

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410086680. X

[51] Int. Cl.

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

B29C 45/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325523C

[22] 申请日 2004.12.10

[21] 申请号 200410086680. X

[30] 优先权

[32] 2003.12.12 [33] JP [31] 2003-414236

[73] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 木津巧一 冈田圭司 山口昌贤

[56] 参考文献

US4994324A 1991.2.19

US6084047A 2000.7.4

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 龙 淳

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

乙烯系三元共聚物及丙烯系树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用作改性剂时，可改善聚丙烯树脂等树脂的刚性和断裂伸长率、抗冲击性等的丙烯系树脂组合物。本发明通过(i)乙烯、丙烯或1-丁烯和C_{6~20}的高级α-烯烃的乙烯系三元共聚物A，其中，乙烯含量为70~89摩尔%、丙烯或1-丁烯含量为10~22摩尔%、C_{6~20}的高级α-烯烃含量为1~11摩尔%，乙烯之外的结构单元，也即丙烯及/或1-丁烯之一与碳原子数为6~20的高级α-烯烃的结构单元中的C_{6~20}的高级α-烯烃比率以摩尔比计，为1/10~5/10，密度为0.857~0.885g/cm³；(ii)含有丙烯系共聚物B、上述乙烯系三元共聚物A和无机填料C的丙烯系树脂组合物来达到本发明的目的。

1. 一种乙烯系三元共聚物，是乙烯、丙烯或 1-丁烯、和 C_{6~20} 的高级 α -烯烃的乙烯系三元共聚物 A，其特征在于，

(i) 以乙烯、丙烯或 1-丁烯和 C_{6~20} 的高级 α -烯烃的合计为 100 摩尔%，乙烯含量为 70~89 摩尔%，丙烯或 1-丁烯含量为 10~22 摩尔%，C_{6~20} 的高级 α -烯烃含量为 1~11 摩尔%，

其中，所述乙烯含量为衍生自乙烯的重复单元的比率，所述丙烯或 1-丁烯含量为衍生自丙烯或 1-丁烯的重复单元的比率，所述 C_{6~20} 的高级 α -烯烃含量为衍生自高级 α -烯烃的重复单元的比率；

(ii) 作为乙烯之外的结构单元中的 C_{6~20} 的高级 α -烯烃比率以摩尔比计为 1/10~5/10，其中，乙烯之外的结构单元包括丙烯或 1-丁烯中的任一种与 C_{6~20} 的高级 α -烯烃；

(iii) 密度为 0.857~0.880g/cm³，但不包括 0.880g/cm³；

(iv) 在 190°C、2.16kg 载荷下的熔体流动速率 MFR 为 0.1~50.0g/10 分。

2. 一种丙烯系树脂组合物，含有丙烯系聚合物 B、权利要求 1 所述的乙烯系三元共聚物 A 和无机填料 C，其特征在于，

以丙烯系聚合物 B、所述乙烯系三元共聚物 A 和无机填料 C 的合计量为 100 重量%，丙烯系聚合物 B 含量为 50~89 重量%，乙烯系三元共聚物 A 含量为 5~40 重量%，无机填料 C 含量为 0~25 重量%。

3. 由权利要求 2 所述的丙烯系树脂组合物制成的成型体。

4. 由权利要求 2 所述的丙烯系树脂组合物制成的注塑成型品。

5. 如权利要求 4 所述的注塑成型品，其特征在于，所述注塑成型品是汽车用内外装材料或电气制品用部件。

6. 如权利要求 4 所述的注塑成型品，其特征在于，所述注塑成型品是日用百货或各种容器用材料。

乙烯系三元共聚物及丙烯系树脂组合物

技术领域

本发明涉及可有效地用作聚丙烯等树脂的改性剂的乙烯系三元共聚物，且还涉及含有该乙烯系三元共聚物的丙烯系树脂组合物。

背景技术

迄今为止，为提高聚丙烯树脂的断裂伸长率或抗冲击性，人们熟知的方法有：在聚丙烯树脂中添加乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丁烯共聚物等弹性体类改性剂。

然而，在向聚丙烯树脂中添加弹性体时，会导致树脂刚性降低，弹性体的添加量因此而受到限制。而且，在例如聚丙烯树脂成型体等树脂成型体的情况下，不仅需要其常温下有抗冲击性，有时，也需要其低温下有抗冲击性，因此，人们需要一种能在较高水平下保持刚性和抗冲击性的平衡的改性剂。

另一方面，对如上所述的树脂成型体还有实用中不会被破坏的要求。因此，树脂成型体不仅要求其仍然保持着高刚性，同时还要求其具有高拉伸强度和抗冲击强度。即，要求能表现出高刚性和高断裂伸长率，且两者之间具有很好平衡的树脂改性剂。

