

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08L 23/00
C08L 53/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01811638.8

[43] 公开日 2003 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 1437636A

[22] 申请日 2001.5.24 [21] 申请号 01811638.8

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 1 [33] US [31] 09/575,660

[86] 国际申请 PCT/US01/17224 2001.5.24

[87] 国际公布 WO01/92404 英 2001.12.6

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.23

[71] 申请人 索尔韦工程聚合物公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 丁瑞栋 S·斯瑞尼瓦森
E·K·卢

[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
代理人 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 提高了表面耐久性的聚烯烃材料

[57] 摘要

本发明提供了热塑性聚合物共混物及其制成的成型产品，它们具有优异的物理性能例如优异的耐划痕性、刚性和冲击韧性的组合。热塑性聚烯烃共混物包括约 40% ~ 约 80% 的含丙烯聚合物的基本组分；约 5% ~ 约 30% 的增韧组分；和约 5% ~ 约 30% 的热塑性弹性体，优选高苯乙烯含量的嵌段或无规共聚物。优选的热塑性聚烯烃共混物包括约 50% ~ 约 70% 的基本组分；约 10% ~ 约 20% 的增韧组分；和约 5% ~ 约 20% 的苯乙烯嵌段共聚物。有利地，该热塑性弹性体中含有高于 50wt% 的苯乙烯单体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种热塑性聚烯烃共混物，包含：

约 40% ~ 约 80% 的含丙烯聚合物的基本组分，其中含丙烯聚合物是结晶的或半结晶的聚丙烯，包含至少约 60% 丙烯的乙烯和丙烯的共聚物，或它们的混合物；

约 5% ~ 约 30% 的增韧组分；和

约 3% ~ 约 40% 的热塑性弹性体，所述热塑性弹性体是苯乙烯属嵌段共聚物，苯乙烯和乙烯的无规共聚物或它们的混合物，其中热塑性弹性体含有至少约 50wt% 的苯乙烯单体。

2. 根据权利要求 1 的热塑性聚烯烃共混物，其中基本组分的含量为约 50% ~ 约 70%，增韧组分的含量为约 5% ~ 约 20%，热塑性弹性体是含有至少约 60wt% 苯乙烯单体的苯乙烯属嵌段共聚物，并且其含量为约 5% ~ 约 20%。

3. 根据权利要求 1 的热塑性聚烯烃共混物，其中基本组分的含量为约 50% ~ 约 70%，增韧组分的含量为约 10% ~ 约 20%，热塑性弹性体是含有至少约 60wt% 苯乙烯单体的苯乙烯和乙烯的无规共聚物，并且其含量为约 5% ~ 约 20%。

4. 根据权利要求 3 的热塑性聚烯烃共混物，其中苯乙烯和乙烯的无规共聚物具有嵌段的共聚单体分布。

5. 根据权利要求 4 的热塑性聚烯烃共混物，其中苯乙烯和乙烯的无规共聚物含有至少约 70wt% 的苯乙烯单体。

6. 根据权利要求 1 的热塑性聚烯烃共混物，还包含最高达约 20% 的聚乙烯。

7. 根据权利要求 6 的热塑性聚烯烃共混物，其中聚乙烯是高密度聚乙烯，其含量为约 2% ~ 约 18%。

8. 根据权利要求 1 的热塑性聚烯烃共混物，其中增韧组分包含乙烯和第一种 α -烯烃的共聚物；乙烯、第二种 α -烯烃和至少一种二烯的三元共聚物；或它们的混合物。

9. 根据权利要求8的热塑性聚烯烃共混物，其中第一种 α -烯烃、第二种 α -烯烃分别或都选自1-丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

10. 根据权利要求8的热塑性聚烯烃共混物，其中增韧组分包含乙烯和1-辛烯或1-丁烯的共聚物，乙烯、第二种 α -烯烃和二烯的三元共聚物或它们的混合物，其中二烯选自1,4-己二烯、环辛二烯、乙叉降冰片烯、二环戊二烯或它们的混合物。

11. 根据权利要求1的热塑性聚烯烃共混物，其中热塑性弹性体是具有嵌段共聚单体分布的乙烯和苯乙烯的无规共聚物，并且其中半径为0.25mm的点在1磅载荷下以约25mm/sec的速度在给定共混物的表面上移动，将形成宽度不超过约0.3mm的沟槽。

12. 根据权利要求11的热塑性聚烯烃共混物，其中半径为0.25mm的点在1磅载荷下以约25mm/sec的速度在给定共混物的表面上移动，将形成宽度不超过约0.2mm的沟槽。

