

[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 200780047454.2

[51] Int. Cl.

*C08L 23/08 (2006.01)*

*C08L 23/10 (2006.01)*

*C08L 23/14 (2006.01)*

*F16L 9/12 (2006.01)*

[43] 公开日 2010年3月17日

[11] 公开号 CN 101675104A

[22] 申请日 2007.12.11

[21] 申请号 200780047454.2

[30] 优先权

[32] 2006.12.22 [33] EP [31] 06127022.9

[32] 2006.12.22 [33] US [31] 60/876,736

[86] 国际申请 PCT/EP2007/063728 2007.12.11

[87] 国际公布 WO2008/077773 英 2008.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.22

[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 R·德帕洛 R·马佐拉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 徐厚才 范 赤

权利要求书2页 说明书11页

[54] 发明名称

用于管道系统和片材的聚烯烃组合物

[57] 摘要

本发明的聚合物组合物是聚烯烃组合物，其包含(重量百分比)：1)10-60%丙烯和1-己烯的共聚物，其中所述共聚物包含0.2-10%衍生自1-己烯的重复单元；和2)10-85%的丙烯聚合物，该丙烯聚合物选自丙烯均聚物和丙烯与0.1-10%选自乙烯， $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃，1-己烯除外，以及它们的混合物的 $\alpha$ -烯烃的聚合物，所述丙烯聚合物在环境温度不溶于二甲苯的量大于85%和多分散指数为3至20；和3)5-30%乙烯与 $C_3-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃和任选的二烯的共聚物，其具有15至60%的乙烯含量和至少1dl/g的特性粘度值。由所述组合物制成的管道系统和片材显示了机械性能的最佳平衡。

1. 聚烯烃组合物, 其包含(重量百分比):

1)10-60%丙烯和 1-己烯的共聚物, 其中所述共聚物包含 0.2-10%衍生自 1-己烯的重复单元; 和

2)10-85%的丙烯聚合物, 该丙烯聚合物选自丙烯均聚物和丙烯与 0.1-10%选自乙烯, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃, 1-己烯除外, 以及它们的混合物的 α-烯烃的聚合物, 所述丙烯聚合物在环境温度不溶于二甲苯的量大于 85%和多分散指数为 3 至 20; 和

3)5-30%乙烯与 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃和任选的二烯的共聚物, 其具有 15 至 60%的乙烯含量和至少 1 dl/g 的特性粘度值。

2. 权利要求 1 所述的聚烯烃组合物, 其弯曲模量高于 1000MPa, 在-20℃的 IZOD 抗冲击性为 5 至 20KJ/m<sup>2</sup>, 并且抗爆破压力性高于 1000 小时。

3. 权利要求 1 和 2 所述的聚烯烃组合物, 其包含(重量百分比):

A)10-60%丙烯和 1-己烯的共聚物, 其中所述共聚物包含 0.2-10%衍生自 1-己烯的重复单元; 和

B)40-90%多相聚丙烯, 包含:

B1)65-95%的丙烯聚合物, 选自丙烯均聚物和丙烯与 0.1-10%选自乙烯, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃, 1-己烯除外, 以及它们的混合物的 α-烯烃的聚合物, 所述聚合物在环境温度不溶于二甲苯的量大于 85%和多分散指数为 3 至 20; 和

B2)5-35%乙烯与 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>α-烯烃和任选的二烯的共聚物, 其具有 15 至 60%的乙烯含量和至少 1dl/g 的特性粘度值。

4. 权利要求 1 所述的聚烯烃组合物, 其中组分(1)显示 5 至 15 的宽分子量分布, 以重均分子量与数均分子量的比值( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )表示。

5. 权利要求 1 所述的聚烯烃组合物, 其中组分(1)显示在特性粘度等于或大于 3.3dl/g 的级分中 1-己烯含量小于特性粘度小于 3.3dl/g 的级分中的 1-己烯含量。

