



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104736630 B

(45)授权公告日 2019.01.01

(21)申请号 201380055400.6

(22)申请日 2013.09.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104736630 A

(43)申请公布日 2015.06.24

(30)优先权数据

12006583.4 2012.09.19 EP

12006582.6 2012.09.19 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/069296 2013.09.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/044683 EN 2014.03.27

(73)专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72)发明人 M·赫克洛茨 S·范米尔罗

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

(51)Int.Cl.

C08L 23/10(2006.01)

C08L 23/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 102439085 A, 2012.05.02,

CN 102439085 A, 2012.05.02,

CN 102449051 A, 2012.05.09,

审查员 蒋瑞

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

用于制备包含非均相丙烯共聚物和滑石的
组合物的方法

(57)摘要

本发明涉及用于制备包含(A)非均相丙烯共聚物、(B)滑石和(C)酚类抗氧化剂和/或加工稳定剂的组合物的方法,其中非均相丙烯共聚物由以下物质组成:(a)丙烯系基体,其中丙烯系基体由丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物组成,所述烯烃共聚物由至少70wt%的丙烯和至多30wt%的乙烯组成,基于丙烯系基体总重量计,其中丙烯系基体以基于总非均相丙烯共聚物计的60-95wt%的量存在,和(b)分散的乙烯- α -烯烃共聚物,其中分散的乙烯- α -烯烃共聚物以基于总非均相丙烯共聚物的40-5wt%的量存在,并且其中丙烯系基体的总量和非均相丙烯共聚物中分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总量的总和为100wt%,其中至少部分的滑石是表面改性的,并且其中组合物中滑石的量基于非均相丙烯共聚物计为约0.5-最多5wt%,所述方法包括熔融混合组分(A)、组分(B)和组分(C)的步骤。

1. 用于制备包含 (A) 非均相丙烯共聚物、(B) 滑石和 (C) 酚类抗氧化剂和/或加工稳定剂的组合物的方法，

其中所述非均相丙烯共聚物由以下物质组成：

(a) 丙烯系基体，

其中丙烯系基体由以下物质组成：丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物，所述丙烯- α -烯烃共聚物由至少70wt%的丙烯和至多30wt%的乙烯组成，基于丙烯系基体总重量计，

其中所述丙烯系基体以基于总非均相丙烯共聚物计的60-95wt%的量存在，和

(b) 分散的乙烯- α -烯烃共聚物，

其中所述分散的乙烯- α -烯烃共聚物以基于总非均相丙烯共聚物计40-5wt%的量存在，并且其中丙烯系基体的总量和非均相丙烯共聚物中分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总量的总和为100wt%，

其中至少部分的滑石是表面改性的，并且其中所述组合中滑石的量基于非均相丙烯共聚物计为0.5-最多5wt%，

所述方法包括以下步骤：

熔融混合组分 (A)、组分 (B) 和组分 (C)，

其中所述丙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有2或4-10个碳原子的 α -烯烃，

其中所述乙烯- α -烯烃共聚物中的乙烯的量基于所述乙烯- α -烯烃共聚物计为20-65wt%，

其中所述乙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有3-8个碳原子的 α -烯烃及任何其混合物，

其中所述加工稳定剂选自有机亚磷酸酯或亚磷酸酯，

其中所述表面改性滑石是用选自二醇和胺的极性物质表面改性的滑石，并且

其中所述组合中至少80wt%的滑石是表面改性的，

其中所述组合具有至少500小时的至脆化时间，其中所述至脆化时间是各自具有65*12.7*3.2mm的尺寸的24个组合注塑样品的总表面的5%在使样品经受空气流动下的150℃下烘箱老化之后变色的时间。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述组分 (C) 的量为0.01-5wt%，基于总组合物计。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中所述丙烯系基体由丙烯均聚物组成。

4. 根据权利要求1或2的方法，其中所述乙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃为丙烯。

5. 根据权利要求1或2的方法，其中所述方法中使用的所有滑石都是表面改性的。

6. 根据权利要求1或2的方法，其中在所述熔融混合步骤中进一步熔融混合 (D) 过氧化物。

7. 根据权利要求6的方法，其中所述过氧化物为 α, α' -双-(叔丁基过氧基)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-己烷或3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷。

8. 根据权利要求1或2的方法，其中将表面改性滑石作为滑石和极性物质添加。

9. 根据权利要求8的方法，其中所述极性物质为乙烯-双-硬脂酰胺。

10. 通过权利要求1-9中任一项的方法获得的组合物。

11. 根据权利要求10的组合物，其中所述组合物包含基于总组合物计小于100ppm的量

的酚类抗氧化剂及其降解产物。

12. 根据权利要求10的组合物, 其中所述组合物具有根据ASTM D790-10测定的至少1400MPa的弯曲模量。

13. 根据权利要求10-12中任一项的组合物在以下工艺中的用途: 注塑、吹塑、挤塑或压塑。

14. 根据权利要求10-12中任一项的组合物在薄壁注塑的用途。

15. 根据权利要求10-12中任一项的组合物用于食品接触应用的用途。

16. 包含根据权利要求10-12中任一项的复合物的成型制品。

17. 包含非均相丙烯共聚物、滑石的组合物,

其中所述非均相丙烯共聚物由以下物质组成:

(a) 丙烯系基体,

其中丙烯系基体由以下物质组成: 丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物, 所述丙烯- α -烯烃共聚物由至少70wt%的丙烯和至多30wt%的 α -烯烃组成, 基于丙烯系基体总重量计,

其中所述丙烯系基体以基于总非均相丙烯共聚物计的60-95wt%的量存在, 和

(b) 分散的乙烯- α -烯烃共聚物,

其中所述分散的乙烯- α -烯烃共聚物以基于总非均相丙烯共聚物计40-5wt%的量存在, 并且其中丙烯系基体的总量和非均相丙烯共聚物中分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总量的总和为100wt%,

其中至少部分的滑石是表面改性的, 并且其中所述组合物中滑石的量基于非均相丙烯共聚物计为0.5-最多5wt%, 并且

其中组合物具有至少500小时的至脆化时间, 其中所述至脆化时间是各自具有65*12.7*3.2mm的尺寸的24个组合物注塑样品的总表面的5%在使样品经受空气流动下的150℃下烘箱老化之后变色的时间,

其中所述丙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有2或4-10个碳原子的 α -烯烃,

其中所述乙烯- α -烯烃共聚物中的乙烯的量基于所述乙烯- α -烯烃共聚物计为20-65wt%,

其中所述乙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有3-8个碳原子的 α -烯烃及任何其混合物,

其中所述表面改性滑石是用选自二醇和胺的极性物质表面改性的滑石, 并且

其中所述组合物中至少80wt%的滑石是表面改性的。

18. 根据权利要求17的组合物, 其中所述组合物包含基于总组合物计小于100ppm的量的酚类抗氧化剂及其降解产物。

19. 根据权利要求17的组合物, 其中所述组合物具有根据ASTM D790-10测定的至少1400MPa的弯曲模量。

20. 根据权利要求17-19中任一项的组合物在以下工艺中的用途: 注塑、吹塑、挤塑或压塑。

21. 根据权利要求17-19中任一项的组合物在薄壁注塑中的用途。

22. 根据权利要求17-19中任一项的组合物用于食品接触应用的用途。

23. 包含根据权利要求17-19中任一项的复合物的成型制品。

用于制备包含非均相丙烯共聚物和滑石的组合物的方法

[0001] 本发明涉及用于制备包含非均相丙烯共聚物和滑石的组合物的方法,通过所述方法获得或可获得的组合物并且涉及所述组合物的用途。

[0002] 非均相丙烯共聚物,也称为抗冲丙烯共聚物或丙烯嵌段共聚物,是重要的聚合物种类,这归因于其机械性质(例如在宽温度范围内的冲击强度)及其低成本的引人注目的组合。这些共聚物具有从消费工业(例如包装和家用品)、汽车工业到电子应用的宽范围的应用。

[0003] 为了增加非均相丙烯共聚物的刚度,可以将滑石作为填料添加。然而,已知的是热氧化稳定性通过添加滑石而降低。主要地稳定剂(例如抗氧化剂)和滑石之间的相互作用和吸附/解吸机理对该效果负责。相比于滑石不存在于非均相丙烯共聚物中时,当通过滑石增加非均相丙烯共聚物的刚度时,需要更多量的稳定剂以便获得相同的非均相丙烯共聚物稳定性。使用大量的稳定剂导致最终聚合物中大量的稳定剂降解产物和杂质。这些稳定剂降解产物可能在非均相丙烯共聚物组合物寿命期间释放,这是不希望的,因为其可能导致令人不悦的气味并且可能影响感官性质。而且,大量的稳定剂降解产物使得非均相丙烯共聚物不适合于食品接触应用。而且,使用大量的稳定剂增加了非均相聚丙烯共聚物组合物的成本,从经济角度上看,这是不希望的。

[0004] 因此,本发明的目标是提供组合了高刚度与高热氧化稳定性的非均相聚丙烯组合物。

[0005] 该目标是通过用于制备包含(A)非均相丙烯共聚物、(B)滑石和(C)酚类抗氧化剂和/或加工稳定剂的组合物的方法实现的,

[0006] 其中非均相丙烯共聚物由以下物质组成:

[0007] (a)丙烯系基体,

[0008] 其中丙烯系基体由以下物质组成:丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物,所述丙烯- α -烯烃共聚物由至少70wt%的丙烯和至多30wt%的乙烯组成,基于丙烯系基体总重量计,

[0009] 其中丙烯系基体以基于总非均相丙烯共聚物计的60-95wt%的量存在,和

[0010] (b)分散的乙烯- α -烯烃共聚物,

[0011] 其中分散的乙烯- α -烯烃共聚物以基于总非均相丙烯共聚物计40-5wt%的量存在,并且其中丙烯系基体的总量和非均相丙烯共聚物中分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总量的总和为100wt%,

[0012] 其中至少部分的滑石是表面改性的,并且其中组合物中滑石的量基于非均相丙烯共聚物计为约0.5-最多5wt%,

[0013] 所述方法包括以下步骤:

[0014] 熔融混合组分(A)、组分(B)和组分(C)。

[0015] 已经发现使用本发明的方法,可以制备将高刚度、良好的冲击强度和高热氧化稳定性的有利性质组合的非均相聚丙烯组合物。

[0016] 相比于其中使用非表面改性滑石的情况,使用根据本发明的表面改性滑石导致了

非均相聚丙烯组合物的更高的热氧化稳定性。相比于其中未添加滑石的情况,使用根据本发明的表面改性滑石进一步导致了相似的热氧化稳定性,同时由于存在滑石而获得了改进的机械性质。

