



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103717665 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201280037306. 3

(22) 申请日 2012. 08. 08

(30) 优先权数据

11177307. 3 2011. 08. 11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/065516 2012. 08. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/021002 EN 2013. 02. 14

(71) 申请人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 格奥尔格·格雷斯特恩贝尔格尔

克劳斯·贝恩赖特纳 赛比勒·西蒙

迈克尔·雷泽克尔

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 李志东

(51) Int. Cl.

C08L 23/10(2006. 01)

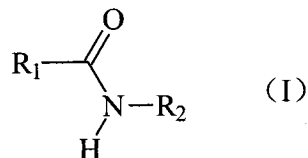
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

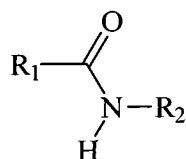
具有改善的刮痕可见度和低表面黏着性的组合物

(57) 摘要

一种组合物, 该组合物包括异相丙烯共聚物和两种不同的滑爽剂, 两种不同的滑爽剂即为 - 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物和 - 不饱和脂肪酰胺, 其中 R_1 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基, R_2 为包含至少 6 个碳原子的长链有机残基。



1. 一种组合物,包括
 - (a) 异相丙烯共聚物 (HECO),
 - (b) 两种不同的滑爽剂,即
 - (b1) 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物



其中

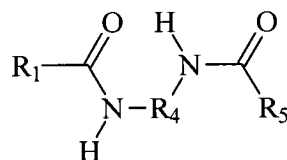
R_1 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基,

R_2 为包含至少 6 个碳原子的长链有机残基,

和

(b2) 不饱和脂肪酰胺。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述脂肪酰胺衍生物为式 (Ia) 的化合物



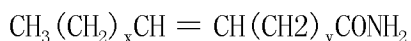
其中

R_1 和 R_5 相互独立地为 C_5 至 C_{25} 烷基残基,

R_4 为 C_1 至 C_6 烷基残基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中式 (Ia) 的所述脂肪酰胺衍生物为 N,N'-双硬脂酰乙二胺。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述不饱和脂肪酰胺为



其中 x 和 y 相互独立地为正整数。

5. 根据前述权利要求中的任一项所述的组合物,其中 x 为 4 和 10 之间的正整数和 / 或 y 为 8 和 14 之间的正整数,优选 $x = 7$ 且 $y = 11$ 。

6. 根据前述权利要求中的任一项所述的组合物,其中所包含的式 (I) 的所述脂肪酰胺衍生物与所述不饱和脂肪酰胺的关系在 0.5 : 1.5 和 1.5 : 0.5 之间。

7. 根据前述权利要求中的任一项所述的组合物,其中式 (Ia) 的所述脂肪酰胺衍生物和所述不饱和脂肪酰胺为所述组合物中仅有的滑爽剂。

8. 根据前述权利要求中的任一项所述的组合物,其中所述组合物包括的式 (I) 的所述脂肪酰胺衍生物与所述不饱和脂肪酰胺在 1000ppm 至 2000ppm 范围内。

9. 根据前述权利要求中的任一项所述的组合物,其中所述组合物另外包括

(c) 滑石

和 / 或

(d) 聚丙烯均聚物

和 / 或

(e) 高密度聚乙烯 (HDPE)。

10. 一种制品,所述制品包括根据权利要求 1 至 9 中的任一项所述的组合物。
11. 根据权利要求 10 所述的制品,其中所述制品为汽车部件,优选汽车内饰部件。
12. 根据权利要求 1 至 9 中的任一项所述的组合物用于制备制品的用途。
13. 根据权利要求 12 所述的用途,其中所述制品为汽车部件,优选汽车内饰部件。
14. 根据权利要求 1 至 9 中的任一项所述的组合物用于制品以减少刮痕可见度和 / 或降低的表面黏着性的用途。
15. 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物 [b1] 和不饱和脂肪酰胺 [b2] 用于异相丙烯共聚物 (HECO) 以改善所述异相丙烯共聚物 (HECO) 的刮痕可见度的用途,
所述改善确定为通过埃里克森交叉试验获得的刮痕可见度且包括 [b1] 和 [b2] 的所述异相丙烯共聚物 (HECO) 的刮痕可见度比既不包括 [b1] 也不包括 [b2] 的相同异相丙烯共聚物 (HECO) 的刮痕可见度至少低 1.0(在 15N 下) 和 / 或至少低 1.4(在 10N 下)。

具有改善的刮痕可见度和低表面黏着性的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新的异相丙烯共聚物 (HECO) 组合物以及一种包括 HECO 组合物的制品。此外,本发明涉及该 HECO 组合物的用途。

背景技术

[0002] 汽车内饰部件(如仪表板、车门镀层、装饰物等)通常由聚合物制成。特别地,基于丙烯的树脂广泛地用于这些应用。对于这样的部件,通常试图模拟类似皮革或类似织物的表面和触感以给予乘客高质量汽车的印象。结果是,使用的材料应该提供低表面光泽度级别和良好的触觉。另外为了使部件保持高质量的感觉,直到汽车的寿命结束时,聚合物应该提供对(来自,例如钥匙、指甲、戒指等的)刮痕的高度耐受性。

[0003] 与金属相比,聚合物具有相当低刚度和表面硬度且因此更加易于形成刮痕。因此,除了材料设计和填料添加,通常使用添加剂以克服这个缺点。

[0004] W02006/131455A1 公开了一种添加剂组合,声称该添加剂组合提供聚烯烃的改善的耐刮伤性。特别地,声称聚烯烃组合物具有以下组分

[0005] a) 聚烯烃基体和添加剂组合,该添加剂组合的量对改善所述聚烯烃基体的耐刮伤性和光稳定性有效

[0006] b) 羧酸试剂官能化的烯烃聚合物或共聚物, c) 伯脂肪酰胺或仲脂肪酰胺和 d) i) 低分子量空间位阻胺光稳定剂和 ii) 高分子量空间位阻胺光稳定剂的组合。