13. 根据权利要求1的热塑性聚烯烃共混物，其中热塑性弹性体是含有至少60%苯乙烯单体的苯乙烯属嵌段共聚物，并且其中半径为0.25mm的点在1磅载荷下以约25mm/sec的速度在给定共混物的表面上移动，将形成宽度不超过约0.3mm的沟槽。

14. 根据权利要求13的热塑性聚烯烃共混物，其中苯乙烯属嵌段共聚物含有至少70%的苯乙烯单体，并且其中半径为0.25mm的点在1磅载荷下以约25mm/sec的速度在给定共混物的表面上移动，将形成宽度不超过约0.2mm的沟槽。

15. 根据权利要求1的热塑性聚烯烃共混物，还包含无机填料，其含量最高达约30%。

16. 根据权利要求1的热塑性聚烯烃共混物，还包含聚合物填料，其含量为约0份~约30份/100份共混物和填料，并且其中该填料包含聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚砜、聚醚砜和聚苯醚中的一种或多种。

17. 根据权利要求1的热塑性聚烯烃共混物，其中拉伸屈服强度为约3300~约4000psi，弯曲模量为约150~约200kpsi，断裂伸长为至少约500%。

提高了表面耐久性的聚烯烃材料

发明领域

本发明涉及具有优异的耐划痕性以及刚性和冲击韧性的聚烯烃共混物。本发明还涉及由这些共混物制成的成形制品以及这些制品的制备方法。

背景技术

在许多应用例如汽车工业的许多应用中，需要具有与刚性和冲击韧性平衡的高耐划痕性的聚合物材料。然而，这些性能易于改变，提高一种性能的努力经常造成一种或两种或其它性能的破坏。

聚丙烯共混物由于其强度、耐环境老化性和加工性而应用于多种用途之中。尽管高结晶度聚丙烯具有好的耐划伤和刮痕性，但是它不具有许多重要应用例如制造汽车部件所需要的冲击韧性。现在，已经开发了一定程度上克服这些问题的专用聚合物材料。

通过混入乙烯和其它 α -烯烃的冲击改性共聚物，乙烯、其它 α -烯烃和二烯的三元共聚物来补救聚丙烯在冲击韧性方面的缺陷的尝试还不是非常成功。弹性体改性的聚丙烯共混物，也称作热塑性聚烯烃(TPO)，具有提高了韧性，特别是低温冲击韧性的优点。它们被广泛地用于制成品或成形制品，例如汽车部件、玩具、家具和家用产品。尽管这些组合物的冲击韧性通过这些改性剂得到了提高，但是却发现耐划痕性降低了。换句话说，含有冲击改性剂例如乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯三元共聚物、乙烯-丁烯共聚物或乙烯-辛烯共聚物的聚丙烯共混物的耐划痕性差。增加聚丙烯的结晶度以得到更硬的表面，和/或向这些共混物中加入硬的无机填料曾经被作为对策，但是都不是很成功。

提高表面性能的一种常规方法是利用无机颗粒材料。然而，这些颗粒难以实现均匀分散，这样造成这些产品的表面性能不均匀。这些

颗粒物的使用还易于破坏聚烯烃的其它所需要的物理性能，造成冲击强度和/或韧性的损失，并对应力变白有影响，这是不希望的。

提高各种制品的表面性能的另一种常规方法是在制品上涂布丙烯酸聚合物或涂层，并随后用辐射源例如紫外射线固化该聚合物或涂层。

美国专利 4,000,216 描述了一种提高聚烯烃表面性能的方法，该专利公开了一种可挤出的、可模压的或者可热成形的热塑性聚合物的共混物和用于所述热塑性聚合物的至少一种单烯键不饱和单体的表面改变剂，其中表面改变剂含有平均大小为 $1 \sim 30\mu\text{m}$ 的交联聚合物颗粒。该表面改变剂优选通过内聚合方法制备，它用于要改变的相容聚烯烃中。

尽管有这些现有配方，仍然需要得到具有高水平的耐划伤性/刮痕性以及刚性、强度、加工性和低温冲击韧性的物理性能要求的聚合物材料。

发明的简述

本发明涉及热塑性聚合物共混物的组合物及其制成的制品，它们具有优异的物理性能例如优异的耐划痕性、刚性和冲击韧性的组合。

所述热塑性聚烯烃共混物包括约 40% ~ 约 80% 的含丙烯聚合物的基本组分；约 5% ~ 约 30% 的增韧组分；和约 5% ~ 约 40% 的热塑性弹性体，优选是苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯和乙烯的无规共聚物或它们的混合物。优选的热塑性聚烯烃共混物包括约 50% ~ 约 70% 的基本组分；约 10% ~ 约 20% 的增韧组分；和约 10% ~ 约 20% 的热塑性弹性体。