[0017] 此外,本发明的方法是简单并且成本高效的方法。发现了以约0.5-5wt%的相对少量的表面改性滑石获得了令人满意的机械性质。更大量的表面改性滑石可能导致对稳定性的负面影响,尽管不如非改性滑石严重,并且根据本发明使用相对少量的表面改性滑石确保维持了高稳定性。

[0018] 此外,本发明的方法使用的少量的滑石允许滑石在线加入,即直接在反应器之后加入至挤出机中而不是在单独的配混步骤中离线加入,较大的滑石会需要这样加入。还注意到更大量的(表面改性)滑石通常用于制备用于汽车应用的组合物,而将0.5-5wt%的相对少量的(表面改性)滑石用于挤出应用,例如管件或片材,或注塑应用例如手提箱、容器,机箱和盒子和电动工具箱。

[0019] 使用根据本发明的表面改性滑石允许使用较少量的酚类抗氧化剂以获得希望的热氧化稳定性,其进而导致较少量的酚类抗氧化剂降解产物。这在根据本发明的组合物的感官性能和较低释放水平方面是有利的。

[0020] 就本发明的目的,刚度通过根据ASTM D790-10测量弯曲模量来测定。

[0021] 就本发明的目的,冲击强度通过根据ISO 1804A在23℃下测量Izod冲击强度来测定。

[0022] 就本发明的目的,流速通过根据ISO1133 (2.16kg/230℃) 测量熔体流速(也称为熔体流动指数或熔体指数)来测定。

[0023] 非均相丙烯共聚物通常通过在一个或多个反应器中在催化剂的存在下聚合丙烯随后聚合丙烯- α -烯烃混合物来制备。所得聚合物材料是非均相的,但是具体形态通常取决于使用的制备方法和单体比例。

[0024] 用于根据本发明的方法的非均相丙烯共聚物可以使用本领域技术人员已知的任何常规技术生产,例如多级工艺聚合,例如本体聚合、气相聚合、淤浆聚合、溶液聚合或任何其组合。可以使用任何常规催化剂系统,例如,Ziegler-Natta或茂金属。这样的技术和催化剂描述于,例如,W006/010414中;Polypropylene和other Polyolefins,by Ser van der Ven,Studies in Polymer Science 7,Elsevier 1990;W006/010414、US4399054和US4472524。

[0025] 本发明的组合物的非均相丙烯共聚物由丙烯系基体和分散的乙烯- α -烯烃共聚物组成。

[0026] 丙烯系基体在非均相丙烯共聚物中通常形成连续相。

[0027] 丙烯系基体由丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物组成,所述丙烯- α -烯烃共聚物由基于丙烯系基体总重量计的至少70wt%的丙烯和至多30wt%的 α -烯烃(例如乙烯)组成,例如由至少80wt%的丙烯和至多20wt%的 α -烯烃组成,例如由至少90wt%的丙烯和至多10wt%的 α -烯烃组成。

[0028] 优选地,丙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有2或4-10个碳原子的 α -烯烃,并且优选为乙烯。

[0029] 优选地,丙烯系基体由丙烯均聚物组成。

[0030] 丙烯系基体的熔体流动指数(MFI) (在其混合至本发明的组合物之前) 可以为根据ISO1133 (2.16kg/230℃) 测量的例如0.3-200dg/min, 例如0.3-80dg/min, 例如3-70dg/min, 例如10-60dg/min, 例如15-40dg/min。

[0031] 丙烯系基体以基于总非均相丙烯共聚物计的60-95wt%, 例如65-85wt%, 例如70-85wt%, 例如70-80wt%, 例如65-75wt%或75-85wt%的量存在。

[0032] 丙烯系基体优选是半结晶的, 即其不是100%无定形的, 也不是100%结晶的。例如, 丙烯系基体至少是40%结晶的, 例如至少50%,

[0033] 例如至少60%结晶的和/或例如至多80%结晶的, 例如至多70%结晶的。例如, 丙烯系基体具有60-70%的结晶度。就本发明的目的, 如下测量丙烯系基体的结晶度程度: 根据1997的ISO11357-1和ISO11357-3使用差示扫描量热法, 使用10℃/min的扫描速率, 5mg的样品和用作100%结晶的材料207.1J/g的理论标准的第二加热曲线。

[0034] 除了丙烯系基体, 非均相丙烯共聚物也由分散的乙烯- α -烯烃共聚物组成。分散的乙烯- α -烯烃共聚物在本文中也称为‘分散相’。分散相以不连续形式嵌入非均相丙烯共聚物。分散相的粒度通常为0.5-10微米, 如可以通过透射电子显微镜(TEM)测定。

[0035] 分散的乙烯- α -烯烃共聚物(在其混合入本发明的组合物之前)的MFI可以例如为0.001-10dg/min(根据ISO1133 (2.16kg/230℃) 测量), 优选为0.006-5dg/min。

[0036] 分散的乙烯- α -烯烃共聚物以基于总非均相丙烯共聚物计的40-5wt%的量, 例如35-15wt%的量存在, 例如以基于总非均相丙烯共聚物计的至少20wt%的量和/或例如以至多30wt%的量存在。

[0037] 优选地, 乙烯- α -烯烃共聚物中乙烯的量为基于乙烯- α -烯烃共聚物计的20-65wt%, 例如40-60wt%, 例如乙烯- α -烯烃共聚物中乙烯的量为基于乙烯- α -烯烃共聚物计的至少30wt%和/或例如至多55wt%。

[0038] 在本发明的组合物中的非均相聚丙烯中, 丙烯系基体的总重量和分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总重量的总和为100wt%,

[0039] 乙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃优选选自具有3-8个碳原子的 α -烯烃及其任何混合物, 优选乙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有3-4个碳原子的 α -烯烃及其任何混合物, 更优选 α -烯烃为丙烯, 在该情况中乙烯- α -烯烃共聚物为乙烯-丙烯共聚物。适合的具有3-8个碳原子的 α -烯烃的实例(其可以用作乙烯共聚单体以形成乙烯 α -烯烃共聚物) 包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯。

[0040] 本发明的方法包括以下步骤:

[0041] 熔融混合组分(A)、组分(B)和组分(C)。

[0042] 熔融混合是指滑石和酚类抗氧化剂和/或加工稳定剂在超过非均相丙烯共聚物熔点的温度下与非均相丙烯共聚物混合。熔融混合可以使用本领域技术人员已知的技术进行, 例如在挤出机中。一般, 在本发明的方法中, 熔融混合在200-300℃的温度下进行。

[0043] 当使用挤出机时, 用于熔融混合的适合的条件, 例如温度、压力、剪切的量、螺杆速度和螺杆设计是本领域技术人员已知的。

[0044] 当使用挤出机时, 可以使用常规挤出机例如双螺杆挤出机。温度可以按要求穿过挤出机的不同区域而变化。例如, 温度可以从进料区域中的180℃变化到模头处的300℃。优选地, 挤出机中的温度从200℃变化到265℃; 较低的温度可以导致降低的可加工性; 过高的

温度可以诱导不希望的降解过程,其可以例如产生具有不良机械性质的组合物。相似地,挤出机的螺杆速度可以视需要变化。通常的螺杆速度为约100rpm-约400rpm。

[0045] 就非均相丙烯共聚物而言的挤出机中停留时间可以低于1分钟,例如为10-40秒。

[0046] 滑石是相对丰富、廉价、高度疏水并且通常非反应性的矿物。其可以归类为水合镁硅酸盐并且其主要组分可以由以下式的一种或多种(除其它之外)表示:式 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_2\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 或 $\text{Mg}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ 。适合用作添加至非均相丙烯共聚物的添加剂的滑石可商购自例如Imerys Luzenac。‘滑石(talc)’和‘滑石(talcum)’在本文中可互换地使用。

[0047] 滑石可以若干粒度获得,例如滑石粒度归类为‘超细’(平均粒度低于 $1\mu\text{m}$,例如平均粒度为 $0.5-0.91\mu\text{m}$)和‘细微’(平均粒度为至少 $1\mu\text{m}$,例如平均粒度为 $1\mu\text{m}-5\mu\text{m}$)。优选地,细微或超细粉末颗粒用于本发明的方法。

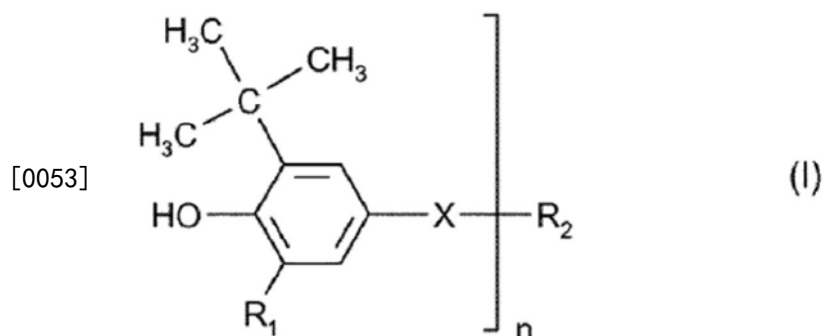
[0048] 通常用于表面改性滑石的其它词语是表面-处理滑石、或表面涂覆的滑石。表面改性滑石是本领域技术人员已知的并且可商购自例如Imerys Luzenac。表面改性滑石可以通过将表面改性剂添加至滑石制备。改性剂的本质和浓度取决于最终滑石复合材料中希望的益处,例如改进滑石和聚合物之间的结合或改进聚合物中滑石的分散。表面改性剂的实例是硅烷、胺、二醇、硬脂酸盐/酯、山梨酸盐/酯和钛酸盐/酯。

[0049] 优选地,表面改性滑石是用选自二醇、硅烷和胺的极性物质表面改性的滑石。

[0050] 取决于希望的刚度,使用的滑石的量可以改变。就实用的原因而言,本发明的组合物中表面改性滑石的量最多为基于非均相丙烯共聚物的5wt%。例如,组合物中表面改性滑石的量为非均相丙烯共聚物计的至少1wt%,例如至少1.5wt%和/或例如至多4wt%,例如至多3.5wt%,例如至多3wt%。

[0051] 在本发明的方法中或中本发明的组合物中,至少部分的滑石是表面改性的,这意为也可以使用表面改性滑石与非表面改性滑石的混合物。优选地,至少80wt%的本发明的方法中使用的或本发明的组合物中存在的滑石是表面改性的,更优选至少90wt%,甚至更优选至少95wt%,特别地至少98wt%,更特别地至少99wt%,最特别地本发明的方法中使用的或本发明的组合物中存在全部的滑石是表面改性的。基于使用的滑石计表面改性滑石的wt%越高,获得高热氧化稳定性所需要的组分(C)的量越少。。