6. 权利要求 1 所述的聚烯烃组合物, 其中所述组分(1)包含 0.5-8 重量%的 1-己烯衍生的重复单元的含量。

7. 权利要求 3 所述的聚烯烃组合物, 其中所述丙烯聚合物(B1)的特性粘度

值与所述乙烯共聚物(B2)的特性粘度值的比值为 0.45 至 1.6。

8. 包含聚烯烃组合物的管道系统和片材, 所述聚烯烃组合物包含(重量百分比):

1)10-60%丙烯和 1-己烯的共聚物, 其中所述共聚物包含 0.2-10%衍生自 1-己烯的重复单元; 和

2)10-85%的丙烯聚合物, 该丙烯聚合物选自丙烯均聚物和丙烯与 0.1-10%选自乙烯,  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃, 1-己烯除外, 以及它们的混合物的  $\alpha$ -烯烃的聚合物, 所述丙烯聚合物在环境温度不溶于二甲苯的量大于 85%和多分散指数为 3 至 20;  
和

3)5-30%乙烯与  $C_3-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃和任选的二烯的共聚物, 其具有 15 至 60%的乙烯含量和至少 1 dl/g 的特性粘度值。

9. 包含权利要求 3 所述的聚烯烃组合物的管道系统和片材。

10. 单或多层管和片材, 其中至少一层包含权利要求 1 所述的聚烯烃组合物。

## 用于管道系统和片材的聚烯烃组合物

本发明涉及适于生产管道系统和片材的聚烯烃组合物。

管(pipes), 管状材料(tubing)和配件(fittings)在术语管道系统范围内。

术语片材(sheets)包括用于热成型的片材和将在制备半成品中使用的板材(plates)如化学工业中使用的那些。

片材或板材主要用于制备制品如家用器皿和食品的容器, 例如汁容器, 酸奶酪(yogurt)杯, 人造黄油桶等。所述片材或板材也可用于制造汽车部件。

本发明所述的管道系统特别适于在室外和室内运输高压流体和/或重力排水系统并且它们在安装过程中的操作十分简单。

在压力管应用中, 聚丙烯在建筑物内部和外部的热和冷水分配系统中和/或要求高耐化学性的时候得到重用。

迄今为止, 其中使用聚丙烯塑料材料代替目前使用的塑料材料的管还不被通常地使用, 这是因为机械性能不足够平衡, 尤其是聚丙烯材料在抗爆破压力性(burst pressure resistance)和抗冲击性之间不足够平衡, 尤其是在低温的时候。

专利申请WO2006/002778 公开了单层或多层管道系统, 具有至少一个包含丙烯和 1-己烯以及任选地衍生自选自乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃的烯烃的其它重复单元的半结晶共聚物的层, 其中所述共聚物包含 0.2 至 5wt%, 优选 0.5 至 5wt%衍生自 1-己烯的重复单元。上述发明的管道系统显示非常高的抗爆破压力性, 其赋予管高耐久性。与所述系统相关的缺点是由IZOD测试的低数值表示的低抗冲击性, 特别是在低温的时候。此方面是关键, 因为此性能与管道在安装过程中的可加工性和操作性相关。基于具有低抗冲击性值的材料的管材在温度低于 10°C时变得不可加工和它们的操作是困难的, 而此温度在大多数国家在寒冷季节是很普遍的。

专利申请WO2005/014713 公开了用于室内用途和优选室外用途的适用于无压管应用, 如废水管的多相(heterophasic)聚丙烯组合物。所述组合物提供具有优良的冲击性能的管道系统。然而, 我们已经发现由所述组合物制备的管道系统具有非常低的抗爆破压力性值, 因此所述组合物不能用于长时间运输高压流

体的管道系统。本发明的目的是提供在抗耐性之间具有最佳平衡的聚烯烃管道系统，尤其是在低温时具有优良的抗冲击性而没有降低刚性，以及优良的抗爆破压力性。本发明的另一个目的是提供具有改进的耐久性、可加工性和操作性的管道系统。

特别地，本发明的管道系统特别可用于寒冷气候地区的室内和室外管道安装。

本发明的聚合物组合物包含(重量百分比):