热塑性弹性体有利地是高苯乙烯含量的聚合物，含有至少约 50% 苯乙烯，优选至少约 60% 苯乙烯，更优选至少约 70% 苯乙烯。含丙烯的聚合物可以是结晶的或半结晶的聚丙烯，丙烯和其它 α -烯烃的共聚物或它们的混合物。优选地，含丙烯聚合物是结晶的或半结晶的聚丙烯均聚物。

增韧组分可以是乙烯和第一 α -烯烃的共聚物例如乙烯和 1-辛烯的共聚物；乙烯、第二 α -烯烃和/或至少一种二烯的三元共聚物；或它

们的混合物。第一 α -烯烃、第二 α -烯烃或这两种烯烃有利地选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。二烯有利地选自，例如1,4-己二烯、环辛二烯、乙叉降冰片烯、二环戊二烯或它们的混合物。

可用于本发明的苯乙烯嵌段共聚物的实例包括苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯、苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯、苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯，或它们的混合物。嵌段共聚物中苯乙烯的含量优选至少为嵌段共聚物的60wt%。

有利地，所述热塑性聚烯烃共混物还含有约0~20%的聚乙烯。优选地，该聚乙烯是高密度聚乙烯，并且该高密度聚乙烯的存在量为约2%~约18%，更优选约5%~约15%。

热塑性聚烯烃组合共混物中还有利地含有填料，其含量最高达整个组合物重量的约30%，优选约2%~约20%。填料可以是无机填料或聚合物填料，例如聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚砜、聚醚砜、聚苯醚或它们的混合物。

本发明涉及热塑性聚合物共混物及其制成的成形制品，它们具有优异的物理性能例如优异的耐划痕性、刚性和冲击韧性的组合。这种共混物含有聚烯烃均聚物和共聚物及苯乙烯和 α -烯烃的共聚物。通过向常规聚烯烃共混物中添加苯乙烯共聚物和高密度聚乙烯得到的聚丙烯和烯烃橡胶的共混物提高了基质表面的耐划伤性，而不会牺牲其它物理性能例如刚性和韧性。

发明的详细描述

本文中，术语“百分含量”(%)是指聚合物在组合物或共混物的聚合物部分中的重量百分含量。当应用无机填料时，术语“百分含量”是指包括聚合物部分和无机填料组分的整个组合物中的重量百分含量。

本文中，术语“聚合物”包括均聚物、共聚物、三元共聚物等。

本文中，术语“半结晶的”是指根据X射线衍射或溶剂萃取方法测定的结晶度至少约为30%，优选约50%或更高。本文中，术语“结

晶的”是指根据X射线衍射或溶剂萃取法测定的结晶度至少约为60%。

本发明涉及热塑性聚合物共混物的组合物及其制成的成型产品，它们具有优异的物理性能例如优异的耐划痕性、刚性和冲击韧性的组合。

本发明的热塑性聚合物共混物包括烯烃组分，它可以是结晶的或半结晶的聚丙烯、结晶的聚乙烯、非晶态聚 α -烯烃和苯乙烯共聚物的组合物。

本发明方法和组合物中所用的烯烃共混物一般描述为热塑性烯烃共混物。这些热塑性烯烃共混物包括下述组分的各种组合：聚丙烯或丙烯和另一种 α -烯烃的共聚物的基本组分；聚乙烯组分；乙烯和另一种 α -烯烃的共聚物或乙烯、另一种 α -烯烃和二烯的三元共聚物的增韧组分。这些共混物的实例可见例如美国专利 4,945,005，美国专利 4,997,720 以及美国专利 5,498,671，这些专利所公开的内容特别结合在此作为参考。向这些共混物中加入苯乙烯嵌段共聚物和/或苯乙烯和乙烯的无规共聚物，其中嵌段共聚物和苯乙烯和乙烯的无规共聚物中，苯乙烯单体的含量为至少 50wt%，优选至少 60wt%，更优选至少 70wt%。

基本组分是聚丙烯或丙烯和乙烯的共聚物。该共聚物应当含有至少约 60% 的丙烯。

这些基本组分 α -烯烃可以以均聚物或者以混合的共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物等的形式加入。换句话说，当丙烯和乙烯的共聚物被用作聚丙烯组分时，该共聚物可以是无规或嵌段共聚物，也可以是接枝共聚物。然而，优选该基本组分聚合物是结晶的或半结晶的。本领域普通技术人员将容易理解，烯烃单体的选择、浓度和分布将影响结晶度，并且由此能够在不经过过多试验情况下提供所需要的结晶度。