人们进行过将具有特定性质的乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物与聚丙烯聚合物配合，以得到刚性和抗冲击性等物性有良好平衡的组合物的尝试。但在该组合物中，刚性和断裂伸长率的平衡不足。另外，在添加与碳原子数多的、即碳原子数 6 以上的高级 α -烯烃共聚而得的乙烯- α -烯烃共聚物时，尽管提高了断裂伸长率，但这些 α -烯烃比较昂贵，所以需要尽量控制其用量（例如日本特开平 6-192500 号公报或日本特开平 8-302096 号公报）。另外尽管有文献（日本特开平 9-87330 号公报）揭示了乙烯-丙烯或 1-丁烯-碳原子数 6~20 的 α -烯烃的三元共聚物，但其用途不是用于聚丙烯共聚物的改性。

发明内容

本发明即是为解决随上述现有技术而产生的问题的发明，其目的在于提供当用作改性剂时，可同时改善聚丙烯树脂等树脂的刚性，特别是能同时改善断裂伸长率、抗冲击性等的乙烯系三元共聚物。且本发明目的还在于提供含上述乙烯系三元共聚物的聚丙烯树脂组合物。

本发明的乙烯系三元共聚物是乙烯与选自丙烯或 1-丁烯等 α -烯烃以及碳原子数 6~20（下文简记为 $C_{6\sim 20}$ ）的高级 α -烯烃的共聚物 A，其特征在于，

(i) 以乙烯、丙烯或 1-丁烯和 $C_{6\sim 20}$ 的高级 α -烯烃的合计为 100 摩尔%，乙烯含量，即衍生自乙烯的重复单元的比率为 70~89 摩尔%，丙烯或 1-丁烯含量，即衍生自丙烯或 1-丁烯的重复单元的比率为 10~22 摩尔%， $C_{6\sim 20}$ 的高级 α -烯烃含量，即衍生自高级 α -烯烃的重复单元的比率为 1~11 摩尔%；

(ii) 乙烯之外的结构单元，即丙烯或 1-丁烯之一与 $C_{6\sim 20}$ 的高级 α -烯烃的结构单元中的 $C_{6\sim 20}$ 的高级 α -烯烃比率以摩尔比计为 1 / 10~5 / 10；

(iii) 密度为 0.857~0.880g / cm³，但不包括 0.880g / cm³；

(iv) 在 190℃、2.16kg 载荷下的熔体流动速率 MFR 为 0.1~50.0g / 10 分；

(v) 在 190℃、10kg 载荷的熔体流动速率 MFR_{10} 与 190℃、2.16kg 载荷下的熔体流动速率 MFR_2 之比 MFR_{10} / MFR_2 为 5.0~10.0；

(vi) 用差示扫描量热仪 DSC 测得的玻璃化温度在 -55℃ 以下，结晶度为 20% 以下。

如上所述的乙烯系三元共聚物是很有用的树脂改性剂。

本发明的丙烯系树脂组合物是含有丙烯系聚合物 B、上述乙烯系三元共聚物 A 和无机填料 C 的组合物，其特征在于，以丙烯系聚合物 B、上述乙烯系三元共聚物 A 和无机填料 C 的合计量为 100 重量%，丙烯系聚合物 B 的含量为 50~89 重量%，无机填料 C 的含量为 0~25 重量%，乙烯系三元共聚物 A 为 5~40 重量%；

上述丙烯系聚合物 B 在 230℃、2.16kg 载荷下的熔体流动速率 MFR 为 0.01g / 10 分以上；

本发明的组合物可制成成型体，特别适于制成注塑成型体。本发明的汽车内外装饰材料、电气制品用部件、日用百货及各种容器用材料由上述丙烯系树脂组合物构成的成型体制成。

当本发明的乙烯系三元共聚物用作热塑性树脂、特别是聚丙烯的改性剂时，能提高树脂的刚性和断裂伸长-抗冲击强度的平衡，并能提高改性时的可操作性。

具体实施方式

下面，具体说明本发明的乙烯系三元共聚物及丙烯系树脂组合物。

乙烯系三元共聚物 A

本发明所用的乙烯系三元共聚物 A 由至少包括乙烯、选自丙烯及 / 或 1-丁烯中的至少一种和选自 C_{6~20} 的高级 α -烯烃中的至少一种这三种单体共聚而得。

C_{6~20} 的高级 α -烯烃具体可举出 1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-辛烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。其中优选为 1-己烯、1-辛烯、1-癸烯。这些选自 C_{6~20} 的高级 α -烯烃的单体可两种以上并用。

