

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 23/12

C08L 23/16 C08J 3/00

B29C 47/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00800407.2

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1119373C

[22] 申请日 2000.3.23 [21] 申请号 00800407.2

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 26 [33] JP [31] 84339/1999

[86] 国际申请 PCT/JP00/01780 2000. 3. 23

[87] 国际公布 WO00/58398 日 2000. 10. 5

[85] 进入国家阶段日期 2000. 11. 24

[71] 专利权人 出光石油化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 杉田泰久 佐伯孝 中岛弘贵

中川将 三桥谦一 小幡宽

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

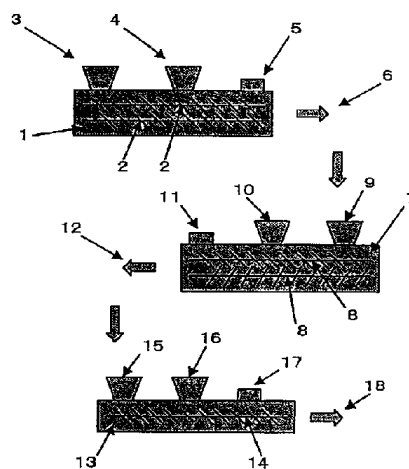
代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图 1 页

[54] 发明名称 丙烯系树脂组合物及其制造方法

[57] 摘要

具有特定性状的 2 种丙烯聚合物 100 重量份中  
添加特定的弹性体 0 ~ 50 重量份、和无机填料 0 ~  
50 重量份组成的丙烯系树脂组合物；在一种或两种  
以上丙烯聚合物群组成的两种聚合物群熔融混炼  
时，在形成基础聚合物的丙烯均聚部和形成分散相  
的丙烯非晶部之间的粘度差小的情况下在熔融混炼  
后直接添加另一种聚合物群、熔融混炼，在粘度差  
大的情况下在各聚合物群分别熔融混炼之后，将其  
进一步熔融混炼的制造方法。提供高刚性、高冲击  
性、高流动性、和外观优异的丙烯系树脂组合物及  
其制造方法。



ISSN 1008-4274

1. (A) 下述 (A-1) 成分与 (A-2) 成分组成的丙烯系树脂组合物:

(A-1): 有下述 (a1) ~ (a5) 性状的丙烯均聚物和/或丙烯-  
5 乙烯嵌段共聚物 60 ~ 80% (质量),

(a1) 二甲苯不溶物份量为 90 ~ 100% (质量),

(a2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性指标为 96.5% 以上,

(a3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的特性粘度 $[\eta]_{1-c}$   
10 为 0.6 ~ 1.1 dl/g,

(a4) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 15 ~ 45% (质量),

(a5) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 二甲苯可溶成分的特性粘度 $[\eta]_{1-A}$  为 2.5 ~ 5.0 dl/g, 且 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-c} < 6.5$ ;

15 (A-2): 有下述 (a'1) ~ (a'5) 性状的丙烯-乙烯嵌段共聚物 40 ~ 20% (质量)

(a'1) 二甲苯不溶物份量为 70 ~ 90 质量份,

(a'2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性指标为 96.5% 以上,

20 (a'3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的特性粘度 $[\eta]_{2-c}$  为 1.1 ~ 1.8 dl/g,

(a'4) 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 15 ~ 45% (质量),

(a'5) 二甲苯可溶成分的特性粘度 $[\eta]_{2-A}$  为 6.0 ~ 10.0 dl/g, 且 $4.0 < [\eta]_{2-A}/[\eta]_{2-c} < 6.5$ .

25 2. 权利要求 1 记载的丙烯系树脂组合物, 其中, (A-1) 成分是丙烯均聚物或丙烯-乙烯嵌段共聚物, 而且在含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下有 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-c} < 4.0$  的性状。

3. 权利要求 1 记载的丙烯系树脂组合物, 其中, (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物, 而且有 $4.0 \leq [\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-c} < 6.5$  的性状。

30 4. 权利要求 1 ~ 3 中任何一项记载的丙烯系树脂组合物, 它是用 L/D 为 20 ~ 60 的同方向旋转双螺杆挤塑机同时熔融混炼 (A-1) 成分和 (A-2) 成分而得到的。

5. 权利要求 2 记载的丙烯系树脂组合物, 它是用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机先熔融混炼 (A-2) 成分、然后向其中添加 (A-1) 成分、熔融混炼而得到的。

6. 权利要求 5 记载的丙烯系树脂组合物, 它是 (A-2) 成分作为顶部加料、(A-1) 成分作侧面进料而得到的。

7. 权利要求 3 记载的丙烯系树脂组合物, 它是用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机对 (A-1) 成分和 (A-2) 成分各自单独熔融混炼、造粒, 然后将其合并、熔融混炼而得到的。

8. 丙烯系树脂组合物, 包含 (A) 权利要求 1~7 中任何一项记载的丙烯系树脂组合物 100 质量份, 以下 (B) 成分组成的弹性体 50 质量份以下 (但不包括 0), 和/或 (C) 无机填料 50 质量份以下 (但不包括 0):

(B): 下述 (B-1) 成分和/或 (B-2) 成分组成的弹性体

(B-1): 有下述 (b1)、(b2) 性状的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

(b1):  $\alpha$ -烯烃量为 10~40% (摩尔),

(b2): 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9~2.5 dl/g;

(B-2): 有下述 (b'1)、(b'2) 性状的苯乙烯系弹性体

(b'1) 苯乙烯量为 12~50% (质量),

(b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1~2.0 dl/g。

9. 丙烯系树脂组合物的制造方法, 包含 (A) 权利要求 1~7 中任何一项记载的丙烯系树脂组合物 100 质量份、下述 (B) 成分组成的弹性体 50 质量份以下 (但不包括 0)、和/或 (C) 无机填料 50 质量份以下 (但不包括 0), 用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机、或串联型混炼机, 进行熔融混炼:

(B): 下述 (B-1) 成分和/或 (B-2) 成分组成的弹性体

(B-1): 有下述 (b1)、(b2) 性状的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

(b1):  $\alpha$ -烯烃量为 10~40% (摩尔),

(b2): 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9~2.5 dl/g;

(B-2): 有下述 (b'1)、(b'2) 性状的苯乙烯系弹性体

(b'1) 苯乙烯量为 12~50% (质量),

(b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1 ~ 2.0 dl/g.

10. 丙烯系树脂组合物的制造方法, 包含按权利要求 1 定义的 (A-2) 成分先用 L/D 为 20 ~ 60 的同方向旋转双螺杆挤塑机熔融混炼、造粒, 然后向其中添加按权利要求 1 定义的 (A-1) 成分, 使之与 (A-2) 成分合在一起达到 100 质量份的量, 和相对于 (A-1) 成分与 (A-2) 成分合计 100 质量份而言下述 (B) 成分组成的弹性体 50 质量份以下, 但不包括 0, 和/或相对于 (A-1) 成分与 (A-2) 成分合计 100 质量份而言 (C) 无机填料 50 质量份以下, 但不包括 0, 用串联型混炼机熔融混炼:

10 (B): 下述 (B-1) 成分和/或 (B-2) 成分组成的弹性体

(B-1): 有下述 (b1)、(b2) 性状的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

(b1):  $\alpha$ -烯烃量为 10 ~ 40% (摩尔),

(b2): 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9 ~ 2.5 dl/g;

15 (B-2): 有下述 (b'1)、(b'2) 性状的苯乙烯系弹性体

(b'1) 苯乙烯量为 12 ~ 50% (质量),

(b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1 ~ 2.0 dl/g.

11. 权利要求 9 或 10 记载的丙烯系树脂组合物的制造方法, 其中, 串联型混炼机包含异向旋转的有通气口, L/D 为 3 ~ 20 的双螺杆混炼机和有通气口, L/D 为 5 ~ 60 的单螺杆挤塑机或有通气口, L/D 为 5 ~ 60 的双螺杆挤塑机。

## 丙烯系树脂组合物及其制造方法

技术领域

5 本发明涉及丙烯系树脂组合物及其制造方法。详细地说，涉及由特定的两群丙烯聚合物群组成的丙烯系树脂组合物，和该树脂组合物、弹性体与无机填料组成的丙烯系树脂组合物及其制造方法。

背景技术

10 在汽车零部件、家用电器零部件、住宅设备零部件等相关领域中，对高刚性、高冲击性、高流动性且外观优异的高性能聚丙烯一直有需求。然而，对于这样的高性能化需求，即使采用将特性不同的两种以上丙烯系树脂掺合来得到树脂组合物的方法，要确保均一性也是困难的，因此耐冲击性低下、外观变得不良，难以达到高度的物性均衡。

15 此外，有人提出了用连续聚合装置制造丙烯-乙烯嵌段共聚物的方案（特开平 5-194685 号公报），但容易产生称之为麻点（鱼眼）的不良部分，难以得到外观良好的产品。进而，为了防止麻点（鱼眼）发生，也有人提出了对凝聚体给予高剪切应力而使之减少的方法（特开平 6-339920 号公报、特开平 9-176230 号公报），但会引起树脂劣化、造成物性低下，因而不好。

20 本发明的目的是提供高刚性、高冲击性、高流动性、和外观优异的丙烯系树脂组合物及其制造方法。

发明公开

25 本发明者等人，对上述课题进行锐意研究的结果，发现两种以上丙烯系聚合物熔融混炼时，熔融混炼后形成连续相的丙烯均聚部与形成分散相的非晶部（更严格地说是乙烯-丙烯共聚部）之间粘度差小的一方产生的麻点少，进而，在其粘度差大的情况下，这些聚合物各自进行熔融混炼后，再将其合在一起进一步熔融混炼的方法是有效的，在这一发现的基础上，完成了本发明。本发明的要旨如下：

30 [1] (A) 下述 (A-1) 成分与 (A-2) 成分组成的丙烯系树脂组合物：

(A-1)：有下述 (a1) ~ (a5) 性状的丙烯均聚物和/或丙烯-乙烯嵌段共聚物 60~80% (质量)，

(a1) 二甲苯不溶物份量为 90~100% (质量),

(a2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性指标为 96.5% 以上,

5 (a3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的特性粘度 $[\eta]_{1-C}$ 为 0.6~1.1 dl/g,