聚丙烯均聚物优选作为基本组分。合适的丙烯均聚物类型包括高等规聚丙烯。含丙烯共聚物中的共聚单体优选为乙烯，这部分是由于乙烯价格低和容易得到。本发明的聚丙烯组分包括熔体流动速率 (ASTM D-1238 Condition L @ 230°C) 有利地为约 0.1 ~ 约 200，优选约 10 ~ 100 的常规聚丙烯。熔体流动速率在该范围内的聚丙烯能够有效地与

其它组分共混，得到能够有效地模压或挤出或用其它方法成形的聚合物组合物。

含有结晶的和/或半结晶的聚丙烯均聚物或丙烯和乙烯和其它 α -烯烃的共聚物的基本组分，在共混物中的含量为约 40% ~ 约 80%，优选约 50% ~ 约 70%。

存在于本发明热塑性烯烃共混物中的另一种组分是聚乙烯。可以使用高密度聚乙烯或低密度聚乙烯。优选高密度聚乙烯。在聚丙烯共混物中加入高密度聚乙烯可显著影响聚合物相的形态，因此大大提高表面的耐擦伤和耐划痕性。聚乙烯组分的熔体指数一般为约 0.1 ~ 20。含有结晶的和/或半结晶的乙烯均聚物的该聚乙烯组分在共混物中的含量最高达约 20%，优选约 2% ~ 约 18%，更优选约 5% ~ 约 15%。

本发明热塑性烯烃共混物中的下一个组分是增韧组分。该增韧组分可以包括乙烯和另一种 α -烯烃的共聚物，乙烯、至少一种其它 α -烯烃和至少一种二烯的三元共聚物，或它们的混合物。增韧组分可以是无定形的或者是半结晶的。优选是半结晶的。

两种或多种 α -烯烃的无规非晶态共聚物例如乙烯和丙烯的共聚物是橡胶状的。该增韧组分中存在的合适的 α -烯烃，除了已经提到的乙烯之外，还可以包括任何 $C_3 \sim C_{18}$ 的烯烃，优选 $C_4 \sim C_{10}$ 的烯烃。举例说明，可以使用丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。某些实施方式中，优选含有乙烯和 1-辛烯的共聚物或三元共聚物。

在本发明的实践中所用的增韧组分一般包括约 30 ~ 约 90wt%，优选约 40 ~ 约 80wt%，更优选约 50 ~ 约 70wt% 的乙烯，以及约 10 ~ 约 70wt%，优选约 20 ~ 约 60wt%，更优选约 30 ~ 约 50wt% 的第二种 α -烯烃。

三元共聚物是指两种或多种 α -烯烃的非结晶橡胶状共聚物，所述 α -烯烃是例如乙烯和 1-辛烯以及更少量的非共轭二烯。合适的非共轭二烯包括直链二烯例如 1,4-己二烯；环二烯例如环辛二烯；和桥形环二烯例如乙叉降冰片烯。当使用二烯时，可以使用任何 $C_4 \sim C_{18}$ 的烯烃。用于这种三元共聚物中的优选二烯是乙叉降冰片烯。

用于本发明实践中的三元共聚物增韧组分一般包括约 30 ~ 约 90wt%，优选约 40 ~ 约 80wt%，更优选约 50 ~ 约 70wt% 的第一种 α -烯烃（即乙烯）；一般包括约 10 ~ 约 70wt%，优选约 20 ~ 约 60wt%，更优选约 30 ~ 约 50wt% 的第二种 α -烯烃；并且一般包括约 0.5 ~ 约 20wt%，优选约 1 ~ 约 12wt%，更优选约 3 ~ 约 8wt% 的非共轭二烯。当利用三元共聚物时，该三元共聚物中二烯的用量并不重要，二烯含量低到约 0.5 % 仍是有用的。

适合作为增韧组分的混合物是购自 Exxon Chemical Americas of Houston, TX 的 VISTALON 703, 808 或 878；购自 Uniroyal Chemical Corp of Middlebury, CT 的 ROYALENE 521 或 7565；以及购自 Dupont Dow Elastomers of Wilmington, DE 的 NORDEL。这种增韧组分提高了共混物的冲击强度。

包含乙烯和另一种 α -烯烃的共聚物或乙烯、另一种 α -烯烃和二烯的三元共聚物的增韧组分在共混物中的含量为约 5 % ~ 约 30 %，优选约 10 % ~ 约 20 %。