(i) 组成

本发明所用的乙烯系三元共聚物 A 的各成分含量范围是，乙烯含量，即衍生自乙烯的重复单元的比率为 70~89 摩尔%，丙烯及 / 或 1-丁烯含量，即衍生自丙烯及 / 或 1-丁烯的重复单元的比率为 10~22 摩尔%，C_{6~20} 的高级 α -烯烃含量，即衍生自高级 α -烯烃的重复单元的比率为 1~11 摩尔%。更优选为乙烯含量，即衍生自乙烯的重复单元的比率为 75~85 摩尔%，丙烯或 1-丁烯含量，即衍生自丙烯或 1-丁烯的重复单元的比率为 11~18 摩尔%，C_{6~20} 的高级 α -烯烃含量，即衍生自高级 α -烯烃的重复单元的比率为 2~9 摩尔%。

(ii) C_{6~20} 的高级 α -烯烃的比率

本发明所用的乙烯系三元共聚物 A 中的除乙烯之外的结构单元（丙烯或 1-丁烯之一和 C_{6~20} 的高级 α -烯烃）中的 C_{6~20} 的高级 α -烯烃

比率以摩尔比计为 $1/10 \sim 5/10$ ，优选为 $1/10 \sim 4.5/10$ ，更优选为 $1/10 \sim 4/10$ 。

(iii) 密度

本发明所用的乙烯系三元共聚物 A 的密度范围为 $0.857 \sim 0.880 \text{ g/cm}^3$ ，但不包括 0.880 g/cm^3 ，优选为 $0.857 \sim 0.875 \text{ g/cm}^3$ ，更优选为 $0.857 \sim 0.865 \text{ g/cm}^3$ 。

(iv) 熔体流动速率 (MFR)

本发明所用的乙烯系三元共聚物 A 在 190°C 、 2.16kg 载荷下的熔体流动速率 MFR 为 $0.1 \sim 50.0 \text{ g/10 分}$ ，优选为 $0.1 \sim 30.0 \text{ g/10 分}$ ，更优选为 $0.1 \sim 10.0 \text{ g/10 分}$ 。

本发明所用乙烯系三元共聚物 A 除具有上述性质之外，更优选还具有下述性质 (v) ~ (vii)。

(v) $\text{MFR}_{10} / \text{MFR}_2$

本发明所用乙烯系三元共聚物 A 在 190°C 、 10kg 载荷下的熔体流动速率 MFR 与其在 190°C 、 2.16kg 载荷下的熔体流动速率 MFR 之比 $\text{MFR}_{10} / \text{MFR}_2$ 为 $5.0 \sim 10.0$ ，优选为 $5.2 \sim 8.0$ ，更优选为 $5.4 \sim 7.0$ 。

(vi) 玻璃化温度和结晶度

本发明所用乙烯系三元共聚物 A 用差示扫描量热仪 DSC 测得的玻璃化温度优选为 -55°C 以下，结晶度优选为 20% 以下。

(vii) Mw / Mn

本发明所用乙烯系三元共聚物 A 的 Mw / Mn 为 $1.5 \sim 3.0$ ，优选为 $1.8 \sim 2.5$ 。

乙烯系三元共聚物 A 的制造方法

上述乙烯系三元共聚物 A 可如日本特开平 10-273563 公报所述，可在金属茂系催化剂的存在下，通过使乙烯、丙烯或 1-丁烯之一、与 $\text{C}_6 \sim 20$ 的高级 α -烯烃共聚而制得。

上述金属茂系催化剂可由金属茂化合物 (a)、有机铝氧化物化合物 (b) 及 / 或与金属茂化合物 (a) 反应形成离子对的化合物 (c) 形成，还可由 (a)、(b) 及 / 或 (c) 再加上有机铝化合物 (d) 形成。

在本发明中，在上述由金属茂化合物 (a)、有机铝氧化物化合物 (b) 及 / 或离子化离子化合物 (c)、以及根据需要而添加的有机铝化

合物(d)形成的催化剂的存在下,在通常呈液相的条件下,使乙烯、丙烯或1-丁烯之一、直链状或支链状的C_{6~20}的高级 α -烯烃共聚。此时,通常使用烃溶剂,但也可将 α -烯烃用作溶剂。

该共聚可采用间歇式、半连续式、连续式中的任一种方法进行。用间歇式实施共聚时,上述催化剂成份按下述浓度使用。

使用由金属茂化合物(a)、有机铝氧化物化合物(b)及/或离子化离子化合物(c)构成的金属茂系催化剂时,聚合体系内的金属茂化合物(a)的浓度通常为0.00005~0.1mmol/L(聚合容积),优选为0.0001~0.05mmol/L。而有机铝氧化物化合物(b)的用量为:使聚合体系内的铝原子与金属茂化合物中的过渡金属的摩尔比(Al/过渡金属)为1~10000,优选为10~5000。

