

[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 02828730.4

[51] Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)
C08L 43/00 (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523071C

[22] 申请日 2002.2.21 [21] 申请号 02828730.4

[30] 优先权

[32] 2002.2.12 [33] US [31] 10/074,950

[86] 国际申请 PCT/US2002/005059 2002.2.21

[87] 国际公布 WO2003/068858 英 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.11

[73] 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔艾伯特王子路 33 号

[72] 发明人 R·丁 S·斯里尼瓦桑

E·K·劳

[56] 参考文献

US4567219A 1986.1.28

US6207761B1 2001.3.27

WO0066641A 2000.11.9

US4946896A 1990.8.7

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 顾晋伟 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具备增强表面耐久性的工程聚烯烃材料及其制备方法

[57] 摘要

一种聚烯烃共混物，包括丙烯基聚烯烃-金属盐，其为用第一亲水性部分官能化的含丙烯单体单元的聚合物和至少一种存在量足够至少部分中和该第一亲水性部分的金属离子的反应产物；和乙烯基聚烯烃-金属盐，其为用第二亲水性部分官能化的乙烯共聚合物和至少一种存在量足够至少部分中和该第二亲水性部分的金属离子的反应产物。可选地，该共混物包括乙烯和 α -烯烃、和可选地一种或多种二烯的共聚物；热塑性弹性体，如与苯乙烯的烯烃共聚物；乙烯、至少一种 α -烯烃、和/或与亲水性部分的单体的共聚物。也包括制备这样共混物的方法，以及该获得的制品。

1. 一种聚烯烃共混物, 包括 1~99 重量%的丙烯基聚烯烃-金属盐, 其为用第一亲水性结构部分进行官能化的含丙烯单体单元的聚合物和至少一种存在量足够至少部分中和该第一亲水性结构部分的金属离子的反应产物; 和 1~99 重量%的乙烯基聚烯烃-金属盐, 其为用第二亲水性结构部分进行官能化的乙烯共聚物和至少一种存在量足够至少部分中和该第二亲水性结构部分的金属离子的反应产物。

2. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物, 其中该共混物包括 25 重量%~80 重量%的该丙烯基聚烯烃-金属盐, 且该共混物包括 5 重量%~60 重量%的该乙烯基聚烯烃-金属盐。

3. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物, 其中该共混物包括 30 重量%~65 重量%的该丙烯基聚烯烃-金属盐, 且该共混物包括 20 重量%~55 重量%的该乙烯基聚烯烃-金属盐; 和其中该共混物任选进一步包括 5~50 重量%的至少一种含丙烯单体单元的均聚物或共聚物。

4. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物, 其中该第一和第二亲水性结构部分分别包括烯键不饱和羧酸单体单元。

5. 如权利要求 4 所述的聚烯烃共混物, 其中该第一和第二亲水性结构部分分别单独地选自甲基丙烯酸单体单元、丙烯酸单体单元、马来酸酐单体单元或它们的组合。

6. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物, 进一步包括半结晶的含丙烯单体单元的聚合物, 用量为最高 50 重量%。

7. 如权利要求 6 所述的聚烯烃共混物, 其中该半结晶的含丙烯单体单元的聚合物存在量为 5~45 重量%。

8. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物, 进一步包括半结晶的含丙烯单体单元的聚合物, 用量为高于 50 至 80 重量%。

9. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物, 进一步包括 1 重量%~20 重量%的乙烯和 α -烯烃的共聚物, 其中至少之一用第三亲水性结构部分进行官能化。

10. 如权利要求 9 所述的聚烯烃共混物, 其中该 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯和 1-辛烯中的至少一种, 且该共聚物用至少一种金属离子至少部分中和。

11. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物, 进一步包括用量最高 40

重量%的增韧组份,该增韧组份包括乙烯和 α -烯烃和任选至少一种二烯的半结晶或无规共聚物。

12. 如权利要求 11 所述的聚烯烃共混物,其中该二烯是非共轭的,且选自直链二烯、环二烯和桥环二烯中的至少一种。

13. 如权利要求 12 所述的聚烯烃共混物,其中该直链二烯为 1,4-己二烯;该环二烯选自环辛二烯和二环戊二烯中的至少一种;该桥环二烯为亚乙基降冰片烯。

14. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物,进一步包括选自苯乙烯嵌段共聚物、乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯共聚物或它们的混合物的界面改性剂,存在量为该聚烯烃共混物的 0.1~40 重量%。

15. 如权利要求 14 所述的聚烯烃共混物,其中苯乙烯嵌段共聚物选自苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、 α -甲基苯乙烯-丁二烯- α -甲基苯乙烯嵌段共聚物、 α -甲基苯乙烯-异戊二烯- α -甲基苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁二烯)-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁二烯)嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、它们的各种氢化产物或它们的混合物。

16. 如权利要求 14 所述的聚烯烃共混物,其中乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯共聚物具备嵌段共聚单体单元分布。

17. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物,进一步包括矿物填料,存在量为该聚烯烃共混物的 1~40 重量%。

18. 如权利要求 17 所述的聚烯烃共混物,其中该矿物填料选自滑石、碳酸钙、硅灰石、氢氧化铝、硫酸钡、硫酸钙、碳黑、金属纤维、硼纤维、陶瓷纤维、聚合物纤维、高岭土、玻璃、陶瓷、聚合物微球、硅石、云母、玻璃纤维、碳纤维和黏土中的至少一种,且存在量为 1 重量%~25 重量%。

19. 如权利要求 1 所述的聚烯烃共混物,其中该金属离子选自锂离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子、钡离子、铅离子、锡离子、锌离子和铝离子中的至少一种。

20. 一种包括权利要求 1 的聚烯烃共混物的制品,其中所述制品

通过选自注塑、压塑、吹塑和滚塑的热塑性模塑方法制备。

21. 如权利要求 20 所述的制品，其中所述注塑为反应注塑。

22. 一种包括权利要求 1 的聚烯烃共混物的制品，其中所述制品通过模塑技术制备。

23. 一种制备权利要求 20-22 任一项所述的制品的方法，包括：

熔融共混丙烯基聚烯烃-金属盐，其为用第一亲水性结构部分进行官能化的含丙烯单体单元的聚合物和至少一种存在量足够至少部分中和该第一亲水性结构部分的金属离子的反应产物；与乙烯基聚烯烃-金属盐，其为用第二亲水性结构部分进行官能化的乙烯共聚物和至少一种存在量足够至少部分中和该第二亲水性结构部分的金属离子的反应产物；以形成共混物，其中该熔融共混是在使每种聚合物至少部分熔融的足够高温下进行的；和

模塑该共混物为具有外表面的制品，其中根据 Ford 实验室测试方法 BN 108-13，使所述物品的该表面经受 20 牛顿的载荷时，该制品的该表面具有小于 2.5 的刮痕等级，且没有条纹或撕裂。

具备增强表面耐久性的工程聚烯烃材料及其制备方法

发明领域

本发明涉及具备包括增强的抗刮性、刚性和韧性的较高物理性能的聚烯烃共混物。本发明也涉及这样的聚烯烃共混物的制备方法，和由这样的聚烯烃共混物制备的制品。

背景技术

在许多应用，如在汽车工业中的许多应用中，在具备刚性和冲击韧性的同时显示出良好等级抗刮性的聚合物材料是期望的。但是这些性能倾向于不同，使得对于增加其中一个性能的努力，将经常导致其它性能中的另一个或两个变坏。