(a4) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 15~45% (质量),

(a5) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 二甲苯可溶成分的特性粘度 $[\eta]_{1-A}$ 为 2.5~5.0 dl/g, 且 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.5$ ;

10 (A-2): 有下述 (a'1) ~ (a'5) 性状的丙烯-乙烯嵌段共聚物 40~20% (质量)

(a'1) 二甲苯不溶物份量为 70~90 质量份,

(a'2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性指标为 96.5% 以上,

15 (a'3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的特性粘度 $[\eta]_{2-C}$ 为 1.1~1.8 dl/g,

(a'4) 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 15~45% (质量),

(a'5) 二甲苯可溶成分的特性粘度 $[\eta]_{2-A}$ 为 6.0~10.0 dl/g, 且  $4.0 < [\eta]_{2-A}/[\eta]_{2-C} < 6.5$ 。

20 [2] 上述 [1] 记载的丙烯系树脂组合物, 其中, (A-1) 成分 是丙烯均聚物或丙烯-乙烯嵌段共聚物, 而且在含有丙烯-乙烯嵌段 共聚物的情况下有 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 4.0$  的性状。

[3] 上述 [1] 记载的丙烯系树脂组合物, 其中, (A-1) 成分 含有丙烯-乙烯嵌段共聚物, 而且有  $4.0 \leq [\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.5$  的性状。

25 [4] 上述 [1] ~ [3] 中任何一项记载的丙烯系树脂组合物, 它 是用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机同时熔融混炼 (A-1) 成分和 (A-2) 成分而得到的。

[5] 上述 [2] 记载的丙烯系树脂组合物, 它是用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机先熔融混炼 (A-2) 成分、然后向其中添 30 加 (A-1) 成分、熔融混炼而得到的。

[6] 上述 [5] 记载的丙烯系树脂组合物, 它是以 (A-2) 成分 作为顶部加料、(A-1) 成分作侧面进料而得到的。

[7] 上述 [3] 记载的丙烯系树脂组合物，它是用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机对 (A-1) 成分和 (A-2) 成分各自单独熔融混炼、造粒，然后将其合并、熔融混炼而得到的。

[8] 丙烯系树脂组合物，包含 (A) 上述 [1] ~ [7] 中任何一项记载的丙烯系树脂组合物 100 质量份，以下 (B) 成分组成的弹性体 50 质量份以下 (但不包括 0)，和/或 (C) 无机填料 50 质量份以下 (但不包括 0)：

(B)：下述 (B-1) 成分和/或 (B-2) 成分组成的弹性体

(B-1)：有下述 (b1)、(b2) 性状的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

(b1)： $\alpha$ -烯烃量为 10~40% (摩尔)，

(b2)：特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9~2.5 dl/g；

(B-2)：有下述 (b'1)、(b'2) 性状的苯乙烯系弹性体

(b'1) 苯乙烯量为 12~50% (质量)，

(b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1~2.0 dl/g。

[9] 丙烯系树脂组合物的制造方法，包含 (A) 上述 [1] ~ [7] 中任何一项记载的丙烯系树脂组合物 100 质量份、下述 (B) 成分组成的弹性体 50 质量份以下 (但不包括 0)、和/或 (C) 无机填料 50 质量份以下 (但不包括 0)，用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机、或串联型混炼机，进行熔融混炼：

(B)：下述 (B-1) 成分和/或 (B-2) 成分组成的弹性体

(B-1)：有下述 (b1)、(b2) 性状的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

(b1)： $\alpha$ -烯烃量为 10~40% (摩尔)，

(b2)：特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9~2.5 dl/g；

(B-2)：有下述 (b'1)、(b'2) 性状的苯乙烯系弹性体

(b'1) 苯乙烯量为 12~50% (质量)，

(b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1~2.0 dl/g。

[10] 丙烯系树脂组合物的制造方法，包含 (A-2) 成分先用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机熔融混炼、造粒，然后向其中添加丙烯均聚物或丙烯-乙烯嵌段共聚物并在含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下有 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 4.0$  的性状的 (A-1) 成分，使之与 (A-2)

成分合在一起达到 100 质量份的量，和相对于 (A-1) 成分与 (A-2) 成分合计 100 质量份而言下述 (B) 成分组成的弹性体 50 质量份以下 (但不包括 0)，和/或相对于 (A-1) 成分与 (A-2) 成分合计 100 质量份而言 (C) 无机填料 50 质量份以下 (但不包括 0)，用串联型混炼机熔融混炼：

(B)：下述 (B-1) 成分和/或 (B-2) 成分组成的弹性体

(B-1)：有下述 (b1)、(b2) 性状的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

(b1)： $\alpha$ -烯烃量为 10~40% (摩尔)，

10 (b2)：特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9~2.5 dl/g；

(B-2)：有下述 (b'1)、(b'2) 性状的苯乙烯系弹性体

(b'1) 苯乙烯量为 12~50% (质量)，

(b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1~2.0 dl/g。

[11] 上述 [9] 或 [10] 记载的丙烯系树脂组合物的制造方法，

15 其中，串联型混炼机包含异向旋转双螺杆混炼机 (有通气口，L/D 为 3~20) 和单螺杆挤塑机 (有通气口，L/D 为 5~60) 或双螺杆挤塑机 (有通气口，L/D 为 5~60)。

[12] 用上述 [9] ~ [11] 中任何一项记载的制造方法得到的丙烯系树脂组合物。

20 附图简单说明

图 1 是本发明制造方法中一种形态的示意图。

各序号的含义如下：

- 1 双螺杆混炼机 (同方向)
- 2 螺杆
- 3 顶部加料器
- 4 侧面进料器
- 5 通气口
- 6 粒料
- 7 串联型混炼机：双螺杆混炼机 (异向)
- 8 螺杆
- 9 顶部加料器
- 10 侧面进料器

- 11 通气口
- 12 混炼材料（熔融状态或半熔融状态）
- 13 串联型混炼机：单螺杆挤塑机
- 14 螺杆
- 15 顶部加料器
- 16 侧面进料器
- 17 通气口
- 18 粒料

#### 发明最佳实施形态

在说明本发明之前，先就本发明中使用的分析测定方法说明如下。

〔二甲苯不溶成分量、可溶成分量测定〕

对 25℃二甲苯的可溶成分和不溶成分用如下方法取得。即，首先

- 5 (1) 精秤试样  $5 \pm 0.05\text{g}$ ，放入 1000 毫升纳希型烧瓶中，进一步添加 BHT（抗氧化剂） $1 \pm 0.05\text{g}$ ，然后投入转子和对二甲苯  $700 \pm 10$  毫升。然后 (2) 在纳希型烧瓶上安装冷凝器，边使转子旋转，边用  $140 \pm 5$  °C 的油浴使烧瓶加热  $120 \pm 30$  分钟，使试样溶解于对二甲苯中。然后 (3) 把烧瓶内容物倾入 1000 毫升烧杯中，然后烧杯内的溶液边用搅
- 10 拌器搅拌边放置冷却直至达到室温（25℃）（8 小时以上），然后用金属网滤取析出物。(4) 滤液进一步用滤纸过滤，然后将此滤液倾入用 3000 毫升烧杯盛放的甲醇  $2000 \pm 100$  毫升中，此液在室温（25℃）边用搅拌器搅拌边放置 2 小时以上。然后，(5) 用金属网滤取析出物之后，风干 5 小时以上，然后用真空干燥机在  $100 \pm 5$  °C 干燥 240~270
- 15 分钟，回收 25℃二甲苯可溶成分。

- 另一方面，(6) 上述 (3) 中用金属网滤取的析出物和 (4) 的操作所得到的滤纸上的析出物合并，再一次按照上述 (1) 和 (2) 的方法溶解于对二甲苯中之后，尽快趁热转移到用 3000 毫升烧杯盛放的  $2000 \pm 100$  毫升甲醇中，用搅拌器搅拌 2 小时以上，然后在室温（25
- 20 °C）放置过夜。然后 (7) 用金属网滤取析出物之后，风干 5 小时以上，然后用真空干燥机在  $100 \pm 5$  °C 干燥 240~270 分钟，回收 25℃二甲苯不溶成分。对 25℃二甲苯可溶成分的含量 (x)，若试样质量为 Ag，上述 (5) 回收的可溶成分的质量为 Cg，则表示为

$$x (\text{质量}\%) = 100 \times C/A$$

而不溶成分的含量表示为  $(100 - x)$  质量%。

〔二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性测定〕

上述二甲苯不溶成分 1g 用索格利特萃取器以沸腾正庚烷萃取 6 小时，然后，不溶成分风干 5 小时以上，然后用真空干燥机在  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  干燥 240~270 分钟，就能得到二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分。

要说明的是，上述成分的立体规则性指标是用以下方法求出的值。

即，在  $25^\circ\text{C}$  二甲苯不溶成分的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中，可以观察到甲基碳的信号受到立体规则性的影响，在低磁场至高磁场范围内分裂成 mmmm、mmmr、rmmr、mmrr、mmrm+rrmr、rmmr、rrrr、mrrr、mrrm 等 9 个峰。这 9 个峰中，着眼于峰强度高的 mmmm、mmmr、mmrr、mmrm+rrmr、rrrr、mrrm 等 6 个峰，用下式算出该不溶成分的立体规则性指标：

立体规则性指标 (%) =  $L_{\text{mmmm}} \times 100 / (L_{\text{mmmm}} + L_{\text{mmmr}} + L_{\text{mmrr}} + L_{\text{mmrm+rrmr}} + L_{\text{rrrr}} + L_{\text{mrrm}})$  式中， $L_{\text{mmmm}}$ 、 $L_{\text{mmmr}}$ 、 $L_{\text{mmrr}}$ 、 $L_{\text{mmrm+rrmr}}$ 、 $L_{\text{rrrr}}$  和  $L_{\text{mrrm}}$  分别是  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中 mmmm、mmmr、mmrr、mmrm+rrmr、rrrr 和 mrrm 峰从基线起的高度。但 mmmm 峰是由化学位移和强度各异的多个离散点构成的，这些离散点有时都与本来的峰位置 (21.86 ppm) 不一致。在这种情况下，通过本来的峰位置的低磁场和高磁场侧 2 个离散点分别引 2 条直线，以其交点作为峰位置。此外，mmmr 峰骑在 mmmm 的主峰的谱尾上，因而这些峰从基线起的高度是按照常法进行修正后求出的。