[0052] 优选地,酚类抗氧化剂,组分(C)是式I的化合物,



[0054] 其中

[0055] R_1 为 C_1-C_4 烷基,

[0056] n 为1、2、3或4,

[0057] X为亚甲基、 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C(=O)—Y—}$ 或 $\text{—CH}_2\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$,

[0058] Y为氢或 —NH— ;并且,

[0059] 如果n为1,

[0060] 则X为 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C(=O)—Y—}$, 其中Y连接至 R_2 , 并且

[0061] R_2 为 $\text{C}_1\text{—C}_{25}$ 烷基;并且,

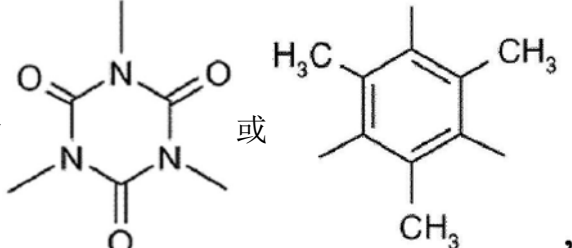
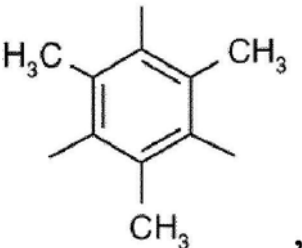
[0062] 如果n为2,

[0063] 则X为 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C(=O)—Y—}$, 其中Y连接至 R_2 , 并且

[0064] R_2 为由氧或硫间隔的 $\text{C}_4\text{—C}_{12}$ 亚烷基、 $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ 亚烷基;或者,如果Y为 —NH— ,在 R_2 另外地为直接的键;并且,

[0065] 如果n为3,

[0066] 则X为亚甲基或 $\text{—CH}_2\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, 其中乙烯基团连接至 R_2 , 并且

[0067] R_2 为  或  并且

[0068] 如果n为4,

[0069] 则X为 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C(=O)—Y—}$, 其中Y连接至 R_2 , 并且

[0070] R_2 为 $\text{C}_4\text{—C}_{10}$ 烷烃四基。

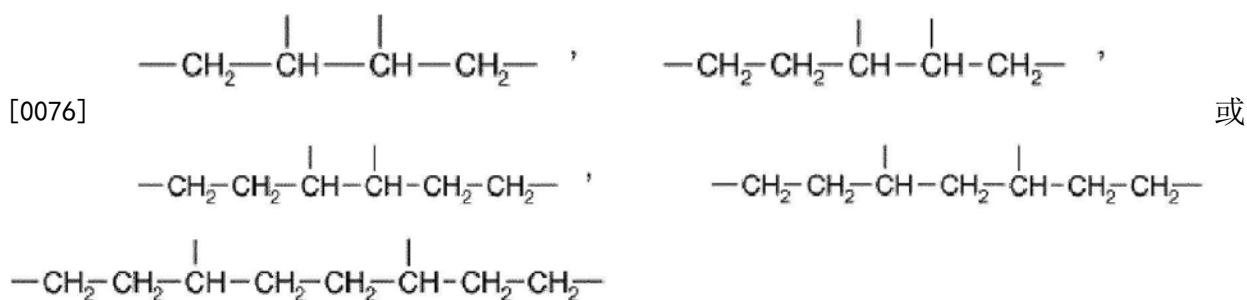
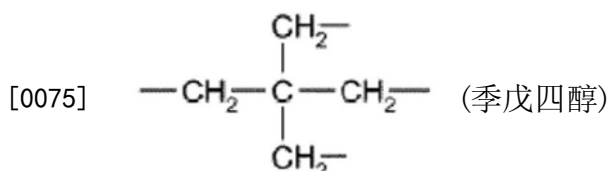
[0071] 具有至多25个碳原子的烷基是支化或未支化基团,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基。优选限定 R_1 为甲基和叔丁基。特别优选限定 R_2 为 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基,尤其是 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 烷基,例如 $\text{C}_4\text{—C}_{18}$ 烷基。尤其是优选限定 R_2 为 $\text{C}_8\text{—C}_{18}$ 烷基,尤其是 $\text{C}_{14}\text{—C}_{18}$ 烷基,例如 C_{18} 烷基。

[0072] $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ 亚烷基为支化或未支化基团,例如乙烯、丙烯、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲

基、七亚甲基、八亚甲基、十亚甲基或十二亚甲基。优选限定R₂为,例如,C₂-C₁₀亚烷基,尤其是C₂-C₈亚烷基。尤其优选限定R₂为,例如,C₄-C₈亚烷基,尤其是C₄-C₆亚烷基,例如六亚甲基。

[0073] 由氧或硫间隔的C₄-C₁₂亚烷基可以间隔一次或多次并且为,例如,-CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂-、-CH₂-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂-、-CH₂-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂-、-CH₂-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-。优选限定R₂为,例如,由氧或硫间隔的C₄-C₁₀亚烷基,尤其是由氧或硫间隔的C₄-C₈亚烷基,例如由氧或硫间隔的C₄-C₆亚烷基。尤其优选的是R₂意为-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-。

[0074] 具有4-10个碳原子的烷烃四基为,例如,



[0077] 优选为季戊四醇。

[0078] 组分(C)也可以包含式I的不同位阻酚的混合物。

[0079] 感兴趣的组合物包括包含式I的至少一种化合物作为组分(C)的那些,其中,如果n为1,则R₂为C₁-C₂₀烷基。

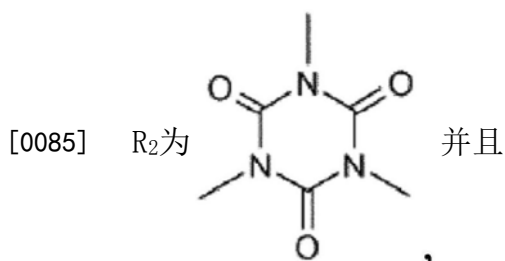
[0080] 优选的是这样的包含式I的至少一种化合物作为组分(C)的组合物,其中,

[0081] 如果n为2,

[0082] 则R₂为由氧或硫间隔的C₄-C₈亚烷基、C₂-C₈亚烷基;或者,如果Y为-NH-,则R₂另外地为直接的键;并且,

[0083] 如果n为3,

[0084] 则X为亚甲基,



[0086] 如果n为4,

[0087] 则R₂为C₄-C₈烷烃四基。

[0088] 同样优选的是这样的包含式I的至少一种化合物作为组分(c)的组合物,其中

[0089] R₁为甲基或叔丁基,n为1、2、3或4,

[0090] X为亚甲基或 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C(=O)—Y—}$,

[0091] Y为氢或-NH-;并且,

[0092] 如果n为1,

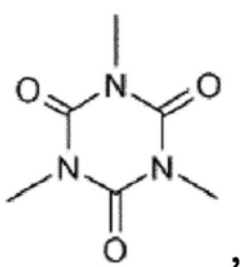
[0093] 则R₂为C₁₄-C₁₈烷基;并且

[0094] 如果n为2,

[0095] 则R₂为C₄-C₆亚烷基,或为由氧间隔的C₄-C₆亚烷基;并且,

[0096] 如果n为3,

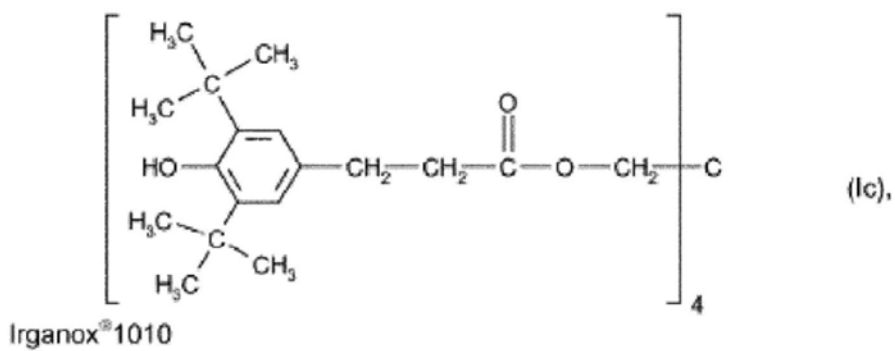
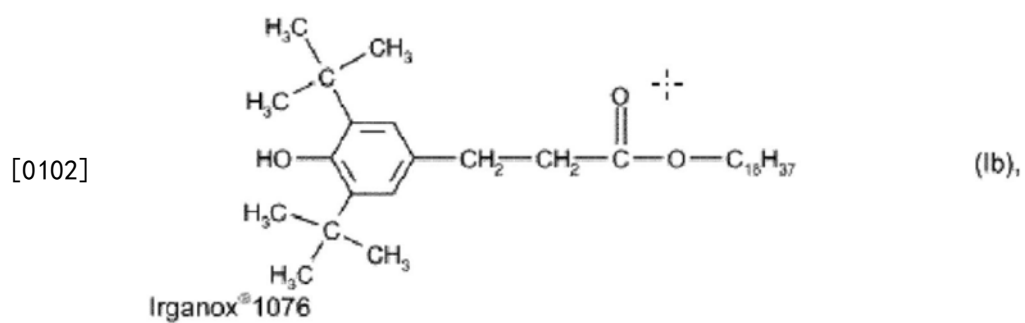
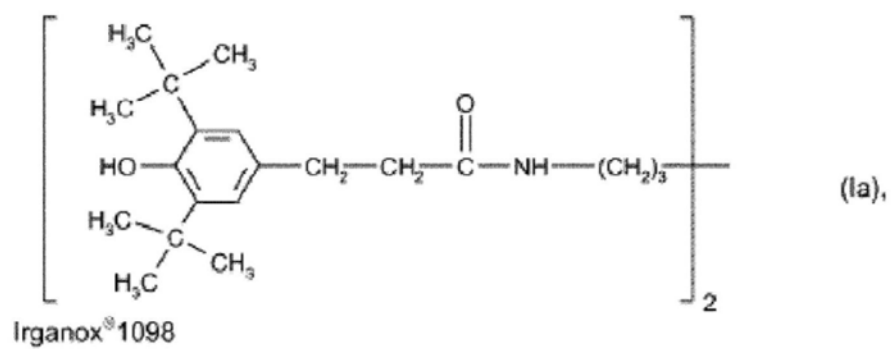
[0097] 则X为亚甲基,