聚丙烯共混物，由于其强度、耐候性和加工性能，适用于广泛种类的应用。虽然高结晶聚丙烯显示出良好的抗刮和抗损坏性能，但是其不具备在许多重要应用如汽车部件的制备中所需的冲击韧性。已经开发出特定的聚合物材料，其可以部分克服这个问题。

通过与冲击改性的乙烯与其它 α -烯烃的共聚物，乙烯、其它 α -烯烃和二烯烃的三元共聚物混合，以补偿聚丙烯在冲击韧性上不足的尝试，已不是完全成功的。弹性体改性的聚丙烯共混物，也就是公知的热塑性聚烯烃，尤其是对低温冲击来说，具备改进韧性的优点。其广泛地用于成型加工的或成型的制品，如汽车部件、玩具、设备和家居产品。虽然这些组合物的冲击韧性通过这些改性剂得到提高，但是发现其抗刮性降低。也就是说，包括冲击改性剂如乙烯-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抗刮性是较差的。

已经尝试增加聚丙烯的结晶度以获得更硬的表面，和/或将硬质矿物填料添加到这些共混物中作为一个对策，没有获得完全的成功。增加表面特性的一个传统方法是，使用无机微粒材料。但是难以达到这些粒子的均一分散，并且这导致了在这样产物中的非均一表面性能。这些粒子的使用也倾向于损害该聚烯烃的其它期望物理性能，导致冲击强度和/或韧性的损失。这些粒子从聚烯烃体系中的松解也导致不期

望的应力发白。

提高各种制品表面特性的另一种传统方法是，将丙烯酸聚合物或涂料施用到一种制品上，并随后使用辐射源如紫外光辐射固化该聚合物或涂料。

一种用于增加聚烯烃表面特性的方法公开于美国专利 US4,000,216，其公开了热塑性聚合物与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性剂的，可挤出的、可模压的、或可热成型的共混物，其中该表面改性剂为具有平均尺寸为 1~30 微米的交联聚合物粒子。该表面改性剂，优选地通过吸热聚合来制备，其与将被改性的相容聚烯烃一起使用。

欧洲专利申请 EP0794225A1 描述了一种热塑性树脂组合物，其包括聚丙烯、含苯乙烯的弹性体、和滑石，并且具备韧性和刚性可接受的平衡。该公开内容强调了用于达到该平衡的每种组份使用比例的重要性。在 PCT 申请 W097/38050 中，也报道了一种用于包括乙烯-丙烯基聚合物组合物、乙烯/ α -烯烃共聚物基橡胶和/或含有乙烯基芳族化合物和滑石的橡胶的热塑性树脂的类似性能平衡。在日本专利申请 JP10219040A 中，报道了用于由聚烯烃基树脂和基于芳族烯烃乙烯基和丁二烯单体单元的嵌段共聚物的树脂组合物的，提供可接受的韧性和刚性平衡的组合物的另一种例子。可以成型加工或成型为轻质和耐用的，适用于作为例如汽车部件、玩具、用于各种类型设备的家具等等制品的聚合物共混物，在本领域是充分公知的。

该热塑性聚烯烃共混物的物理和/或化学性能，可以通过将它们与其它热塑性聚合物共混、或将具有一个或多个极性基团的材料结合到它们中、或二者结合来改性。例如，美国专利 US4,946,896 描述了一种含有 20~80 重量%聚丙烯；5~38 重量%由乙烯、烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的酯单元、和不饱和二羧酸酐组成的乙烯共聚物；和 5~70 重量%乙烯-丙烯橡胶的热塑性聚烯烃。类似地，美国专利 US4,888,391 描述了一种含有聚烯烃作为连续相且乙烯/丙烯酸酯/丙烯酸三元共聚物作为非连续相的共混物的聚烯烃组合物。这些聚烯烃基共混物是可涂装的。

尽管有这些现有技术的描述，但是仍保持对获得在具备对各种应用来说所需的刚性、强度、加工性能、和低温冲击韧性的物理性能需

求的同时,具备良好等级抗刮/损性能的材料的需求。本发明提供了某些满足这些需求的共混物。

发明概述

本发明包含一种聚烯烃共混物,包括约 1~99 重量%的丙烯基聚烯烃-金属盐,其为用第一亲水性部分官能化的含丙烯单体单元的聚合物和至少一种存在量足够至少部分中和该第一亲水性部分的金属离子的反应产物;和约 1~99 重量%的乙烯基聚烯烃-金属盐,其为用第二亲水性部分官能化的乙烯共聚物和至少一种存在量足够至少部分中和该第二亲水性部分的金属离子的反应产物。

在一种优选实施方式中,该共混物可以包括约 25 重量%~80 重量%的该丙烯基聚烯烃-金属盐,并且该共混物可以包括约 5 重量%~60 重量%的该乙烯基聚烯烃-金属盐。在另一种优选实施方式中,该共混物包括约 30 重量%~65 重量%的该丙烯基聚烯烃-金属盐,且该共混物包括约 20 重量%~55 重量%的该乙烯基聚烯烃-金属盐;和其中该共混物可选地进一步包括约 5~50 重量%的至少一种含丙烯单体单元的均聚物或共聚物。

在一种实施方式中,该第一和第二亲水性部分分别包括烯键不饱和和羧酸单体单元。优选地,该第一和第二亲水性部分可以分别单独地包括甲基丙烯酸单体单元、丙烯酸单体单元、马来酸酐单体单元、或它们的混合物。

在一种实施方式中,该聚烯烃共混物进一步包括半结晶的含丙烯单体单元的聚合物,用量为最高 50 重量%。在一种优选的实施方式中,该半结晶的含丙烯单体单元的聚合物存在量为约 5~约 45 重量%。仍在另一种实施方式中,该聚烯烃共混物进一步包括半结晶的含丙烯单体单元的聚合物,用量为高于 50~约 80 重量%。

该聚烯烃共混物可以进一步包括约 1 重量%~20 重量%的乙烯和 α -烯烃的共聚物,其中至少之一用第三亲水性部分进行官能化。在一种优选实施方式中,该 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯中的至少一个和它们的混合物,且该共聚物用至少一种金属离子至少部分中和。在另一种实施方式中,该聚烯烃共混物进一步包括用量最高约 40 重量%的增韧组份,该增韧组份包括乙

烯和 α -烯烃、和可选地至少一种二烯的半结晶或无规共聚物。在一种优选的实施方式中，该二烯是非共轭的，且包括直链二烯、环二烯、或桥环二烯中的至少一个。在一种更优选的实施方式中，或者存在该直链二烯且包括 1,4-己二烯；存在该环二烯且包括环辛二烯或二环戊二烯中的至少一个；或存在该桥环二烯且包括亚乙基降冰片烯；或它们的结合。

该聚烯烃共混物可以进一步包括选自苯乙烯嵌段共聚物、无规苯乙烯共聚物、或它们的混合物的界面改性剂，存在量为该聚烯烃共混物的约 0.1 ~ 40 重量%。在一种实施方式中，苯乙烯嵌段共聚物包括苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、 α -甲基苯乙烯-丁二烯- α -甲基苯乙烯嵌段共聚物、 α -甲基苯乙烯-异戊二烯- α -甲基苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁二烯)-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁二烯)嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、它们的各种氢化产物、或它们的混合物。在另一种实施方式中，该乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯共聚物具备嵌段共聚单体单元分布。