在离子化离子化合物(c)的情况下,其用量优选为使聚合体系内的离子化离子化合物(c)与内的金属茂化合物(a)的摩尔比——离子化离子化合物(c)/金属茂化合物(a)为0.5~20,更优选为1~10。在使用有机铝化合物时,通常用量为约0~5mmol/L(聚合容积)、优选为0~2mmol/L。

共聚反应通常在反应温度为-20~+150°C、优选为0~120°C、更优选为0~100°C,压力为大于0、7.8MPa(80kgf/cm²、表压)以下、优选为大于0、4.9MPa(50kgf/cm²、表压)以下的条件下进行。

以能制得上述特定组成的乙烯系三元共聚物A的量向聚合体系供应乙烯、丙烯或1-丁烯之一的 α -烯烃、C_{6~20}的直链状或支链状 α -烯烃。共聚时,也可使用氢等分子量调节剂。

如上所述,在乙烯、丙烯或1-丁烯之一的 α -烯烃、C_{6~20}的直链状或支链状高级 α -烯烃共聚后,通常得到含乙烯系三元共聚物A的聚合液。该聚合液由常用处理方法处理,得到乙烯系三元共聚物A。

本发明的乙烯系三元共聚物是很有效的热塑性树脂的抗冲击性及刚性的改性剂。这类热塑性树脂可举出聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙二醇等。另外,在对含极性基的热塑性树脂改性时,可利用不饱和羧酸对本发明的乙烯系三元共聚物进行接枝改性。

当本发明的乙烯系三元共聚物用作改性剂时,优选使用挤出机等连续混炼-排出装置。混炼优选为在需排出的树脂的熔点或软化点以上、

且 400℃ 以下的条件下进行。

本发明的乙烯系三元共聚物用作改性剂时，不仅能保持聚丙烯树脂等树脂的刚性，还能改善抗冲击性和拉伸特性等。

树脂改性方法

本发明的树脂的改性方法的特征是，将上述乙烯系三元共聚物颗粒与需改性的树脂熔融混合。利用该改性方法，就可得到刚性与断裂伸长率、抗冲击强度有良好平衡的树脂组合物，因此，该改性方法的改性热塑性树脂的生产率高，可操作性强。

丙烯系聚合物 B

本发明的丙烯系聚合物 B 是丙烯单聚物，或丙烯与乙烯或 C₄₋₂₀ 的 α-烯烃的共聚物。C₄₋₂₀ 的 α-烯烃可举出乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。这些 α-烯烃可单独使用，也可两种以上组合使用。这些 α-烯烃可与丙烯形成无规共聚物或嵌段共聚物。

在本发明中，优选为丙烯单聚物、乙烯含量为 2~40 摩尔%的结晶性丙烯-乙烯嵌段共聚物、乙烯含量为 0.5~10 摩尔%的结晶性丙烯-乙烯无规共聚物。

丙烯系聚合物 B 在 230℃、2.16kg 载荷下测定的 MFR 范围为 0.01g / 10 分以上，优选为 0.5~200g / 10 分，更优选为 1~100g / 10 分。

且该丙烯系聚合物 B 的密度范围通常为 0.885~0.910g / cm³、优选为 0.890~0.910g / cm³、更优选为 0.895~0.910g / cm³。

另外，该丙烯系聚合物 B 的折射率范围通常为 1.490~1.510、优选为 1.495~1.510、更优选为 1.500~1.510。

使用上述丙烯系聚合物，可得到刚性与断裂伸长率及 / 或抗冲击性有良好平衡，且流动性好的丙烯系树脂组合物。

具有上述特性的丙烯系聚合物 B 可用各种方法制得，例如：使用含固体钛催化剂成份和有机金属化合物催化剂成份的催化剂、或由该两成份与供电体形成的高活性钛催化剂、或金属茂化合物与氧丙环铝形成的催化剂、或这些催化剂混合而成的催化剂制得。另外，当丙烯系聚合物 B 是嵌段共聚物时，在多段聚合的情况下，也可使用每段互不相同的选自上述催化剂的催化剂制得。

无机填料 C

无机填料具体可使用滑石微粉、高岭土、烧结粘土、叶蜡石、绢云母、硅灰石等天然硅酸或硅酸盐，沉降性碳酸钙、碳酸氢钙、碳酸镁等碳酸盐，氢氧化铝、氢氧化镁等氢氧化物，氧化锌、氧化亚锌、氧化镁等氧化物，含水硅酸钙、含水硅酸铝、含水硅酸、硅酸酐等合成硅酸或硅酸盐等粉末填料；云母等片状填料；碱式硫酸镁晶须、钛酸钙晶须、硼酸铝晶须、海泡石、PMF（Processed Mineral Fiber，处理矿物纤维）、硬硅钙石、钛酸锂、硅磷灰石等纤维状填料；玻璃球、飘尘球（fly ash ballon）等球状填料等。