[0007] 本领域的技术人员已知的是,冲击型聚丙烯 (PP)/ 滑石化合物的耐刮伤性可通过加入滑爽剂和高密度聚乙烯 (HDPE) 来提高,例如,比较 W02007/139622A3、W002/22731A2、W02005/111145A1。HDPE 影响稳定注射模制品的表面和直接表面下层的分散橡胶相的形态。

[0008] 另一方面,如脂肪酰胺(芥酸酰胺、油酰胺、硬脂酰胺、山嵛酸酰胺等)的滑爽剂通过从本体迁移至表面而减少了聚合物表面的摩擦系数。

[0009] 结合的两种机制导致非常经济、耐刮伤的材料配方。然而,除了刮痕可见度和光泽度,触觉对内饰应用也越来越重要。这方面的一个因素是部件的表面黏着性。不幸的是,发现实际上例如脂肪酰胺使表面有发黏感觉。

发明内容

[0010] 因此,本发明的目的是提供一种具有改善的刮痕可见度和低表面黏着性的聚合物组合物。

[0011] 本发明的发现是使用不是饱和的脂肪酰胺的两种不同的滑爽剂。

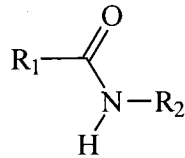
[0012] 因此本发明涉及一种组合物,该组合物包括

[0013] (a) 聚烯烃,更优选聚丙烯,再更优选异相丙烯共聚物 (HECO), 和

[0014] (b) 两种不同的滑爽剂,即

[0015] (b1) 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物

[0016]



[0017] 其中

[0018] R_1 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基，

[0019] R_2 为包含至少 6 个碳原子的长链有机残基，

[0020] 和

[0021] (b2) 不饱和脂肪酰胺，优选一元不饱和脂肪酰胺。

[0022] 优选脂肪酰胺衍生物 (b1) 和不饱和脂肪酰胺 (b2) 为组合物中的仅有的滑爽剂。

[0023] 本发明公开了保持高耐刮伤性且同时减少表面黏着性的简单办法。令人意外地发现，组分 (b1) 和 (b2) 的组合解决了一方面获得高耐刮伤性且另一方面降低表面黏着性的问题。

[0024] 以下更详细地限定本发明。

[0025] 异相丙烯共聚物 (HECO)

[0026] 一个重要组分是存在异相丙烯共聚物。异相聚合物体系在本领域内是熟知的且特别是用产生多相结构的、包括至少两步的方法获得的体系，该多相结构包括聚丙烯基体和包括非晶弹性体的、其中的包含物。通过分别设定聚丙烯基体和弹性体相中的共聚单体含量，可容易地制成这样的体系用于汽车需求。

[0027] 更精确地，根据本发明的异相丙烯共聚物 (HECO) 包括作为基体的无规丙烯共聚物或丙烯均聚物和其中分散的弹性体丙烯共聚物。因此，基体包含不是基体的一部分的（微细）分散的包含物且该包含物包含弹性体丙烯共聚物。术语包含物表示基体和包含物在异相丙烯共聚物 (HECO) 内形成不同的相，例如该包含物通过高分辨率显微镜（如电子显微镜或扫描力显微镜）是可见的。

[0028] 优选异相丙烯共聚物 (HECO) 可进一步包含基于异相聚合物的总量，量超过 5 重量%、更优选超过 3 重量%、如超过 1 重量%的、不是其他聚合物的添加剂。可以以这样低的量存在的一种另外的聚合物为聚乙烯，该聚乙烯为通过制备异相丙烯共聚物 (HECO) 获得的反应产物。因此，应该特别理解的是，本发明所限定的异相丙烯共聚物 (HECO) 仅包含这段中提到的量的聚丙烯基体、弹性体丙烯共聚物和任选的聚乙烯。

[0029] 基于异相丙烯共聚物 (HECO) 的总量、更优选基于异相丙烯共聚物 (HECO) 的聚合物组分的量、仍然更优选基于聚丙烯基体和弹性体丙烯共聚物的总量，优选异相聚合物中的丙烯含量在 70 重量%至 92 重量%范围内、更优选在 75 重量%至 85 重量%范围内、仍然更优选在 78 重量%至 82 重量%范围内。剩余部分构成对于聚丙烯基体（分别为无规丙烯共聚物和弹性体丙烯共聚物）限定的共聚单体，优选乙烯。因此，基于异相丙烯共聚物 (HECO) 的总量、更优选基于异相丙烯共聚物 (HECO) 的聚合物组分的量、仍然更优选基于聚丙烯基体和弹性体丙烯共聚物的总量，全部异相丙烯共聚物 (HECO) 的共聚单体含量（优选乙烯含量）在 8.0 重量%至 30.0 重量%范围内，更优选在 15.0 重量%至 25.0 重量%范围内，再更优选在 18.0 重量%至 22.0 重量%范围内。

[0030] 异相丙烯共聚物 (HECO) 的聚丙烯基体可仅由丙烯均聚物和 / 或共聚物制成，但还可包括另外的聚合物，特别是可与丙烯均聚物或共聚物均匀地共混且一起形成可用作基体

的连续相的聚合物。在一个优选实施例中,基体的至少 80 重量%、更优选至少 90 重量%,甚至更优选基体的至少 95 重量%由丙烯均聚物和 / 或共聚物制成。甚至进一步优选地,基体由丙烯均聚物和 / 或共聚物组成。