该聚烯烃共混物也可以包括矿物填料，其典型地存在量为该聚烯烃共混物的约 1 ~ 40 重量%。在另一种实施方式中，该填料存在量为约 1 ~ 25 重量%。在一种实施方式中，该矿物填料包括滑石、碳酸钙、硅灰石、氢氧化铝、硫酸钡、硫酸钙、碳黑、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、碳纤维、黏土中的至少一种或它们的混合物。

包括于该聚烯烃共混物中的金属离子，包括锂离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子、钡离子、铅离子、锡离子、锌离子、铝离子中的至少一种或它们的混合物。

本发明也包括包含上述聚烯烃共混物的制品，以及制备这样制品的方法。一种依据本发明制备制品的方法是，熔融共混丙烯基聚烯烃-金属盐，其为用第一亲水性部分官能化的含丙烯单体单元的聚合物和至少一种存在量足够至少部分中和该第一亲水性部分的金属离子的反

应产物；和乙烯基聚烯烃-金属盐，其为用第二亲水性部分官能化的乙烯共聚物和至少一种存在量足够至少部分中和该第二亲水性部分的金属离子的反应产物；以形成共混物，其中该熔融共混是在使每种聚合物至少部分熔融的足够高温下进行的；和模塑该共混物为具有外表面的制品，其中对其进行 20 牛顿载荷时，该制品的表面具有小于约 2.5 的刮痕等级，且没有条纹或撕裂。

提供丙烯基聚烯烃-金属盐的方法可以包括步骤：将含丙烯的聚合物和包括亲水性部分的有机单体在反应条件下接触，使得丙烯聚合物与该亲水性部分官能化，其随后用金属离子中和，以形成反应产物。类似地，提供乙烯基聚烯烃-金属盐的方法可以包括步骤：将含乙烯的聚合物和包括亲水性部分的有机单体在反应条件下接触，使得乙烯聚合物与该亲水性部分官能化，其随后用金属离子中和，以形成反应产物。该反应性共混可以在一台挤出机中进行。用金属离子中和该反应产物的步骤，可以与在一台双螺杆挤出机中共混该组份的步骤几乎同时地进行。在反应条件下使含丙烯的聚合物和使含乙烯的聚合物接触包括亲水性部分的有机单体，使得丙烯和乙烯聚合物与该亲水性部分官能化的处理，可以在一个单独的反应区中进行。

附图说明

本发明的进一步特征和优点，可以从与下面描述的附图相连一起而提供的随后的详细说明中得知：

图 1 为一种该刮痕等级大小的直观表示。

优选实施方式详细说明

除非另外指出，在此使用的术语“百分比”表示为在组合物或共混物的该聚合物部分中的聚合物重量%数，也就是说，不包括无机填料等等。

在此使用的术语“聚合物”包括均聚物、共聚物（包括三元共聚物）等等。“丙烯聚合物”和“乙烯聚合物”可以分别表示为包括任意数量丙烯单元和乙烯单元的聚合物。在一种实施方式中，该术语包括其中丙烯是存在浓度为至少约 50% 的单体的聚合物。

在此使用的术语“官能化聚烯烃”，例如“官能化聚丙烯”，包

括双方的离聚物、烯烃和含亲水性部分的单体的共聚物、接枝包括亲水性部分的有机单体的聚烯烃、和聚烯烃-金属盐。

在此使用的术语“离聚物”，含义为包括乙烯和烯键不饱和羧酸共聚物的金属盐。

在此使用的，使用一种特定的前述单体的术语“聚烯烃-金属盐”，例如“丙烯基聚烯烃-金属盐”，是含丙烯的聚合物与含有金属离子至少部分中和的亲水性部分的有机单体的反应产物。典型地，丙烯基聚烯烃-金属盐是聚合物，其中该聚烯烃单体，如聚丙烯，在官能化该聚烯烃之前，存在于浓度为至少约 80% 的聚烯烃中，优选地至少约 95%，并且其中该聚烯烃随后与一种或多种亲水性部分如含羧酸或含其它亲水性部分的不饱和单体如马来酸酐官能化。该官能化聚烯烃有益地用金属离子至少部分中和。

在此使用的术语“约”，应通常理解为，表示在一个数值范围内两边的数值。而且，在此的所有数值范围应理解为包括在该范围内的每个整数。

在一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括聚烯烃均聚物和/或共聚物、丙烯基聚烯烃-金属盐、和乙烯基聚烯烃-金属盐。优选地该聚烯烃均聚物/或共聚物为聚丙烯。

在另一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括聚丙烯均聚物和/或共聚物、丙烯基聚烯烃-金属盐、和乙烯基聚烯烃-金属盐。仍在另一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括聚丙烯均聚物和/或共聚物、丙烯基聚烯烃-金属盐和/或丙烯与羧酸单体的共聚物、和乙烯基聚烯烃-金属盐和/或乙烯离聚物。在这些实施方式中，该聚烯烃共混物可以例如含有大于 50 重量%~80 重量%的丙烯聚合物；约 1%~50%的丙烯基聚烯烃-金属盐；和约 5%~49%的乙烯基聚烯烃-金属盐。优选地，该聚烯烃共混物含有 53%~70%的丙烯聚合物；约 2%~30%的丙烯基聚烯烃-金属盐；和约 15%~33%的乙烯基聚烯烃-金属盐。甚至更优选地，该聚烯烃共混物含有 57%~68%的丙烯聚合物；约 5%~20%的丙烯基聚烯烃-金属盐；和约 20%~30%的乙烯基聚烯烃-金属盐。

该聚烯烃-金属盐可以例如含有聚烯烃主链，其与基于该聚烯烃和该亲水性有机化合物的结合重量，至少约 0.3%、优选为至少 0.5%的亲水性有机化合物官能化。

仍在另一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括含丙烯的聚合物；含丙烯单体单元的聚合物与与金属离子中和的亲水性部分，特别为羧酸的反应产物；和不饱和的含乙烯聚合物与与金属离子中和的亲水性部分，特别为羧酸的反应产物。

仍在另一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括含丙烯单体单元的聚合物与与金属离子至少部分中和的亲水性部分，特别为羧酸或酸酐、或二者的反应产物；和含乙烯聚合物与与金属离子至少部分中和的亲水性部分，特别为羧酸或酸酐、或二者的反应产物。

在上述的每个实施方式中，可以有益地包括一种或多种苯乙烯与一种或多种烯烃的共聚物；聚丙烯均聚物或共聚物；用亲水性部分官能化的乙烯和至少一种 α -烯烃的不饱和共聚物，且与金属盐中和的反应产物；乙烯和 α -烯烃、选择地包括至少一种二烯的共聚物；和热塑性弹性体，如苯乙烯嵌段共聚物。

在一种优选的实施方式中，该聚烯烃共混物可以包括乙烯基离聚物和/或乙烯基聚烯烃-金属盐，与与金属离子和/或丙烯基聚烯烃-金属盐至少部分中和的亲水性部分、特别为羧酸官能化的含丙烯单体单元的聚合物，和苯乙烯与烯烃的共聚物。