在本发明中，优选使用滑石，特别优选使用平均粒径为 0.01~10 μ m 的滑石细粉。另外，滑石的平均粒径可由液相沉降法测定。

另外，本发明所用的无机填料，特别是滑石既可表面不经处理，也可预先进行表面处理。表面处理的具体实例可举出用硅烷偶联剂、高级脂肪酸、脂肪酸金属盐、不饱和有机酸、有机钛酸盐、树脂酸、聚乙二醇等处理剂进行的化学或物理处理。使用经该表面处理的滑石时，可得到焊接强度、涂装性、成型加工性等也很优异的汽车内外装材料及汽油罐。

上述无机填料也可两种以上并用。而在本发明中，也可将高苯乙烯、木质素、再生橡胶等有机填料与上述无机填料共用。

丙烯系树脂组合物

本发明的丙烯系树脂组合物含丙烯系聚合物 B、上述乙烯系三元共聚物 A 和无机填料 C。以丙烯系聚合物 B、乙烯系三元共聚物 A 和无机填料 C 的总量为 100 重量%，丙烯系树脂组合物中的丙烯系聚合物 B 的含量为 50~89 重量%、更优选为 55~80 重量%；乙烯系三元共聚物 A 的含量为 5~40 重量%、更优选为 15~35 重量%；无机填料 C 的含量为 0~25 重量%、优选为 1~25 重量%、更优选为 5~20 重量%。

另外，在每隔 2 $^{\circ}$ C 测量本发明的丙烯系树脂组合物的弹性率与温度的关系图时，优选存在起因于丙烯系聚合物 B 的玻璃化温度的衰减率（tan δ ）峰值和起因于乙烯系聚合物 A 的玻璃化温度的衰减率（tan δ ）峰值，且优选两峰值分离。并将明显出现两峰值的情况，即两峰值的最高点之间存在峰谷的情况定为“分离”。具有该“分离”的两峰值的

丙烯系树脂组合物具有优异的抗冲击性及刚性。而未明显出现两峰值，即峰值“融合”时，该丙烯系聚合物组合物的抗冲击性及刚性较低。

本发明的丙烯系树脂组合物的断裂伸长率 EL 为 150%以上，优选为 180%~400%，断裂伸长率 EL 与抗弯模量 (FM) 的关系满足 $EL \geq -0.24FM + 580$ ，优选满足 $EL \geq -0.24FM + 585$ 。-30℃下的冲击强度 (IZ) 与抗弯模量 (FM) 的关系满足 $IZ(-30^\circ\text{C}) \geq -0.142FM + 275$ ，优选满足 $IZ(-30^\circ\text{C}) \geq -0.142FM + 280$ 。

本发明的丙烯系树脂组合物优选同时满足上述断裂伸长率 (EL) 与抗弯模量 (FM) 的关系式和冲击强度 (IZ) (-30℃) 与抗弯模量 (FM) 的关系式。

本发明的烯烃系树脂组合物的调制方法可采用利用班伯里混合机、捏和机、掺合机等内混机将丙烯系聚合物 B、上述乙烯系三元共聚物 A 和无机填料 C 混合的方法等现有已知方法混炼制得。

另外，在调制本发明的丙烯系树脂组合物时，只要无损于本发明的目的，还可加入苯乙烯系热塑性弹性体。苯乙烯系热塑性弹性体可举出苯乙烯类和共轭二烯化合物的嵌段共聚物。其中，苯乙烯类可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等烷基苯乙烯，对甲氧基苯乙烯、乙烯基萘及其组合等。其中，优选为苯乙烯。共轭二烯化合物可举出丁二烯、异戊二烯、戊二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二甲基-1,3-辛二烯及其组合等。其中优选为丁二烯、异戊二烯。

这类苯乙烯系热塑性弹性体具体可举出苯乙烯-丁二烯二元嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯二元嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯二元嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-异戊二烯二元嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物的氢化物。

在本发明中，优选使用来自苯乙烯系化合物的结构单元和来自共轭二烯化合物的结构单元的重量比为 10 / 90~65 / 35、优选为 20 / 80~50 / 50 的苯乙烯系热塑性弹性体。另外，该苯乙烯系热塑性弹性体的分子结构可为直链状、支链状、放射状或其组合中的任一种。