本发明热塑性烯烃共混物中的下一个组分是热塑性弹性体。该组分优选是苯乙烯属的嵌段共聚物。术语“苯乙烯或苯乙烯属的嵌段共聚物”是指具有至少一个苯乙烯属单体嵌段及饱和或不饱和橡胶单体段的弹性体。

聚丙烯由于其高的结晶度使得表面难以变形而具有优异的耐划痕性。然而，该耐划痕性随着烯烃共聚物的加入而受到破坏，而该烯烃共聚物对于聚丙烯基材料的增韧，特别是在低温环境中的增韧又是必要的。高苯乙烯含量的苯乙烯属嵌段共聚物在低温下显示了平衡的耐划痕性和冲击性能，并且与聚丙烯具有好的相容性。此外，聚丙烯共混物中加入高密度聚乙烯明显影响了聚合物相的形态、分散和分布，而这些都造成材料表面的耐划痕性。因此，上述组分的组合得到了极好地平衡了耐划痕性、刚性和冲击强度的热塑性树脂。

可接受的苯乙烯属嵌段共聚物（也称作苯乙烯嵌段共聚物）包括但不限于苯乙烯、乙烯和另一种链烯的共聚物。示例性的共聚物包括

苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯(SEBS), 苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯(SEPS), 苯乙烯-(乙烯-丁烯), 苯乙烯-(乙烯-丙烯), 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯, 苯乙烯-异戊二烯, 苯乙烯-丁二烯, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS), 苯乙烯-异戊二烯, α -甲基苯乙烯-异戊二烯- α -甲基苯乙烯, α -甲基苯乙烯-丁二烯- α -甲基苯乙烯, 和它们的氢化变体。用于本发明的苯乙烯嵌段共聚物的结构可以是线形的或辐射形的, 并且可以是二嵌段或三嵌段型。苯乙烯属嵌段共聚物中, 苯乙烯的含量应至少为 50wt%, 优选至少 60wt%, 更优选至少 70wt%。该苯乙烯嵌段共聚物可以购自 Shell Chemical of Houston, TX, 商品名为 KRATON, 购自 Phillips Petroleum Co., Inc, of Bartlesville, OK, 商品名为 K-RESIN 以及购自 Asahi Chemical Co.

苯乙烯属共聚物和高密度聚乙烯的加入提高了聚丙烯的耐划痕性而不会牺牲其它物理性能例如刚性和冲击韧性。

高苯乙烯含量的苯乙烯属嵌段共聚物例如 SEBS 和 SBS 是特别优选的。术语“高苯乙烯含量”是指苯乙烯属嵌段共聚物中含有至少约 50wt%, 优选至少约 60wt%, 更优选至少约 70wt% 的苯乙烯。实施例 1、2 和 3 中所用的具体 SEBS 含有约 70% 的苯乙烯。这些高苯乙烯含量的共聚物改性了所述共混物, 使其在低温下具有平衡的耐划痕性和冲击性能, 并且与聚丙烯具有好的相容性。在苯乙烯属共聚物中的高含量的苯乙烯使得热塑性烯烃共混物具有理想的高刚性。

包含例如 SEBS、SEPS、SEE、SEP 或 SBS 中的一种或多种的苯乙烯属嵌段共聚物组分的含量为热塑性聚烯烃共混物约 5% ~ 约 40%, 更优选约 8% ~ 约 22%, 最优选约 10% ~ 约 20%。

乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯属共聚物可以代替苯乙烯属嵌段共聚物使用, 或者作为苯乙烯属嵌段共聚物之外的另一种苯乙烯属共聚物使用。无规苯乙烯属共聚物中, 苯乙烯的含量应至少为 50wt%, 优选至少 60wt%, 更优选至少 70wt%。特别优选地, 乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯属共聚物具有嵌段的共聚单体分布。嵌段的共聚单体分布是指具有比在无规分布中所预期的更多的重复单体单元。这种分布是通过多

个单体单元的嵌段的无规分布产生的。这种类型的聚合物能够通过单中心催化剂即茂金属或单中心非茂金属催化剂来制成。含有乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯属共聚物的含量为热塑性聚烯烃共混物的约 5% ~ 约 40%，更优选约 8% ~ 约 22%，最优选约 10% ~ 约 20%。