本发明的该聚烯烃共混物，具备优异的抗刮性、高刚性和韧性。这些共混物也是有益地可涂装的。

下面的讨论主要涉及丙烯和乙烯基聚合物，但是本领域一般技术人员将容易地看出对也包括在本发明范围内的类似聚烯烃体系的适应性。

该第一种组份可以包括含丙烯的聚合物，优选地为丙烯均聚物。该组份可以也包括丙烯与至少一种其它烯烃如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯、和/或1,4-乙基-1-己烯、或它们的混合物的共聚物。在一种实施方式中，优选的是，该含丙烯的聚合物应是半结晶的丙烯均聚物。

在一种实施方式中，该丙烯聚合物存在量为约1~80重量%。在一种优选的实施方式中，该聚烯烃共混物包括这种可选的第一组份，其典型地为丙烯的均聚物和/或共聚物，用量为最高约50重量%，优选地为约1~49重量%，且更优选地为约7~45重量%。在一种最优选的实

施方式中，该丙烯均聚物或共聚物存在量为约 20~30 重量%。在第二种优选实施方式中，该聚烯烃共混物包括这种可选的第一组份，其典型地为丙烯的均聚物和/或共聚物，用量为大于 50 重量%，优选地为大于 51 重量%~约 80 重量%，且更优选地为约 55~75 重量%。

在一种实施方式中，用于形成该聚烯烃共混物的两种组份是官能化的聚烯烃。乙烯基和丙烯基官能化聚烯烃二者都有益地结合到该共混物中。这些官能化的聚烯烃可以包括乙烯基聚烯烃-金属盐、丙烯基聚烯烃-金属盐、乙烯离聚物、接枝官能基团的含乙烯聚合物、接枝官能基团的含丙烯单体单元的聚合物、和/或丙烯和羧酸单体的共聚物。该聚烯烃共混物可以包括约 1 重量%~99 重量%的丙烯基官能化聚烯烃，优选地为约 25 重量%~70 重量%的丙烯基官能化聚烯烃，和更优选地为约 30 重量%~65 重量%的丙烯基官能化聚烯烃。相同的浓度可以用于结合丙烯与羧酸单体的共聚物的实施方式，其部分地或全部地替换丙烯基官能化聚烯烃。当然，额外的丙烯均聚物或共聚物可以与该两种官能化聚烯烃组份一起被包括。

该聚烯烃共混物包括约 1 重量%~99 重量%的乙烯基官能化聚烯烃，优选地为约 5 重量%~60 重量%的乙烯基官能化聚烯烃，和更优选地为约 7 重量%~55 重量%的乙烯基官能化聚烯烃。相同的浓度可以用于结合乙烯离聚物的实施方式，其部分地或全部地替换乙烯基官能化聚烯烃。

应相信的是，聚丙烯部分由于其高结晶度，具备优异的抗刮性。但是纯聚丙烯典型地具备较低抗冲击性能。通常地，乙基共聚物的添加改善冲击强度，但是倾向于显著地损害抗刮和损坏性能。乙烯基聚烯烃-金属盐和/或乙烯离聚物的热可逆离子交联，容许变形之后的优异熵恢复，其提供了包括乙烯聚合物的共混物之上的增强抗刮和损坏性能。乙烯离聚物、和乙烯基聚烯烃-金属盐，本身具备在低温下的良好冲击性能。但是，聚丙烯与乙烯离聚物或乙烯基聚烯烃-金属盐的共混物，由于该两种组份之间的不相容性，倾向于具备较差的冲击强度。

应相信的是，且不受理论限制，聚烯烃，特别是聚丙烯，与乙烯离聚物和/或乙烯基聚烯烃-金属盐的相容性，通过丙烯基聚烯烃金属盐的存在得到很大改善。该非均相聚合物共混物的物理性能，通过不同相之间的界面相互作用来决定。应相信的是，该丙烯基聚烯烃-金属

盐增强了该组合物的分散，且增加界面相互作用，其导致了令人惊讶的较高补强作用且不负面影响韧性。这些相互作用显著地影响共混物的流变性、分散、和聚合物相的分布。在聚丙烯和乙烯基聚烯烃-金属盐共混物中包括丙烯基聚烯烃-金属盐，或许由于离子联接，显著地改善该聚合物相的界面强度，且产生了具备抗刮性、硬度和抗冲击性的优异平衡的热塑性树脂。

在一种实施方式中，该官能化聚烯烃专有为乙烯基聚烯烃-金属盐和丙烯基聚烯烃-金属盐，其作为当乙烯基聚烯烃-金属盐和丙烯基聚烯烃-金属盐与金属离子至少部分中和时的反应产物被形成。

优选的是，分别从半结晶的丙烯和乙烯均聚物形成该丙烯基聚烯烃-金属盐和乙烯基聚烯烃-金属盐。该获得的丙烯基聚烯烃-金属盐组份和/或乙烯基聚烯烃-金属盐组份可以是如上述定义的半结晶的。

本发明的该丙烯基聚烯烃-金属盐，优选地具备丙烯的均聚物或一种或多种共聚物的主链，且最高约 20 摩尔%的乙烯或其它具备最高约 12 个碳原子的 α -烯烃。例如，该共聚物可以至少一种其它烯烃，例如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯、和/或 1,4-乙基-1-己烯、或它们的混合物。如果为共聚物，该聚烯烃主链可以是无规的、嵌段的或接枝的。该聚烯烃主链的至少一部分，优选地接枝包括至少一个不饱和位点和至少一个羰基或羧基或其他亲水性基团的不饱和有机化合物。

在一种实施方式中，本发明的该乙烯基聚烯烃-金属盐，优选地具备乙烯的均聚物或一种或多种共聚物的主链，且最高约 20 摩尔%的丙烯或其它具备最高约 12 个碳原子的 α -烯烃。例如，该共聚物可以至少一种其它烯烃，例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯、和/或 1,4-乙基-1-己烯、或它们的混合物。如果为共聚物，该聚烯烃主链可以是无规的、嵌段的或接枝的。该聚烯烃主链的至少一部分，优选地接枝包括至少一个不饱和位点和至少一个羰基或羧基或其他亲水性基团的不饱和有机化合物。

当包括时，基于该聚合物和该亲水性有机化合物的结合重量，应将用量为至少约 0.01%、优选为至少约 0.1%和更优选为至少 0.5%的这

些功能性部分，加入到该聚烯烃主链中。不饱和有机化合物组份的最大用量可以如期望的不同，但是典型地其应不超过约 25%，经常其应不超过约 10%，且在很多情形下其应不超过约 5%。典型的聚烯烃-金属盐包括 P/Y 共聚物，其中：P 为该烯烃主链，如丙烯和/或乙烯；且 Y 为该功能性共聚单体，如丙烯酸或甲基丙烯酸，存在量为该聚合物的约 0.01%~20%，优选地为约 0.5%~5%。

可以将不饱和亲水性有机化合物，通过对于本领域一般技术人员来说公知的任何技术，接枝到该基体聚合物中，如在美国专利 US3,236,917 和 US5,194,504 中教导的方法，二者通过参考在此引入。例如，在'917 专利中，将该基体聚合物引入到一台双辊混合机中，并在 60℃ 温度下混合。随后将该不饱和有机化合物与自由基引发剂如例如过氧化苯甲酰一起加入，并将该组合物在 30℃ 温度下混合，直到接枝完成。在'509 专利中，该工艺是类似的，除了该反应温度更高如 210~300℃ 且不使用自由基引发剂。