1)10-60%丙烯和 1-己烯的共聚物，其中所述共聚物包含 0.2-10%衍生自 1-己烯的重复单元，优选 0.5 至 8%，更优选 1 至 6%；和

2)10-85%的丙烯聚合物，该丙烯聚合物选自丙烯均聚物和丙烯与 0.1-10%选自乙烯， $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃，1-己烯除外，以及它们的混合物的  $\alpha$ -烯烃的聚合物，所述丙烯聚合物在环境温度不溶于二甲苯的量大于 85%和多分散指数为 3 至 20；和

3)5-30%乙烯与  $C_3-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃和任选的二烯的共聚物，其具有 15 至 60%的乙烯含量和至少 1 g/ml 的特性粘度值。

(1)，(2)和(3)的百分比是基于(1)，(2)和(3)之和。

所述聚合物组合物显示 0.05 至 10dg/min 的熔融指数，优选 0.1 至 3dg/min，根据 ISO 方法 1133。

所述聚合物组合物和由其制备的制品具有最佳的机械性能平衡；它们显示的弯曲模量高于 1000MPa，优选高于 1200MPa，在-20℃的 IZOD 抗冲击性在 5 至 20KJ/m<sup>2</sup>，和抗爆破压力性高于 1000 小时，优选高于 3000 小时，更优选在 4000 至 40000 小时。

组分(1)可以显示 5 至 15 的宽分子量分布，以重均分子量与数均分子量的比值( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )表示，以及单峰或双峰型的分子量分布，优选单峰型。

“单峰型分子量分布”是指由 GPC 得到的分子量分布曲线具有单一的最大值。“双峰型分子量分布”是指由 GPC 得到的分子量分布曲线具有多于一个最大值，或者单一的最大值和一个或多个拐点。

1-己烯在聚合物链中和在聚合物链之间的分布可以变化。特别地，可以是这种情况，相对于其在较低分子量链中的含量，其在具有高分子量的聚合物链中的含量更高。

然而,所述丙烯-1-己烯共聚物优选显示在特性粘度大于或等于 3.3dl/g 的级分中 1-己烯含量小于特性粘度小于 3.3dl/g 的级分中的 1-己烯含量。例如,所述共聚物在特性粘度等于或大于 3.3dl/g 的级分中显示 1-己烯含量为 1.5wt%或更低,在特性粘度小于 3.3dl/g 的级分中显示 1-己烯含量大于 1.5wt%。更具体地,特性粘度小于 3.3dl/g 的级分中 1-己烯含量为 1.5 至 6wt%和特性粘度等于或大于 3.3dl/g 的级分中 1-己烯含量为 0.1 至 1.5wt%,条件是共聚物中 1-己烯总含量为 0.2 至 10wt%。

聚合物分级通过溶剂梯度洗脱分级在如下所示的条件下进行:按如下所述测定特性粘度。

溶剂梯度洗脱分级通过将大约 2g 聚合物在 145°C 在 180ml 溶剂/非溶剂对: 萘满/卡必醇的混合物中溶解 1 小时来实施。然后将聚合物溶液,用 0.1g/L Irganox 1010 稳定,装入填充玻璃珠的柱内并逐渐由 145°C 冷却至 26°C。在此步骤中聚合物从溶液中沉淀出来和沉积在柱填充材料上。在 26°C 得到第一级分,而在使柱温升至 145°C 之后并通过以增加其溶解能力的方式(增加混合物溶剂/非溶剂比率)改变洗脱混合物的组成收集其它级分。通过用丙酮沉淀得到聚合物级分,通过在 0.5 $\mu$ m 不锈钢过滤器上过滤回收,在约 70°C 在真空下干燥,并最后称重。

在 135°C 在四氢化萘中测定特性粘度。

多分散指数(P.I.)的值大约可在 3 至 10 之间。

多分散指数是指按如下所述测量的分子量分布的流变测量。

本发明中使用的丙烯-1-己烯共聚物具有全同立构型的丙烯序列的立构规整性,表现为高二甲苯不溶性值。

如果存在,第三共聚单体是选自乙烯和直链或支化  $\text{CH}_2=\text{CHR}$   $\alpha$ -烯烃,1-己烯除外的烯烃,其中 R 是 2 至 6 个碳原子的烷基。优选烯烃是乙烯和 1-丁烯。第三烯烃单体的数量可以为大于 0 至 9mol%, 优选 0.5 至 9mol%, 更优选 1 至 7mol%。