[0031] 形成基体的丙烯均聚物和 / 或共聚物可为无规丙烯共聚物或丙烯均聚物。在一个优选实施例中,基体为丙烯均聚物。

[0032] 为了本发明的目的,用语“丙烯均聚物”是指大体上,即至少 97 重量%、优选至少 98 重量%、更优选至少 99 重量%、最优选至少 99.8 重量%由丙烯单元组成的聚丙烯。在一个优选实施例中,丙烯均聚物中仅丙烯是可检测到的。

[0033] 在形成基体的丙烯均聚物和 / 或共聚物是无规丙烯共聚物的情况下,其包括与丙烯可共聚合的单体,例如共聚单体,诸如乙烯和 / 或 C_4 至 C_{12} α -烯烃,特别是乙烯和 / 或 C_4 至 C_{10} α -烯烃,例如,1-丁烯和 / 或 1-己烯。优选无规丙烯共聚物包括与丙烯可共聚合的、选自由乙烯、1-丁烯和 1-己烯构成的组的单体,特别是由与丙烯可共聚合的、选自由乙烯、1-丁烯和 1-己烯构成的组的单体组成。更特别地,除了丙烯之外,无规丙烯共聚物还包括可由乙烯和 / 或 1-丁烯衍生的单元。在一个优选实施例中,无规丙烯共聚物包括仅由乙烯和丙烯衍生的单元。无规丙烯共聚物中的共聚单体含量优选在大于 0.5 重量%至 10.0 重量%的范围内,再更优选在大于 0.5 重量%至 7.0 重量%的范围内。

[0034] 丙烯均聚物和 / 或共聚物基体可具有宽范围的二甲苯冷可溶物含量 (XCS),即基于丙烯均聚物和 / 或共聚物基体的总量,高达 6.0 重量%的二甲苯冷可溶物含量 (XCS)。因此,基于丙烯均聚物和 / 或共聚物基体的量,丙烯均聚物和 / 或共聚物基体可具有在 0.3 重量%至 6.0 重量%范围内,例如在 0.5 重量%至 5.5 重量%范围内的二甲苯冷可溶物含量 (XCS)。

[0035] 根据一个优选实施例,基体是二甲苯冷可溶物 (XCS) 含量在 0.5 重量%至 4.5 重量%范围内,更优选在 0.8 重量%至 4.0 重量%范围内,再更优选在 0.8 重量%至 3.5 重量%范围内的丙烯均聚物。

[0036] 根据本发明的一个实施例,聚丙烯基体具有在 10g/10min 至 300g/10min 范围内、优选在 25g/10min 至 150g/10min 范围内、更优选在 30g/10min 至 120g/10min 范围内的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ C)$ 。

[0037] 因此优选的是,形成基体的丙烯均聚物和 / 或共聚物具有在 100000g/mol 至 400000g/mol 范围内的、优选在 150000g/mol 至 350000g/mol 范围内、更优选在 175000g/mol 至 300000g/mol 范围内的重均分子量 (M_w)。

[0038] 除了聚丙烯基体相之外,异相丙烯共聚物 (HECO) 还包括分散在该基体中的弹性体丙烯共聚物。

[0039] 根据一个实施例,弹性体丙烯共聚物包括与丙烯可共聚合的单体,例如,共聚单体,诸如乙烯和 / 或 C_4 至 C_{12} α -烯烃,优选乙烯和 / 或 C_4 至 C_{10} α -烯烃,例如 1-丁烯和 / 或 1-己烯。优选弹性体丙烯共聚物包括与丙烯可共聚合的、选自由乙烯、1-丁烯和 1-己烯构成的组的单体,特别是由与丙烯可共聚合的、选自由乙烯、1-丁烯和 1-己烯构成的组的单体组成。更具体地,除了丙烯之外,弹性体丙烯共聚物还包括可由乙烯和 / 或 1-丁烯衍生的单元。因此,在一个特别优选的实施例中,弹性体丙烯共聚物相包括仅由乙烯和丙烯衍生的单元。

[0040] 在聚丙烯基体是无规丙烯共聚物的情况下,优选的是,无规丙烯共聚物的共聚单体与弹性体丙烯共聚物的共聚单体相同。

[0041] 弹性体丙烯共聚物的性质主要影响异相丙烯共聚物 (HECO) 的二甲苯冷可溶物 (XCS) 含量。因此,根据本发明,异相丙烯共聚物 (HECO) 的二甲苯冷可溶物 (XCS) 级分被认为是异相丙烯共聚物 (HECO) 的弹性体丙烯共聚物。

[0042] 根据本发明的一个实施例,基于异相丙烯共聚物 (HECO) 的总量,异相丙烯共聚物 (HECO) 的弹性体丙烯共聚物,即二甲苯冷可溶物 (XCS) 级分的量在 15 重量%至 50 重量%范围内、优选在 20 重量%至 40 重量%范围内、且更优选在 25 重量%至 38 重量%范围内。

[0043] 本发明的另一个优选要求是异相丙烯共聚物 (HECO) 的二甲苯冷可溶物 (XCS) 级分的特性粘度 (IV) 相当高。相当高的值的特性粘度改进了冲击强度。因此可以理解的是,异相丙烯共聚物 (HECO) 的二甲苯冷可溶物 (XCS) 级分的特性粘度大于 1.5dl/g,更优选至少 1.8dl/g,仍然更优选至少 2.0dl/g,如至少 2.3dl/g。另一方面,特征粘度应当不是过高的,否则流动性会降低。因此异相丙烯共聚物 (HECO) 的二甲苯冷可溶物 (XCS) 级分的特性粘度优选在 1.8dl/g 至 4.5dl/g 范围内,更优选在 2.0dl/g 至 4.1dl/g 范围内,再更优选在 2.3dl/g 至 4.0dl/g 范围内。