在本发明的一个实施方案中，将本发明的热塑性烯烃共混物与一种或多种填料特别是硬无机填料混合。上述组合物可以与填料例如滑石、碳酸钙、硅灰石、粘土、氧化锌、氧化钛和二氧化钛、氢氧化铝、硫酸钡、硫酸钙、炭黑、金属纤维、硼纤维、陶瓷纤维、聚合物纤维、高岭土、玻璃、陶瓷、碳或聚合物微球、硅石、云母、玻璃纤维和/或碳纤维共混。这些增强材料提高了性能，特别是提高了硬度。

包括一种或多种上面列出的填料或其它适当填料的填料组分的存在量，可高达整个组合物的约 30%，更优选约 2% ~ 约 20%。

在本发明的另一个实施方案中，将本发明的热塑性烯烃共混物与一种或多种高聚物例如聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚砜、聚醚砜和聚苯醚共混。这些共混物提供了优异的力学性能和表面擦伤和划痕持久性。这些高聚物例如上面列出的一种或多种聚合物的存在量为约 2% ~ 约 20%。

在本发明的另一个实施方案中，将本发明的热塑性烯烃共混物与一种或多种添加剂共混，所述添加剂是例如内润滑剂、消光剂、或其它用于加工和颜色稳定性的稳定剂。这些添加剂的含量最高达约 5%。当使用时，这些添加剂的含量至少约 0.1%。

这些共混物令人惊奇地表现出现有技术以前不可能得到的优异的耐划痕性以及高水平的冲击韧性和刚性。

本发明的材料可通过单步混合方法利用间歇混合机例如班伯里型密炼机或深入混合双螺杆挤出机制备。也可以使用多步混合方法来控制性能的提高。热塑性烯烃共混物可以先制成，然后造粒，以利于储存或运输。

本发明的新型组合物能够通过注射成形、型材挤出、吹塑成形和其它成形方法容易地加工成成形制品，并且能够使制品在耐擦伤和耐

划痕性、刚性和冲击强度之间具有很好地平衡的性能。

这些热塑性烯烃共混物具有以前的现有技术不可能实现的优异的耐划痕性以及高水平的冲击韧性和刚性。本发明中，提高了耐表面擦伤和刮痕性的热塑性烯烃共混物和制品是由下述组分组成：半结晶的丙烯均聚物或丙烯与乙烯和其它 α -烯烃的共聚物；任选地，半结晶的乙烯均聚物；半结晶的乙烯共聚物或三元共聚物，其中共聚单体是 α -烯烃，并且三元共聚物还包括二烯；热塑性弹性体，所述弹性体是由高苯乙烯含量的苯乙烯属嵌段共聚物例如 SEBS、SEPS、SEB、SEP、SBS 或它们的混合物组成；任选地，无机填料；以及任选地，其它加工助剂、稳定剂、着色剂、润滑剂和其它添加剂。

实施例

参考下面的实施例将更加充分地理解本发明的这些方面以及其它方面，这些实施例仅仅是本发明说明性的优选实施方式，绝对不能解释为限定本发明。

开发了一种测试相对表面耐划痕性的测试方法。测试样品的大小至少为 100mm × 100mm，在其中间钻一个用于安装的孔。通过用带有锋利尖端（半径为 0.25mm）的不锈钢滑块代替砂轮的方法改变 Taber Abrasion 测试机（详细描述在 ASTM D1044 中）来刮擦样品表面。在所述尖端距旋转中心的距离为 34mm 和转台旋转速度为 72rpm 的条件下，实际滑动速度为 25mm/sec，这类似于人用指甲以正常速度刮擦表面的条件。旋转一次后终止测试。该测试中所利用的常规载荷为 1 lb (453.6g)。测试完后，通过肉眼观察将样品划分为 1~5 级，其中“1”是看不出刮擦或划痕；“2”是在小于 3 英尺的距离处刚刚能看出的刮擦或划痕；“3”是从 3 英尺以外可以看出的刮擦/划痕；“4”是清楚可见的刮擦/划痕，伴随有应力变白；“5”是清楚可见的严重挖伤的表面，伴随有深的划痕和应力变白。

磨损痕迹的宽度和受损表面的特征还可以进一步用光学显微镜或更精密的仪器例如表面外形仪和扫描力显微镜 (scanning force microscope) 进行研究。相对于刮擦等级的磨损道道的典型尺寸如下：

刮擦等级	划痕宽度(μm)	相对性能
1	<50	极好
1.5	50 ~ 200	非常好
2	200 ~ 300	好
3	300 ~ 400	一般
4	400 ~ 500	差
5	>500	极差