〔特性粘度  $[\eta]$  的测定〕

将试样溶解于 1, 2, 3, 4-四氢化萘中，在  $135^\circ\text{C}$  测定。

〔MI 测定〕

按照 JIS K7210，在  $230^\circ\text{C}$ 、荷重 21.16 N 测定。

〔二甲苯可溶成分中的乙烯量的测定〕

对  $25^\circ\text{C}$  二甲苯的可溶成分的乙烯单元含量是用以下方法求出的值。

即，测定试样的  $^{13}\text{C}$ -NMR，从其谱线中 35~21ppm〔四甲基甲硅烷 (TMS) 化学位移基准〕范围内 7 个峰强度，首先用下式计算乙烯 (E)、丙烯 (P) 的三单元组连锁分率 (摩尔%)：

$$f_{EPE} = [K (T\delta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{PPE} = [K (T\beta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{EEE} = [K (S\gamma\delta) / 4T + K (S\delta\delta) / 2T] \times 100$$

$$f_{PPP} = [K (T\beta\beta) / T] \times 100$$

$$5 \quad f_{PEE} = [K (S\beta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{PEP} = [K (S\beta\beta) / T] \times 100$$

式中  $T = K (T\delta\delta) + K (T\beta\delta) + K (S\gamma\delta) / 4 + K (S\delta\delta) / 2 + K (T\beta\beta) + K (S\beta\delta) + K (S\beta\beta)$

10 其中，例如， $f_{EPE}$  表示 EPE 三单元组连锁分率（摩尔%）， $K (T\delta\delta)$  表示属于  $T\delta\delta$  碳的峰的积分强度。

以下，用上述三单元组连锁分率，借助于下式计算乙烯单元含量（质量%）：

15 乙烯单元含量（质量%） =  $28 \{ 3 f_{EEE} + 2 (f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} \times 100 / [28 \{ 3 f_{EEE} + 2 (f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} + 42 \{ 3 f_{PPP} + 2 (f_{PPE} + f_{PEP}) + f_{EPE + PEE} \}]$ 。

〔本发明第一形态〕

本发明第一形态是 (A) 下述 (A-1) 成分与 (A-2) 成分组成的丙烯系树脂组合物：

20 (A-1)：有下述 (a1) ~ (a5) 性状的丙烯均聚物和/或丙烯-乙烯嵌段共聚物 60~80% (质量)，

(a1) 二甲苯不溶物份量为 90~100% (质量)，

(a2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的组分的立体规则性指标为 96.5% 以上，

25 (a3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的组分的特性粘度  $[\eta]_{1-C}$  为 0.6~1.1 dl/g，

(a4) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下，二甲苯可溶成分中的乙烯量为 15~45% (质量)，

(a5) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下，二甲苯可溶成分的特性粘度  $[\eta]_{1-A}$  为 2.5~5.0 dl/g，且  $[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-C} < 6.5$ ；

30 (A-2)：有下述 (a'1) ~ (a'5) 性状的丙烯-乙烯嵌段共聚物 40~20% (质量)

(a'1) 二甲苯不溶物份量为 70~90 质量份，

(a'2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性指标为 96.5% 以上,

(a'3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的的特性粘度 $[\eta]_{2-C}$ 为 1.1~1.8 dl/g,

5 (a'4) 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 15~45% (质量),

(a'5) 二甲苯可溶成分的特性粘度 $[\eta]_{2-A}$ 为 6.0~10.0 dl/g, 且  $4.0 < [\eta]_{2-A}/[\eta]_{2-C} < 6.5$ 。

以下说明各成分。

(A-1) 丙烯均聚物和/或丙烯-乙烯嵌段共聚物

10 本发明中, (A-1) 成分是有 (a1) ~ (a5) 的性状的丙烯均聚物和/或丙烯-乙烯嵌段共聚物。即, (A-1) 成分可以是①1 种丙烯均聚物、②2 种以上丙烯均聚物的混合物、③1 种丙烯-乙烯嵌段共聚物、④2 种以上丙烯-乙烯嵌段共聚物的混合物、⑤1 种以上丙烯均聚物和 1 种以上丙烯-乙烯嵌段共聚物的混合物中任何一种, 但在任何

15 一种情况下均具有 (a1) ~ (a5) 的性状。

(a1) 二甲苯不溶物份量是 90~100% (质量)。这是以 (A-1) 成分总量为 100% (质量) 时的含量。若二甲苯不溶物份量少于 90% (质量), 则刚性下降。

20 (a2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性指标为 96.5% 以上、较好 97.0% 以上。

(a3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的的特性粘度 $[\eta]_{1-C}$ 为 0.6~1.1 dl/g、较好为 0.65~1.0 dl/g。若 $[\eta]_{1-C}$ 小于 0.6 dl/g, 则耐冲击性下降, 而若大于 1.1 dl/g, 则流动性不足。

25 (a4) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 15~45% (质量)、较好 25~45% (质量)、更好 25~35% (质量)。若乙烯量小于 15% (质量), 则低温耐冲击性下降, 而若大于 45% (质量), 则耐面冲击性下降。

30 (a5) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 二甲苯可溶成分的特性粘度 $[\eta]_{1-A}$ 为 2.5~5.0 dl/g, 且 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.5$ , 较好 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.3$ 。若 $[\eta]_{1-A}$ 小于 2.5 dl/g, 则流痕外观恶化, 而若大于 5.0 dl/g, 则耐面冲击性下降。若 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} \geq 6.5$ , 则耐面冲击性下降, 有麻点出现, 外观恶化。

作为 (A-1) 成分, 有丙烯均聚物、或丙烯-乙烯嵌段共聚物, 而且在含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 较好有  $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 4.0$  的性状。此外, 作为 (A-1) 成分, 较好含有丙烯-乙烯嵌段共聚物, 并具有  $4.0 \leq [\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.5$  的性状。

5 (A-2) 丙烯-乙烯嵌段共聚物

本发明中使用的 (A-2) 成分是有 (a'1) ~ (a'5) 的性状的丙烯-乙烯嵌段共聚物。即, (A-2) 成分可以是①1种丙烯-乙烯嵌段共聚物、②2种以上丙烯-乙烯嵌段共聚物的混合物中任何一种, 但在任何一种情况下都具有下述 (a'1) ~ (a'5) 的性状。

10 (a'1) 二甲苯不溶物份量为 70~90 质量。这是以 (A-2) 成分总量为 100% (质量) 时的配合量。二甲苯不溶物份量若小于 70% (质量) 则刚性下降, 而若大于 90% (质量) 则出现流痕而使外观恶化, 耐冲击性下降。

15 (a'2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性指标为 96.5% 以上, 较好为 97.0% 以上。若立体规则性指标小于 96.5%, 则刚性下降。

20 (a'3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的特性粘度  $[\eta]_{2-C}$  为 1.1~1.8 dl/g、较好为 1.3~1.6 dl/g。 $[\eta]_{2-C}$  若小于 1.1 dl/g 则伸长、面冲击特性、麻点出现、外观均恶化, 而若小于 1.8 dl/g 则出现流痕而使外观恶化。

(a'4) 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 15~45% (质量)、较好 25~45% (质量)、更好 25~35% (质量)、若乙烯量少于 15% (质量) 则低温冲击性下降, 若多于 45% (质量) 则伸长、耐面冲击性下降。

25 (a'5) 二甲苯可溶成分的特性粘度  $[\eta]_{2-A}$  为 6.0~10.0 dl/g, 且  $4.0 < [\eta]_{2-A}/[\eta]_{2-C} < 6.5$ , 较好  $[\eta]_{2-A}/[\eta]_{2-C} < 6.3$ 。

$[\eta]_{2-A}$  若小于 6.0 dl/g, 则有流痕出现而使外观恶化, 若大于 10.0 dl/g, 则伸长、耐面冲击性下降、若  $4.0 \geq [\eta]_{2-A}/[\eta]_{2-C}$ , 则难以使外观保持良好且使流动性也维持良好状态, 而若  $[\eta]_{2-A}/[\eta]_{2-C} \geq 6.5$ , 则伸长、面冲击特性、麻点出现、外观均恶化。

30 作为较好的 (A) 成分, 是如下所述。

(A) 下述 (A-1) 成分与 (A-2) 成分组成的丙烯系树脂组合物:

(A-1) : 有下述 (a1) ~ (a5) 性状的丙烯均聚物和/或丙烯-乙烯嵌段共聚物 60~80% (质量),

(a1) 二甲苯不溶物份量为 90~100% (质量),

(a2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的组成的立体规则性指标为 96.5% 以上,

(a3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的组成的特性粘度 $[\eta]_{1-C}$ 为 0.6~1.1 dl/g,

(a4) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 25~45% (质量),

(a5) 在 (A-1) 成分含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下, 二甲苯可溶成分的特性粘度 $[\eta]_{1-A}$ 为 2.5~5.0 dl/g, 且 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.3$ ;

(A-2) : 有下述 (a'1) ~ (a'5) 性状的丙烯-乙烯嵌段共聚物 40~20% (质量)

(a'1) 二甲苯不溶物份量为 70~90 质量份,

(a'2) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的组成的立体规则性指标为 96.5% 以上,

(a'3) 二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的组成的特性粘度 $[\eta]_{2-C}$ 为 1.1~1.8 dl/g,

(a'4) 二甲苯可溶成分中的乙烯量为 25~45% (质量),

(a'5) 二甲苯可溶成分的特性粘度 $[\eta]_{2-A}$ 为 6.0~10.0 dl/g, 且 $4.0 < [\eta]_{2-A}/[\eta]_{2-C} < 6.3$ 。