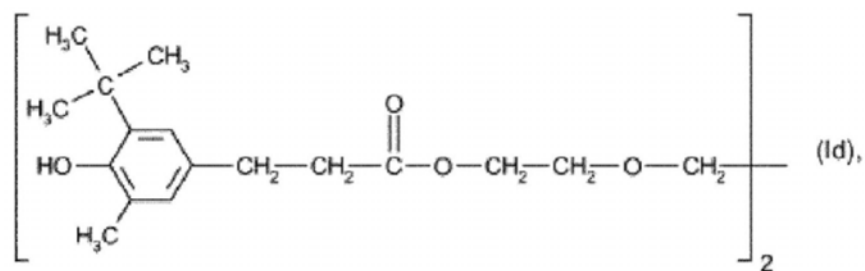
[0098] R₂为  并且 ,

[0099] 如果n为4,

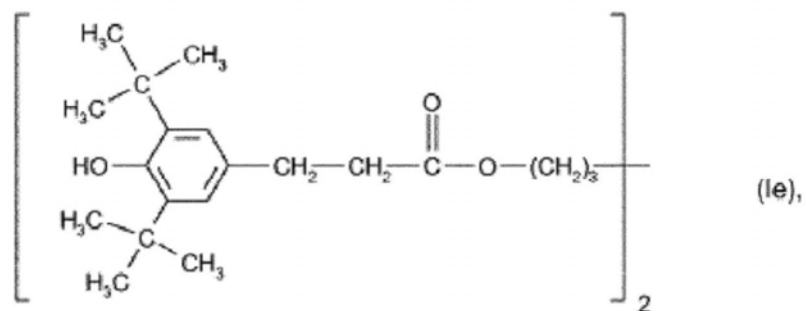
[0100] 则R₂为C₄-C₆烷烃四基。

[0101] 同样感兴趣的是这样的包含式I的至少一种化合物作为组分(C)的组合物,其中式I的化合物为式Ia至Ii的化合物



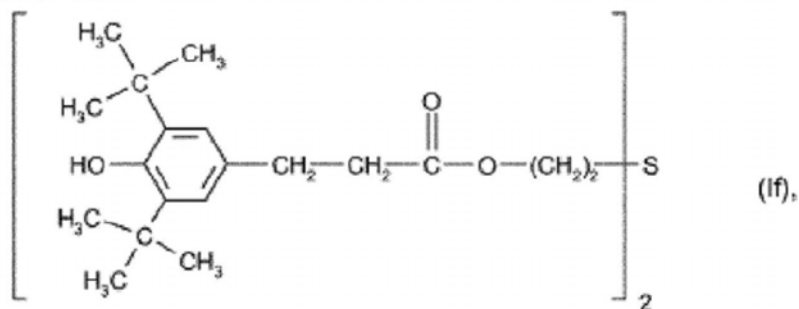


Irganox ® 245

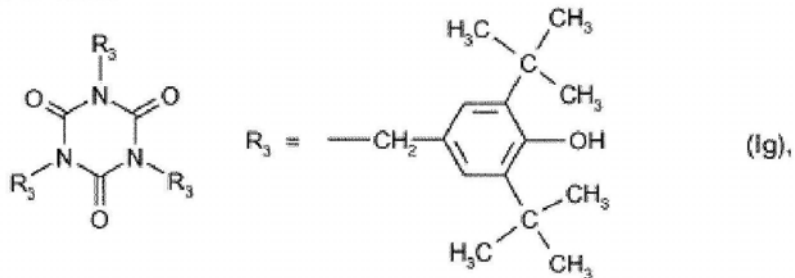


Irganox ® 259

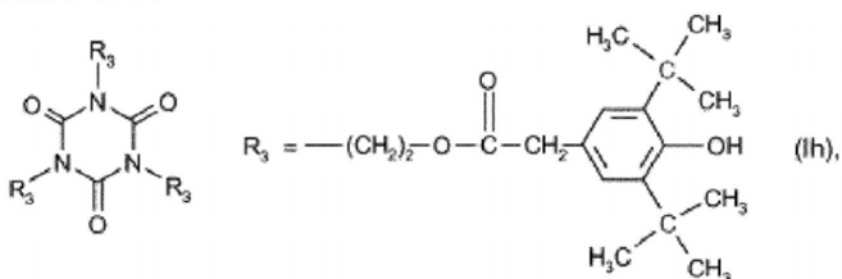
[0103]



Irganox ® 1035

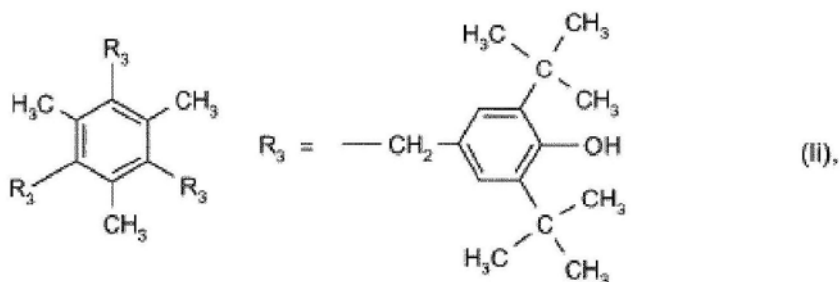


Irganox ® 3114



Irganox ® 3125

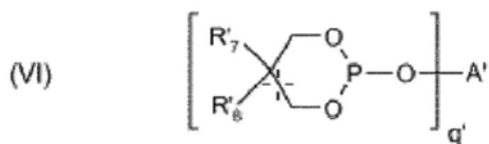
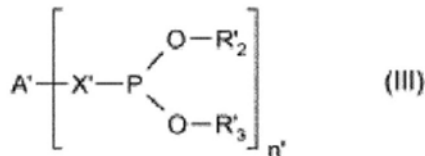
[0104]

Irganox[®] 1330[0105] **Irganox[®] 1098**、**Irganox[®] 1076**、**Irganox[®] 1010**、**Irganox[®] 245**、**Irganox[®] 259**、**Irganox[®] 3114**、**Irganox[®] 1035**、**Irganox[®] 3125**和**Irganox[®] 1330**为Ciba Inc的受保护的商品名。优选的是这样的作为组分(C)的至少一种式I的化合物,其中式I的化合物为式Ia、Ib、Ic或Id的化合物,特别是式Ia、Ib或Ic的化合物。

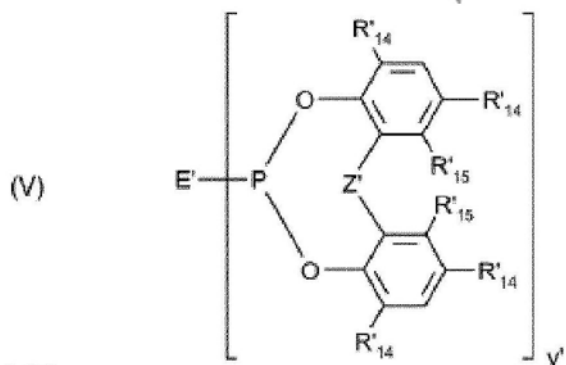
[0106] 组分(C)和式I的化合物是已知的并且在一些情况中可商购。式I的化合物的可能的制备方法可见于,例如,美国专利3,330,859或3,960,928。

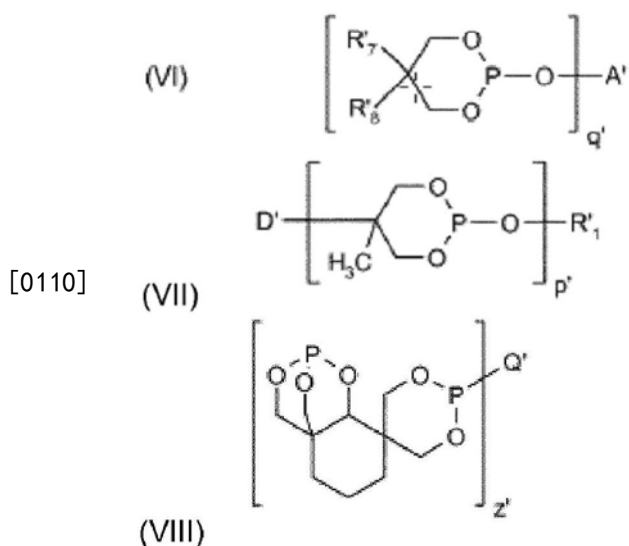
[0107] 感兴趣的还有包含选自有机亚磷酸酯或亚膦酸酯的加工稳定剂作为组分(C)的组合物。

[0108] 特别感兴趣的是包含式II至VIII的有机亚磷酸酯或亚膦酸酯基团的至少一种化合物作为组分(C)的组合物



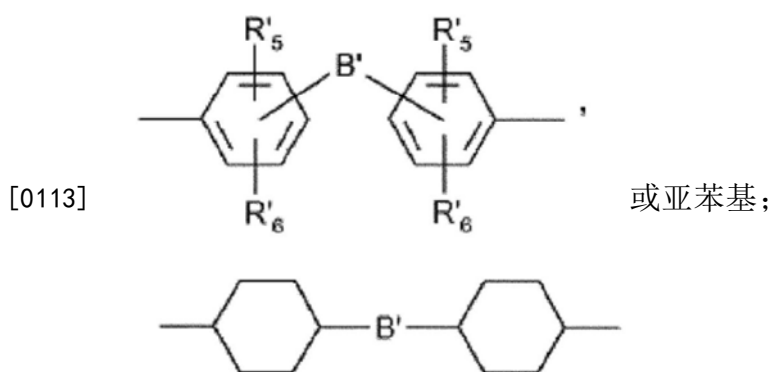
[0109]



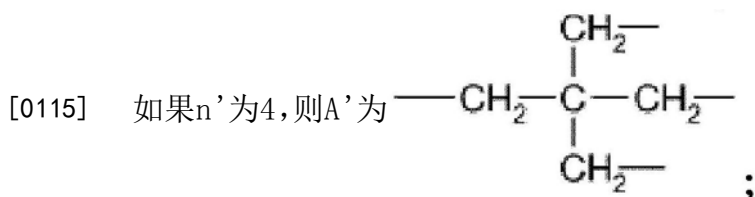


[0111] 其中指数是整数并且 n' 为2、3或4; p' 为1或2; q' 为2或3; r' 为4-12; y' 为1、2或3;并且 z' 为1-6;

[0112] 如果 n' 为2,则 A' 为 C_2 - C_{18} 亚烷基;由氧、硫或 $-NR'_4$ 间隔的 C_2 - C_{12} 亚烷基;下式的基团



[0114] 如果 n' 为3,则 A' 为式 $-C_{r'}H_{2r'-1}$ 的基团;



[0116] 如果 n' 为2,则 A'' 具有 A' 的含义;

[0117] B' 为直接的键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}'_4-$ 、 $-\text{CR}'_1\text{R}'_4-$ 、硫或 C_5 - C_7 环烷叉基、或在3、4和/或5位被1-4个 C_1 - C_4 烷基基团取代的环己叉基;

