



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94118642.3

[51]Int.Cl⁶

C08L 45/00

[43]公开日 1995 年 8 月 9 日

[22]申请日 94.10.5

[30]优先权

[32]93.10.6 [33]DE[31]P4333998.0

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

共同申请人 三井石油化学工业株式会社

[72]发明人 W·哈克 F·奥珊 O·赫曼舒赫尔
V·J·苏利万 T·威拉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 黄泽雄

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 聚合物合金

[57]摘要

聚合物合金, 它含有 a) 一种或多种环烯烃共聚物
和 b) 一种或多种核壳颗粒。

1. 聚合物合金, 其特征在于, 该合金含有a) 一种或多种环烯烃共聚物和b) 一种或多种核壳颗粒。

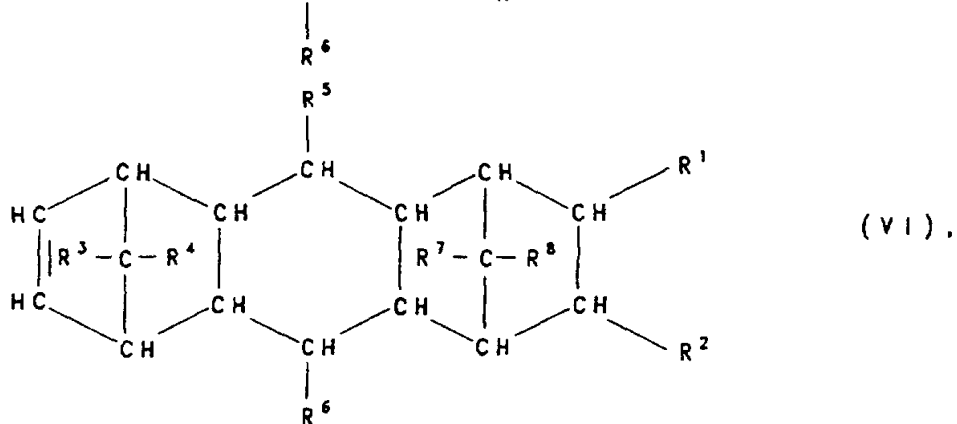
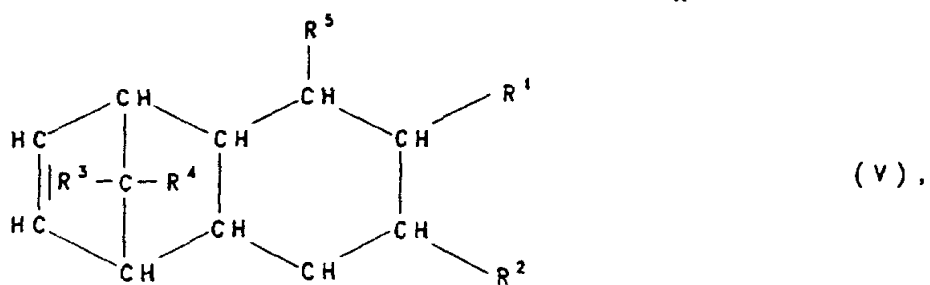
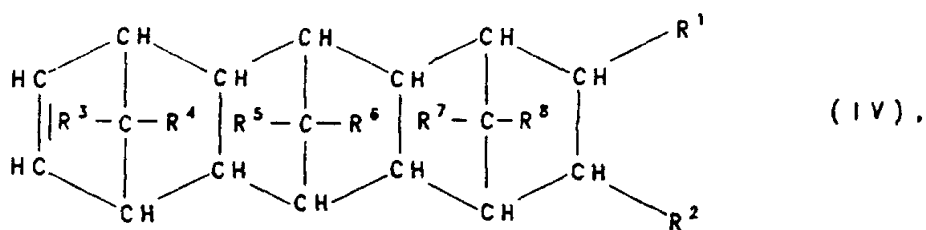
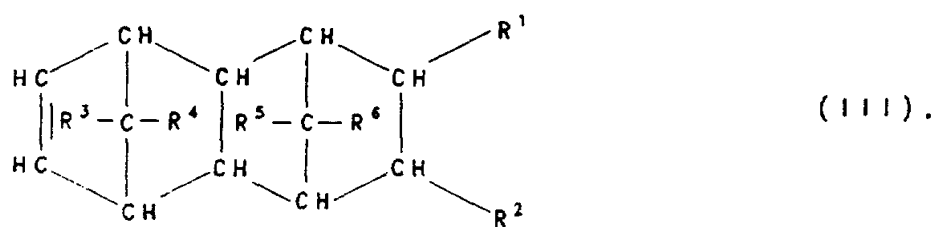
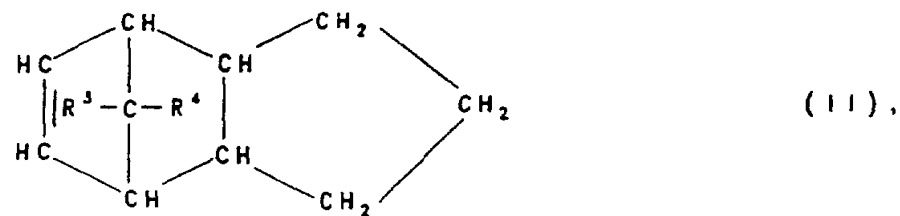
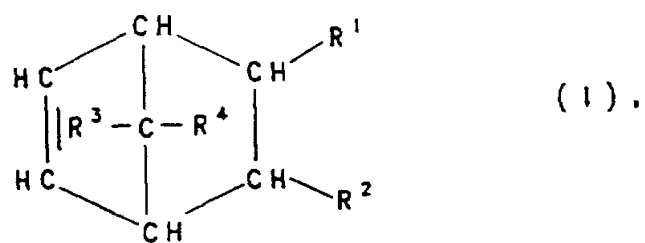
2. 根据权利要求1的聚合物合金, 其特征在于, 该合金含有一种环烯烃共聚物和一种或多种核壳颗粒。