(A) 成分

(A) 成分包含上述 (A-1) 成分 60~80% (质量) 和上述 (A-2) 成分 40~20% (质量)。(A-1) 成分若小于 60% (质量), 或 (A-2) 成分若大于 40% (质量), 则流动性下降、刚性不足。(A-1) 成分若大于 80% (质量)、或 (A-2) 成分若小于 20% (质量), 则耐冲击性下降、流痕出现、外观恶化。

而且, 上述 (A-1) 成分和 (A-2) 成分可以用以下所述制造方法得到。

关于本发明中使用的 (A-1) 成分和 (A-2) 成分的丙烯均聚物或丙烯-乙烯嵌段共聚物的制造方法, 只要是能得到满足上述条件的聚丙烯系聚合物的方法即可, 没有特别限制, 可以采用各种各样的方

法。例如，可以采用在聚合反应装置中，用能给出全同立构聚丙烯的聚合催化剂，分阶段、较好分 2 阶段调整聚合条件而使各成分达到预定比例，从而使丙烯分阶段聚合，得到丙烯均聚物之后，在这种均聚物的存在下，进一步使丙烯和乙烯共聚的方法等。其中，作为分阶段

5 改变聚合条件的方法，既可以间歇式地进行，也可以连续式地进行。此外，既可以先使分子量高的成分聚合之后再使分子量低的成分聚合，并调整聚丙烯各成分使之达到预定比例，也可以先使分子量低的成分聚合之后再使分子量高的成分聚合，并调整聚丙烯各成分使之达到预定比例。

10 聚合形式没有特别限制，淤浆聚合、气相聚合、本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合中任何一种方法均可使用。关于聚合条件，各阶段的聚合温度通常都在  $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、较好在  $30\sim 90^{\circ}\text{C}$  的范围内选择，而聚合压力通常都在常压 $\sim 4.5\text{MPa}\cdot\text{G}$ 、较好在  $1\sim 4.0\text{MPa}\cdot\text{G}$  的范围内选择。此外，在任何一个阶段，聚合物的分子量调节都可以通过已知手

15 段例如调节聚合器中的氢浓度来进行。

本发明中使用的聚丙烯系树脂制造时，可以使用的、能给出全同立构聚丙烯的聚合催化剂有多种多样，例如，可以列举镁、钛、卤素原子和电子给体组成的固体催化剂成分，以及必要时可以使用的结晶性聚烯烃构成的固体成分、有机铝化合物、和常用电子给予性化合物

20 组成的聚合催化剂。

#### 〔本发明第二形态〕

本发明的第二形态涉及上述 (A-1) 成分和 (A-2) 成分熔融混炼得到的丙烯系树脂组合物。这种丙烯系树脂组合物，实质上相当于以上所述的丙烯系树脂组合物 (I)。

25 本发明第二形态之一，是用 L/D 为  $20\sim 60$  的同方向旋转双螺杆挤塑机，使上述 (A-1) 成分和 (A-2) 成分同时熔融混炼得到的树脂组合物。作为同时熔融混炼的方法，可以列举 (A-1) 成分和 (A-2) 成分从顶部加料到所述挤塑机中熔融混炼作为较好的方法。

又，本发明第二形态的另一方面着眼于上述 (A-1) 成分和 (A-2) 成分熔融混炼时 (A-1) 成分的粘度比、混炼机和各成分的混炼

30 顺序。

即，用 L/D 为  $20\sim 60$  的同方向旋转双螺杆挤塑机先将 (A-2)

成分熔融混炼，然后向其中添加丙烯均聚物或丙烯-乙烯嵌段共聚物而且在含有丙烯-乙烯嵌段共聚物的情况下有 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 4.0$ 的性状的(A-1)成分、熔融混炼得到的丙烯系树脂组合物。具体地说，较好的可以列举用所述挤塑机、以(A-2)成分为顶部加料、以(A-1)成分为侧面进料而得到的丙烯系树脂组合物。如果 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} \geq 4.0$ ，则有麻点发生，而且恐怕会发生树脂组合物的物性下降或外观恶化。

进而，本发明第二形态的另一方面是，用L/D为20~60的同方向旋转双螺杆挤塑机，使含有丙烯-乙烯嵌段共聚物并具有 $4.0 \leq [\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.5$ 的性状的(A-1)成分和(A-2)成分各自单独熔融混炼、造粒，然后将其合并、熔融混炼而得到的丙烯系树脂组合物。若 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} \geq 6.5$ ，则不能充分熔融混炼，主要是特性粘度高的成分不能分散而成为麻点，恐怕会成为所得到树脂组合物的耐冲击性等机械物性下降或外观不良的原因。

在本发明的上述任何一个方面中，作为挤塑机，凡具有一个以上通气口者，因低分子量成分、挥发成分难以混入丙烯树脂组合物中而更好。用上述同方向旋转双螺杆挤塑机之所以较好的另一个理由是麻点减少和混合均一化的性能优异。此外，L/D是20~60、较好是20~50。若L/D超出20~60的范围，则要么成为不必要动力消耗的原因，要么有使树脂发热、引起品质下降之虞，而且有时不能得到均匀混炼和充分升压。

本发明第二形态就是如上所述的丙烯系树脂组合物，但即使在这样的树脂组合物中，如果要对更好的形态加以描述，则也可以说侧重于在(A-1)成分与(A-2)成分熔融混炼来制造(A)成分时，在从(A-1)成分中的丙烯均聚物和/或丙烯-乙烯嵌段共聚物中选择的一种或两种以上的组合组成的聚合物群中，根据 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C}$ 的比值，调整各成分的熔融混炼顺序。因此，能得到更均匀、高品质、好的丙烯系树脂组合物。

〔本发明第三形态〕

本发明的第三形态是一种丙烯系树脂组合物，包含(A)上述丙烯系树脂组合物100质量份，以下(B)成分组成的弹性体50质量份以下(但不包括0)，和/或(C)无机填料50质量份以下(但不包括0)：

(B)：下述(B-1)成分和/或(B-2)成分组成的弹性体

(B-1) : 有下述 (b1)、(b2) 性状的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

(b1) :  $\alpha$ -烯烃量为 10~40% (摩尔),

(b2) : 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9~2.5 dl/g;

5 (B-2) : 有下述 (b'1)、(b'2) 性状的苯乙烯系弹性体

(b'1) 苯乙烯量为 12~50% (质量),

(b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1~2.0 dl/g。

以下说明各成分。

(A) 成分

10 (A) 成分是上述丙烯系树脂组合物 (I) 100 质量份。

(B) 成分

(B-1) 乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

15 本发明中使用的 (B-1) 成分包含乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体中一种或两种以上的组合, 而且都必须具有以下性状 (b1)~(b2)。要说明的是,  $\alpha$ -烯烃可以用碳数 3~16 的 $\alpha$ -烯烃, 但其中较好的是丙烯、丁烯、己烯、辛烯-1。

(b1)  $\alpha$ -烯烃量为 10~40% (摩尔)。

20 乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体中的 $\alpha$ -烯烃量是用 NMR 法分析测定的值,  $\alpha$ -烯烃量若少于 10% (摩尔) 则耐冲击性下降, 而若多于 40% (摩尔) 则刚性下降。

(b2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9~2.5 dl/g, 较好 1.2~2.0 dl/g。

$[\eta]$ 若小于 0.9 dl/g 则耐冲击性下降、出现流痕、外观恶化, 另一方面, 若大于 2.5 dl/g 则出现麻点、外观恶化。

25 要说明的是, 上述乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体通常是使用钛系催化剂、钒系催化剂、铬系催化剂、金属茂系催化剂中任何一种, 用除活性阴离子聚合外的已知方法制造的。

(B-2) 苯乙烯系弹性体

30 本发明中使用的 (B-2) 成分包含苯乙烯系弹性体中一种或两种以上的组合, 具体地说, 可以列举苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的加氢物 (SEB)、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的加氢物 (SEP)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的加氢物 (SEPS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的加氢物 (SEBS) 等苯乙烯-共轭双烯嵌段共聚

物的加氢物等，而且都必须具有以下性状 (b'1) ~ (b'2)。

(b'1) 苯乙烯量是 12~50% (质量)，较好是 12~35% (质量)。

苯乙烯系弹性体中的苯乙烯量是用 NMR 法分析测定的值，苯乙烯量若少于 12% (质量) 则刚性下降，而若多于 50% (质量) 则冲击特性下降。

(b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1~2.0 dl/g、较好为 0.4~1.6 dl/g。

$[\eta]$ 若小于 0.1 dl/g 则有流痕出现、外观恶化；另一方面，若大于 2.0 dl/g，则有麻点出现、外观恶化。

要说明的是，上述苯乙烯系弹性体是诸如用钛系催化剂使苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物聚合后用氢气进行加氢处理来制造的。作为 (B) 成分，是上述 (B-1) 成分和/或 (B-2) 成分为 0~50 质量份。此外，(B-1) 成分和 (B-2) 成分的比例没有特别限制。(B) 成分必要时可以配合，但在超过 50 质量份的情况下刚性下降。

(C) 无机填料

本发明中，可以使用 0~50 质量份无机填料。即，必要时可以配合，但若超过 50 质量份则耐冲击性下降、外观也恶化。

作为无机填料，具体地说，可以用微细滑石粉、高岭土、焙烧粘土、叶蜡石、绢云母、硅灰石等天然硅酸或硅酸盐，沉降性碳酸钙、重质碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐，氢氧化铝、氢氧化镁等氢氧化物，氧化镁、锌白、氧化镁等氧化物，含水硅酸、无水硅酸等合成硅酸或硅酸盐等粉末状填料，云母等片状填料，碱式硫酸镁须晶、钛酸钙须晶、硼酸-铝须晶、海泡石、硅钙石、钛酸钾、钙硅磷灰石钙硅钒等纤维状填料，玻璃球、飞灰球等球状填料等。这些当中，较好的是滑石，特别好的是平均粒径  $6\mu\text{m}$  以下的微细滑石粉。要说明的是，平均粒径的测定是用激光衍射散射式粒度分布测定装置测定的。