[0118] 如果 p' 为1,则 D' 为甲基,并且,如果 p' 为2,则 D' 为 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$;

[0119] 如果 y' 为1,则 E' 为 C_1 - C_{18} 烷基、 $-\text{OR}'_1$ 或卤素;

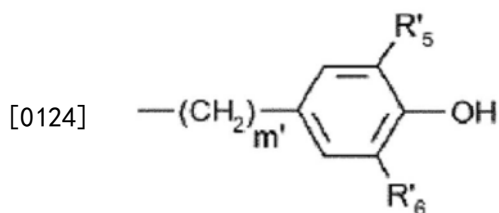
[0120] 如果 y 为2,则 E' 为 $-\text{O}-A''-\text{O}-$,

[0121] 如果 y 为3,则 E' 为式 $R'_4\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 或 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 基团;

[0122] Q' 为至少 z' -价的醇或酚基团,该基团经由氧原子连接至磷原子;

[0123] R'_1 、 R'_2 和 R'_3 相互独立地为未取代或卤素、 $-\text{COOR}'_4$ 、 $-\text{CN}-$ 或 $-\text{CONR}'_4\text{R}'_4-$ 取代的 C_1 -

C₁₈烷基;由氧、硫或-NR'₄间隔的-C₂-C₁₈烷基;C₇-C₉苯基烷基;C₅-C₁₂环烷基、苯基或萘基;被卤素、1-3个总共具有1-18个碳原子的烷基基团或烷氧基基团取代或被C₇-C₉苯基烷基取代的萘基或苯基;或下式的基团



[0125] 其中m'为3-6的整数;

[0126] R'₄为氢、C₁-C₁₈烷基、C₅-C₁₂环烷基或C₇-C₉苯基烷基,

[0127] R'₅和R'₆彼此独立地为氢、C₁-C₈烷基或C₅-C₆环烷基,

[0128] 如果q'为2,则R'₇和R'₈则彼此独立地为C₁-C₄烷基或一起为2,3-脱氢五亚甲基基团;并且

[0129] 如果q'为3,则R'₇和R'₈为甲基;

[0130] R'₁₄为氢、C₁-C₉烷基或环己基,

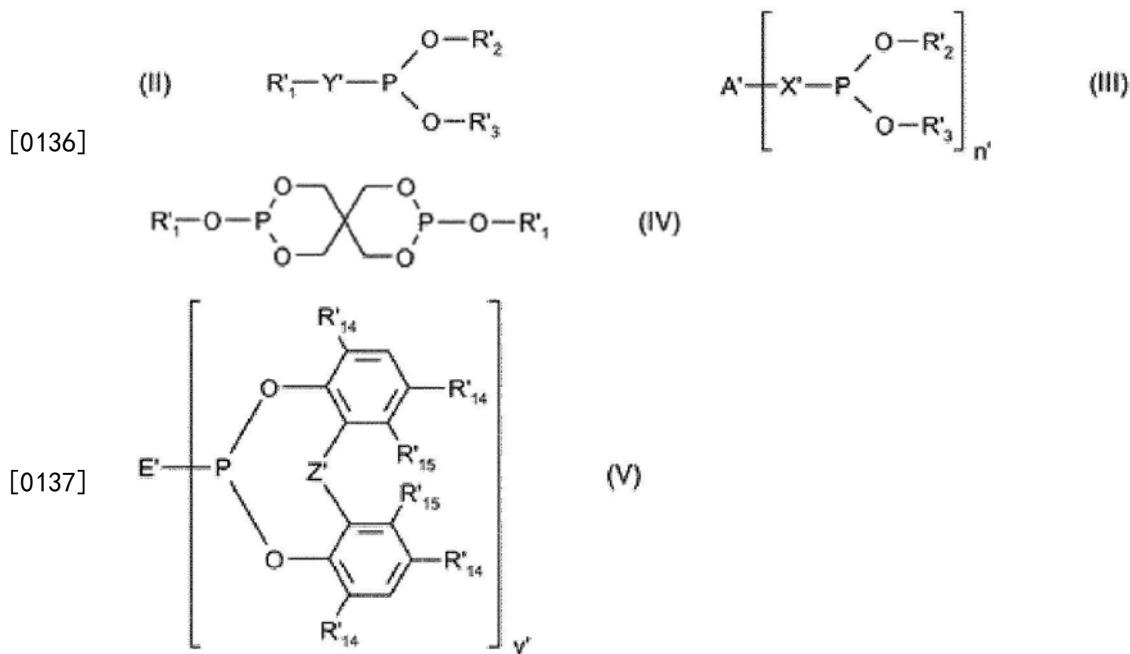
[0131] R'₁₅为氢或甲基并且,如果存在两个或更多个基团R'₁₄和R'₁₅,则这些基团是相同或不同的,

[0132] X'和Y'各自为直接的键或氧,

[0133] Z'为直接的键、亚甲基、-C(R'₁₆)₂-或硫,并且

[0134] R'₁₆为C₁-C₈烷基。

[0135] 优选地,加工稳定剂,组分(C)为式II、III、IV或V的化合物



[0138] 其中n'为数字2并且y'为数字1、2或3;

[0139] A'为C₂-C₁₈亚烷基、对亚苯基或对亚联苯基,

[0140] 如果y'为1,则E'为C₁-C₁₈烷基、-OR'₁或氟;

[0141] 如果y'为2,则E'为对亚联苯基,

[0142] 如果 y' 为3,则 E' 为 $N(CH_2CH_2O-)_3$,

[0143] R'_1 、 R'_2 和 R'_3 彼此独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_7 - C_9 苯基烷基、环己基、苯基或被总共具有1-18个碳原子的1-3个烷基基团取代的苯基;

[0144] R'_{14} 为氢或 C_1 - C_9 烷基,

[0145] R'_{15} 为氢或甲基;

[0146] X' 为直接的键,

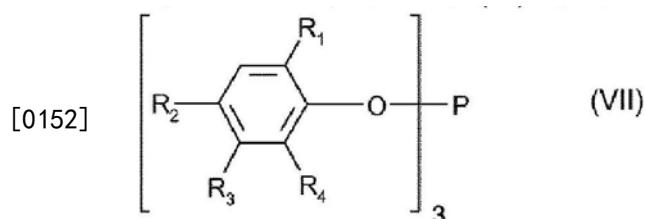
[0147] Y' 为氧,

[0148] Z' 为直接的键或 $-CH(R'_{16})-$,并且

[0149] R'_{16} 为 C_1 - C_4 烷基。

[0150] 特别优选作为组分(C)的是式II、III或V的亚磷酸酯或亚膦酸酯。

[0151] 特别优选作为组分(C)的是至少一种式VII的化合物



[0153] 其中

[0154] R_1 和 R_2 彼此独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基、环己基或苯基,并且

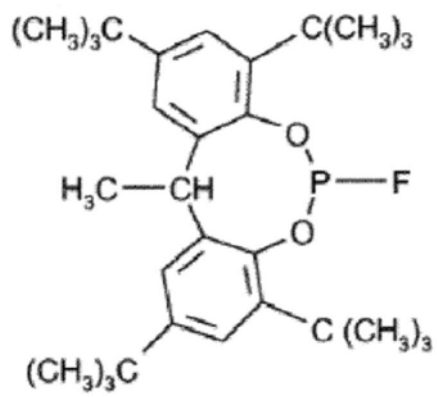
[0155] R_3 和 R_4 彼此独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0156] 以下化合物为特别适合作为组合物中的组分(C)的有机亚磷酸酯和亚膦酸酯的实例。

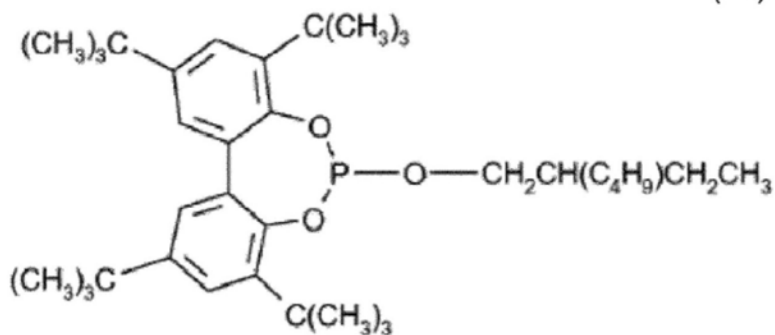
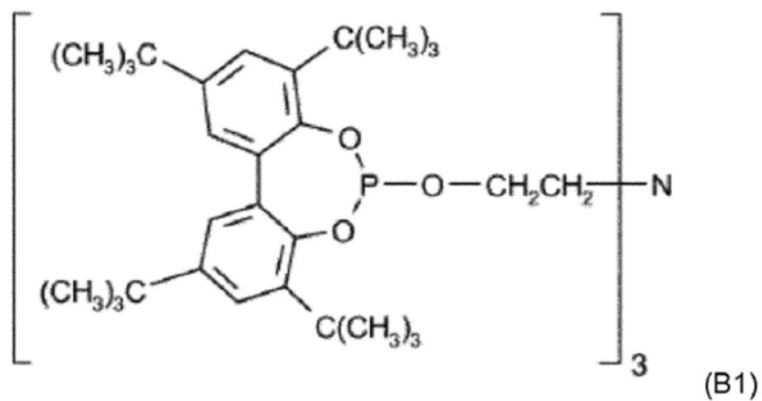
[0157] 三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三-十八烷基亚磷酸酯、二-十八烷酰季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(**Irgafos**[®]168,Ciba Specialty Chemicals Inc.)、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(式D1)、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(式E1)、双异癸氧基-季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三-十八烷酰山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯(**Irgafos**[®]P-EPQ,Ciba Specialty Chemicals Inc.,式H1)、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烷(式C1)、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烷(式A1)、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯(式G1)。

[0158] 特别优选的是使用以下亚磷酸酯和亚膦酸酯:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(**Irgafos**[®]168,Ciba Specialty Chemicals Inc.),三(壬基苯基)亚磷酸酯,