3. 根据权利要求1或2的聚合物合金, 其特征在于, 该环烯烃共聚物含有以环烯烃共聚物的总量计0.1-99%(重量) 由一种或多种多环烯烃衍生的结构单元,

含有以环烯烃共聚物的总量计0-95%(重量) 由一种或多种单环烯烃衍生的结构单元,

含有以环烯烃共聚物的总量计0-99%(重量) 由一种或多种无环烯烃衍生的结构单元。

4. 根据权利要求1、2或3一项或多项的聚合物合金, 其特征在于, 环烯烃共聚物含有以环烯烃共聚物的总量计0.1-99%(重量) 由一种或多种式I、II、III、IV、V或VI的多环烯烃衍生的结构单元:



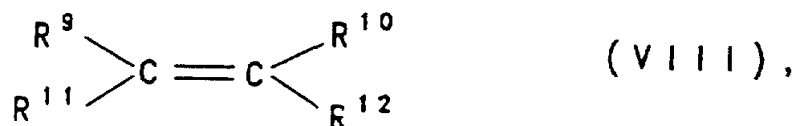
式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是相同或不同的,并且表示氢原子或 C_1 - C_{20} 烃基,或基团 R^1 - R^8 的两个或多个形成一个环,并且在不同的式I-VI中基团 R^1 - R^8 可以具有不同的含义,

以环烯烃共聚物的总量计0-95%(重量)由一种或多种优选式VII的单环烯烃衍生的结构单元:



式中 n 是2至10的数,和

以环烯烃共聚物的总量计0-99%(重量)由一种或多种优选式VIII的无环烯烃衍生的结构单元:



式中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 是相同或不同的,并且表示氢原子或 C_1 - C_{20} 烃基。