[0044] 根据一个实施例,本发明的异相丙烯共聚物 (HECO) 具有相当高的熔体流动速率。因此优选的是,异相聚合物熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 为至少 8g/10min、更优选在 8g/10min 至 300g/10min 范围内、且最优选在 10g/10min 至 100g/10min 范围内、再更优选在 10g/10min 至 80g/10min 范围内。

[0045] 用于制备异相聚合物体系的方法在本领域内是已知的,且为包含至少两个工艺步骤的多步骤方法。一个优选的多阶段方法为诸如由 Borealis A/S, Denmark 开发的,例如描述在专利文献,诸如 EP0887379、W092/12182W02004/000899、W02004/111095、W099/24478、W099/24479 或 W000/68315 中的“环流-气相”方法(称为 **BORSTAR®** 技术)。另一个合适的浆料-气相方法为 Basell 的 **Spheripol®** 工艺。

[0046] 根据本发明的一个实施例,通过在至少一个反应器中制备聚丙烯基体相 (M),将该基体相转移至至少一个随后的反应器中,在随后的反应器中在基体的存在下制备弹性体丙烯共聚物来获得异相丙烯共聚物 (HECO)。

[0047] 用于异相聚合物组合物的聚合的合适催化剂为用于丙烯聚合的任意立体有择催化剂,该立体有择催化剂能够在 40°C 至 110°C 范围内的温度下和在 10 巴至 100 巴范围内的压力下聚合和共聚丙烯和共聚单体。齐格勒-纳塔催化剂以及金属茂催化剂为合适的催化剂。本领域的技术人员知道制备这样的异相聚合物的各种可能性且将简单地找到可用于本发明的制备合适异相聚合物的合适方法。

[0048] 特别优选的异相聚丙烯为 Borealis AG 的商业产品 EF015AE。

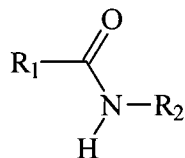
[0049] 滑爽剂

[0050] 本发明的发现是组合物必须包括两种不同的特定的滑爽剂。根据本发明的滑爽剂为逐渐迁移至表面和/或减少由包含该滑爽剂的组合物制成的制品的表面的摩擦系数的添加剂。

[0051] 因此令人意外地发现本发明的组合物必须包括

[0052] (b1) 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物

[0053]



[0054] 其中

[0055] R_1 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基,[0056] R_2 为包含至少 6 个碳原子的长链有机残基,

[0057] 和

[0058] (b2) 不饱和脂肪酰胺, 优选一元不饱和脂肪酰胺。

[0059] 术语“酰胺 (amid)”(不饱和脂肪酰胺) 应表示酰胺基团为 $-\text{CONH}_2$ 。与这个用语相反, 术语“酰胺衍生物”(脂肪酰胺衍生物) 表示酰胺基团的氮原子包括有机残基 ($-\text{CONHR}$)。[0060] 术语“长链有机残基”包括长链脂肪族残基, 如烷基残基和烯基残基、以及链中包含的官能团 (如 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{O}-$) 的脂肪族残基。

[0061] 优选地, 本发明的组合物中包含在 1000ppm 至 2000ppm 范围内、更优选在 1300ppm 至 1700ppm 范围内的式 (I) 的脂肪酰胺衍生物。

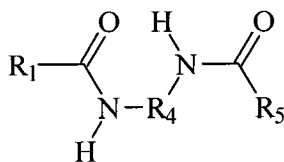
[0062] 优选地, 本发明的组合物中包含在 1000ppm 至 2000ppm 范围内、更优选在 1300ppm 至 1700ppm 范围内的不饱和脂肪酰胺。

[0063] 此外已经发现, 在包含的式 (I) 的脂肪酰胺衍生物与不饱和脂肪酰胺的关系在 0.5 : 1.5 和 1.5 : 0.5 之间、优选在 0.8 : 1.3 和 1.3 : 0.8 之间、更优选为 1.0 : 1.0 的情况下, 获得特别好的结果。

[0064] 如脂肪酰胺的脂肪酸对本领域的技术人员是已知的。典型地, 脂肪酸和其衍生物包含无支链的长链脂肪族残基。因此, 根据本发明, 滑爽剂的残基为无支链的。更精确地, C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基和其特定实施例为无支链的。[0065] 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物的 R_1 残基优选为 C_{10} 至 C_{25} 烷基残基或 C_{10} 至 C_{25} 烯基残基。[0066] 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物的 R_2 残基优选选自包含 6 至 30 碳原子的脂肪酰胺衍生物残基、包含 5 至 30 碳原子的脂肪族烷基残基和包含 5 至 30 碳原子的脂肪族烯基残基构成的组。[0067] 因此在一个特定实施例中, R_2 残基为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基。[0068] 在另一个特定实施例中, R_2 残基为 $R_4-\text{NH}-\text{CO}-R_5$, 其中 R_4 为共价键或 C_1 至 C_6 烷基残基, 如 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 和 R_5 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基, 更优选 C_5 至 C_{25} 烷基残基。

[0069] 在一个优选实施例中, 脂肪酰胺衍生物为式 (Ia) 的化合物

[0070]

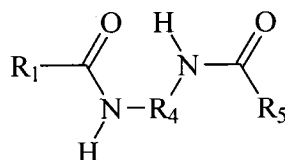
[0071] 其中 R_1 和 R_5 相互独立地为 C_5 至 C_{25} 烷基残基, 更优选无支链的 C_5 至 C_{25} 烷基残基,

再更优选无支链的 C_{10} 至 C_{20} 烷基残基, 如 $-(CH_2)_nCH_3$, 其中 n 为 12 至 18 之间的正整数, 如 16, 且 R_4 为 C_1 至 C_6 烷基残基, 优选无支链的 C_1 至 C_6 烷基残基, 更优选 $-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-$, 再更优选 $-CH_2-CH_2-$ 。