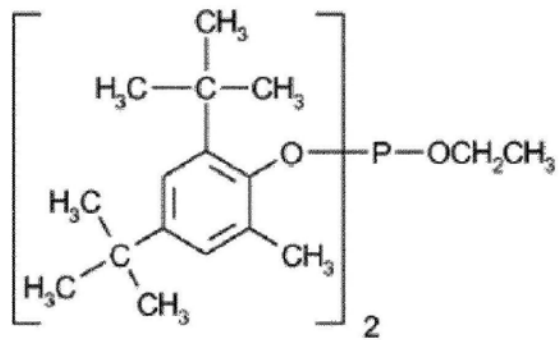
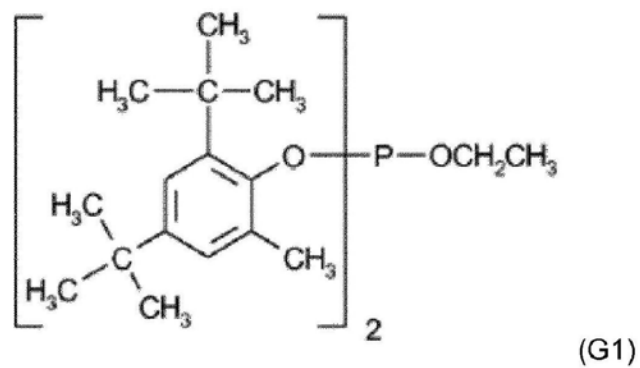
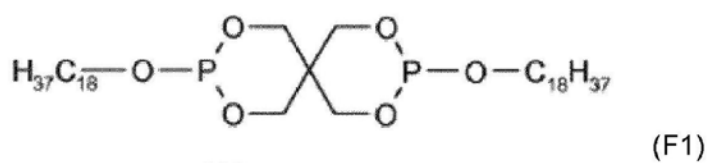
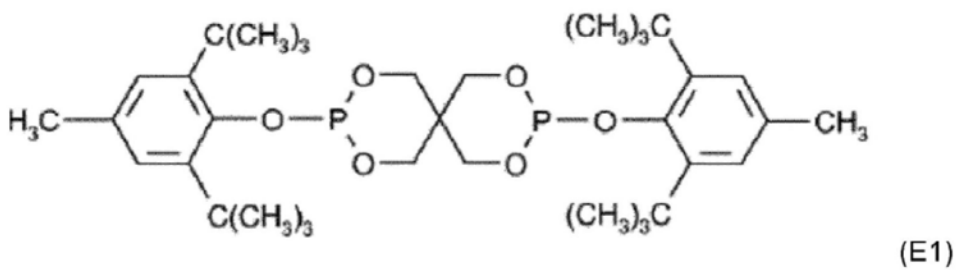
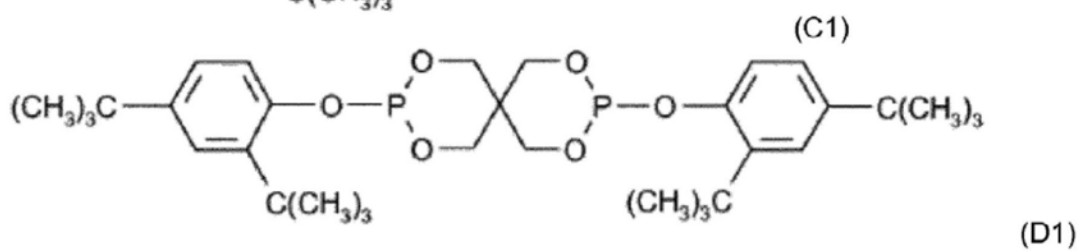
[0159]



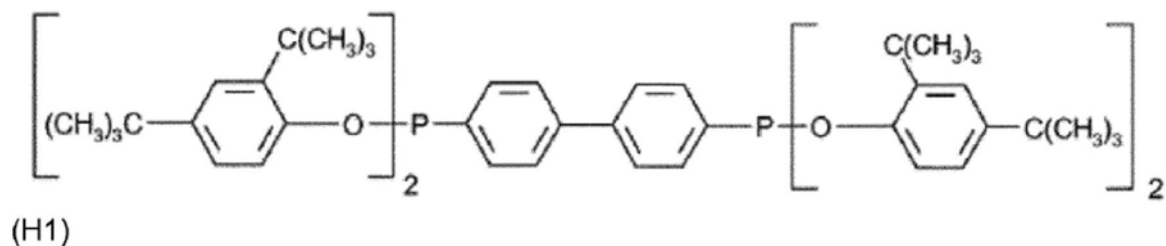
(A1)



[0160]



[0161]

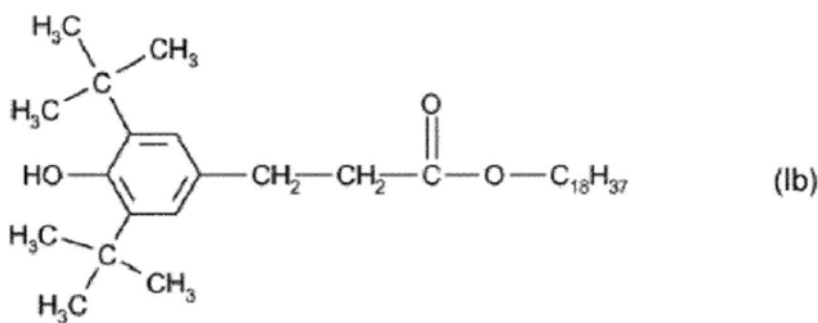
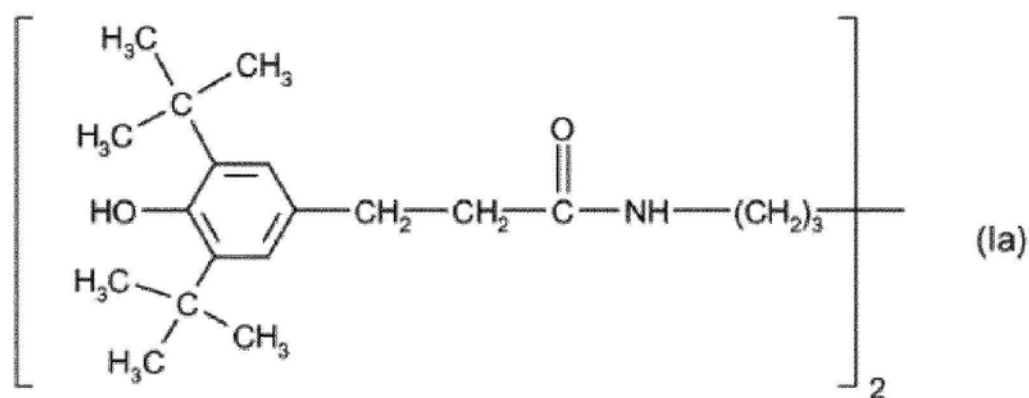


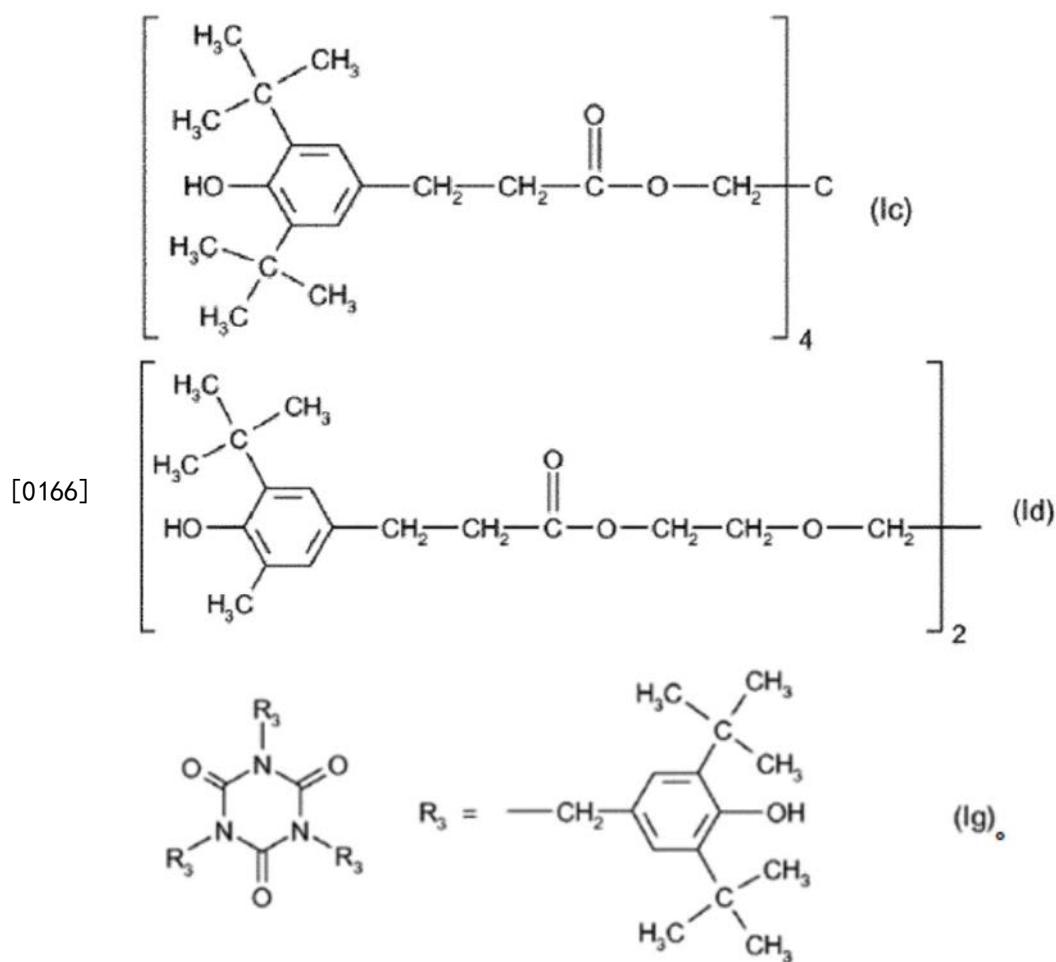
[0162] 非常特别优选的是三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯[**lrgafos**[®]168,Ciba Inc.]、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯[**lrgafos**[®]38,Ciba Inc.,式(G1)]、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯[**lrgafos**[®]126,Ciba Inc.,式(D1)]或四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-双-亚苯基二亚磷酸酯[**lrgafos**[®]P-EPQ,Ciba Inc.,式(H1)]。

[0163] 上述的有机亚磷酸酯和亚膦酸酯是已知的化合物;它们中很多是可商购的。

[0164] 非常特别感兴趣的是这样的组合物,其中组分(C)为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯,和/或式Ia、Ib、Ic、Id或Ig的化合物

[0165]





[0167] 优选地, 酚类抗氧化剂和/或加工稳定剂, 组分 (C), 以 0.01-5wt%, 优选 0.02-2wt%、0.03-1wt%、0.05-0.5wt% 或 0.1-0.3wt% 的量存在于组合物中, 基于总组合物计。

