 数据是对无添加剂和填料-Kisuma的聚合物共混物在25°C二甲苯中的可溶部分测得的。