5. 聚合物合金的制造方法,其特征在于,将a) 一种或多种环烯烃共聚物和b) 一种或多种核壳颗粒相互混合。

6. 根据权利要求5的方法,其特征在于,将a) 一种或多种环烯烃共聚物和b) 一种或多种核壳颗粒混合成母炼胶并将生成的混合物与一种或多种环烯烃共聚物混合。

7. 权利要求1至4一项或多项的聚合物合金用于制造模制品。

8. 含有聚合物合金的模制体, 其特征在于, 聚合物合金含有a) 一种或多种环烯烃共聚物和b) 一种或多种核壳颗粒。

聚合物合金

本发明涉及由环烯烃共聚物(COC)和核壳颗粒组成的聚合物合金。本发明的聚合物是冲击韧性的并且由于高弯曲强度、断裂伸长和改进的加工性使其显得特别突出。

冲击韧性聚合物是众所周知的并适合于许多用途(C. B. Buchnall, Toughened Plastics, Applied Science Publishers, London 1977; A. E. Platt, Rubber Modification of Plastics, Advances in Polymer Science, 437页)。

此外已知, 通过合金可以改进聚合物的冲击韧性和断裂伸长。脆性聚合物的冲击韧性可通过含聚合物体系的合金来改进, 所述聚合物体系的全部或部分是由具有低玻璃化温度的橡胶组成。然而它有这样的缺点, 形态及机械性能易受加工条件的影响(G. H. Michler, Kunststoff Mikromechanik, Hanser, München 1992, 281ff页; A. E. Platt, Rubber Modification of Plastics, Advances in Polymer Science, 437页; P. A. Lovell 等 Polymer, 34(1993) 61页)。

为了避免这些缺点, 为冲击韧性改性而建议用核壳颗粒(Res. Discl. 323, 925-926页; P. A. Lovell等 Polymer 34(1993) 61页; M. Lu等, Polymer, 34(1993) 1874 页; C. B. Bucknell, Rubber-modified Plastics, Comprehensive Polymer Science,

Pergamon Press(1989),34ff页)。使用这样的颗粒已知作为例如PVC或PMMA的冲击韧性改性剂 (Gächter/Müller Kunststoff-Additive XXIX; Car Hanser, München,1983和C.B. Bucknall, Rubber-modified Plastics,Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press (1989)34ff页)。然而, 由于冲击韧性改性的聚合物的机械性能不能由单一组分的性能累加地预见到(D.R. Paul等,in Encyclopedia of Polymer Science,Vol.12,1984), 因此聚合物冲击韧性改进是广泛的经验任务。这意味着,必须对每种待改进冲击韧性的聚合物和每次在昂贵的优化试验中的使用特殊地选定核壳颗粒(J.Oschiima,Seni Gak-Kaishi,48(5)(1992) 274页;M.Lu等,Polymer,34(1993) 1874页)。相应地市购的核壳颗粒每次只适于完全一定的聚合物和用途。

获得足够的冲击韧性的基本前提是基质聚合物和核壳颗粒之间的良好附着性或可混性(D.R.Paul in Encyclopedia of Polymer Science, Vol.12(1984) 437页; A. E. Platt in Comprehensive Polymer Science,Pergamon Press N.Y. (1989)437页;C. B. Bucknall in Toughened Plastics, Applied Science Publishers, London (1977)209-210页; M. Lu等,Polymer,34(1993)1874页)。

象所有聚烯烃一样COC (EP203 799,EP283164, EP407870, EP485893,EP503422,DD222317, DD231070,DD246903,EP156464)与其它聚合物的可混性不太好并因此对其它聚合物具有较低的附着性。可按照 D. W. Van Krevelen (Properties of PolymersElsevier, Amsterdam- Oxford- New York 1976,

KaPitel 4) 关于溶解性参数 δ 来评价聚合物的相容性和如此的相附着性。由此得到的值为大约 $13.5\text{J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}$ 。该值明显低于其一般冲击韧性改性的聚合物。

因此,到目前为止,为了COC的冲击韧性改进有必要使含橡胶的聚合物交联(JP260669,JP090820,JP052971,JP137711,JP118380,JP253193)。然而,用上述方法很难实现形态学和交联度的以及与此有关的冲击韧性和流变性的可靠和可重复的调整。尤其所述性能的再现性易受象加工条件、交联剂含量、温度和时间的影响。