[0168] 本发明的组合物可以仅包含酚氧化剂作为组分 (C)、仅包含加工稳定剂作为组分 (C) 或包含酚氧化剂和加工稳定剂两者作为组分 (C)。当酚类抗氧化剂和加工稳定剂都存在于组合物中时, 以上给出的量指的是两者的总和。通常酚类抗氧化剂和加工稳定剂之间的重量比为 1:10-10:1, 优选 1:5-5:1。

[0169] 优选地, 酚类抗氧化剂, 组分 (C) 以 0.01-5wt%, 优选 0.02-2wt%、0.03-1wt%、0.05-0.5wt% 或 0.1-0.3wt% 的量存在于组合物中, 基于总组合物计。

[0170] 在具体实施方案中, 本发明涉及这样的本发明的方法, 其中表面改性滑石是通过使滑石与极性物质 (优选乙烯-双-硬脂酰胺) 混合制备的。这可以离线地进行 (即在熔融混合非均相丙烯共聚物与滑石和酚类抗氧化剂和/或加工稳定剂之前) 或可以原位制备表面改性滑石 (即通过在熔融混合步骤中将极性物质和滑石一起添加)。优选地, 表面改性滑石的制备是原位进行的。根据本发明的方法中使用少量的滑石的事实使得其成为可能。这样的有利之处在于本发明是有效和成本高效的。因此, 在本发明的一些优选实施方案中, 表面改性滑石是作为滑石和极性物质添加的。

[0171] 不希望受限于理论, 据信通过使滑石与极性物质混合, 滑石可以原位“涂覆”。

[0172] 极性物质的实例描述于本文中。优选地, 滑石的混合用乙烯-双-硬脂酰胺 (也称为 EBS 或 EBA) 进行。

[0173] 过氧化物可以为了增加本发明的组合物的熔体流动指数的目的而添加。

[0174] 优选地,由本发明的方法制备的组合物的熔体流动指数为1-200dg/min,如根据ISO1133 (2.16kg/230℃) 测量的。例如,熔体流动指数为至少1dg/min,例如至少5dg/min或例如至少14dg/min和/或例如至多200dg/min,例如至多80dg/min或例如至少20dg/min,如根据ISO1133 (2.16kg/230℃) 测量的。优选地,由本发明的方法制备的组合物的熔体流动指数为5-80dg/min,例如14-20dg/min,如根据ISO1133 (2.16kg/230℃) 测量的。

[0175] 适合的过氧化物的实例包括在熔融混合非均相丙烯共聚物与滑石和过氧化物的过程中在平均工艺温度下降解半衰期小于1分钟的有机过氧化物。适合的有机过氧化物包括但不限于二烷基过氧化物,例如二枯基过氧化物、过氧化缩酮(peroxyketal)、过氧化碳酸酯、二酰基过氧化物、过氧基酯和过氧基二碳酸酯。这些的具体实例包括过氧苯甲酰、二氯过氧苯甲酰、二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己烯、1,4-双(叔丁基过氧基异丙基)苯、月桂酰基过氧化物、过乙酸叔丁酯、 α,α' -双(叔丁基过氧基)二异丙基苯(Luperc® 802)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己烯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-己烷、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧苯乙酸酯、叔丁基过仲辛酸酯、叔丁基过新戊酸酯、枯基过新戊酸酯、枯烯氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物、1,3-双(叔丁基过氧基-异丙基)苯、二枯基过氧化物、叔丁基过氧基异丙基碳酸酯及其任何组合。优选地,二烷基过氧化物用于根据本发明的方法中。更优选地,过氧化物是 α,α' -双(叔丁基过氧基)二异丙基苯,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-己烷或3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(triperoxonane)。

[0176] 优选地,过氧化物选自非芳族过氧化物。

[0177] 本领域技术人员通过常规实验可以容易地确定应该将多少过氧化物用于获得具有希望的熔体流动指数的组合物。这也取决于过氧化物的半衰期并取决于用于熔融混合的条件,这进而取决于非均相丙烯共聚物的确切的组成。

[0178] 通常,使用的过氧化物的量将为基于非均相丙烯共聚物计的0.02-0.5wt%。

[0179] 在另一方面,本发明涉及通过本发明的方法获得或可获得的组合物。

[0180] 本发明提供具有良好的热氧化稳定性的组合物。组合物的热氧化稳定性可以例如通过至脆化时间测量。

[0181] 至脆化时间定义为各自具有65*12.7*3.2mm的尺寸的24个注塑样品的总表面的5%在使样品经受空气流动下的150℃下烘箱老化之后变色的时间。为了避免疑问,总表面是指24个样品的全部六个面上的表面。在降解过程中,注塑聚合物样品不均匀地变色/降解,并且随后变得脆性。本领域技术人员了解如何确定变色的发生和变色部分的面积。变色的发生是通过目测样品确定的。加和样品的变色部分的面积来确定是否其达到样品表面总面积的5%。

[0182] 根据本发明的组合物优选具有至少500小时,更优选至少600小时,更优选至少700小时,更优选至少800小时,更优选至少850小时的至脆化时间。

[0183] 因此,本发明提供包含非均相丙烯共聚物和滑石的组合物,

[0184] 其中非均相丙烯共聚物由以下物质组成:

[0185] (a) 丙烯系基体

[0186] 其中丙烯系基体由丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物组成,所述丙烯- α -烯烃

共聚物由基于所述丙烯系基体的总重量计的至少70wt%的丙烯和至多30wt%的 α -烯烃(例如乙烯)组成,

[0187] 其中丙烯系基体以基于总非均相丙烯共聚物计的60-95wt%的量存在,和,

[0188] (b)分散的乙烯- α -烯烃共聚物,

[0189] 其中分散的乙烯- α -烯烃共聚物以基于总非均相丙烯共聚物计的40-5wt%的量存在,并且其中非均相丙烯共聚物中丙烯系基体的总量和分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总量的总和为100wt%,

[0190] 其中至少部分的滑石是表面改性的,并且其中组合物中滑石的量基于非均相丙烯共聚物计为约0.5-最多5wt%,

[0191] 其中组合物具有至少500小时的至脆化时间,其中至脆化时间是各自具有65*12.7*3.2mm的尺寸的24个组合物注塑样品的总表面的5%在使样品经受空气流动下的150℃下烘箱老化之后变色的时间。

[0192] 在另一个实施方案中,本发明涉及包含少量的酚类抗氧化剂及其降解产物的组合物。酚类抗氧化剂可以为就组分(C)而提及的酚类抗氧化剂。例如,酚类抗氧化剂可以为化合物(Ic)并且降解产物可以为从中移除一个或多个叔丁基基团的化合物(Ic)和化合物(Ic)的部分地水解的产物。酚类抗氧化剂降解产物对本领域技术人员来说是已知的,并且描述于例如Polymer Degradation and Stability 95(2010)740-745中。

[0193] 优选地,酚类抗氧化剂及其降解产物的量基于总组合物计小于100ppm,更优选小于75ppm并且更优选小于50ppm。酚类抗氧化剂及其降解产物的低量就或感官性能和较低释放水平而言是有利的。

[0194] 为了测定酚类抗氧化剂及其降解产物的量,可以使用氯仿作为提取液体对根据本发明的组合物进行Soxhlet提取48小时。酚类抗氧化剂及其降解产物的量可以使用LC-UV-MS(液相色谱-紫外-质谱)和LC-DAD/QTOF测量。

[0195] 因此,本发明提供包含非均相丙烯共聚物和滑石的组合物,

[0196] 其中非均相丙烯共聚物由以下物质组成:

[0197] (a) 丙烯系基体

[0198] 其中丙烯系基体由以下物质组成:丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物,所述丙烯- α -烯烃共聚物由至少70wt%的丙烯和至多30wt%的 α -烯烃(例如乙烯)组成,基于丙烯系基体总重量计,

[0199] 其中丙烯系基体以基于总非均相丙烯共聚物计的60-95wt%的量存在,和

[0200] (b)分散的乙烯- α -烯烃共聚物,

[0201] 其中分散的乙烯- α -烯烃共聚物以基于总非均相丙烯共聚物计40-5wt%的量存在,并且其中丙烯系基体的总量和非均相丙烯共聚物中分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总量的总和为100wt%,

[0202] 其中至少部分的滑石是表面改性的,并且其中组合物中滑石的量基于非均相丙烯共聚物计为约0.5-最多5wt%并且

[0203] 其中组合物包含基于总组合物计小于100ppm的量的酚类抗氧化剂及其降解产物。

[0204] 可以使用LC-UV-MS和LC-DAD/QTOF对Soxhlet提取的提取物进行酚类抗氧化剂及其降解产物的量的测量,所述Soxhlet提取使用氯仿作为提取液体对根据本发明的组合物

进行48小时。

[0205] 降解产物可以为从中移除一个或多个叔丁基基团的化合物(Ic)。

[0206] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及

[0207] 包含非均相丙烯共聚物和滑石的组合物,

[0208] 其中非均相丙烯共聚物由以下物质组成:

[0209] (a) 丙烯系基体

[0210] 其中丙烯系基体由以下物质组成:丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物,所述丙烯- α -烯烃共聚物由至少70wt%的丙烯和至多30wt%的 α -烯烃(例如乙烯)组成,基于丙烯系基体总重量计,

[0211] 其中丙烯系基体以基于总非均相丙烯共聚物计的60-95wt%的量存在,和

[0212] (b) 分散的乙烯- α -烯烃共聚物,

[0213] 其中分散的乙烯- α -烯烃共聚物以基于总非均相丙烯共聚物计40-5wt%的量存在,并且其中丙烯系基体的总量和非均相丙烯共聚物中分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总量的总和为100wt%,

[0214] 其中至少部分的滑石是表面改性的,并且其中组合物中滑石的量基于非均相丙烯共聚物计为约0.5-最多5wt%,

[0215] 其中组合物具有至少500小时的至脆化时间,其中至脆化时间是各自具有65*12.7*3.2mm的尺寸的24个组合物注塑样品的总表面的5%在使样品经受空气流动下的150℃下烘箱老化之后变色的时间,并且

[0216] 其中组合物包含基于总组合物计小于100ppm的量的酚类抗氧化剂及其降解产物。

[0217] 优选地,根据本发明的组合物具有根据ASTM D790-10测定的至少1400MPa,更优选至少1500MPa,更优选至少1600MPa和更优选至少1700MPa的弯曲模量。根据本发明的组合物有利地组合了良好的弯曲模量和良好的热氧化稳定性和/或低降解产物水平(其可能影响感官性能和释放水平)。