丙烯-1-己烯共聚物优选选自丙烯和 1-己烯的共聚物和丙烯、1-己烯和乙烯的三元共聚物。

典型地,所述丙烯-1-己烯共聚物还显示至少一种下列特征:

-熔融温度等于或高于 135°C, 优选等于或高于 140°C, 如 140 至 155°C; 和

-相对于丙烯-1-己烯共聚物的总重量,在环境温度(即约 25°C)在二甲苯中的溶解

性小于 12wt%，优选小于 9wt%。

上述共聚物典型地具有 0.01 至 2.5dg/min 的熔融指数，优选 0.01 至 1dg/min，根据 ISO 方法 1133。

本发明中使用的丙烯-1-己烯共聚物通常具有低数量的己烷可溶的聚合物级分，根据方法 FDA 177，1520 测量。典型地，所述己烷可溶级分的数量是 5.5 重量%或更少，优选 4 重量%或更少。

本发明使用的丙烯-1-己烯共聚物通过在一个或多个聚合步骤中的聚合制备。所述聚合可以在齐格勒-纳塔催化剂存在下进行。所述催化剂的必要组分是固体催化剂组分，包含均负载于活性形式的卤化镁上的具有至少一个钛-卤素键的钛化合物和电子-给体化合物。另一个必要组分(助催化剂)是有机铝化合物，如烷基铝化合物。

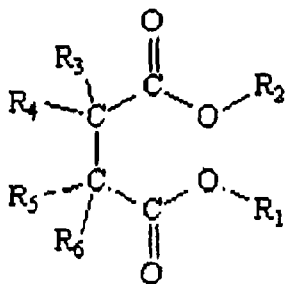
任选加入外部给体。

通常用于制备本发明丙烯-1-己烯共聚物的催化剂能够提供在环境温度的二甲苯不溶性值大于 90%，优选大于 95%的聚丙烯。

具有上述特性的催化剂在专利文献中是众所周知的；特别有利的是在 US 专利 No.4,399,054，欧洲专利 No.45977 和 395083 中描述的催化剂中使用的固体催化剂组分。

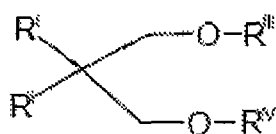
在所述催化剂中使用的固体催化剂组分作为电子-给体化合物(内部电子-给体化合物)包括选自由醚、酮、内酯、含 N、P 和/或 S 原子的化合物、以及单和二羧酸的酯组成的组中的化合物。特别适合的电子-给体化合物是邻苯二甲酸酯，如邻苯二甲酸二异丁酯、二辛酯、二苯酯和苄基酯丁基酯，和琥珀酸的酯。在邻苯二甲酸酯中特别优选邻苯二甲酸二异丁酯。

特别适合的内部电子给体化合物选自国际专利申请 WO00/63261 中公开的琥珀酸酯。优选地，琥珀酸酯具有下式(I)：



其中  $R_1$  和  $R_2$  基团彼此相同或不同, 是  $C_1$ - $C_{20}$  直链或支化烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基, 任选含有杂原子;  $R_3$  至  $R_6$  基团彼此相同或不同, 是氢或者  $C_1$ - $C_{20}$  直链或支化烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基, 任选含有杂原子, 并且连接于相同碳原子的  $R_3$  至  $R_6$  基团可以连接在一起成环; 条件是当  $R_3$  至  $R_5$  基团同时是氢时,  $R_6$  是选自以下的基团: 3 至 20 个碳原子的伯支化的、仲或叔烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基, 或者具有至少四个碳原子的任选含有杂原子的直链烷基。

特别适合的其它电子-给体是下式的 1,3-二醚:



其中  $R^I$  和  $R^{II}$  基团相同或不同, 并且是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基,  $C_3$ - $C_{18}$  环烷基或者  $C_7$ - $C_{18}$  芳基;  $R^{III}$  和  $R^{IV}$  基团相同或不同, 并且是  $C_1$ - $C_4$  烷基; 或者是其中位置 2 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度的环状或多环结构的 1,3-二醚。

这种类型的醚记载在公开的欧洲专利申请 No.361493 和 728769 中。

所述二醚的代表性实例如下: 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。

上述催化剂组分的制备根据不同的方法进行。例如,  $MgCl_2 \cdot nROH$  加合物(特别是以球状颗粒形式)与过量的含电子-给体化合物的  $TiCl_4$  反应, 其中  $n$  通常是 1 至 6 和  $ROH$  是乙醇, 丁醇或者异丁醇。反应温度通常是 80 至 120°C。然后分离固体和再一次与  $TiCl_4$  反应, 在存在或不存在电子-给体化合物的情况下, 之后分离和用等分量的烃洗涤直至所有的氯离子消失。在固体催化剂组分中钛化合物, 表示为  $Ti$ , 通常以 0.5 至 10 重量%的量存在。相对于二卤化镁, 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 5 至 20mol%。可以用于制备固体催化剂组分的钛化合物是钛的卤化物和卤醇化物(halogen alcoholates)。四氯化钛是优选的化合物。用作助催化剂的烷基 Al 化合物包括三烷基铝, 如三乙基铝、三异丁基铝、三丁基铝, 和包含经过 O 或 N 原子、或  $SO_4$  或  $SO_3$  基团相互键合的两个或更多个 Al 原子的线型或环状烷基铝化合物。烷基 Al 化合物通



常以使 Al/Ti 的比率为 1 至 1000 的量使用。

可以用作外部给体的电子-给体化合物包括芳酸酯如苯甲酸烷基酯和特别是包含至少一个 Si-OR 键的硅化合物，其中 R 是烷基。优选的硅化合物的实例是(叔丁基)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，(环戊基)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，(环己基)(甲基)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和(异丙基)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

在聚合过程之前，催化剂可以与少量烯烃预先接触(预聚合)，从而改进催化剂的性能和聚合物的形态，保持催化剂悬浮在烃溶剂(例如己烷或庚烷)中进行聚合物预聚合，以及在环境温度至 60°C 的温度聚合足够的时间以制备为固体催化剂组分重量 0.5 至 3 倍数量的聚合物。也可以在液体丙烯内在上述温度条件进行，产生可以高达每克催化剂组分 1000g 的聚合物量。特别地，即使前述催化剂组分的许多其它组合也允许得到本发明的丙烯-1-己烯共聚物组合物，然而优选使用含邻苯二甲酸酯作为内部给体和(环戊基)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 作为外部给体的催化剂制备的共聚物。

所述丙烯-1-己烯共聚物典型地通过公知的聚合方法制备，如在液相(本体或淤浆)中或在气相中。根据优选的聚合方法，此类共聚物通过在至少两个互相连接的聚合区中进行的气相聚合方法制备。

优选方法的方法示于 EP 申请 782587 中。

详细而言，所述方法包括在反应条件下在存在催化剂的情况下向所述聚合区进料单体和从所述聚合区收集聚合物产物。在所述方法中，生长中的聚合物颗粒在快速流化条件下向上流过所述聚合区之一(第一)(上升管(riser))，离开上升管并进入另一个(第二)聚合区(下降管)，在重力作用下它们以致密的形式向下流动通过下降管，离开下降管，并被再次引进上升管，由此在上升管和下降管之间建立聚合物循环。

在下降管中达到固体的高密度值，其接近于聚合物的堆积密度。因此沿着流动的方向可以得到压力正增加，因此在没有特殊机械装置的帮助下，可以将聚合物再次引入上升管中。按照这种方法，建立起“环管”循环，其通过两个反应区之间的压力平衡和通过引入系统中的压头损失来限定。