另外，本发明除上述丙烯系聚合物 B 和乙烯系三元共聚物 A 和无机填料 C 之外，在无损于本发明目的范围内还可添加成核剂、抗氧化剂、盐酸吸收剂、软化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、滑剂、抗老化剂、加工助剂、耐热稳定剂、耐候稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、颜料、染料、分散剂、抗铜害剂、中和剂、发泡剂、增塑剂、防气泡剂、交联剂、过氧化物等流平改良剂、焊接强度增强剂、防雾剂等添加剂。

成型品

本发明的丙烯系树脂组合物可广泛用于目前已知的聚烯烃可用用途，可无特别限定地采用已知成型方法，可利用抑制方法成型为各种形状的成型品。其中，特别优选为注塑成型品。丙烯系树脂组合物的注塑成型通常在 200~250℃ 的温度下进行，另外，根据所得注塑成型品的形状，通常以 800~1400kg / cm² 的注塑压力成型。

本发明的丙烯系树脂组合物具有优异的注塑成型时的流动性等成型性。特别是可由本发明的丙烯系树脂组合物得到流痕不明显的外观好的注塑成型品。

由本发明的丙烯系树脂组合物构成的注塑成型体不易带电，具有优良的刚性、耐热性、抗冲击性、表面光泽、抗化学品性、耐磨耗性等，可用于广范的用途。例如可用于内饰板 (trim)、仪表盘 (inpane)、顶蓬 (column cover) 等汽车内装材料，翼板 (fender)、保险杠、侧身 (side mall)、轮罩、挡泥板 (mud guard)、汽车镜罩等汽车外装材料，机盖、洗槽等家电制品，集装箱等容器、日用百货等广泛用途。

其中，可有效利用刚性、耐热性及抗冲击性均很优异、且外观也漂亮的特性的用途有，例如可适用于翼板、保险杠、侧身、挡泥板、汽车镜罩等汽车内外装饰件，机盖、洗槽等家电制品用部件，集装箱等容器用材料。

既能保持聚丙烯系树脂的刚性，又能提高断裂伸长率和抗冲击性的平衡的目的，可通过使用含乙烯、丙烯或 1-丁烯之一、选自 C_{6~20} 的高级 α-烯烃之一的高级 α-烯烃的乙烯系三元共聚物改性材料实现。

实施例

下面，利用实施例说明本发明，但本发明并不受限于这些实施例。另外，对各树脂成份的物性进行了如下评价。

1. 乙烯系三元共聚物 A 的物性

密度：在 120℃下，对在 190℃、2.16kg 载荷条件下测定 MFR 后的股料进行 1 小时热处理，经 1 小时缓慢冷却至室温，然后用密度梯度法测量密度。

α -烯烃含量：用 ^{13}C -NMR 光谱决定。

极限粘度 (η)：在 135℃下，在萘烷中测定。

Mw / Mn：使用 GPC（凝胶渗透色谱法），以邻二氯苯为溶剂，在 140℃下测定。

MFR：根据 ASTM D-1238 测定预定温度下 2.16kg 载荷时的 MFR₂。

MFR₁₀ / MFR₂：根据 ASTM D-1238 测定 190℃下的 10kg 载荷的 MFR₁₀ 与 2.16kg 载荷的 MFR₂，计算出它们的比值。

玻璃化温度：以 30℃ / 分的速度，从常温升温至 200℃后，保持 5 分钟，以 10℃ / 分的速度降温至 -150℃，再以 10℃ / 分的速度升温由此时的吸热曲线求得。

结晶度：由 DSC 测定时的吸热峰值求出单位重量的熔融热，再除以聚苯乙烯的结晶的融热热量 70cal / g，求得结晶度。

2. 丙烯系聚合物 B 的物性

密度：在 120℃下，对在 230℃、2.16kg 载荷条件下测定 MFR 后的股料进行 1 小时热处理，经 1 小时缓慢冷却至室温，然后用密度梯度法测量密度。

MFR：根据 ASTM D-1238 测定预定温度下 2.16kg 载荷时的 MFR₂。

实施例 1~4、比较例 1

乙烯系三元共聚物

在 23℃下，将己烷 700ml 和 1-辛烯 30ml 置入经氮气充分置换的容量 1.5 升的带搅拌机的 SUS 制高压釜中。然后，在搅拌机运转的同时，通过加热，将高压釜内温度升到 40℃。达到 40℃后，导入丙烯，将内压调至 1.6kg / cm²。再用乙烯加压，使总压达到 8 kg / cm²。当高压釜的内压达到 8kg / cm² 后，用氮气将 1.0mM / ml 的三异丁基铝（TIBA）癸烷溶液 1.0ml 压入高压釜。再用氮气将预调的含有以 B 换算 0.016mM 的三苯基负碳离子（四戊氟苯基）硼化物、0.004mM 的二