另外一种接枝的选择方法教导于美国专利 US4,950,541，其公开内容也在此通过参考引入，通过使用一种双螺杆脱挥发挤出机作为该混合装备。将该基体聚合物和不饱和有机化合物混合，且在该挤出机内在反应物熔融的温度下和自由基引发剂的存在下反应。优选地，将该不饱和有机化合物注塑到保持在该挤出机内压力下的区域。

在一种实施方式中，该发明包括制备官能化聚烯烃-金属盐的方法，以通过与一种或多种亲水性单体，如马来酸酐或丙烯酸第一次官能化聚烯烃形成反应产物。

任意可以被中和的亲水性单体，如不饱和羧酸单体，可以在本发明的官能化聚烯烃制备中使用。包括至少一个羰基基团的代表性不饱和有机化合物，包括该烯键不饱和羧酸、酸酐、酯、和它们的金属和非金属盐。优选地，该有机化合物包括与该羰基共轭的不饱和烯键。代表性化合物包括马来酸、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、 α -甲基巴豆酸、肉桂酸、和它们的酸酐、酯和盐衍生物，如果有的话。

官能化化合物的混合物可以被使用，如甲基丙烯酸酯-乙烯基乙酸酯混合物或丙烯酸/甲基丙烯酸混合物。

优选地，使用马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、或它们的混合物。

该官能化聚烯烃，随后与至少一种金属离子，典型地为含碱金属或碱土金属的化合物，典型地为盐或碱，有益地中和，以形成该官能化聚烯烃-金属盐。优选地，在本发明共混物中的每种离聚物和官能化聚烯烃-金属盐中的该酸部分（或多种部分），被中和约 30~100%、优选地为至少约 40%、更优选地为至少约 60%。该酸部分优选地与碱金属或碱土金属中和，但是其它阳离子或它们的混合也可以被使用。合适的阳离子例子包括锂离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子、钡离子、铅离子、锡离子、锌离子、铝离子、或这些阳离子的混合。该优选的阳离子为锌离子、锂离子、钠离子、钙离子、和镁离子。这些阳离子优选地作为碱加入，以增加该酸部分的中和度。含有金属离子化合物的例子包括碳酸钠、氧化镁、二水合乙酸锌、氧化锌、氢氧化锌、氧化钙、氢氧化钙、氧化镁、氢氧化镁、硬脂酸锌、和硬脂酸钙。该含金属离子的混合物包括每 100% 至少约 0.01% (pph) 且不高于 50pph 的本发明该化合物。

在一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括丙烯和替换一些或全部该丙烯基聚烯烃-金属盐的羧酸单体的共聚物。在另一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括替换一些或全部该乙烯基聚烯烃-金属盐的乙烯离聚物。在另一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括接枝替换一些或全部该乙烯基聚烯烃-金属盐的功能基团的含乙烯聚合物。仍在另一种实施方式中，该聚烯烃共混物包括该第一种基体组份，如聚丙烯，和该第二种和第三者组份，其为乙烯和丙烯二者的聚烯烃-金属盐。

该聚烯烃离聚物包括 P/X/Y 共聚物，其中：P 为该烯烃共聚单体，如丙烯和/或乙烯；X 为软化共聚单体，如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，存在量为最高该聚合物的约 10%，优选地为最高约 2%；且 Y 为该功能性共聚单体，如丙烯酸或甲基丙烯酸，存在量为该聚合物的约 0.01%~20%，优选地为约 0.5~5%。

离聚物树脂，例如由 Wilmington, Delaware E. I. DuPont de Nemours and Co. 销售的商标为 SURLYN™ 的那些，适用于在该共混物中使用。这些离聚物是烯烃和通过金属离子中和 10%~90% 该羧酸基团的 α 、 β -烯键不饱和羧酸的共聚物。参见如美国专利 US3,264,272。市售的离聚物典型地包括乙烯和甲基丙烯酸或丙烯酸的共聚物。这些离聚物通常通过金属离子的类型、酸用量、和中和度来区别。

合适的乙烯离聚物包括,但不限制于, 乙烯/丙烯酸离聚物、乙烯/甲基丙烯酸离聚物、乙烯/丙烯酸/丙烯酸正丁酯离聚物、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸异丁酯离聚物、乙烯/丙烯酸/丙烯酸异丁酯离聚物、乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯离聚物、乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯离聚物、乙烯/丙烯酸/丙烯酸甲酯离聚物、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯离聚物、乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯离聚物、乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯离聚物、和它们的混合物。

该离聚物制备的手段是本领域公知的。该离聚物可以通过在该聚烯烃聚合物共混物制备过程中, 将包括亲水性部分的有机单体, 也称为离子单体, 加入到该组合物中来制备。

合适的接枝功能基团的含乙烯聚合物包括,但不限制于, 乙烯/丙烯酸、乙烯/甲基丙烯酸、乙烯/丙烯酸/丙烯酸正丁酯、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸异丁酯、乙烯/丙烯酸/丙烯酸异丁酯、乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯、乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯、乙烯/丙烯酸/丙烯酸甲酯、乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯、乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯、乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸正丁酯、和它们的混合物。这样接枝功能基团的含乙烯聚合物是市售的, 如 Wilmington, Delaware E. I. DuPont de Nemours and Co. 销售的商标为 Nucrel™ 的那些。

丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、衣康酸等等, 可以在一些情形下, 在该聚乙烯和/或丙烯和羧酸单体的共聚物的聚合过程中, 分别加入到该乙烯和/或丙烯单体中。

一种制备聚烯烃共混物的方法包括: 提供含丙烯的聚合物; 提供离聚物和/或乙烯基聚烯烃-金属盐; 提供任意可选的聚合物组份; 和共混这些组份以制备均相共混物。

一种制备丙烯基聚烯烃-金属盐的方法包括步骤: 在条件下, 将含丙烯的聚合物和包括亲水性部分的有机单体接触, 使得该丙烯聚合物用该亲水性部分官能化, 并用金属离子中和该反应产物。

一种制备乙烯基聚烯烃-金属盐的方法包括步骤: 在条件下, 将含乙烯的聚合物和包括亲水性部分的有机单体接触, 使得该乙烯聚合物用该亲水性部分官能化, 并用金属离子中和该反应产物。用金属离子中和该官能化烯烃的步骤, 可以大约在共混该聚烯烃的同时完成。在一种实施方式中, 已官能化的含丙烯单体单元的聚合物, 可以作为单

独的组份加入。

丙烯基聚烯烃-金属盐和乙烯基聚烯烃-金属盐的制备，可以在单独的反应物料中进行。可以想象得到的是，这样的反应也可以在使用官能低聚物盐的一步过程中进行。

在该聚烯烃共混物的一种实施方式中存在的可选组份，为乙烯的共聚物或官能化聚烯烃，高级 α -烯烃共聚物，和具备亲水性部分的单体。高级 α -烯烃包括如具备 4 ~ 约 20 个碳原子（如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、苯乙烯等等）、优选为 4 ~ 10 个碳原子的 α -烯烃，和最典型地这些聚合物包括乙烯和一种或多种 1-丁烯、1-己烯、或 1-辛烯。此外，该亲水性组份可以以类似于对其它离聚物描述的类型和浓度加入。