通常，上升管中快速流化条件是通过向所述上升管中进料包含相关单体的气体混合物建立。优选在聚合物被再次引入所述上升管的点之下实施气体混合物的进料，如果合适，通过使用气体分布器装置。气体输送进入上升管中的速

度大于操作条件下的输送速度，优选2至15m/s。

通常地，离开上升管的聚合物和气体混合物被传送至固体/气体分离区。可以通过使用通常的分离装置进行固体/气体分离。聚合物从分离区进入下降管。离开分离区的气体混合物被压缩，冷却和转移(如果合适添加补充单体和/或分子量调节剂)至上升管。所述转移可以通过用于所述气体混合物的循环管线进行。

通过使用适于控制固体流动的装置如机械阀定量离开下降管的聚合物的数量，可以控制两个聚合区之间的聚合物循环。

操作参数如温度是烯烃聚合物方法中通常使用的那些，如50至120℃。

该第一阶段方法可以在0.5至10MPa，优选1.5至6MPa的操作压力下进行。

有利地，将一种或多种惰性气体保持在聚合区内，数量为使惰性气体的分压的总和优选在气体总压的5至80%之间。惰性气体可以是例如氮气或者丙烷。

在所述上升管的任意位置将各种催化剂进料进上升管中。然而，它们也可以在下下降管的任意位置加入。

本发明的聚合物组合物的丙烯聚合物(2)选自丙烯均聚物和丙烯与0.1-10%选自乙烯， $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃，1-己烯除外，以及它们的混合物的 $\alpha$ -烯烃的聚合物，所述丙烯聚合物在环境温度不溶于二甲苯的量大于85%和多分散指数为3至20，优选4.5至12，更优选5至9，以及优选特性粘度值大于2dl/g，优选2.2至4.5dl/g。

所述丙烯聚合物(2)的立构规整性优选是全同立构型，如高二甲苯不溶度值所示出的那样。具体地，丙烯聚合物(2)在环境温度在二甲苯中不溶的量优选大于90wt%，更优选大于95wt%。

当丙烯聚合物(2)是丙烯与 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃的共聚物时， $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃的含量通常是0.1至小于2wt%。当丙烯聚合物(2)是丙烯与乙烯和 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃的三元共聚物时，乙烯和 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃的含量通常是0.5至小于2wt%。

当聚合物(2)中的共聚单体是 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃时，它是直链的或支化的和优选选自1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯和1-辛烯，或它们的组合。

丙烯聚合物(2)可以通过在以上关于组分(1)描述的齐格勒-纳塔催化剂的存在下聚合单体而得到。

乙烯共聚物(3)可以包含二烯，共轭的或非共轭的，如丁二烯，1,4-己二烯，1,5-己二烯和亚乙基-1-降冰片烯。当存在时，相对于乙烯共聚物(3)的总重量，二

烯的数量通常是 0.5 至 10wt%。

乙烯共聚物(3)通常具有 20 至 60wt%的乙烯含量, 优选 35 至 55wt%, 优选特性粘度值大于 1.4dl/g 和更优选为 2 至 5dl/g。

所述乙烯共聚物(3)可以通过在以上关于组分(1)和(2)描述的齐格勒-纳塔催化剂的存在下聚合单体得到。

本发明的聚合物组合物可以通过共混组分(1)、(2)和(3)或者通过序列聚合方法(sequential polymerization process)得到。在序列聚合方法中聚合阶段的顺序不是关键的方法特征, 然而优选在制备乙烯共聚物(3)之前, 制备具有较高二甲苯不溶性的聚合物, 如组分(1)和(2)。

根据一个优选的实施方式, 可以通过合并组分(1)与多相组合物(B)以形成下列优选的组合物来得到本发明的组合物, 该优选的组合物包含(重量百分比):

A) 10-60%丙烯和 1-己烯的共聚物, 其中所述共聚物包含 0.2 至 10%衍生自 1-己烯的重复单元, 优选 0.5 至 8%, 更优选 1 至 6%; 和

B) 40-90%多相聚丙烯, 包含:

B1) 65-95%的丙烯聚合物, 选自丙烯均聚物和丙烯与 0.1-10%选自乙烯, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃以及它们的混合物的 α-烯烃的聚合物, 所述丙烯聚合物在环境温度不溶于二甲苯的量大于 85%和多分散指数为 3 至 20;

B2) 5-35%乙烯与 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃和任选的二烯的共聚物, 其具有 15 至 60%的乙烯含量和至少 1g/ml 的特性粘度值。

在所述优选组合物中, 组分(A)与上述组分(1)相同。

所述多相聚烯烃组合物(B)的 MFR 值通常为 0.01 至 100g/10min, 并且其特征在于丙烯聚合物(B1)的特性粘度值与乙烯共聚物(B2)的特性粘度值的比值为 0.45 至 1.6。

可以根据公知的聚合方法制备所述的多相聚烯烃组合物(B)。

通过序列聚合实施制备多相聚烯烃组合物(B)的方法, 所述序列聚合物包括至少两个序列步骤, 其中在独立的后续步骤中制备组分(B1)和(B2), 在每一步骤中, 除了第一步骤外, 在前述步骤中形成的聚合物和使用的催化剂的存在下操作。优选, 仅仅在第一步骤中加入催化剂, 然而其活性是其对于所有的后续步骤仍然是活性的。组分(B1)优选在单一的聚合阶段中制备。

聚合阶段的顺序不是关键的方法特征; 然而优选在组分(B2)之前制备组分

(B1)。聚合可以在液相，气相或液-气相中进行。例如，可以使用液体丙烯作为稀释剂实施丙烯聚合阶段，和在气相中进行之后的共聚阶段，除了丙烯的部分脱气以外没有中间阶段。合适的反应器的实例是连续操作的搅拌反应器，环管反应器，流化床反应器或水平地或垂直地搅拌的粉末床反应器(powder bed reactor)。当然，反应也可以在多个串联连接的反应器中进行。

可以在串联连接的搅拌气相反应器的级联中进行聚合，并且其中利用垂直搅拌器使粉状反应床保持运动。所述反应床通常包含在各反应器中聚合的聚合物。

形成组分(B1)的丙烯聚合，组分(B1)具有与组分(2)的那些相同的特征，可以在存在乙烯和/或一种或多种  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃，如 1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯，或它们的组合的条件下进行。

如前所述，形成组分(B2)的乙烯与丙烯和/或其它一种或多种  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃的共聚，组分(B2)具有与组分(3)的那些相同的特征，可以在存在上述二烯的条件下进行。与聚合步骤相关的反应时间，压力和温度不是关键的，然而，如果温度在 20 至 150°C，特别是 50 至 100°C，则是较好的。压力可以是大气压或更高。

通过使用已知的调节剂，特别是氢气来实施调节分子量。

可选择地，多相聚烯烃组合物(B)可以通过在至少两个相互连接的聚合区中进行的并且在以上详细说明的气相聚合方法制备。

本发明的聚合物组合物可以进一步包含无机填料试剂，相对于 100 重量份所述聚合物混合物数量为 0.5 至 60 重量份。所述填料试剂的少数实例是碳酸钙，硫酸钡，二氧化钛和滑石。优选滑石和碳酸钙。许多填料试剂还可具有成核作用，如滑石，其也是成核剂。相对于聚合物的量，成核剂的数量通常是 0.5 至 5wt%。

本发明的管道系统和片材可以是单层或多层，其中所述层可以具有相同的或不同的厚度。通常片材的厚度可以在 0.25mm 和 10mm 之间变化，优选在 0.3mm 和 7mm 之间。在多层管中，所有的层可以由相同的聚烯烃组合物制成。另外地，至少一层由上述聚烯烃组合物制成而其它的一个或多个层由  $R-CH=CH_2$  的无定形或结晶聚合物，其中 R 基团是氢或  $C_1-C_6$  烷基，或它们的混合物，或氟化聚合物，如聚二氟乙烯(polyvinyl difluoride)制成。所述聚合物的实