甲基(叔丁酰胺)(四甲基- η 5-环戊二烯)硅烷二氯化钛的甲苯溶液 3ml 压入高压釜内, 开始聚合。

在此后的 30 分钟内, 调整温度, 使高压釜内温为 40°C, 并直接供给乙烯, 使压力为 8kg / cm²。聚合开始 30 分钟后, 用泵将 5ml 甲醇导入高压釜, 停止聚合, 使高压釜脱压至大气压。边搅拌边将 2 升丙酮注入反应溶液。在 130°C、13 小时、60torr 的条件下, 干燥含所得溶剂的橡胶球状聚合物, 得到含丙烯 17.1mol%、1-辛烯 3.8mol%的乙烯-丙烯-辛烯共聚物 38g。

所得乙烯-丙烯-辛烯共聚物 (A-1) 的基本特性如表 1 所示。而共聚物组成如表 1 所示, 除改变单体种类、装料量之外, 其它一样, 得到乙烯系三元共聚物 (A-2) ~ (A-5)。所得共聚物 (A-2) ~ (A-5) 的基本特性如表 1 所示。

比较例 2、3

乙烯- α -烯烃共聚物

在 23°C 下, 将己烷 690ml 和 1-丁烯 60ml 置入经氮气充分置换的容量 1.5 升的带搅拌机的 SUS 制高压釜中。然后, 在搅拌机运转的同时, 通过加热, 将高压釜内温度升到 40°C。达到 40°C 后, 用乙烯加压, 使总压达到 8kg / cm²。高压釜的内压达到 8kg / cm² 后, 用氮气将 1.0mM / ml 的三异丁基铝 (TIBA) 癸烷溶液 1.0ml 压入高压釜。再用氮气将预调的含有以 B 换算 0.016mM 的三苯基负碳离子(四戊氟苯基)硼化物、0.004mM 的二甲基(叔丁酰胺)(四甲基- η 5-环戊二烯)硅烷二氯化钛的甲苯溶液 3ml 压入高压釜内, 开始聚合。

在此后的 30 分钟内, 调整温度, 使高压釜内温为 40°C, 并直接供给乙烯, 使压力为 8kg / cm²。聚合开始 30 分钟后, 用泵将 5ml 甲醇导入高压釜, 停止聚合, 使高压釜脱压至大气压。边搅拌边将 2 升丙酮注入反应溶液。在 130°C、13 小时、60torr 的条件下, 干燥含所得溶剂的橡胶球状聚合物, 得到含 1-丁烯 19mol%的乙烯-1-丁烯共聚物 35g。

所得乙烯-1-丁烯共聚物 (A-6) 的基本特性如表 1 所示。而共聚物组成如表 1 所示, 除改变单体种类、装料量之外, 其它一样, 得到乙烯- α -烯烃共聚物 (A-7)。所得共聚物 (A-7) 的基本特性如表 1 所示。

表 1

共聚物	实施例 1(A-1)	实施例 2(A-2)	实施例 3(A-3)	实施例 4(A-4)	比较例 1(A-5)	比较例 2(A-6)	比较例 3(A-7)
α -烯烃	丙烯	丙烯	1-丁烯	1-丁烯	丙烯	1-丁烯	1-辛烯
聚合时装料量(ml)	1.6 ^{a)}	1.3 ^{a)}	73	68	1.6 ^{a)}	90	135
α -烯烃 1 含量(mol%)	17.1	14.0	13.1	13.3	16.7	19	19
α -烯烃 2	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	-	-
聚合时装料量(ml)	30	40	30	48	10	-	-
α -烯烃 2 含量(mol%)	3.8	5.5	4.3	6.5	1.4	-	-
乙烯含量(mol%)	79.1	80.5	82.6	80.2	81.9	81	81
密度(g / cm ³)	0.862	0.861	0.863	0.859	0.867	0.862	0.858
η	1.8	1.9	1.8	1.9	1.8	1.7	1.7
Mw / Mn	2.2	2.3	2.1	2.2	2.2	1.9	2.1
MFR(g / 10min)	1.0	0.9	1.1	1.0	0.9	1.2	1.1
MFR10 / MFR2	5.4	5.8	6.1	6.3	5.5	6.3	6.4
Tg(°C)	-55.1	-57.4	-61.3	-64.8	-51.4	-62.9	-65.1
结晶度(%)	15.8	14.6	13.1	10.5	19.5	12.1	10.0
Tm(°C)	47.0	43.6	41.3	37.1	50.2	35.8	34.2