当包括时，乙烯和高级 α -烯烃共聚物的这些官能化聚烯烃或离聚物的浓度，可以为该聚烯烃共混物的约 1% ~ 20%、优选地为约 5% ~ 15%。这些离聚物，当使用时，加入到上面讨论的组份共混物中。

存在于本发明聚烯烃共混物的一种优选实施方式中的另一种可选组份是界面改性剂。其优选地为包括苯乙烯的嵌段共聚物的热塑性弹性体。术语“苯乙烯嵌段共聚物”或“苯乙烯的嵌段共聚物”，含义为具有至少一个苯乙烯重复单元嵌段片断并结合饱和或不饱和橡胶单体片断的弹性体。该组份，当包括时，有助于在该共混物中组份的相容性，且也显著地改善该聚合物相之间的粘结。在保持刚性的同时这典型地增加了该整个共混物的韧性。该组份由此为一种可选的增韧剂。

可接受的苯乙烯的嵌段共聚物包括，但不限制于，苯乙烯、乙烯和另一种链烯的共聚物。示意性的共聚物包括苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁烯)嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物、苯乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、它们的各种氢化产物。合适的苯乙烯嵌段共聚物也包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、 α -甲基苯乙烯-丁二烯- α -甲基苯乙烯嵌段共聚物、 α -甲基苯乙烯-异戊二烯- α -甲基苯乙烯嵌段共聚物等等。适用于本发明的苯乙烯嵌段共聚物的结构，可以是线性的或辐射式的，和双嵌段或

三嵌段类型。在一些实施方式中，该苯乙烯的嵌段共聚物具有至少 4 个不同的嵌段或一对双重复嵌段，如重复的苯乙烯/丁二烯或苯乙烯/乙烯丙烯嵌段，是令人期待的。

苯乙烯嵌段共聚物，可以从 Houston, Texas Shell Chemical 商标为 KRATON，和 Bartlesville, Oklahoma Phillips Petroleum Co., Inc. 商标为 K-RESIN 获得。

该苯乙烯嵌段共聚物的橡胶部分，可以是不饱和或饱和的。具备不饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物，可以包括丁二烯或异戊二烯的均聚物和这两种二烯与少量苯乙烯单体的一种或两种共聚物。当这样的嵌段为氢化的时，获得的产物是，或类似于，乙烯和 1-丁烯的规则嵌段共聚物。如果使用的该共轭二烯为异戊二烯时，获得的氢化产物是或类似于，乙烯和丙烯的规则嵌段共聚物。具备不饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物的氢化，可以通过使用催化剂来实现。

该苯乙烯的嵌段聚合物组份，当使用时，可以为该整体聚烯烃共混物的约 0.1 ~ 40%、更优选地为约 1 ~ 20%、和甚至更优选地为约 5 ~ 15%。当然，小于 0.1% 的数量也可以使用，但是其将对该共混物的性能有较小的影响。

乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯共聚物，可以用于替换或补充该苯乙烯的共聚物。优选的是，该乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯共聚物具备嵌段共聚单体单元分布。通过嵌段共聚单体单元分布，意义在于，将具有较在无规分布中预期的更多重复单元。这样的分布应通过多单体单元嵌段的无规分布来提供。这种类型聚合物可以通过单一位点催化剂如茂金属或单一位点非茂金属催化剂来制备。该包括乙烯和苯乙烯的无规苯乙烯共聚物，存在量为该整体聚烯烃共混物的约 0.1 ~ 40%、更优选地为约 1 ~ 20%、和甚至更优选地为约 5 ~ 15%。

在本发明聚烯烃共混物的一种优选实施方式中存在的另外一种可选组份，是乙烯和 α -烯烃、可选地包括至少一种非共轭二烯的半结晶或共聚物的增韧组份。

该乙烯和 α -单烯烃如丙烯的无规非结晶共聚物，是橡胶增韧剂。适用于本发明制备的增韧组份，将典型地包括约 30 ~ 90 重量%、优选地为约 40 ~ 80 重量%、和更优选地为约 50 ~ 70 重量%的第一烯烃单体（优选地为乙烯），和约 10 ~ 70 重量%、优选地为约 20 ~ 60 重量%、

和更优选地为约 30~50 重量%的第二 α -烯烃（优选地为 1-己烯或 1-辛烯）。

该无规共聚物也包括一种两种或多种烯烃如乙烯和丙烯的非结晶橡胶共聚物、和较少量的至少一种非共轭二烯的三元共聚物。虽然任意合适的非共轭二烯可以被使用，但是该二烯优选地为直链二烯、环二烯、桥环二烯、和它们的混合物。优选的直链二烯包括 1,4-环己二烯。优选的环二烯包括环辛二烯或二环戊二烯。优选的桥环二烯包括亚乙基降冰片烯。当使用二烯时，任意 $C_4 \sim C_{18}$ 链烯可以使用。一种用于在这样的三元共聚物中使用的优选二烯为亚乙基降冰片烯。

适用于本发明制备的该共聚物增韧组份，特别地当存在至少一种二烯时，将典型地包括约 30~90 重量%、优选地为约 40~80 重量%、和更优选地为约 50~70 重量%的第一烯烃单体（如乙烯）；典型地约 10~70 重量%、优选地为约 20~60 重量%、和更优选地为约 30~50 重量%的第二 α -烯烃；和典型地约 0.5~20 重量%、优选地为约 1~12 重量%、和最优选地为约 3~8 重量%的非共轭二烯。当该共聚物包括至少一种二烯时，该存在量不是典型地临界的，且低如约 0.5%二烯的树脂可以是适用的。

作为增韧组份合适的化合物，是从 Houston, Texas Exxon 的 Chemical Americas 以 VISTALON 404、2727、808 或 878，从 Middlebury, Connecticut 的 Uniroyal Chemical, Division of Crompton Corporation 以 ROYALENE 521、552 或 580，和从 Wilmington, Delaware 的 Dupont Dow Elastomers LLC 以 NORDEL 4640、2744 或 3730P 在商业上获得的。该增韧组份包括 (A) 乙烯和另一种 α -烯烃的共聚物，或 (B) 乙烯、另一种 α -烯烃和二烯的共聚物。这种增韧组份增加了该组合物的韧性性能，且改善了该共混物的抗冲击性能。

存在于这种可选的增韧组份中的合适 α -烯烃，可以包括任意 $C_3 \sim C_{18}$ 烯烃、优选地为 $C_3 \sim C_{10}$ 的烯烃。例如，丙烯、丁烯或辛烯是适用的。在一些实施方式中，优选包括乙烯和辛烯的共聚物。

在本发明的可选增韧组份中使用的这些共聚物，包括三元共聚物，可以依据对于本领域一般技术人员来说公知的各种方法来制备，如通过自由基聚合、阳离子或阴离子聚合物、或催化驱动聚合之外的一些方法。由于本领域一般技术人员知道，这些不同方法的每个可以被用