(配合)

本发明的丙烯系树脂组合物 (II) 通常可以将各成分同时用亨舍尔混合机、V 型掺合机、坦布拉掺合机、螺条掺合机等混合后，用单螺杆挤塑机、多螺杆挤塑机、捏合机、班伯里密炼机等熔融混炼而得到。

[本发明第四形态]

本发明第四形态是丙烯系树脂组合物的制造方法，包含 (A) 上述丙烯系树脂组合物 100 质量份、下述 (B) 成分组成的弹性体 50 质量

份以下（但不包含 0）、和/或（C）无机填料 50 质量份以下（但不包含 0）用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机、或串联型混炼机熔融混炼：

5 (B-1)：有下述 (b1)、(b2) 性状的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体

(b1)  $\alpha$ -烯烃量为 10~40% (摩尔)，

(b2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.9~2.5 dl/g；

(B-2)：有下述 (b'1)、(b'2) 性状的苯乙烯系弹性体

(b'1) 苯乙烯量是 12~50% (质量)，

10 (b'2) 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1~2.0 dl/g。

本发明第四形态中，(B) 成分、和 (C) 成分，可以在 (A-1) 成分、(A-2) 成分像以上所述那样进行熔融混炼时，同时，在混炼过程中、或混炼之后的任何一种情况下添加，但作为较好的制造方法，是 (A-2) 成分先用 L/D 为 20~60 的同方向旋转双螺杆挤塑机熔融混炼、造粒，然后向其中添加丙烯均聚物、或有 $[\eta]_{i.A}/[\eta]_{i.C} < 4.0$ 之性状的丙烯-乙烯嵌段共聚物的 (A-1) 成分，使其达到与 (A-2) 成分合计为 100 质量份的量，(B) 上述 (B-1) 成分和/或 (B-2) 成分组成的弹性体 50 质量份以下（但不包含 0），和 (C) 上述无机填料 50 质量份以下（但不包含 0），用串联型混炼机熔融混炼的丙烯系树脂组合物的制造方法。

20 这样得到的丙烯系树脂组合物，与作为通常混炼方法的各成分全部同时混炼的方法相比，可以得到伸长率或耐面冲击强度增加、麻点发生受到抑制、外观良好的成形品。

25 作为同方向旋转挤塑机，可以列举与上述〔本发明第二形态〕中那些相同的挤塑机。

作为所述串联型混炼机，较好包含异向旋转双螺杆混炼机（有通气口，L/D 为 3~20）和单螺杆挤塑机（有通气口，L/D 为 5~60）或双螺杆挤塑机（有通气口，L/D 为 5~60）。

30 在混炼挤塑机的情况下，较好的是设置一个以上用于除去材料中挥发成分的通气口，并具有附带能使材料有效均一化的混炼部和挤塑所需的升压部的机构。具体地说，可以是除顶部加料器外还配备侧面进料器的连续式挤塑机。更好的连续式挤塑机的 L/D 为 20~60 左右。

在包含多台挤塑机和/或混炼机的组合的挤塑机中，较好的是各个 L/D 的合计为 8~80 左右。若 L/D 大于 80，则成为不必要动力消耗的原因，而且有时说不定会使树脂发热、引起品质下降；而若小于 8，则有时不能得到均匀混炼和充分升压。侧面进料器通常设置在顶部加料器供给的树脂熔融混炼后的位置，从而可以通过本发明的 (A-2) 成分从顶部加料器供给，而预先熔融混炼的 (A-1) 成分乃至熔融混炼前的 (A-1) 成分本身从侧面进料器供给，按本发明预定顺序进行熔融混炼。

作为本发明的丙烯系树脂组合物的制造方法，具体地说，可以使用以下熔融混炼方法：

10 (1) 用同方向旋转双螺杆挤塑机（设置一个以上通气口，L/D 为 20~60），使 (A-1) 成分和 (A-2) 成分以及必要时 (B) 成分从顶部加料、熔融混炼、造粒后，用异向旋转双螺杆混炼机和单螺杆挤塑机或双螺杆挤塑机组成的串联型混炼机（设置一个以上通气口，各个 L/D 的合计为 20~60），必要时进一步合并 (B) 弹性体和/或 (C) 无机填料、熔融混炼、造粒而得到。

15 (2) 用同方向旋转双螺杆挤塑机（设置一个以上通气口，L/D 为 20~60），使 (A-2) 成分和必要时 (B) 成分从顶部加料，(A-1) 成分和必要时 (B) 成分从侧面进料，熔融混炼、造粒后，用异向旋转双螺杆混炼机和单螺杆挤塑机或双螺杆挤塑机组成的串联型混炼机（设置一个以上通气口，各个 L/D 合计为 20~60），必要时进一步合并 (B) 弹性和/或 (C) 无机填料、熔融混炼、造粒而得到。

25 (3) (A-1) 成分和 (A-2) 成分以及必要时 (B) 成分各自独立地预先供给同方向旋转双螺杆挤塑机（设置一个以上通气口，L/D 为 20~60）的顶部加料器中，熔融混炼、造粒后，向这些聚合物造粒品中必要时进一步添加 (B) 弹性体和/或 (C) 无机填料，用异向旋转双螺杆混炼机和单螺杆挤塑机或双螺杆挤塑机组成的串联型混炼机（设置一个以上通气口，各个 L/D 的合计为 20~60）熔融混炼、造粒而得到。

30 要说明的是，挤出量、旋转速度因混炼品的均一性状态而异，在想加强混炼的情况下，即使进行使挤出量降低和/或使旋转速度提高等的变更也无妨。此外，关于挤塑机机筒设定温度，在要使混炼树脂温度降低的情况下，即使降低设定温度也无妨。

## 〔本发明第五形态〕

本发明第五形态是用上述制造方法得到的丙烯系树脂组合物。这种丙烯系树脂组合物，实质上相当于以上所述丙烯系树脂组合物（II）。

要说明的是，上述丙烯系树脂组合物（I）和丙烯系树脂组合物（II）中，必要时也可以进一步配合抗氧化剂、耐热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、成核剂、润滑剂、防静电剂、颜料等各种添加剂。

关于本发明，还要进一步用实施例详细说明。以下说明实施例中所使用的各种评价试验的内容。

## 〔机械强度物性评价用试片〕

10 弯曲弹性模量、伊佐德冲击强度、拉伸伸长率、落锤冲击强度（面冲击）的物性评价用试片，是用 FANUC 公司制 $\alpha$ 100B 注塑成形机，以树脂温度 220℃、模具温度 45℃制作的。此外，试片在 25℃、50%（室内湿度）作为期一周的状态调整之后进行各评价试验的。

## （弯曲弹性模量）

15 使用 Orient Tech 公司制 ABM/RTA-500 作为测定装置，用 127mm×12.7mm×3.2mm 试片，以 23℃、行程 60mm、测试速度 5mm/分进行测定。

## （伊佐德冲击强度）

20 使用东洋精机全自动伊佐德试验机，按照 ASTM D256 在室温测定。

## （拉伸伸长）

用 Orient Tech 公司制 Tonsilon ATM-500，使用 ASTM-1 号拉伸哑铃形样品，以 23℃、夹头间距 115mm、拉伸速度 50mm/分钟测定。

## （落锤冲击强度（面冲击））

25 使用岛津制作所制ハイドロショット HTM-1，用试样 75×75×3mm，以 -30℃、荷重 3.76kg、负荷传感器直径 $\varnothing$ 1/2 英寸、接受台直径 $\varnothing$ 1 英寸、速度 5.0m/秒测定。

## 〔流痕评价用试片〕

30 用东芝机械公司制 I 200 CN 注塑成形机，以树脂温度 240℃、模具温度 45℃制成试片（420×100×2mm）。这种试片保持使光入射角与反射角均为 60 度的状态用目视法评价，评价为以下所示 4 个等级。◎和○为良好，此外为不良。

◎：流动末端边缘部有勉强可以看到的程度上的微弱浓淡模样的水平，

○：流动末端边缘部有浓淡模样的水平，

△：从试片中央直到流动末端边缘部有流痕发生，而且在流动末端边缘部有浓淡模样连续变化的水平，

×：从试片中央的门侧直到流动末端边缘部有流痕发生，且从试片中央直到流动末端边缘部有浓淡模样连续变化的水平。

〔麻点外观评价用试片〕

对于落锤冲击强度测定用试片  $75 \times 75 \times 3\text{mm}$ ，用放大镜数出  $200\mu\text{m}$  以上的麻点数，分五个等级进行外观评价。◎和○为优。

◎：0~2 个/ $1000\text{cm}^2$

○：3~5 个/ $1000\text{cm}^2$

△：5~10 个/ $1000\text{cm}^2$

×：10~30 个/ $1000\text{cm}^2$

××：31 个以上/ $1000\text{cm}^2$

〔焊接外观评价〕

用东芝机械 IS-100 EN，以树脂温度  $220^\circ\text{C}$ 、模具温度  $45^\circ\text{C}$  成形 JIS-1 号拉伸哑铃形样品。树脂从哑铃两端填充，使得能在哑铃中央发生焊接。此外，评价基准如下：

○：若不仔细观察就看不到焊缝的水平，

×：即使不仔细观察也能看到焊缝的水平。

〔实施例用丙烯聚合物的合成〕

〈第一丙烯聚合物群〉

〔a1-①〕

（催化剂制备）

（1）镁化合物的制备

容积 6 升、带搅拌器的玻璃制反应器用氮气充分置换，向其中加入乙醇（和光纯药公司制、特级试剂）约 2400g、碘（和光纯药公司制，特级试剂）16g 和平均粒径  $350\mu\text{m}$  的颗粒状金属镁 160g，边搅拌边在回流条件下加热反应，直至体系内没有氢气发生为止，得到固体状反应生成物。含这种固体状生成物的反应液在减压下干燥，得到镁化合物（固体生成物）。