[0218] 本发明的组合物可以进一步包含添加剂。例如,组合物可以进一步包含成核剂、澄清剂、脱模剂、颜料、染料、增塑剂、抗氧化剂、抗静电剂、抗划伤剂、高性能填料、冲击改性剂、阻燃剂、发泡剂、循环添加剂、偶联剂、抗微生物剂、防雾化添加剂、增滑添加剂、防粘连添加剂、聚合物加工助剂例如润滑剂和类似物等,表面张力改性剂、助剂,例如1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA)、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;提高聚合物和滑石之间的界面结合的组分,例如马来化(maleated)聚丙烯等。这样的添加剂是本领域公知的。本领域技术人员可以容易地在没有过度的实验的情况下选择添加剂和添加剂量的任何适合的组合。

[0219] 添加剂的量取决于其类型和功能。通常,其量将为基于总组合物计的0-30wt%,例如0-20wt%,例如0-10wt%或0-5wt%。

[0220] 添加到本发明的方法中以形成包含非均相丙烯共聚物和滑石的组合物的全部组分的总和应该加起来为100wt%。优选地,组分(A)、(B)和(C)的总和是总组合物的至少70wt%,至少80wt%,至少90wt%,至少95wt%,至少97wt%,至少98wt%,至少99wt%,至少99.5wt%,至少99.9wt%或100wt%。

[0221] 在使非均相聚丙烯与滑石进行熔融混合或在其可以添加至熔融混合步骤a)之前,一些或全部组分可以与非均相聚丙烯预混合。在熔融混合发生在挤出机中的情况下,可以

以任何顺序并且通过任何常规方式(例如在相同或不同的挤出机位点)添加组分。

[0222] 在另一方面,本发明涉及本发明的组合物在注塑、吹塑、挤塑、压塑、薄壁注塑等中的用途,例如用于食品接触应用。

[0223] 在又一方面,本发明涉及包含本发明的组合物的成型制品。

[0224] 本发明的组合物可以使用各种加工技术转变成成型的(半)-制成制品。适合的加工技术的实例包括注塑、注射压缩模塑、薄壁注塑、挤塑,和挤出压缩模塑。注塑广泛用于生产制品,例如盖子和闭合件(closure)、电池、桶、容器、汽车外部部件(例如保险杠(bumper))、汽车内部部件(例如仪表板),或发动机罩下的汽车部件。例如,挤出广泛用于生产制品,例如棒、片材、膜和管件。薄壁注塑可以例如用于制备薄壁包装。

[0225] 尽管已经出于展示的目的详细描述了本发明,要理解这样的详细描述仅出于此目的,并且本领域技术人员可以在不背离如权利要求书中详细说明书的本发明的精神和范围的情况下在其中做出改变。

[0226] 还要注意本发明涉及本文描述的所有可能的特征组合,优选特别是权利要求书中出现的那些特征组合。

[0227] 还要注意术语“包含/包括”不排除其它要素的存在。然而,还要理解对包含某些组分的产品的描述也公开了由这些组分组成的产品。相似地,还要理解对包括某些步骤的方法的描述也公开了由这些步骤组成的方法。

[0228] 现在以以下实施例的方式阐述本发明,但是并不限制于此。

实施例

[0229] 测量方法

[0230] 就本发明的目的,在150℃下的烘箱老化过程中样品(65*12,7*3.2mm)的脆化时间通过目测评价,使用直到5%的样品表面变色的时间作为降解标准来确定。该时间定义为脆化点。

[0231] 就本发明的目的,酚类抗氧化剂及其降解产物通过Soxhlet提取的方式在48小时期间使用氯仿作为提取液体从聚合物组合物中分离。稳定剂使用LC-UV-MS和LC-DAD/QTOF定量并且识别。通过使用该技术,以层析方式分离样品并且记录UV和准确质量(正向和负向模式)。基于准确质量和同位素比例,测定显示出如对于酚添加剂所预期的显著UV响应的峰的元素组成。基于元素组成做出结构建议。

[0232] 就本发明的目的,刚度通过根据ASTM D790-10测量弯曲模量来测定。弯曲模量在3.2mm厚的试样上根据ISO37/2测定,垂直取向。

[0233] 就本发明的目的,冲击强度通过根据ISO 1804A在23℃下测量Izod冲击强度来测定,测试几何形状:65*12.7*3.2mm,缺口45°,根据ISO 37/2,垂直取向。

[0234] 就本发明的目的,流速通过根据ISO1133(2.16kg/230℃)测量熔体流速(也称为熔体流动指数或熔体指数)来测定。

[0235] 方法

[0236] 使用具有5.3的熔体流动指数(MFI)的初始物料制备若干样品。该材料是具有丙烯聚合物基体的丙烯非均相共聚物,其中丙烯系基体(在该情况下是丙烯均聚物)以基于总非均相丙烯共聚物计的84wt%的量存在,并且16wt%是由58wt%的乙烯组成的乙烯-丙烯共

聚物。

[0237] 非均相丙烯共聚物 (8.0-8.4kg) 在双螺杆ZE21挤出机中与50000ppm滑石一起挤出。这些材料的配制包括添加500ppm的操作助剂硬脂酸钙和不同量的稳定剂Irganox B225 (1:1Irganox 1010 (酚类抗氧化剂) 和Irgafos 168 (加工稳定剂))。在将非均相共聚物计量添加至挤出机的加料斗之前使滑石、硬脂酸钙和Irganox B225与非均相共聚物混合。非均相丙烯共聚物、滑石、硬脂酸钙和稳定剂的总和为100%。

[0238] 挤出机中的温度曲线为20-20-30-50-100-170-220-220-240℃ (以2.5kg/h的通量在300rpm下)。

[0239] 组合物在使用的滑石类型和稳定剂浓度方面不同。不同的滑石类型为Steamic 00S D G (表面涂覆的滑石1), Steamic T1DF (表面涂覆的滑石2) 和Steamic T1CF, 其是Steamic T1DF的未涂覆的等同物。所有滑石均购自Imerys Luzenac。

[0240] 实施例1

[0241] 测定具有不同滑石的组合物的至脆化时间 (小时)

[0242] 在施加足够长时间的情况下的经受热氧化应力的能力通常使用烘箱老化测定。使用由 **Vötsch** Industrietechnik提供的用于热 (人工) 老化的强制空气循环烘箱, 更具体地为Model NTU60/60, 并且提供有校准的空气流量计 (每小时150个空气变化)。对每配制物进行24个注塑棒 (65*12.7*3.2mm) 的150℃下的老化。在降解过程中, 注塑聚合物样品不均匀地变色/降解, 并且随后变得发脆。将直到24个样品的总样品表面的5%变色/降解的时间用作降解标准。该时间定义为脆化点。

[0243] 表1. 就滑石填充的聚合物组合物而言的脆化时间

[0244]

样品#	滑石类型	Irganox B225浓度 (wt %)	至脆化时间 (小时)
1	无滑石	0.2	901
2	涂覆的滑石1	0.2	949
3	涂覆的滑石2	0.2	901
A	未涂覆的滑石	0.2	459

[0245] 结论1

[0246] 如从表1中的结果可见的, 就对比样品A而言, 长期热稳定性测试过程中观察到的脆化时间显著低于本发明的组合物 (其使用了涂覆的滑石), 其中脆化时间与其中未使用滑石的情况相似。

[0247] 实施例2

[0248] 测定达到非滑石填充组合物的脆化时间的滑石填充组合物的稳定剂浓度

[0249] 表2显示了滑石填充组合物中获得如定义的与非滑石填充组合物相同的脆化时间所需要的稳定剂浓度。

[0250] 表2. 就滑石和非滑石填充聚合物组合物而言的脆化时间

[0251]

样品#	滑石类型	Irganox B225浓度 (wt %)	至脆化时间 (小时)
1	无滑石	0.2	901
2	涂覆的滑石1	0.2	949

3	涂覆的滑石2	0.2	901
A	未涂覆的滑石	0.2	459
B	未涂覆的滑石	0.4	901

[0252] 结论2

[0253] 如从表2中的结果可见的,就对比样品B而言,为了等同于非滑石填充组合物的长期热稳定性所需要的稳定剂浓度显著高于本发明的组合物(其使用了涂覆的滑石)。

[0254] 实施例3

[0255] 测定酚类抗氧化剂降解产物的量

[0256] 组合物的酚类抗氧化剂及其降解产物的量也使用以上描述的方法测定。结果在以下表3中给出。

[0257] 表3. 酚降解产物的量

[0258]

样品 #	滑石类型	Irganox 1010 [mg/kg]	老化之后的 Irganox 1010 及其降解产物 [mg/kg]
1	无滑石	1000	<10
2	涂覆的滑石 1	1000	20
3	涂覆的滑石 2	1000	<10
A	未涂覆的滑石	1000	430

[0259] 结论3

[0260] 如从表3中的结果可见的,在加工步骤之后本发明的组合物中酚类抗氧化剂及其降解产物的量显著低于对比样品A中的组合物。认为酚类抗氧化剂及其降解产物的较小量就或感官性能和较低释放水平而言是有利的。

[0261] 实施例4. 测定在具有增加的稳定剂浓度的滑石填充组合物的烘

[0262] 箱老化过程中的至脆化时间(小时)

[0263] 表4. 就滑石填充聚合物组合物而言的脆化时间

[0264]

样品#	滑石类型	Irganox B225浓度(wt%)	至脆化时间(小时)
4	涂覆的滑石1	0.4	1539
5	涂覆的滑石2	0.4	1470
B	未涂覆的滑石	0.4	901

[0265] 结论4

[0266] 如从表4中的结果可见的,就对比样品B而言,即使是在所有稳定剂组(package)都增加的情况下,在长期热稳定性测试过程中所观察到的脆化时间也显著小于本发明的组合物(其使用了涂覆的滑石)。实施例1中观察到相同趋势。

[0267] 实施例5。

[0268] 测定机械性质

[0269] 还测定了23℃下的Izod冲击和弯曲模量。结果在表5中给出。

[0270] 表5. 使用不同滑石的具有6.2dg/min的MFI的非均相丙烯共聚物组合物的Izod冲击和弯曲模量。

[0271]

样品#	滑石类型	Irganox B225浓度 (wt%)	冲击 (kJ/m ²)	模量 (MPa)
1	无滑石	0.2	9.9	1344
2	涂覆的滑石1	0.2	9.7	1764
3	涂覆的滑石2	0.2	9.6	1742
A	未涂覆的滑石	0.2	9.7	1777

[0272] 结论5

[0273] 如从表5中的结果可见的,即使相比之下在对比样品A中使用未涂覆的滑石,本发明的组合物中使用涂覆的滑石,Izod冲击和弯曲模量依然相同。

[0274] 这显示出本发明的组合物即使包含表面处理的滑石类型,机械性质依然与包含未涂覆的滑石的那些相似的组合物相似。