^{a)} 丙烯装料量 kg/cm²

另外，本发明所用丙烯系聚合物 B 及无机填料 C 如表 2、3 所示。

表 2

	B
聚丙烯种类	嵌段聚丙烯
MFR(g / 10min)	65
常温癸烷可溶成份量(wt%)	10.5
常温癸烷可溶成份 η (dl / g)	8.2
常温癸烷不溶成份 B ¹	0.975
常温癸烷不溶成份 MFR(g / 10min)	135

表 3

	C
无机填料	滑石
平均粒径(微米)	2.5

实施例 5

将 65 重量%的三井化学(株)制型号为三井聚丙烯 J739E、MFR = 65g / 10min 的嵌段聚丙烯 B、10 重量%的滑石、0.1 重量%的稳定剂——硬脂酸钙、0.1 重量%的 Irganox1010 (抗氧化剂)、0.1 重量%的 Irganox168 添加至 25 重量%的所得乙烯系三元共聚物 (A-1) 中，在 200°C 下，用双螺杆挤出机熔融混炼，用造粒机制粒。使用东芝机械制 55 吨注塑成型机，在 200°C 下注塑成型，用下述所示评价方法，测定

断裂强度、断裂伸长率、抗弯模量、抗冲击强度。结果如表 4 所示。

断裂强度 (TS) 和断裂伸长率 (EL) 根据 ASTM D638 在室温下测定。

抗弯模量 (FM): 根据 ASTM D 790, 使用预定条件下注塑成型的厚 2mm 的试片, 在跨度 32mm、弯曲速度 5m / 分的条件下测定。

抗冲击强度 (IZ): 根据 ASTM D 256, 使用厚 3mm 的试片 (后部有 V 形槽), 在 23°C 及 -30°C 的条件下测定。

实施例 6~10

除使用乙烯系三元共聚物 (A-2) ~ (A-4)、用量如表 4 所示之外, 其它与实施例 5 一样, 制得成型体, 与实施例 5 一样进行评价。结果如表 4 所示。

比较例 4

除使用乙烯系三元共聚物 (A-5) 之外, 其它与实施例 5 一样, 制得成型体, 进行与实施例 5 一样的评价。结果如表 4 所示。

比较例 5、6

除使用乙烯- α -烯烃共聚物 (A-6) ~ (A-7) 以外, 其它与实施例 5 一样, 制得成型体, 进行与实施例 5 一样的评价。结果如表 4 所示。

表 4

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 4	比较例 5	比较例 6
嵌段聚丙烯 B	65	65	65	65	70	70	65	65	65
改性剂成份 A-1	25								
A-2		25							
A-3			25		20				
A-4				25		20			
A-5							25		
A-6								25	
A-7									25
无机填料(滑石)C	10	10	10	10	10	10	10	10	10
FM(MPa)	1430	1410	1410	1400	1680	1663	1420	1400	1420
EL(%)	240	250	250	260	180	200	180	120	230
TS(MPa)	17.1	17.1	17.3	17.5	18.6	18.5	16.0	16.4	17.0
IZ(J / m)(23°C)	710	715	718	735	580	590	630	642	710
IZ(J / m)(-30°C)	74	76	78	80	40	40	62	73	65

由表 4 可知：实施例 6~10 所得丙烯系树脂组合物而得的成型体具有优异的抗弯模量、断裂强度、断裂伸长率及抗冲击性的平衡。

产业实用性

本发明的丙烯系树脂组合物具有优异的注塑成型时的流动性等成型性。特别是可由本发明的丙烯系树脂组合物得到流痕不明显、外观优异的注塑成型品。

本发明的丙烯系树脂组合物制得的注塑成型体不易带电，具有优异的刚性、耐热性、抗冲击性、表面光泽度、抗化学品性、耐磨耗性等，可广范用于多种用途。例如，可广泛用于例如内饰板、仪表盘、顶蓬等汽车内装材料，翼板、保险杠、侧身、轮罩、挡泥板、汽车镜罩等汽车外装材料，机盖、洗槽等家电制品，集装箱等容器、日用百货等用途。其中，可有效利用刚性、耐热性及抗冲击性均很优异、且外观也漂亮的特性的用途有，例如可适用于翼板、保险杠、侧身、挡泥板、汽车镜罩等汽车内外装饰件，机盖、洗槽等家电制品用部件，集装箱等容器用材料。

既能保持聚丙烯系树脂的刚性，又能提高断裂伸长率和抗冲击性的平衡的目的，可通过使用含乙烯、丙烯或 1-丁烯之一、选自 C₆~20 的高级 α-烯烃之一的高级 α-烯烃的乙烯系三元共聚物改性材料实现。