[0072] 特别优选的是, R_1 和 R_5 相同且为 $-(CH_2)_nCH_3$, 其中 n 为 12 至 18 之间的正整数, 如 16。因此在优选实施例中, 前面的段落所描述的式 (Ia) 的脂肪酰胺衍生物为 N, N' -双硬脂酰乙二胺 $(CH_3(CH_2)_{16}CONHCH_2CH_2NHCOC(CH_2)_{16}CH_3)$ 。

[0073] 在另一个优选实施例中, 脂肪酰胺衍生物为式 (Ia) 的化合物

[0074]



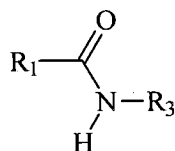
[0075] 其中 R_1 和 R_5 相互独立地为 C_5 至 C_{25} 烯基残基, 更优选无支链的 C_5 至 C_{25} 烯基残基, 再更优选 $-(CH_2)_xCH=CH(CH_2)_yCH_3$, 其中 $x=4$ 至 15 且 $y=3$ 至 10, 优选 x 为 7 至 15 之间的正整数且 y 为 4 至 9 之间的正整数。

[0076] R_4 为 C_1 至 C_6 烷基残基, 优选无支链的 C_1 至 C_6 烷基残基, 更优选 $-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-$, 再更优选 $-CH_2-CH_2-$ 。

[0077] 特别优选的是, R_1 和 R_5 相同且为 $-(CH_2)_xCH=CH(CH_2)_yCH_3$, 其中 x 为 4 至 15 之间的正整数且 y 为 3 至 10 之间的正整数, 优选 x 为 7 至 15 之间的正整数且 y 为 4 至 9 之间的正整数。因此在优选实施例中, 式 (Ib) 的脂肪酰胺衍生物为 N, N' -亚乙基双油酰胺。

[0078] 在再一个优选实施例中, 脂肪酰胺衍生物为式 (Ib) 的化合物

[0079]



[0080] 其中

[0081] R_1 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基, 更优选无支链的 C_5 至 C_{25} 烷基残基, 再更优选无支链的 C_{10} 至 C_{20} 烷基残基, 如 $-(CH_2)_nCH_3$, 其中 n 为 12 至 18 之间的正整数, 如 14, 和

[0082] R_3 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基, 优选 C_5 至 C_{25} 烯基残基, 更优选 $-(CH_2)_xCH=CH(CH_2)_yCH_3$, 其中 x 为 4 至 15 之间的正整数且 y 为 3 至 10 之间的正整数, 优选 x 为 7 至 15 之间的正整数且 y 为 4 至 9 之间的正整数。

[0083] 因此特别优选的是,

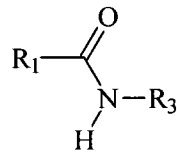
[0084] R_1 为 $-(CH_2)_nCH_3$, 其中 n 为 12 至 18 之间的正整数, 如 14, 和

[0085] R_3 为 $-(CH_2)_xCH=CH(CH_2)_yCH_3$, 其中 x 为 4 至 15 之间的正整数且 y 为 3 至 10 之间的正整数, 优选 x 为 7 至 15 之间的正整数且 y 为 4 至 9 之间的正整数。

[0086] 因此在优选实施例中, 式 (Ib) 的脂肪酰胺衍生物为 N -9-十八烯基十六酰胺 (N -9-octadecenyl hexadecanamide)。

[0087] 在又一个优选实施例中, 脂肪酰胺衍生物为式 (Ib) 的化合物

[0088]



[0089] 其中

[0090] R_1 为 C_5 至 C_{25} 烯基残基, 优选无支链的 C_5 至 C_{25} 烯基残基, 更优选无支链的 C_{10} 至 C_{20} 烯基残基, 再更优选 $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$, 其中 x 为 4 至 15 之间的正整数且 y 为 3 至 10 之间的正整数, 优选 x 为 7 至 15 之间的正整数且 y 为 4 至 9 之间的正整数,

[0091] R_3 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基, 优选 C_5 至 C_{25} 烷基残基, 更优选无支链的 C_5 至 C_{25} 烷基残基, 再更优选无支链的 C_{10} 至 C_{20} 烷基残基, 如 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, 其中 n 为 12 至 18 之间的正整数, 如 14。

[0092] 因此特别优选的是,

[0093] R_1 为 $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$, 其中 x 为 4 至 15 之间的正整数且 y 为 3 至 10 之间的正整数, 优选 x 为 7 至 15 之间的正整数且 y 为 4 至 9 之间的正整数, 和

[0094] R_3 为 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, 其中 n 为 12 至 18 之间的正整数, 如 14。

[0095] 因此在优选实施例中, 前面段落的式 (Ib) 的脂肪酰胺衍生物为 N-十八烷基-13-芥酰胺。

[0096] 特别优选的是, 脂肪酰胺衍生物为式 (Ia) 的化合物且特别是为 N, N'-双硬脂酰乙二胺 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)$ 。

[0097] 但是, 本发明的组合物中必须不仅存在式 (I) 的脂肪酰胺衍生物, 还存在不饱和脂肪酰胺。

[0098] 更优选不饱和的脂肪酰胺为一元不饱和的, 即仅包含一个乙烯基团。因此在一个实施例中, 不饱和脂肪酰胺为

[0099] $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{CONH}_2$

[0100] 其中 x 和 y 相互独立地为正整数。

[0101] 更优选 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{CONH}_2$

[0102] 其中 x 和 y 相互独立地为正整数。

[0103] 在一个优选实施例中, x 为 4 和 10 之间的正整数和 / 或 y 为 8 和 14 之间的正整数, 优选 $x = 7$ 且 $y = 11$ 。