因此存在的任务是,改进COC的冲击韧性并在此情况下避免现有技术缺陷。

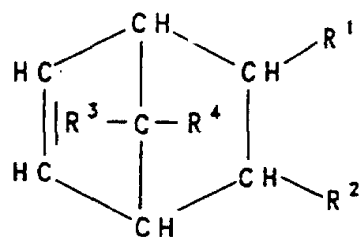
现已意外地发现,由COC和核壳颗粒组成的合金是冲击韧性的并具有很好的弯曲强度。此外,COC可用许多不同的核壳颗粒改进冲击韧性,而不必为聚合物和每次用途昂贵地优化颗粒。此外该聚合物合金可以用简单的技术方法进行加工。

因此,本发明涉及一种聚合物合金,其特征在于,它含有a)一种或多种环烯烃共聚物和b)一种或多种核壳颗粒。

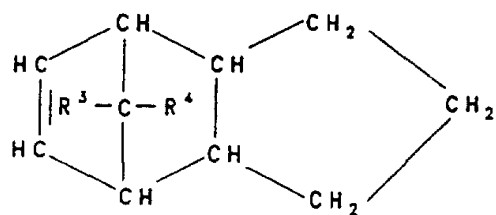
本发明的合金优选含有一种COC和一种或多种核壳颗粒,尤其优选含有一种COC和一种核壳颗粒。

适宜本发明的目的的COC具有的玻璃化温度在50和250°C之间,优选在100和200°C之间,特别优选在100和150°C之间。

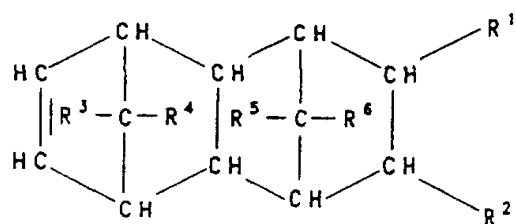
本发明的合金优选含有COC,COC含有以COC的总量计0.1-99% (重量)由一种或多种优选式I、II、III、IV、V、或VI的多环烯烃衍生的结构单元:



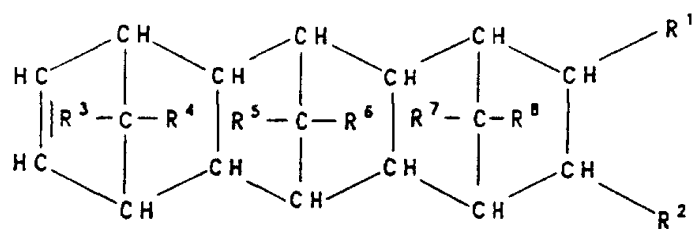
(I) ,



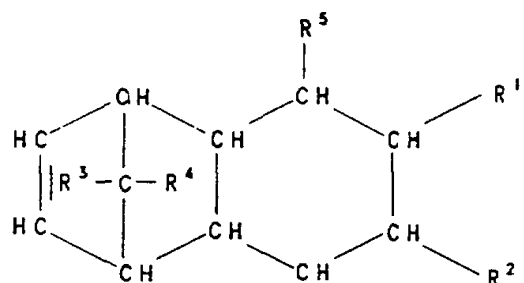
(II) ,



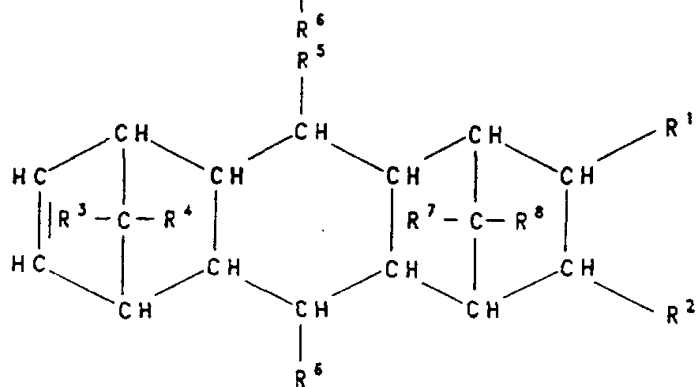
(III) ,



(IV) ,



(V) ,



(VI) ,

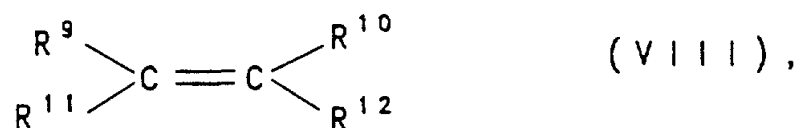
式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是相同或不同的,并且表示氢原子或 C_1 - C_{20} 烃基,例如,线型或支化的 C_1 - C_8 烷基, C_6 - C_{18} 芳基, C_7 - C_{20} 亚烷基芳基,环状的或无环的 C_2 - C_{10} 链烯基,基团 R^1 - R^8 的两个或多个形成一个环,并且在不同的式I-IV中基团 R^1 - R^8 可以具有不同的含义,

以COC总量计,含有0-95%(重量)由一种或多种优选式VII的单环烯烃衍生的结构单元:



式中 n 是2至10的数,和

以COC总量计,含有0-99%(重量)由一种或多种优选式VIII的无环烯烃衍生的结构单元:



式中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 是相同或不同的,并且表示氢原子或 C_1 - C_{20} 烃基,例如, C_1 - C_8 烷基或 C_6 - C_{12} 芳基。

环烯烃聚合物优选含有由一种或多种环烯烃,尤其优选式I或III的多环烯烃,和一种或多种优选式VIII的无环烯烃、尤其含2-20个碳原子的 α -烯烃所衍生的结构单元。尤其是环烯烃共聚物优选含有由式I或III的多环烯烃和式VIII的无环烯烃衍生的结构单元。

优选的是COC含有由含降冰片烯基本结构的多环烯烃，尤其优选降冰片烯或四环十二烯衍生的结构单元。还优选的是COC含有由含端位双键的无环烯烃如 α -烯烃，尤其优选乙烯或丙烯衍生的结构单元。特别优选的是降冰片烯/乙烯和四环十二烯/乙烯共聚物。以COC总量计，式Ⅶ的无环烯烃的量为0-99%(重量)，优选5-80%(重量)，特别优选10-60%(重量)。

在一种或多种催化剂存在下，在温度为-78至150℃和压力为0.01至64巴条件下制造COC，其中所述的催化剂含有过渡金属化合物和需要时助催化剂。金属茂、尤其立体刚性金属茂，和钛基和钒基化合物适合于作为过渡金属化合物。适合于制造用于本发明COC的催化剂体系的子是例如在EP203799, EP283164, EP407870, EP485893, EP503422, DD222317, DD231070中所描述的催化剂体系。

所用过渡金属化合物的例子是：

外消旋二甲基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆，
外消旋二甲基甲锆烷基-双-(1-茚基)二氯化锆，
外消旋苯基甲基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆，
外消旋苯基乙烯基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆，
1-硅杂环丁基-双-(1-茚基)二氯化锆，
外消旋二苯基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆，
外消旋苯基甲基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆，
外消旋二苯基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆，
外消旋亚乙基-1,2-双-(1-茚基)二氯化锆，
二甲基甲硅烷基-(9-茚基)-(环戊二烯基)二氯化锆，
二苯基甲硅烷基-(9-茚基)-(环戊二烯基)二氯化锆，

双(1-茚基)二氯化锆,
 二苯基亚甲基-(9-苄基)环戊二烯基二氯化锆,
 异丙烯-(9-苄基)环戊二烯基二氯化锆,
 苯基甲基亚甲基-(9-苄基)环戊二烯基二氯化锆,
 异丙烯-(9-苄基)-(1-(3-异丙基)环戊二烯基)二氯化锆,
 异丙烯-(9-苄基)(1-(3-甲基)环戊二烯基)二氯化锆,
 二苯基亚甲基-(9-苄基)(1-(3-甲基)环戊二烯基)二氯化锆,
 甲基苯基亚甲基-(9-苄基)(1-(3-甲基)环戊二烯基)二氯化锆,
 二甲基甲硅烷基-(9-苄基)(1-(3-甲基)环戊二烯基)二氯化锆,
 二苯基甲硅烷基-(9-苄基)(1-(3-甲基)环戊二烯基)二氯化锆,
 二苯基亚甲基-(9-苄基)(1-(3-叔丁基)环戊二烯基)二氯化锆,
 异丙烯-(9-苄基)(1-(3-叔丁基)环戊二烯基)二氯化锆,
 异丙烯-(环戊二烯)-(1-茚基)二氯化锆,
 二苯基羰基-(环戊二烯基)-(1-茚基)二氯化锆,
 二甲基甲硅烷基-(环戊二烯基)-(1-茚基)二氯化锆,
 异丙烯-(甲基环戊二烯基)-(1-茚基)二氯化锆,
 以及类似的铪茂,
 四氯化钛, VOCl_3 , $\text{VOCl}_2(\text{OCH}_3)$, $\text{VOCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 和 $\text{VOCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 。
 其中优选的是:
 外消旋二甲基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆,
 外消旋苯基甲基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆,
 外消旋苯基乙烯基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆,
 外消旋二苯基甲硅烷基-双-(1-茚基)二氯化锆,
 外消旋亚乙基-1,2-双-(1-茚基)二氯化锆,