该试验中测试值为 1.5 或更小说明性能非常好或极好。本发明优选的聚烯烃共混物的刮擦等级为 2 或更小,相当于半径为 0.25mm 的点在 1 磅载荷下以 25mm/sec 的速度移动而形成宽度约为 0.3mm 或更小的沟槽。本发明更优选的聚烯烃共混物的刮擦等级为 1.5 或更小,相当于半径为 0.25mm 的点在 1 磅载荷下以 25mm/sec 的速度移动而形成宽度为约 0.2mm 或更小的沟槽。

参考下面的实施例进一步说明本发明,这些实施例详细地描述了本发明组合物的制备。对本领域普通技术人员显而易见的是,在不偏离本发明的目的和意图的前提下可以对所述材料和方法作出多种改变。

实施例 1~3

下面的表 I 说明了实施例 1~3。该表中的每个实施例是通过改变相同组分的含量来进行的。抗氧化剂和着色剂的浓度没有明显影响短期性能,因此在各情况下,每个样品和对比样中含量相同。

标记为现有技术 1 和 2 的前两栏是现有技术的配方。现有技术 1 仅是聚丙烯。聚丙烯具有优异的耐划痕性和擦伤性,但是在 -15°C 的 Dynatup 冲击试验 (ASTM D-3763) 中却是脆性的,并在室温下的悬臂梁式冲击试验 (ASTM D-256) 中完全断裂。同现有技术 2 一样,加入增韧剂在 Dynatup 冲击试验中具有适当的延性,在悬臂梁式冲击试验中也没有断裂,但是耐划痕性非常差。

实施例 1 具有聚丙烯、仅 10% 的增韧剂和 20% 的高苯乙烯含量的嵌段共聚物 SEBS。该样品在 Dynatup 冲击试验中具有适当的延性,并

且在悬臂梁式冲击试验中也没有断裂，并具有极好的耐划痕性，同时提高了拉伸屈服强度。

实施例 2 和 3 显示了将增韧剂降低到 5% 同时保持 20% 的 SEBS 的效果。所述实施例在悬臂梁式冲击试验中部分断裂，但是不象聚丙烯均聚物那样完全断裂，并显示优异的耐划痕性。

表 I

	现有技术 1	现有技术 2	实施例 1	实施例 2	实施例 3
聚丙烯 (32MFR), %	100	70	70	72.5	75
乙烯/1-辛烯共聚物, %		30	10	7.5	5
SEBS, %			20	20	20
添加剂 ¹ , %	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
测试结果					
熔体流动, 230/2.16	32	13.4	17.1	17.8	18.2
拉伸屈服强度, psi	4950	2800	3360	3510	3570
断裂伸长, %	1100	1500	1380	1410	1400
弯曲模量, kpsi	200	124	161	169	171
-15℃ 的 Dynatup 冲击 ²	脆性	延性	延性	延性	延性
室温下的悬臂梁式冲击试验, ft-lb/in ³	CB	NB	NB	PB	PB
SEP 耐划痕性 ⁴	1.5	5	2	2	1.5

¹ 抗氧化剂 B-225, 0.4%, 着色剂浓度为 2%

² Dynatup 冲击试验 (ASTM D-3763)

³ 悬臂梁式冲击试验 (ASTM D-256): CB 为完全断裂, PB 为部分断裂, NB 为没有断裂

⁴ 耐刮擦性 (SEP 内测试方法): “1” 是看不出刮擦或划痕; “2” 是在小于 3 英尺的距离处刚刚能看出的刮擦或划痕; “3” 是从 3 英尺以外可以看出的刮擦/划痕; “4” 是清楚可见的刮擦/划痕, 伴随有应力变白; “5” 是清楚可见的严重挖伤的表面, 伴随有深的划痕和应力变白。

实施例 4~6

实施例 4~6 以及现有技术实施例 3 表示在下面表 II 中。该表中的每个实施例是通过改变相同组分的含量进行的。需说明的是，这些实施例中所使用的聚丙烯的 MFR 为 30，而不是实施例 1~3 中 MFR 为 32 的聚丙烯。

表 II

	现有技术 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
聚丙烯 (30MFR), %	80	70	70	70
高密度聚乙烯, %		10	10	10
乙烯/1-辛烯共聚物, %	20	20		10
SEBS, %			20	10
添加剂 ¹ , %	2.4	2.4	2.4	2.4
测试结果				
熔体流动, 230/2.16	20.1	19	27.1	21.8
拉伸屈服强度, psi	3300	3200	4000	3500
断裂伸长, %	870	580	760	1520
弯曲模量, kpsi	154	136	199	154
-15℃ 的 Dynatup 冲击 ²	延性	延性	脆性	延性
室温下的悬臂梁式冲击试验, ft-lb/in ³	CB	PB	CB	PB
SEP 耐划痕性 ⁴	4	3.5	1.5	2