于制备具备两个或多个单元的不同类型共聚物，如所期待的接枝聚合物、嵌段聚合物、无规聚合物等等。

这种增韧组份存在量最高该整体组合物的约 40%、优选地为约 1 ~ 25%、和甚至更优选地为约 8 ~ 20%。

该聚烯烃共混物优选地包括：含丙烯单体单元的聚合物与与金属离子至少部分中和的亲水性部分，特别是羧酸，官能化的反应产物；乙烯基离聚物和/或含乙烯聚合物与与金属离子至少部分中和的亲水性部分，特别是羧酸，官能化的反应产物；可选地，半结晶含丙烯单体单元的聚合物；丙烯和 α -烯烃共聚物，如乙烯-丙烯共聚物；可选地，乙烯和高级 α -烯烃单体的离聚物或官能化聚烯烃，其为乙烯/高级 α -烯烃聚合物与亲水性部分，特别是羧酸，官能化且与金属中和的反应产物；可选地，包括乙烯和 α -烯烃、可选地包括至少一种二烯的半结晶共聚物的增韧组份；且可选地，界面改性剂和增韧剂，例如热塑性弹性体，如苯乙烯的嵌段共聚物。

该聚烯烃共混物可以包括其它性能改性试剂，到这些添加的存在不干扰该组合物性能如抗刮和损坏性能和在某些情形下的可涂装性能的程度。例如，可选的改性试剂例子包括加工助剂，如硬脂酸钙；主抗氧化剂，如 IRGANOX 1010 或 1076 酚抗氧化剂（从 Ciba Specialty Chemicals of Tarrytown, New York 获得）；次抗氧化剂如 IRGANOX 168 亚磷酸盐（从 Ciba 获得）或 SANDOSTAB PEPQ 亚磷酸盐（从 Clariant Corporation of Charlotte, North Carolina 获得）或 Ultrinox 亚磷酸盐（General Electric Specialty Chemicals of Parkersburg, West Virginia 获得）；紫外光稳定剂，如碳黑；受阻胺光稳定剂如牌号为 Tinuvin 和 Chimassorb 的产品（从 Ciba Specialty Chemicals of Tarrytown, New York 获得）；和紫外光稀释剂如苯并三唑基牌号为 Tinuvin 的产品（从 Ciba Specialty Chemicals of Tarrytown, New York 获得）；和苯甲酮基牌号为 Cyasorb 的产品（从 Cytec Industries of Stamford, Connecticut 获得）。

另一类型的改性剂是颜色浓缩剂，其可以可选地包括浓度为最高约 10%、典型地为约 1 ~ 5%。

一类改性剂的另一种例子是矿物填料。该矿物填料可以是处理或未处理的无机材料，如滑石、碳酸钙、硅灰石、氢氧化铝、硫酸钡、

硫酸钙、碳黑、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、碳纤维和/或黏土。该矿物填料可以可选地存在量为该整体组合物的最高约 40%，和典型地为约 5 ~ 25%。

每种可选的试剂可以与该共混物混合，或在制备该共混物的过程中与这些试剂混合。本发明包括一种例如通过挤出制备上述共混物的方法，本发明的聚烯烃共混物通过确保相对均相共混物生成的任意传统手段混合。

该官能化聚烯烃-金属盐，可以通过熔融共混本发明组份（即用亲水性部分官能化的含丙烯单体单元的聚合物，用亲水性部分官能化的含乙烯聚合物，和含有组份的金属离子）连续地且同时地形成。用于熔融共混聚合物和各种类型添加的技术是本领域公知的，且可以典型地在本发明的制备中使用。典型地，在一种适用于本发明制备的熔融共混操作中，该组合物的各种组份，在一台机械挤出机或混合机中结合，并随后加热到足以形成聚合物熔融体的温度。该机械混合机可以是一种连续式或间歇式混合机。合适的连续式混合机例子为单螺杆挤出机，相互齿合共旋转双螺杆挤出机，如 Werner 和 Pfleiderer ZSK™ 挤出机，反向旋转双螺杆挤出机，如由 Leistritz™ 制备的那些挤出机，和往复式单螺杆捏合机，如 Buss™ 共捏合机。合适的间歇式混合机例子是横向双辊混合机，如 Banbury™ 或 Bowling™ 混合机。

该聚烯烃共混物，可以通过在等于或高于该聚烯烃熔点的温度下在熔体中剪切混合本发明的组份来制备。“熔点”定义为在此温度下结晶固体从固态转变为液态时的第一次转化温度。该熔体温度、该熔体在该混合机中的驻留时间、和该混合机的机械设计，是几个控制在混合过程中应用于该组份的剪切量的变量。

在一种优选的实施方式中，该聚烯烃共混物通过混合用亲水性部分官能化的含丙烯单体单元的聚合物、用亲水性部分官能化的含乙烯聚合物、和含金属离子的组份，在一台标准相互齿合共旋转双螺杆挤出机如由 Leistritz™ 制备的那些挤出机中，混合来制备。这种类型装备的其它机器包括从 Berstorff™，Werner 和 Pfleiderer ZSK™，日本钢铁工业，和其它制造商获得的共旋转双螺杆挤出机。不由理论所束缚，本发明的最后聚合物共混物的市售产品等级，应是具备至少约 70mm

螺杆直径可以获得的。

一种合适传统挤出机的描述可以在美国专利US4,857,600中发现,且包括一系列区域、或模块,其执行该组合中某一种混合功能。该聚烯烃共混物组份在该主进料斗被喂入到该挤出机的初始进料区。其它试剂,如填料、热稳定剂、和上述的其它组份,也可以以干燥粉末或液体喂入到该混合挤出机的主进料斗。

该聚烯烃共混物的组份在该挤出机的初始熔融和混合区域内是均匀分布的。该聚合物熔融温度,通过一连串的捏合阶段,被升高到正好高于该聚合物共混物最高软化点的温度。在该挤出机的第一混合区域,期望的是,在约5~20秒钟的该熔融处理期限内,保持该聚合物温度在该聚合物共混物熔点之上。取决于被共混的聚合物材料的熔点,虽然任意合适的熔融温度可以被使用,但是对第一混合区域来说优选为约160℃~180℃的温度。在一种优选的实施方式中,该熔融温度可以是约165℃~175℃。

紧随第一混合区域之后,是该挤出机的第二混合区域,用于进行捏合和分布混合,以确保该聚烯烃共混物组份的足够均一分布。在这个区域的混合温度应为约160℃~270℃、优选地为约170℃~260℃。在一种优选的实施方式中,该混合温度可以为约180℃~250℃。

该混合挤出机的另一个区域包括在通过拉模板的挤出之前的熔融压塑。该熔融压塑可以用共旋转双螺杆挤出机来实现,或熔融压缩可以通过一种不相连的工艺来进行,如单螺杆挤出机或熔融传动泵。在该压塑区域的末尾,该组合物典型地通过拉模板出料。

选择地,该官能化聚烯烃-金属盐可以与聚丙烯共混,以制备本发明的该增强聚烯烃共混物。

本发明的另一方面是,一种用于制备产品制品的方法,包括成型该所述聚烯烃共混物为期望结构和该产品制品形状的步骤。

本发明也包括该获得的成型共混物和由此制备的该最后制品。由于在本发明材料中韧性和刚性的良好平衡,也具备如前所述的其它优异性能,所以本发明的聚烯烃共混物适用于许多特定的应用。例如,这种材料可以被成型为在多种内部和外部汽车部件中使用的组件。在此使用的成型,可以包括模塑和/或挤出,和注塑成型优选的所述组份的共混物。这样完成的制品具备优异的抗刮和损坏性能。

从本发明组合物获得的成型制品，显示高的抗刮和损坏性能。另外，这样完成的制品是可选地可涂装的。虽然其应被理解为任意依据本发明给出的共混物不需要具备在所有这些方面的改进性能，但是其在一定商业应用上有重要的性能。