异丙烯-(环戊二烯基)-(1-茚基)二氯化锆,
二苯基羰基-(环戊二烯基)-(1-茚基)二氯化锆,
二甲基甲硅烷基-(环戊二烯基)-(1-茚基)二氯化锆,
异丙烯-(甲基环戊二烯基)-(1-茚基)二氯化锆。

适合本发明目的的COC具有的玻璃化温度在50和250°C之间,优选在100至200°C之间,特别优选在100和150°C之间。

适合于本发明目的的COC具有的粘度值(在135°C+ 氯化萘中测定)在25和200ml/g之间,优选在40和120ml/g之间,特别优选在40和80ml/g之间。

在本发明的合金中所含的核壳颗粒含有两种(核和壳)或多种(核和多层壳)相互交替的不同的聚合物层。这种颗粒的共同特征是,各层由具有不同玻璃化温度的聚合物构成。具有低玻璃化温度的聚合物作为橡胶相表示,而具有高玻璃化温度的聚合物作为硬相表示。可以例如通过乳液聚合来进行这种颗粒的制造。在制造期间可以化学交联一层或多层,由此不改变其后含COC的合金中核壳颗粒的形状和大小。

作为交联橡胶相的未交联基料可以考虑这样的聚合物,其玻璃化温度低于0°C,优选低于-20°C,特别优选低于-40°C。原则上所有具有这样玻璃化温度和适合于核壳颗粒合成的聚合物都是适宜的。

其橡胶相具有特别低的玻璃化温度 T_g 的核壳颗粒特别适宜于低温使用的聚合物合金的制造。

橡胶相的玻璃化温度常常不是单独测量,而是可由这样的方法获得,制造涉及到的单体混合物的乳液聚合物,分离,并测定玻璃化温度。测定橡胶相的玻璃化温度的其它方法在于,单独测量发明的

聚合物合金和基质聚合物的动态机械特性。 损耗因数曲线的最大值作为玻璃化温度的标准值。

适合于本发明目的的核壳颗粒含有以颗粒总体积计用体积%表示的橡胶相在10和90之间,优选在20和70之间,特别优选在30 和60之间。

适合于本发明目的的核壳颗粒含有以颗粒总体积计用体积%表示的硬相在90和10之间,优选在80和30之间,特别优选在70和40之间。

核壳颗粒的制造是众所周知的,并且详尽地描述在US3833682, US3787522, DE2116653, DE2253689, DE4132497, DE4131738, DE4040986, US3251904, DE3300526中。

可以使用均聚物或由两种或多种单体组成的共聚物作为核壳颗粒的橡胶相,这些均聚物和共聚物的共同特征是玻璃化温度低于0°C。

对此可用下述单体制成均聚物和共聚物:共轭二烯单体如丁二烯,异戊二烯,氯丁二烯,单乙烯基不饱和单体如丙烯酸烷基酯和丙烯酸芳基酯,其中烷基可以是线型的,环状的或支化的,芳基本身又可以是取代的,

甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸芳基酯,其中烷基可以是线型的,环状的或支化的,芳基本身又可以是取代的,