### (2) 固体催化剂成分的制备

已经用氮气充分置换、容积 500 毫升的玻璃制三口烧瓶中，加入上述 (1) 得到的镁化合物 16g、精制正庚烷 80 毫升、四氯化硅 2.4 毫升和邻苯二甲酸二乙酯 2.3 毫升。体系内保持在 90℃，边搅拌边投入四氯化钛 77 毫升，在 110℃反应 2 小时后，进一步添加四氯化钛 122 毫升，在 110℃反应 2 小时、然后用精制正庚烷充分洗涤，得到固体催化剂成分。

### (3) 预聚催化剂的制备

用 5 升玻璃制带搅拌器和温度计的三口烧瓶，在氮气流下投入借助于分子筛 (4A) 和氮气鼓泡而脱水的正庚烷 4 升，在常温 (25℃)，边搅拌边先添加三乙基铝 (TEA) 26.8 毫摩尔、然后添加二环戊基二甲氧基甲硅烷 (DCPDMS) 2.5 毫摩尔、再添加上述 (2) 得到的固体催化剂成分以 Ti 原子计 5.3 毫摩尔 (14.9g 固体催化剂)。然后，边搅拌边在常温连续投入丙烯，以每单位固体催化剂能生成 0.3 倍量的丙烯的方式实施，以此作为预聚催化剂用于以下的聚合。

### (4) 聚合

向充分进行氮气置换、干燥的 10 升耐压高压釜中，在氮气流中加入用分子筛充分脱水的正庚烷 6 升。然后加入三乙基铝 (TEA) 7.5 毫摩尔和 DCPDMS 0.5 毫摩尔，然后在 80℃用丙烯置换氮气后，用精密压力表导入氢气，使氢气压力从 0.05 MPa·G 变成 0.04 MPa·G 再边搅拌边导入丙烯，使其达到 0.8 MPa·G。

然后，加入上述 (3) 得到的预聚催化剂以 Ti 原子计 0.05 毫摩尔之后，连续导入丙烯使之达到 0.8 MPa·G，同时使聚合温度保持 80℃进行 2 小时反应。所得到的浆状物的溶剂用蒸发器减压蒸出后，真空干燥，得到聚合物 1600g。使用所得到的聚合物进行聚合物的鉴别试验，其特性值列于第 1 表中。

#### [a1-②]

[a1-①] 之 (4) 的聚合中，除氢气量从 0.45 MPa·G 变成 0.28 MPa·G 外，进行同样操作，得到聚合物 2120g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 1 表中。

#### [a1-③]

[a1-①] 之 (4) 的聚合中，除氢气量从 0.45 MPa·G 变成 0.32

MPa·G 外，以同样操作进行反应后，随即用丙烯置换高压釜内，导入氢气 0.05 MPa·G。乙烯/丙烯以流量比为 0.35/1.0 连续导入，以压力 0.5 MPa·G、57℃进行 20 分钟聚合。使压力降低到大气压，用不锈钢的 400 目金属网在 57℃分离含正庚烷的聚合粉末，再用 57℃的正庚烷 4 升搅拌洗涤 30 分钟后，再次用 400 目筛网分离粉末、干燥，得到聚合物 2220g。使用得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 1 表中。

[a1 - ④]

[a1 - ①] 之 (4) 的聚合中，除氢气量从 0.45 MPa·G 变成 0.36 MPa·G 外，以同样操作进行反应，得到聚合物 1980g。使用所得到的聚合物进行聚合物的鉴别试验，其特性值列于第 1 表中。

[a1 - ⑤]

[a1 - ①] 之 (4) 的聚合中，除氢气量从 0.45 MPa·G 变成 0.5 MPa·G、所用硅烷化合物从 DCPDMS 变成环己基甲基二甲氧基甲硅烷 (CHMDMS) 外，以同样操作进行反应，得到聚合物 1440g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 1 表中。

[a1 - ⑥]

[a1 - ③] 之 (4) 的聚合中，除第一阶段反应结束后继续用丙烯置换高压釜内、使氢气量从 0.05 MPa·G 变成 0.04 MPa·G 导入外，以同样的操作进行反应，得到聚合物 2230g。用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 1 表中。

要说明的是，上述第一丙烯聚合物群中的聚合物 [a1 - ⑤]，从第 1 表中清楚地看出，就其二甲苯不溶而且沸腾正庚烷也不溶的成分的立体规则性指标为 95% 和  $[\eta]_{1-c}$  为 0.58 (dl/g) 而言在 (A-1) 成分范围之外。而且，在以下所述的实施例 4、实施例 5、实施例 6 和比较例 2、比较例 5、比较例 6 中，作为 (A-1) 成分，使用的是从上述第一丙烯聚合物群中选择 2 种聚合物按第 2 表中所示配合比例熔融混炼得到的聚合物。这些聚合物的特性值列于第 2 表中。

<第二丙烯聚合物群>

[a2 - ①]

(丙烯部)

向容积 5 升、带搅拌器的不锈钢制高压釜中投入聚丙烯粉末 30g，

系统内用氮气充分置换后，投入三乙基铝 2.0 毫摩尔、DCPDMS 0.5 毫摩尔和上述固体催化剂成分以钛原子计 0.01 毫摩尔，导入氢气 0.4 MPa·G 和丙烯 2.4 MPa·G，使总压力为 2.8 MPa·G。在 70℃ 连续导入丙烯，使总压力保持 2.8 MPa·G，进行 60 分钟聚合。

5 (丙烯-乙烯共聚部)

继续吹扫系统内的反应气体之后，不导入氢气而以体积比为 3.5/6.5 进料乙烯与丙烯，使用总压力为 1.5 MPa·G，在 60℃ 进行 40 分钟聚合，得到聚丙烯嵌段共聚物 650g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 3 表中。

10 [a2-②]

(丙烯部)

[a2-①] 中，除氢气从 0.4 MPa·G 变成 0.7 MPa·G、丙烯从 2.4 MPa·G 变成 2.1 MPa·G 外，进行同样的操作。

(丙烯-乙烯共聚部)

15 [a2-①] 中，除乙烯与丙烯的体积比从 3.5/6.5 变成 4.5/5.5、反应时间从 40 分钟变成 20 分钟外，进行同样的操作，得到聚丙烯嵌段共聚物 620g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 3 表中。

[a2-③]

20 (丙烯部)

[a2-①] 中，除氢气从 0.4 MPa·G 变成 0.7 MPa·G、丙烯从 2.4 MPa·G 变成 2.1 MPa·G 外，进行同样的操作。

(丙烯-乙烯共聚部)

25 [a2-①] 中，除反应时间从 40 分钟变成 45 分钟外，进行同样操作，得到聚丙烯嵌段共聚物 670g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 3 表中。

[a2-④]

(丙烯部)

30 [a2-①] 中，除氢气从 0.4 MPa·G 变成 0.5 MPa·G、丙烯从 2.4 MPa·G 变成 2.3 MPa·G 外，进行同样的操作。

(丙烯-乙烯共聚部)

[a2-①] 中，除聚合温度从 60℃ 变成 40℃、反应时间从 40 分

钟变成 50 分钟外，进行同样的操作，得到聚丙烯嵌段共聚物 640g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 3 表中。

〔a2-⑤〕

(丙烯部)

5 〔a2-①〕中，除氢气从 0.4 MPa·G 变成 0.9 MPa·G、丙烯从 2.4 MPa·G 变成 1.9 MPa·G 外，进行同样的操作。

(丙烯-乙烯共聚部)

〔a2-①〕中，除乙烯与丙烯的体积比从 3.5/6.5 变成 3.0/7.0、反应时间从 40 分钟变成 50 分钟外，进行同样操作，得到聚丙烯嵌段共聚物 670g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 3 表中。

〔a2-⑥〕

(丙烯部)

15 〔a2-①〕中，除氢气从 0.4 MPa·G 变成 0.5 MPa·G、丙烯从 2.4 MPa·G 变成 2.3 MPa·G 外，进行同样的操作。

(丙烯-乙烯共聚部)

〔a2-①〕中，除新加氢气 0.01 MPa·G、乙烯与丙烯以 3.5/6.5 的原体积比添加 1.49 MPa·G、总压力维持 1.50 MPa·G、反应时间从 40 分钟变成 45 分钟外，进行同样的操作，得到聚丙烯嵌段共聚物 640g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 3 表中。

〔a3-①〕

25 〔a1-③〕中，除在丙烯聚合部制造阶段氢气从 0.32 MPa·G 变成 0.55 MPa·G、丙烯-乙烯共聚部制造阶段氢气从 0.05 MPa·G 变成 0.001 MPa·G、乙烯/丙烯流量比从 0.35/1.0 变成 0.4/1.0 外，进行同样的操作，得到聚丙烯嵌段共聚物 1490g。使用所得到的聚合物进行聚合物鉴别试验，其特性值列于第 2 表中。

30 要说明的是，上述第二丙烯聚合物群中〔a2-④〕，从第 3 表中清楚地看出，就其 $[\eta]_{2-A} / [\eta]_{2-C}$ 为 7.3 而言在 (A-2) 成分范围之外。同样，从第 3 表中清楚地看出，就其二甲苯不溶物份量为 67.0% (质量) 以及 $[\eta]_{2-C}$ 为 1.0 (dl/g) 而言，〔a2-⑤〕在 (A-2) 成分范围之外。同样，从第 3 表中清楚地看出，〔a2-⑥〕的 $[\eta]_{2-A}$ 为 5.0 (dl/g)，因而在 (A-2) 成分范围之外。