¹ 抗氧化剂 B-225, 0.4%, 着色剂浓度为 2%

² Dynatup 冲击试验 (ASTM D-3763)

³ 悬臂梁式冲击试验 (ASTM D-256): CB 为完全断裂, PB 为部分断裂, NB 为没有断裂

⁴ 耐刮擦性 (SEP 内测试方法): “1” 是看不出刮擦或划痕; “2” 是在小于 3 英尺的距离处刚刚能看出的刮擦或划痕; “3” 是从 3 英尺以外可以看出的刮擦/划痕; “4” 是清楚可见的刮擦/划痕, 伴随有应力变白; “5” 是清楚可见的严重挖伤的表面, 伴随有深的划痕和应力

变白。

抗氧化剂和着色剂的浓度没有明显影响短期性能，因此在所有的样品和对照样品中其含量相同。

现有技术实施例 3 中含有聚丙烯和 20% 的增韧剂乙烯-1-辛烯共聚物。同现有技术实施例 2 一样，该样品具有差的耐划痕性。实施例 4 中向含有聚丙烯和 20% 增韧剂的组合物中加入 10% 的高密度聚乙烯。该样品在 Dynatup 冲击试验中是延性的，但是在悬臂梁式冲击试验中部分断裂并具有差的耐划痕性。实施例 4 不含有 SEBS。如实施例 5 所示，当组合物含有 20% 的高苯乙烯含量的 SEBS 时，耐划痕性极好。然而，实施例 5 不含有增韧剂，这造成在 Dynatup 和悬臂梁式冲击试验中的性能差。

实施例 6 含有 10% 的高密度聚乙烯、10% 的高苯乙烯含量的 SEBS 和 10% 的增韧剂。尽管该样品在悬臂梁式冲击试验中部分断裂，但是它具有优异的力学性能。

实施例 7~10

实施例 7~10 和现有技术实施例 4 表示在下面的表 III 中。该表中的每个实施例是通过改变相同组分的含量来进行的。现有技术实施例 4 含有占整个组合物 20% 的增韧剂和 20% 的滑石填料。该样品的耐划痕性差，并且在悬臂梁式冲击试验中部分断裂。实施例 7~10 各自含有占整个组合物的 20% 的聚苯乙烯填料和 10% 的高苯乙烯含量的 SEBS。实施例 8、9 和 10 清楚地显示了在耐划痕性和冲击强度方面，含有高密度聚乙烯和增韧剂以及高苯乙烯含量的 SEBS 的优点。

尽管很显然，本文中所描述的本发明的说明性实施方案达到了上述目的，但是应该理解的是，本领域技术人员可以对其作出多种改变以及设计出其它实施方式。因此，应当理解，后面的权利要求将覆盖在本发明精神和范围之内内的所有这些改变和实施方式。

表 III

	现有技术 4	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
聚丙烯 (30MFR), %	60	60	50	50	50
高密度聚乙烯 (8MI), %			10	5	
乙烯/1-辛烯共聚物, %	20	10	10	15	20
SEBS, %		10	10	10	10
添加剂 ¹ , %	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
测试结果					
熔体流动, 230/2.16	15.6	25.1	24.3	20.5	17.2
拉伸屈服强度, psi	3300	3600	3400	3200	3000
断裂伸长, %	910	330	500	620	630
弯曲模量, kpsi	277	189	179	154	137
-15℃ 的 Dynatup 冲击 ²	延性	脆性	延性	延性	延性
室温下的悬臂梁式冲击试验, ft-lb/in ³	PB	CB	CB	NB	NB
SEP 耐划痕性 ⁴	3.5	2	1.5	2	2.5
应力变白	变白	不变白	不变白	不变白	不变白

¹ 抗氧化剂 B-225, 0.4%, 着色剂浓度为 2%

² Dynatup 冲击试验 (ASTM D-3763)

³ 悬臂梁式冲击试验 (ASTM D-256): CB 为完全断裂, PB 为部分断裂, NB 为没有断裂

⁴ 耐刮擦性 (SEP 内测试方法): “1” 是看不出刮擦或划痕; “2” 是在小于 3 英尺的距离处刚刚能看出的刮擦或划痕; “3” 是从 3 英尺以外可以看出的刮擦/划痕; “4” 是清楚可见的刮擦/划痕, 伴随有应力变白; “5” 是清楚可见的严重挖伤的表面, 伴随有深的划痕和应力变白。