例是全同立构或主要是全同立构的丙烯均聚物，聚乙烯，聚烯烃共聚物或者其它多相聚烯烃组合物。

本发明的管道系统和片材以本身已知的方式制备，如通过聚烯烃组合物的挤出或者注塑。多层管通过共挤出或者与其它方法制备。

制品的挤出可以使用不同类型的用于聚烯烃的挤出机，如单螺杆或双螺杆挤出机进行。

给出下列实施例用于说明本发明而不限制本发明。

关于实施例的管道系统和片材的数据通过下述方法测量。测试结果列于表1中。

-二甲苯可溶级分：按如下所述测量。

将 2.5g 聚合物和 250ml 二甲苯放入装有冷凝器和磁力搅拌器的玻璃烧瓶中。在 30 分钟内将温度升至溶剂的沸点。然后将如此得到的清液保持回流和继续搅拌 30 分钟。然后封闭的烧瓶在冰水浴中保持 30 分钟和在 25℃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 100ml 滤液倒入预先称重的铝容器中，其在氮气流下在加热盘上加热，以通过蒸发除去溶剂。然后将容器在真空下保持在 80℃烘箱中直到得到恒重。然后计算室温下可溶解在二甲苯中的聚合物的重量百分比。

-多分散指数：使用 RHEOMETRICS(美国)出售的 RMS-800 型平行板流变仪在 200℃温度测量，在从 0.1rad/sec 增至 100rad/sec 的振动频率下操作。通过以下方程式可由交叉点模量(crossover modulus)得出 P.I.：

$$PI.=10^5/G_c$$

其中  $G_c$  是交叉点模量，定义为在  $G' = G''$  时的数值(以 Pa 来表示)，其中  $G'$  是储能模量， $G''$  是损耗模量。

-熔体流动速率(MFR)：根据 ISO 方法 1133(5Kg, 230℃)测量

-1-己烯的含量：由 I.R. 光谱测量

-乙烯的含量：由 I.R. 光谱测量

-抗爆破压力性：根据 ISO 方法 1167，测试在 95℃温度并且在 3.5MPa 的周向应力下进行。

-弯曲弹性模量：根据 ISO 方法 178。

-IZOD 抗冲击性，缺口：根据 ISO 方法 180/1A。

### 实施例 1

通过挤出包含 20 重量%组分(A)和 80 重量%组分(B)的组合物得到管。所述挤出管的外径为 32mm，壁厚 5mm。

组分(A)根据专利申请 WO2006/002778 中公开的方法制备，该组分(A)是丙烯和 1-己烯的共聚物，相对于共聚物的总量，1-己烯的含量等于 2 重量%，多分散指数为 4.4 和二甲苯可溶级分为 3 重量%。

组分(B)是总乙烯含量为 7.5%和 MFR 值为 1.3g/10min 的多相共聚物，其通过用齐格勒-纳塔催化剂在一系列三个反应器中聚合丙烯和乙烯制备，其中所述反应器装有将产物从一个反应器转移至下一个反应器的装置。前两个反应器是液相反应器，第三个是流化床气体反应器。所述多相组分(B)包含 85%的二甲苯不溶性高于 85%的丙烯均聚物(B1)和 15%的特性粘度值为 3.5dl/g 的乙烯-丙烯共聚物(B2)。

### 对比实施例 2

挤出和测试完全由组分(A)制备的管，外径为 32mm 和壁厚为 5mm。

### 对比实施例 3

挤出和测试完全由组分(B)制备的管，外径为 32mm 和壁厚为 5mm。

表 1

实施例	实施例 1	对比实施例 2	对比实施例 3
弯曲模量[MPa]	1427	1120	1400
23℃的 IZOD 抗冲击性[KJ/m <sup>2</sup> ]	87	8.2	60
0℃的 IZOD 抗冲击性[KJ/m <sup>2</sup> ]	18	4.3	24
-20℃的 IZOD 抗冲击性[KJ/m <sup>2</sup> ]	7.09	2.8	12
在 95℃/3.5MPa 的抗爆破压力性[小时]	5653	17000	374