另一方面，从第2表中清楚地看出，〔a3-①〕是既不适合于(A-1)成分也不适合于(A-2)成分的聚合物。

〔实施例中使用的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体和苯乙烯系弹性体〕

5 实施例中使用的乙烯- $\alpha$ -烯烃系弹性体有以下4种，其特性值列于第表4。

〔b1-①〕

杜邦·道弹性体公司制 Engage EG-8180

〔b1-②〕

埃克森化学公司制 Exact EX5008

10 〔b1-③〕

埃克森化学公司制 Exact EX 4003

〔b1-④〕

JSR 公司制 JSR EP02P

15 实施例中所使用的苯乙烯系弹性体有以下3种，其特性值列于第5表。

〔b2-①〕

可乐丽公司制セプトン 2004

〔b2-②〕

壳牌化学公司制クレイトン G 1657

20 〔b2-③〕

壳牌化学公司制クレイトン G 1652

从上述可以看出，就 $\alpha$ -烯烃(1-丁烯)量为8.2%(摩尔)而言，〔b2-③〕在(B)成分范围以外。

〔实施例中所使用的无机填料〕

25 作为实施例中所使用的无机填料，有以下一种，其特性列于第5表中。

〔c-①〕

浅田制粉公司制滑石 FFR

〔实施例中所使用的混炼方法〕

30 〔混炼1〕

从第一丙烯聚合物群中选择的聚合物和从第二丙烯聚合物群中选择的聚合物供给同方向旋转双螺杆挤塑机(设置一个通气口、L/D为

35、挤出量 30kg/小时、转速为 300 rpm、机筒设定温度 200℃) 的顶部加料器, 熔融混炼、造粒后, 在含有弹性体、无机填料的情况下, 用异向旋转双螺杆混炼机和单螺杆挤塑机组成的串联型混炼机 (设置一个通气口、各 L/D 合计为 23、挤出量为 120kg/小时、转速 800 rpm、机筒设定温度 200℃), 向其聚合物造粒品中添加弹性体、必要时进一步添加无机填料, 进行同时熔融混炼, 得到最终制品丙烯系树脂组合物料粒料的混炼方法。

#### [混炼 2]

从第二丙烯聚合物群中选择的聚合物供给同方向旋转双螺杆挤塑机 (设置一个通气口、L/D 为 35、挤出量为 30kg/小时、转速为 300 rpm、机筒设定温度为 200℃) 的顶部加料器, 从第一丙烯聚合物群中选择的聚合物供给侧面进料器, 熔融混炼造粒后, 在含有弹性体、无机填料的情况下, 用异向旋转双螺杆混炼机与单螺杆挤塑机组成的串联型混炼机 (设置一个通气口、各 L/D 合计为 23、挤出量 120kg/小时、转速为 800 rpm、机筒设定温度 200℃), 向其聚合物造粒品中添加弹性体, 必要时进一步添加无机填料, 同时熔融混炼, 得到最终制品丙烯系树脂组合物料粒料的混炼方法。

#### [混炼 3]

从第一和第二丙烯聚合物群中选择的聚合物, 各自独立地预先供给同方向旋转双螺杆挤塑机 (设置一个通气口、L/D 为 35、挤出量为 30kg/小时、转速为 300 rpm、机筒设定温度为 200℃) 的顶部加料器, 熔融混炼、造粒后, 向这些聚合物造粒品中添加弹性体, 用异向旋转双螺杆混炼机和单螺杆挤塑机组成的串联型混炼机 (设置一个通气口、各 L/D 合计为 23、挤出量为 120kg/小时、转速为 800 rpm、机筒设定温度为 200℃), 熔融混炼, 得到最终制品丙烯系树脂组合物料粒料的混炼方法。

#### [实施例 1]

基于第 6 表中所示配比和混炼方法, 向同方向旋转双螺杆挤塑机的顶部加料器中供给作为第一丙烯聚合物群的 [a1-①] 所示聚合物 7.5kg、作为第二丙烯聚合物群的 [a2-①] 所示聚合物 2.5kg, 熔融混炼、造粒后, 用异向旋转双螺杆混炼机和单螺杆挤塑机组成的串联型混炼机, 向其聚合物造粒品中添加作为弹性体的 [b2-①] 所示苯乙

烯系弹性体 3.7 kg、进一步添加作为无机填料的〔c-①〕所示滑石 4.0kg，同时熔融混炼，得到最终制品丙烯系树脂组合物粒料。评价所得到粒料的物性和外观，列于第 7 表中。

〔比较例 1〕

- 5 除变成第 6 表中所示配合组成和比例，以使树脂成分（A 成分 + B 成分）中的橡胶量（质量%）与实施例 1 中大致相同外，同实施例 1 一样进行。同实施例 1 相比，除外观稍有下降外，弹性模量也下降了。

〔比较例 2〕

- 10 除变成第 6 表中所示配合组成和比例，以使树脂成分（A 成分 + B 成分）中的橡胶量（质量%）与实施例 1 中大致相同外，同实施例 1 一样进行。此外，〔a1-①〕与〔a1-②〕这 2 种组成的聚丙烯系树脂组合物的特性值列于第 2 表中。同实施例 1 相比，流痕外观下降。

〔实施例 2〕

除变成第 6 表中所示配合组成和比例外，同实施例 1 一样进行。

- 15 〔比较例 3〕

除变成第 6 表中所示配合组成、以使树脂成分（A 成分 + B 成分）中的橡胶量（质量%）与实施例 2 大致相同外，同实施例 2 一样进行。同实施例 2 相比，麻点外观下降。

〔实施例 3〕

- 20 除变成第 6 表中所示配合组成和比例外，同实施例 1 一样进行。

〔比较例 4〕

除变成第 6 表中所示配合组成、以使树脂成分（A 成分 + B 成分）中的橡胶量（质量%）与实施例 3 大致相同外，同实施例 3 一样进行。同实施例 3 相比，流痕外观下降。

- 25 〔实施例 4〕

除变成第 6 表中所示配合组成和比例外，同实施例 1 一样进行。此外，〔a1-①〕和〔a1-②〕这 2 种组成的聚丙烯系树脂组合物的特性值列于第 2 表中。

〔实施例 5〕

- 30 除混炼方法变成混炼 2 外，同实施例 4 一样进行。

〔实施例 6〕

除变成第 6 表中所示配合组成和比例而且混炼方法变成混炼 3

外，同实施例 1 一样进行。此外，〔a1-①〕和〔a1-⑥〕这 2 种组成的聚丙烯系树脂组合物的特性值列于第 2 表中。

〔比较例 5〕

5 除变成第 6 表中所示配合组成、以使树脂成分（A 成分 + B 成分）中的橡胶量（质量%）与实施例 4 大致相同外，同实施例 4 一样进行。同实施例 4 相比，除外观稍有下降外，伊佐德冲击强度、落锤冲击强度、拉伸伸长率下降。

〔实施例 7〕

10 除变成第 6 表中所示配合组成和比例外，同实施例 1 一样进行。实施例 7 是不用橡胶成分和滑石的情况。

〔比较例 6〕

15 除变成第 6 表中所示配合组成、以使树脂成分（A 成分 + B 成分）中的橡胶量（质量%）与实施例 7 大致相同外，同实施例 7 一样进行。此外，〔a1-②〕和〔a1-⑤〕这 2 种组成的聚丙烯系树脂组合物的特性值列于第 2 表中。同实施例 7 相比，弹性模量、伊佐德冲击强度、落锤冲击强度、拉伸伸长率下降。

〔实施例 8〕

除变成第 6 表中所示配合组成和比例外，同实施例 1 一样进行。

〔比较例 7〕

20 除变成第 6 表中所示配合组成（使用〔a3-①〕）以使树脂成分（A 成分 + B 成分）中的橡胶量（质量%）与实施例 8 大致相同、以及混炼方法变成以下所示混炼 4 外，同实施例 8 一样进行。这里使用的聚合物〔a3-①〕同实施例 7 中使用的第一和第二丙烯聚合物群的总和 MI 一致。同实施例 8 相比，麻点外观、焊接外观极端下降。

25 〔混炼 4：比较例 7 的混炼方法〕

30 丙烯聚合物供给设置一个通气口、L/D 为 35 的同方向旋转双螺杆挤塑机（设置一个通气口、L/D 为 35、挤出量为 30kg/小时、转速为 300 rpm、机筒设定温度为 200℃）、熔融混炼、造粒。向其聚合物造粒品中添加弹性体和滑石粉，进一步用异向旋转双螺杆混炼机（设置一个通气口、L/D 为 23）和单螺杆挤塑机（设置一个通气口、L/D 为 23）组成的串联型混炼机（挤出量为 120kg/小时、转速为 800 rpm、机筒设定温度 200℃）熔融混炼，得到最终制品丙烯系树脂组合物粒料。

## 〔比较例 8〕

比较例 8 除将比较例 7 中的混炼 4 变成以下所述混炼 5 外，同实施例 8 一样进行。然而，同比较例 7 相比，尽管麻点外观稍有提高，但焊接外观依然下降。

## 5 〔混炼 5：比较例 8 的混炼方法〕

丙烯聚合物供给同方向旋转双螺杆挤塑机（设置一个通气口、L/D 为 35、挤出量为 30kg/小时、转速为 300 rpm、机筒设定温度 200℃）、熔融混炼、造粒。其聚合物造粒品进一步用这种方法进行 2 次熔融混炼。向其聚合物造粒品中添加弹性体和滑石粉，进一步用异向旋转双  
10 螺杆混炼机（设置一个通气口、L/D 为 23）和单螺杆挤塑机（设置一个通气口、L/D 为 23）组成的串联型混炼机（挤出量为 120kg/小时、转速为 800 rpm、机筒设定温度为 200℃）熔融混炼，得到最终制品丙烯系树脂组合物粒料。

第 1 表

		a1-① 均聚 PP	a1-② 均聚 PP	a1-③ 嵌段 PP	a1-④ 均聚 PP	a1-⑤ 均聚 PP	a1-⑥ 嵌段 PP
二甲苯不溶物份量 (质量%)		99.2	99.7	92.0	99.8	99.0	92.1
二甲苯 不溶而 且沸腾 正庚烷 也不溶 的	立体规则性(%)	97.9	97.5	97.4	97.4	95	97.4
	$[\eta]_{1-C}$ dl/g	0.7	0.9	0.8	0.7	0.58	0.8
	M 1g/10 分钟	600	110	230	330	850	230
二甲苯可溶物份量,质量%		0.8	0.3	8.0	0.2	1.0	7.9
二甲苯可溶物中的乙烯 量, 质量%		不适用	不适用	32.0	不适用	不适用	31.5
二甲苯可溶物的 $[\eta]_{1-A}$ dl/g		不适用	不适用	2.6	不适用	不适用	3.5
$[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-C}$		不适用	不适用	3.3	不适用	不适用	4.7
M 1g/10 分钟		600	110	129	330	850	116