[0104] 因此特别优选的是, 不饱和脂肪酰胺为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}_2$, 即芥酸酰胺。

[0105] 在本发明的组合物不包含十八酰胺, 特别是不包含饱和的脂肪酰胺的情况下, 可获得特别好的结果。因此特别可以理解的是, 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物 [b1] 和不饱和脂肪酰胺 [b2] 为组合物中仅有的滑爽剂。

[0106] 另外的组分

[0107] 本发明的组合物可另外包含

[0108] (d) 无机填料

[0109] 和 / 或

[0110] (e) 聚丙烯均聚物

[0111] 和 / 或

[0112] (f) 高密度聚乙烯 (HDPE)。

[0113] 除了以下那些优选放弃的之外,还可包含本领域的技术人员已知的另外添加剂。这样的另外添加剂的一个典型例子为抗氧化剂。

[0114] 优选地,无机填料为层状硅酸盐、云母或硅灰石。甚至更优选地,无机填料选自由云母、硅灰石、高岭土、蒙皂石、蒙脱石和滑石构成的组。最优选地,无机填料为滑石。

[0115] 无机填料优选具有等于或低于 $20\ \mu\text{m}$ 、更优选低于 $10.0\ \mu\text{m}$ 、如低于 $8.0\ \mu\text{m}$ 的边界粒径 (cutoff particle size) d_{95} [质量百分数]。

[0116] 典型地,无机填料具有小于 $22\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、仍然更优选小于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 的、根据用 N_2 气作为分析吸附物的通常已知的 BET 方法测量的表面积。满足这些要求的无机填料优选为各向异性无机填料,如滑石、云母和硅灰石。

[0117] 为了进一步改进组合物的刚度,可以加入例如丙烯均聚物和 / 或高密度聚乙烯。

[0118] 优选地,丙烯均聚物具有在 $10.0\text{g}/10\text{min}$ 至 $50.0\text{g}/10\text{min}$ 范围内、更优选在 $15.0\text{g}/10\text{min}$ 至 $40.0\text{g}/10\text{min}$ 范围内的熔体流动速率 $\text{MFR}_2(230^\circ\text{C})$ 。

[0119] 如果存在,高密度聚乙烯 (HDPE) 优选具有在 $0.954\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.966\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的、根据 ISO1183 测量的密度和在 $1.0\text{g}/10\text{min}$ 至 $50.0\text{g}/10\text{min}$ 范围内、更优选在 $5.0\text{g}/10\text{min}$ 至 $40.0\text{g}/10\text{min}$ 范围内的熔体流动速率 (MFR_2 , 在 190°C 下)。

[0120] 组合物

[0121] 如以上提到的,本发明的组合物必须包括

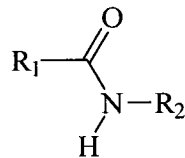
[0122] (a) 异相丙烯共聚物 (HECO)

[0123] 和

[0124] (b) 两种不同的滑爽剂,即

[0125] (b1) 式 (I) 的脂肪酰胺衍生物

[0126]



[0127] 其中

[0128] R_1 为 C_5 至 C_{25} 烷基残基或 C_5 至 C_{25} 烯基残基,

[0129] R_2 为包含至少 6 个碳原子的长链有机残基,

[0130] 和

[0131] (b2) 不饱和脂肪酰胺,优选一元不饱和的脂肪酸。

[0132] 任选地,可存在无机填料和丙烯均聚物以及高密度聚乙烯 (HDPE)。

[0133] 因此本发明特别涉及一种组合物,该组合物包括

[0134] 因此本发明的组合物优选包括

[0135] (a) 至少 40 重量%、更优选在 40 重量%至 95 重量%范围内、仍然更优选在 45 重量%至 75 重量%范围内的异相丙烯共聚物 (HECO),

[0136] (b) 在 1000ppm 至 2000ppm 范围内、更优选在 1300ppm 至 1700ppm 范围内的式

[0137] (I) 的脂肪酰胺衍生物,

[0138] (c) 在 1000ppm 至 2000ppm 范围内、更优选在 1300ppm 至 1700ppm 范围内的 (一

元) 不饱和脂肪酰胺, 如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{CONH}_2$,

[0139] (d) 任选地, 至少 5 重量%、更优选在 5 重量%至 30 重量%范围内、仍然更优选在 7 重量%至 25 重量%范围内的无机填料,

[0140] (e) 任选地, 至少 5 重量%、更优选在 5 重量%至 30 重量%范围内、仍然更优选在 7 重量%至 20 重量%范围内的丙烯均聚物, 和

[0141] (f) 任选地, 至少 5 重量%, 更优选在 5 重量%至 30 重量%范围内、仍然更优选在 7 重量%至 20 重量%范围内的高密度聚乙烯 (HDPE)。

[0142] 本发明的组合物可通过本领域内已知的任意合适的方法制备, 诸如通过将异相丙烯共聚物 (HECO)、式 (I) 的脂肪酰胺衍生物、(一元) 不饱和脂肪酰胺和另外的聚合物组分 (如果存在) 以及以上列出的任意任选的另外添加剂在例如挤出机中直接共混, 这样相同的挤出机用来制备最终产物, 或通过单独的混合器或挤出机中预熔融混合来制备。关于混合, 可使用常规配料或共混装置, 例如 Banbury 密炼机、双辊橡胶粉碎机、Buss 共捏合机或双螺杆挤出机。

[0143] 此外, 以上描述的组合物用于减少刮痕可见度和降低表面黏着性的用途是具有创造性的。通过使用本发明的材料, 可获得具有低表面黏着性和降低的刮痕可见度的制品, 这代表制品的表面很难看见刮痕 (参见对比示例 1 至 6 和本发明的示例)。