本发明的制备制品，可以通过任意公知的热塑性制造方法来制备，且特别地通过公知的热塑性模塑法，如注射、挤压、吹塑、滚塑、反应注射和模塑技术。而且，本发明的制备制品，可以通过公知的涂装方法涂装，包括喷涂应用和模塑内涂装技术。

实施例：

本发明的这些和其它方面，可以通过参考随后的实施例得到更全面的理解，其只是本发明优选实施方式的示例，且不应解释为限制本发明。

已有技术共混物的例子包括于在表 1 中所示的对照 1~4 中。本发明共混物的代表性组合物，和它们的物理性能，在实施例 1~5 中被发现，也在表 1 中显示。这些数据显示，具备宽范围物理性能的聚烯烃共混物，可以使用本发明的组合物来制备。本发明的组合物具备优异的抗刮和损坏性能与良好的冲击强度。

为了测量表面抗刮性，依据本发明的要求对 Ford 实验室测试方法 BN 108-13 “抗刮性”进行改进。该仪器包括一种具备五个金属指针（250mm 长）的空气驱动运送板。每个金属指针的一个端点被固定，同时另一端装备一个具备一个碳化钨尖端（直径为 1.0mm）的可互换的刮痕针。将这些针承载不同的重量，以施加标准压力于该测试材料的表面。载荷被增加，正如在 Ford 实验室测试方法中容许的那样，以满足在试样表面上的所需刮痕压力。载荷压力以牛顿（N）为单位给出。

刮痕指针序号	1	20.0N
	2	15.0N
	3	10.0N
	4	5.0N
	5	2.0N

该测试样品被切割或模塑为 100mm×100mm 的尺寸，并在测试之前处于室温环境下超过 24 小时。将该测试片放置在该仪器的五个金属指

针下，并用手以大约 100mm 每秒的滑动速度从右到左推动。对每个测试片的所有测试在室温下进行。完成该测试之后，随后以数值大小 1~5 直观地评价该样品，其中：

刮痕等级	说明
1	无可见刮痕
1.5	光泽改变但无变形
2	轻度变形
2.5	中度变形
3	在刮痕中的轻度条纹
3.5	频繁的条纹
4	连续条纹
4.5	撕裂点
5	连续撕裂

表 1

聚合物	对照 1	对照 2	对照 3	对照 4	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
聚丙烯 % ¹	--	30	30	40	--	--	30	30	40
聚丙烯-MA % ²	60	30	--	20	60	60	30	--	20
聚丙烯-MA % ³	--	--	30	--	--	--	--	30	--
乙烯/甲基丙烯酸 % ⁴	40	40	40	40	40	40	40	40	30
聚乙烯(嵌段) % ⁵	--	--	--	--	--	--	--	--	10
金属离子 ppm ⁶	--	--	--	--	4	8	4	4	4
抗氧剂 IrganoxB-225 ppm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
性能									
MFR	65.2	45.1	101.6	37.7	38.9	26.3	17.6	38.2	13.1
230/2.16(dg/min) ⁷									
弯曲模量(kpsi) ⁸	149	157	152	148	159	170	154	160	133
拉伸模量(psi) ⁹	3515	3731	3715	3765	4193	4474	4290	4289	3699
悬臂梁冲击强度(ft-lb/in) ¹⁰	0.75	2.36	0.52	1.76	1.63	3.45	2.01	1.49	5.72

在 20N 下的表面刮痕	3.5	3.5	3.5	3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
在 15N 下的表面刮痕	2.5	2.5	2.5	2.5	2	2	2	2	2

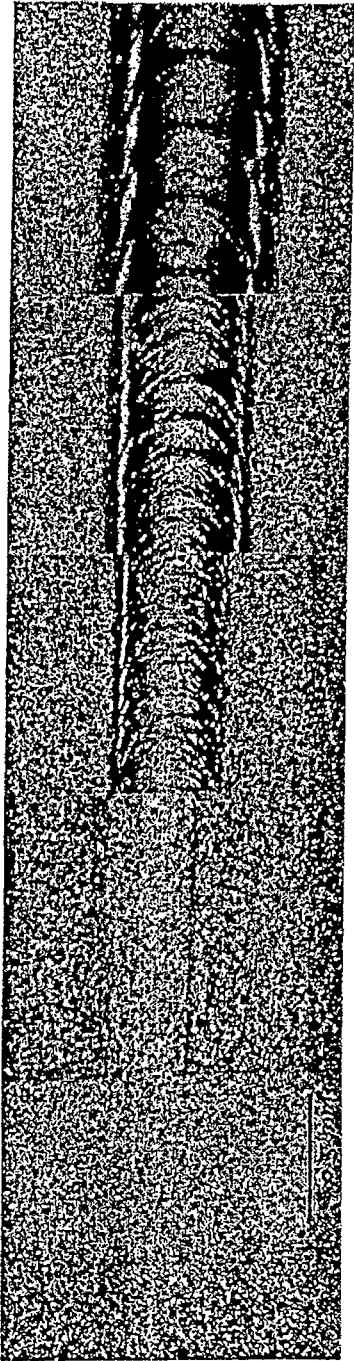
- ¹ 聚丙烯均聚物，具备 MFR=12 dg/min。
- ² 与马来酸酐（MA）官能化的聚丙烯，具备 MFR=50 dg/min。
- ³ 与马来酸酐（MA）官能化的聚丙烯，具备 MFR>200 dg/min。
- ⁴ 乙烯/甲基丙烯酸共聚物，15%MAA。
- ⁵ 氢化的苯乙烯弹性体，SEBS 嵌段共聚物。
- ⁶ 含金属离子的化合物，如乙酸锌。
- ⁷ 在 230℃ 在 2.16kg 载荷下，依据 ASTM D-1238 测量的熔体流速。
- ⁸ 在 23℃ 下，依据 ASTM D-790 测量。
- ⁹ 在 23℃ 下，依据 ASTM D-638 测量。
- ¹⁰ 抗冲击性能，在 23℃ 下在垂直于该流体的方向上，依据 ASTM D-256 测量。

对于最重指针载荷的评价报道于下面的实施例中。图 1 为刮痕等级大小的直观表示，其显示五种（5）在一台 40 倍放大的光学显微镜下的图像的一种组合。变形定义为在该测试样品上的一种永久缺口。条纹定义为在该刮痕内部形成的月牙形线条或波纹。撕裂是当该刮痕仪器断裂该测试样品表面时引起的图像。

本发明优选的聚烯烃共混物优选地具备在 20 载荷下为约 2.5 更低的刮痕等级，优选地为小于约 2.5，显示只是中等变形且没有条纹或撕裂；或在 15 载荷下为 2 或更低的刮痕等级，显示只是轻度变形且没有条纹或撕裂。

虽然本发明的优选实施方式已在附图中被阐述，且在该优选实施方式的前述详细说明书中被描述，但是将理解的是，本发明并不限定于该描述的实施方式，且可以在不背离本发明宗旨下能够多种重组和改进部件和要素。将理解的是，每种设计和实施方式的化学物品详细内容，可以在不背离由本发明教导的共混物与方法下，是些微地不同，或被本领域一般技术人员改进。

刮痕等级大小



1	2	3	4	5
无可见刮痕	轻度变形	轻度条纹	连续条纹	连续撕裂

图 1