第2表

		比较 例 2	实施例 4 实施例 5 比较例 5	实施 例 6	比较 例 6	a3-③ 嵌段 PP
二甲苯不溶物份量, 质量%		99.5	96.0	97.0	99.2	97.0
二甲苯 不溶而 且沸腾 正庚烷 也不溶 的	立体规则性(%)	97.7	97.6	97.7	95.4	97.3
	$[\eta]_{1-c}$ dl/g	0.8	0.74	0.75	0.65	0.80
	M 1g/10 分钟	300	390	400	600	220
二甲苯可溶物份量,质量%		0.5	4.0	3.9	0.8	3.0
二甲苯可溶物中的乙烯 量, 质量%		不适用	31.9	31.4	不适用	37.5
二甲苯可溶物的 $[\eta]_{1-A}$ dl/g		不适用	2.6	4.6	不适用	7.0
$[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-C}$		不适用	3.51	6.13	不适用	8.9
M 1(测定值) g/10 分钟		300	280	300	600	147

- 5 注) 此表中比较例 2、5、6、实施例 4~6 的值表示 2 种 PP 组成的组合物的值。

第3表

5

		a2-① 嵌段 PP	a2-② 嵌段 PP	a2-③ 嵌段 PP	a2-④ 嵌段 PP	a2-⑤ 嵌段 PP	a2-⑥ 嵌段 PP
二甲苯不溶物份量 质量%		75.0	88.0	71.0	88.3	67.0	71.5
二甲苯 不溶而 且沸腾 正庚烷 也不溶 的	立体规则性(%)	97.2	97.5	97.3	97.4	97.2	97.1
	$[\eta]_{2-C}$ dl/g	1.5	1.1	1.3	1.1	1.0	1.3
	M 1g/10 分钟	12	45	20	50	80	21
二甲苯可溶物份量,质量%		25.0	12.0	29.0	11.7	33	28.5
二甲苯可溶物中的乙烯 量, 质量%		28.0	38.0	29.0	30.0	24.0	29.5
二甲苯可溶物的 $[\eta]_{2-A}$ dl/g		6.4	6.9	6.0	8.1	6.2	5.0
$[\eta]_{2-A} / [\eta]_{2-C}$		4.3	6.3	4.4	7.3	6.2	3.9
M 1g/10 分钟		2.2	14	2.6	14.8	3.4	3.3

第4表

	b1-①	b1-②	b1-③	b1-④
$\alpha$ -烯烃种类	辛烯	丁烯	丁烯	丙烯
$\alpha$ -烯烃量 (摩尔%)	14.7	18.4	8.2	0.86
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.863	0.865	0.895	1.35
[ $\eta$ ] (dl/g)	1.7	0.95	0.95	3.2
M1 (g/10分钟)	1.1	17	17	
商品名	Engage EG-8180	Exact EX5 008	Exact EX4 003	JSR EP02P
供应商名	杜邦·道弹性体公司	埃克森化学公司		JSR公司

第5表之1

	b2-①	b2-②	b2-③
主成分构造	SEPS	SEBS	SEBS
苯乙烯量 (质量%)	18	13	30
试样[ $\eta$ ] (dl/g)	0.7	0.8	0.6
M1 (g/10分钟)	4	9	2
商品名	セプトン 2004	クレイトン G 1657	クレイトン G 1652
供应商名	クラレ	壳牌化学公司	

5

第5表之2

	C-①
无机填料 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	滑石 6
商品名 [旭制粉公司]	FFR

第6表

		实施 例 1	比较 例 1	比较 例 2	实施 例 2	比较 例 3	实施 例 3	比较 例 4
PP 第一 重量 %	a1-①	75	70	50				
	a1-②			35	63	63		
	a1-③							
	a1-④						75	75
	a1-⑤							
	a1-⑥							
PP 第二 重量 %	a2-①	25		15				
	a2-②				37			
	a2-③						25	
	a2-④					37		
	a2-⑤		30					
	a2-⑥							25
烯烃 系 橡胶	b1-①				20	20		
	b1-②							
	b1-③							
苯乙 烯系 橡胶	b2-①	37	30	40				
	b2-②				8	8		
	b2-③						34	34
滑石	c-①	40	40	40	30	30	36	36
橡胶分量 (质量%)		31.6	30.7	31.3	25.3	25.3	30.8	30.7
混炼方法		混炼 1	混炼 1	混炼 1	混炼 1	混炼 1	混炼 2	混炼 2

5 (橡胶、滑石均为相对于 PP 100 重量份而言的配合量：重量份)

第7表

		实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	比较 例 5	实施 例 7	比较 例 6	实施 例 8	比较 例 7	比较 例 8
PP 第一 重量 %	a1-①	35	35	43	35	60				
	a1-②						10			
	a1-③	35	35		35					
	a1-④							75		
	a1-⑤						50			
	a1-⑥			32						
PP 第二 重量 %	a2-①					40	40			
	a2-②	30	30	25	30			25		
	a2-③									
	a2-④									
	a2-⑤									
	a2-⑥									
烯烃 系 橡胶	a3-①								100	100
	b1-①									
	b1-②	30	30	30						
	b1-③				30					
苯乙 烯系 橡胶	b1-④							40	40	40
	b2-①									
	b2-②									
	b2-③									
滑石 c-①								40	40	40
橡胶分量 (质量%)		28.0	28.0	27.3	28.0	10.0	10.0	30.7	30.7	30.7
混炼方法		混炼	混炼	混炼	混炼	混炼	混炼	混炼	混炼	混炼
		1	2	3	1	1	1	1	4	5

5 (橡胶、滑石均为相对于PP 100重量份而言的配合量：重量份)

第 8 表之 1

	实施 例 1	比较 例 1	比较 例 2	实施 例 2	比较 例 3	实施 例 3	比较 例 4	实施 例 4
弯曲弹性模量(MPa)	2300	2150	2250	2400	2410	2500	2310	1470
伊佐德冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	44	43	20	23	24	27	29	13
落锤冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	23	20	10	24	10	20	18	30
拉伸伸长率 (%)	120	130	90	35	15	90	91	50
流痕外观	◎	○	△	◎	◎	○	×	○
麻点外观	○	○	○	○	×	○	○	○
焊接外观	○	○	○	○	○	○	○	○

5

第 8 表之 2

	实施 例 5	实例 例 6	比较 例 5	实施 例 7	比较 例 6	实施 例 8	比较 例 7	比较 例 8
弯曲弹性模量(MPa)	1450	1430	1450	1870	1730	2670	2650	2680
伊佐德冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	14	15	7	5	2	15	8	6
落锤冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	34	33	15	3	1	18	4	2
拉伸伸长率 (%)	60	80	30	20	10	90	55	25
流痕外观	○	◎	○	○	○	○	○	△
麻点外观	◎	◎	○	○	○	○	××	○
焊接外观	○	○	○	○	○	○	×	×

### 产业上的可应用性

5 本发明各成分若按照混炼 1~3 的方法，就可以得到高刚性、高冲击性、高流动性、和外观优异的丙烯系树脂组合物。与此相反，在采用如比较例 7 所示那样用聚合装置得到丙烯聚合物的方法的情况下，因麻点而使表面外观恶化。而且，用本发明的混炼 2 和 3 法制造的丙烯系树脂组合物，尤其具有因麻点而引起的表面外观变得更加良好、而且伸长率或耐面冲击性提高等优点。

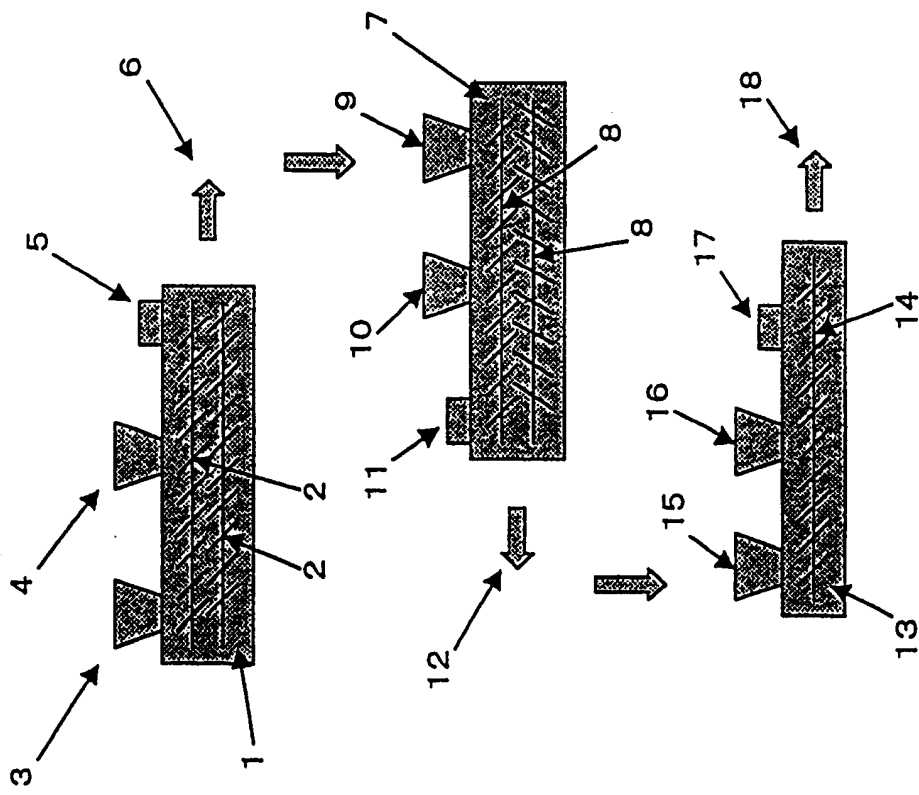


图 1