[0144] 两种不同的滑爽剂 (即式 (I) 的脂肪酰胺衍生物 [b1] 和 (一元) 不饱和脂肪酰胺 [b2], 如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{CONH}_2$, 其中 x 和 y 相互独立地为正整数) 用于异相丙烯共聚物 (HECO) 或包括异相丙烯共聚物 (HECO) 的组合物以改善异相丙烯共聚物 (HECO) 或包括异相丙烯共聚物 (HECO) 的组合物刮痕可见度的用途是具有创造性的, 该改善确定为通过埃里克森交叉试验 (Erichsen cross hatch test) 获得的刮痕可见度, 且包括两种滑爽剂 [b1] 和 [b2] 的异相丙烯共聚物 (HECO) 或包括异相丙烯共聚物 (HECO) 的组合物刮痕可见度比既不包括 [b1] 也不包括 [b2] 的相同异相丙烯共聚物 (HECO) 或包括异相丙烯共聚物 (HECO) 的相同组合物的刮痕可见度低至少 1.0 (在 15N 下) 和 / 或低至少 1.4 (在 10N 下)。

[0145] 优选地, 本发明的包括 [b1] 和 [b2] 的异相丙烯共聚物 (HECO) 或包括异相丙烯共聚物 (HECO) 的组合物刮痕可见度比既不包括 [b1] 也不包括 [b2] 的相同异相丙烯共聚物 (HECO) 或包括异相丙烯共聚物 (HECO) 的相同组合物的刮痕可见度低 1.2 ~ 1.5 (在 15N 下)、更优选低 1.3 ~ 1.4 (在 15N 下)、和 / 或低 1.8 ~ 2.2 (在 10N 下)、更优选低 1.9 ~ 2.1 (在 10N 下), 这是具有创造性的。

[0146] 本发明的组合物优选用于制备汽车制品, 如成型汽车制品、优选注射成型汽车制品。甚至更优选的是本发明的组合物用于制备汽车内饰和外饰, 如保险杠、侧壁装饰、辅助踏板 (step assist)、车身板、扰流板、仪表板、内饰等的用途。

[0147] 根据本发明的一个优选实施例, 本发明的组合物用于制备汽车制品, 优选汽车内饰制品, 更优选仪表板、仪表盘、车门镀层、肘靠、变速杆、换挡杆手柄、底板、内饰膜 (interior skin)、行李箱镀层或内饰。

[0148] 本发明还提供了 (汽车) 制品, 如注射成型制品, 该制品包括至少 60 重量%、优选至少 80 重量%、更优选至少 95 重量%的本发明的组合物, 且最优选由本发明的组合物组成。因此本发明特别涉及汽车制品, 特别是汽车内饰和外饰, 如保险杠、侧壁装饰、辅助踏

板、车身板、扰流板、仪表板、内饰等,该汽车制品包括至少 60 重量%、优选至少 80 重量%、更优选至少 95 重量%的本发明的组合物,且最优选由本发明的组合物组成。

[0149] 根据本发明的一个优选实施例,汽车制品为汽车内饰制品,更优选仪表板、仪表盘、车门镀层、肘靠、变速杆、换挡杆手柄、底板、内饰膜、行李箱镀层或内饰。

[0150] 现在通过以下提供的示例进一步详细地描述本发明。

具体实施方式

[0151] 示例

[0152] 1. 测量方法

[0153] 除非另外限定,以下术语的定义和测定方法适用于本发明的以上总体描述以及以下示例。

[0154] 密度根据 ISO1183-1-方法 A(2004) 测量。样品制备根据 ISO1872-2 : 2007 通过压缩成型来完成。

[0155] 乙烯含量通过用 ^{13}C -NMR 校准的傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 测量。当测量聚丙烯中的乙烯含量时,通过热压制备薄膜样品(厚度约 $250\ \mu\text{m}$)。用 Perkin Elmer FTIR1600 光谱仪测量吸收峰 720cm^{-1} 和 733cm^{-1} 的面积。该方法通过用 ^{13}C -NMR 测量的乙烯含量数据来校准。

[0156] 分子量、分子量分布 (M_n 、 M_w 、MWD)

[0157] 根据以下方法通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量 M_w/M_n /MWD :

[0158] 重均分子量 M_w 和分子量分布 ($MWD = M_w/M_n$, 其中 M_n 为数均分子量且 M_w 为重均分子量) 通过基于 ISO16014-1 : 2003 和 ISO16014-4 : 2003 的方法测量。使用装有折光率检测器和在线粘度计的 Waters Alliance GPCV2000 仪器和来自 TosoHaas 的 3x TSK-凝胶柱 (GMXL-HT) 和作为溶剂的、 145°C 且恒定流速为 $1\text{mL}/\text{min}$ 的 1, 2, 4-三氯苯 (TCB, 用 $200\text{mg}/\text{L}$ 2, 6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定)。每次分析注射 $216.5\ \mu\text{L}$ 样品溶液。使用相对校准用在 $0.5\text{kg}/\text{mol}$ 至 $11500\text{kg}/\text{mol}$ 范围内的、19 个窄 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准和一组良好表征的宽聚丙烯标准校准柱组。通过在取样至 GPC 仪器之前,将 5-10mg 聚合物溶解在 10mL (160°C 下) 稳定的 TCB (与流动相相同) 中且连续摇动下保持 3 小时来制备所有样品。

[0159] MFR_2 (230°C) 根据 ISO1133 (230°C , 2.16kg 负荷) 测量。

[0160] MFR_2 (190°C) 根据 ISO1133 (190°C , 2.16kg 负荷) 测量。

[0161] 二甲苯冷可溶物含量 (XCS, 重量%) 根据 ISO16152 ; 第一版 ; 2005 年 7 月 1 日, 在 25°C 下测定。

[0162] 注射成型的颗粒样品的光泽度根据 DIN67530 在 60° 的角度下测量。用于光泽度测量的颗粒与刮痕可见度的评估中使用的颗粒相同。

[0163] 粒径根据 ISO13320-1 : 1999 来测量。

[0164] 特性粘度根据 DIN ISO1628/1, 1999 年 10 月 (在十氢化萘中, 在 135°C 下) 来测量。

[0165] 拉伸模量根据 ISO527-2 (交叉头速度 = $1\text{mm}/\text{min}$; 23°C)、使用 EN ISO1873-2 中描述的注射成型样品 (狗骨形, 厚度 4mm) 来测量。

[0166] 刮痕可见度

[0182]

	单位	C1	C2	C3	C4	C5	C6	IE1
H-PP	[重量%]	59	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8
滑石	[重量%]	17	17	17	17	17	17	17
PP	[重量%]	12	12	12	12	12	12	12
HDPE	[重量%]	11	11	11	11	11	11	11
ESA	[重量%]	-	0.3	-	-	-	0.1	0.15
FA6	[重量%]	-	-	0.3	-	0.15	0.1	0.15
SR	[重量%]	-	-	-	0.3	0.15	0.1	-

[0183] * 补足 100 重量%的剩余部分为抗氧化剂和着色剂。

[0184] H-PP 为熔体流动速率 MFR₂(230℃) 为 18g/10min、XCS 为 29 重量%且乙烯含量 (C2) 为 20 重量%的、Borealis AG 的商业产品异相丙烯共聚物“EF015AE”，

[0185] 滑石为中值粒径 d₅₀ 为 2.1 μm 的、Luzenac 的商业产品“Steamic T1 CA”，

[0186] PP 为熔体流动速率 MFR₂(230℃) 为 20g/10min 的、BorealisAG 的商业产品丙烯均聚物“HF955M0”，

[0187] HDPE 为熔体流动速率 MFR₂(190℃) 为 8g/10min 且密度为 964kg/m³ 的、Borealis AG 的商业产品高密度聚乙烯“MG9641B”，

[0188] ESA 为 Fine Organics 的商业产品芥酸酰胺“Finawax-E”，

[0189] FA6 为 Clariant 的商业产品 NN'-双硬脂酰乙二胺“Licolub FA6”，

[0190] SR 为 Croda Chemical 的商业产品硬脂酰胺“Cordamide SR”。

[0191] 表 2 :性质

[0192]

	单位	C1	C2	C3	C4	C5	C6	IE
MFR ₂	[g/10min]	13.1	15.7	13.8	14.0	14.7	14.3	13.5
拉伸模量	[MPa]	1769	1655	1752	1740	1732	1682	1732
光泽度	[%]	3.2	3.3	3.4	3.3	3.3	3.4	3.4
表面黏着性	[-]	2.1	5.8	5.0	2.2	1.0	1.4	1.9
刮痕可见度 (10N)	[-]	4.6	1.6	4.8	2.8	3.2	3.1	1.8
刮痕可见度 (15N)	[-]	8.2	4.5	8.2	6.0	6.4	5.7	4.6

[0193] 发现 ESA(芥酸酰胺)和 FA6(N,N'-双硬脂酰乙二胺)的组合与相同量的芥酸

酰胺相比,提供类似的刮痕性能但更低的表面黏着性。尽管用其他组合可降低表面黏着性,甚至进一步 ESA 和 FA6 的组合提供表面黏着性和耐刮伤性之间的最好平衡。此外,没有观察到对表面光泽度或力学的显著负面影响。

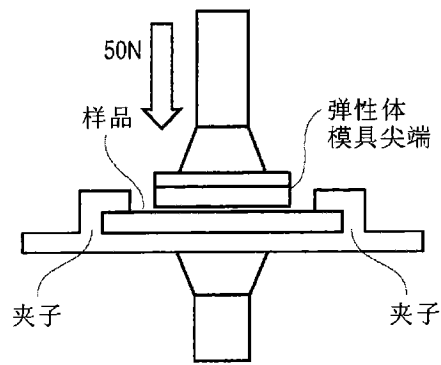


图 1

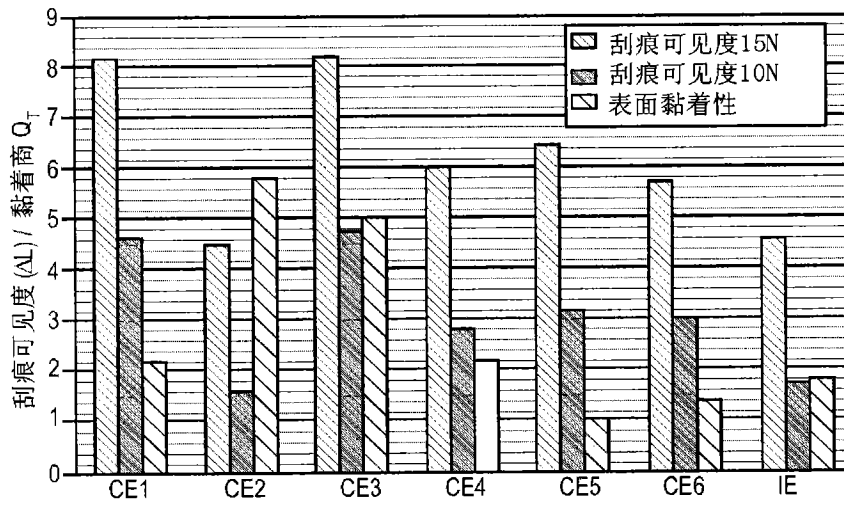


图 2