被取代的烷基和芳基甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯,其中取代基可以是线型的,环状的或支化的烷基取代基或被取代的芳基,

丙烯腈或被取代的丙烯腈(例如甲基丙烯腈, α -亚甲基戊二腈, α -乙基丙烯腈, α -苯基丙烯腈), 烷基丙烯酰胺和芳基丙烯酰胺以及被取代的烷基丙烯酰胺和芳基丙烯酰胺,

乙烯基酯和被取代的乙烯基酯,

乙烯基醚和被取代的乙烯基醚,

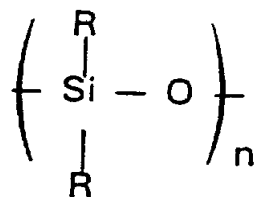
乙烯基酰胺和被取代的乙烯基酰胺,

乙烯基酮和被取代的乙烯基酮,

乙烯基卤化物和被取代的乙烯基卤化物,

含有一或多个不饱和双键的烯烃,象例如在制造烯烃橡胶中使用的那些,特别是乙烯,丙烯,丁烯和1,4-己二烯,以及乙烯基芳烃化合物如苯乙烯, α -甲基苯乙烯,乙烯基甲苯,卤化苯乙烯和叔丁基苯乙烯。

同样可以使用下述通式的有机聚硅氧烷为基料的橡胶相来制成核壳颗粒:



式中R表示相同或不同的含1至10个碳原子的烷基或链烯基,芳基或被取代的烃基,其中烷基和链烯基是线型的,支化的或环状的。

此外可以使用以氟化单乙烯不饱和化合物如四氟乙烯,1,1-二氟乙烯,六氟丙烯,氯三氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚)为基料的橡胶相。

橡胶相还可以是交联的,为此可以使用象例如在 DE2116653, US3787522和EP0436080中所述的多官能不饱和化合物。同样在这些文章中所所述的化合物可用作接枝单体。如果需要可以使用这些化合物在内相上化学形成另一层外壳。

为了得到在低温下具有很好的冲击韧性的聚合物合金,优选的核壳颗粒的橡胶相是以丁二烯为基料的。

为了得到具有很好气候稳定性的聚合物合金,优选的核壳颗粒的橡胶相是以丙烯酸酯为基料的。

若要聚合物合金具有在低温很好的冲击韧性,很好的气候稳定性,和由相互熔融进行制造和加工时很好的稳定性,其橡胶相是以有机硅氧烷为基料的核壳颗粒是优选的。

可将均聚物和共聚物用于本发明的核壳颗粒的硬相。其中该共聚物可由两种或多种单体制成。相应均聚物和共聚物的共同特征是玻璃化阶段应在50°C以上。为此可由下述单体生成均聚物和共聚物:

单乙烯基不饱和化合物,例如

丙烯酸烷基酯和丙烯酸芳基酯,其中烷基可以是线型的,环状的或支化的,而芳基本身是可以被取代的,

甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸芳基酯,其中烷基可以是线型的,环状的或支化的,而芳基本身又可以是取代的,

被取代的烷基和芳基甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯,其中取代基可以是线型的,环状的或支化的烷基或被取代的芳基,

丙烯腈和被取代的丙烯腈(例如,甲基丙烯腈, α -亚甲基戊二腈, α -乙基丙烯腈, α -苯基丙烯腈等),

烷基和芳基丙烯酰胺,

乙烯基酯和被取代的乙烯基酯,

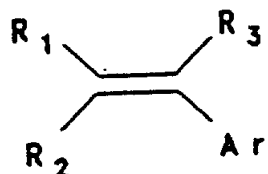
乙烯基醚和被取代的乙烯基醚,

乙烯基酰胺和被取代的乙烯基酰胺,

乙烯基酮和被取代的乙烯基酮,

乙烯基卤化物和被取代的乙烯基卤化物,

烯烃(例如乙烯,丙烯,丁烯),环烯烃(例如降冰片烯,四环十二烯,2-乙烯基降冰片烯),氟化单乙烯基不饱和化合物,如四氟乙烯,1,1-二氟乙烯,六氟丙烯,氯三氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚),以及乙烯基芳烃化合物,其通式为:



其中 R_1, R_2, R_3 是氢,线型、支化或环状烷基,取代或未取代的芳基,它们可以是相同或不同的, Ar 表示 C_6-C_{18} 芳基,芳基还可带有取代基如烷基或卤素基团。

硬相还可以是交联的,为此可以使用象例如在DE2116653, US3787522和EP0436080中所述的多官能不饱和化合物,同样在这些文章中所述的化合物可用作接枝单体。如果需要可以使用这些化合物在内壳上化学形成另一层壳。

可以考虑具有玻璃化温度在 $50^{\circ}C$ 以上,优选在 $80^{\circ}C$ 以上和特别优选在 $100^{\circ}C$ 以上的所有聚合物作为硬相的未交联基料。

本发明的合金还可含有市购的核壳颗粒,例如

TAKEDA Chem, Industries的Staphyloid-Typen, 象例如在JP 17514或JP129266中所描述的,

KANEKA的Kane-Ace-Typen, 例如描述在Produktbroschüre Kane ACE-B中,

METABLEN Company BV的Metablen C, Metablen W 和

Metablen E-Typen, 描述在Produkt-broschüre Metablen中,
GE PLASTICS的Blendex-Typen或
ROHM and HAAS 的 Paraloid- Typen, 例如描述在
Gächter/Müller Kunststoff-Additive, Carl Hanser München
(1983) XXIXff 页中

或der Broschüre PARLOID BTA 733, Impact
Modifier for Clear Packaging (1987) Von Rohm and
Haas或der Broschüre PARLOID BTA- III N2 BTA- 702
BTA 715 (1989) Von Rohm and Hass.

本发明的聚合物合金含有以总合金计2-50%(重量), 优选10 至
40%(重量)和特别优选10-25%(重量)的核壳颗粒。

为了得到尽可能高透明的聚合物合金, 具有平均折射指数(体
积平均值) 在1.52和1.55之间, 优选在1.53和1.54 之间的核壳颗粒
是适宜的。对于核和壳颗粒按照Makromol.Chem.183(1990)221 或
对于多层壳颗粒按照M.Kerker, The Scattering of Light,
Academic Press(1969)Kapitel 5.4来确定颗粒的颗粒折射指数
和半径比的最佳选择。尤其是含有由核和多层壳组成的多层结构
的核壳改性剂是特别适宜的, 以得到透明的冲击韧性聚合物合金。

在60和350°C之间, 优选在100和150°C之间和特别优选在110和
130°C之间COC的玻璃化温度以上的温度制造本发明的聚合物合金。

本发明的聚合物合金可通过一般方法来制造(D. D. Walsh,
Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press(1989) ,
Kapitel 5.2; J.L.White and K. Min, Comprehensive
Polymer Science, Pergamon Press, (1989), 285ff 页)。特别是

以粉末或颗粒形式存在的组分可通过熔融共挤出加工成颗粒或小片,接着可通过例如压制、挤出或压铸制成成型制品,本发明的合金特别适合于制造压铸体,注射吹制品,挤出吹制品或挤出型体。此外还可利用本发明的合金制造薄膜和纤维。

特别是可经过所谓的母炼胶来制备本发明的聚合物-聚合物-合金。为此以合金的总量计将20-80%(重量)的核壳颗粒与一种或多种COC混合(优选通过共挤出),接着通过与一种或多种COC再混合(优选通过共挤出)调到所需的终浓度。当所制备的聚合物合金含有以合金总量计3-25%(重量)核壳颗粒时,该方法导致核壳颗粒的良好分散并且是优选使用的方法。

本发明的聚合物合金具有的断裂伸长为4-200%,优选5-100%,特别优选10-30%,缺口冲击韧性为2.5至100kJ/m²,优选4至50kJ/m²,特别优选为10至30kJ/m²。

本发明的聚合物合金可以含有常规量的添加剂,例如增塑剂,UV-稳定剂,漂白剂,抗氧剂,抗静电剂,热稳定剂,或增强剂如玻璃纤维,碳纤维或高模量纤维如聚酰胺或液晶聚酯或类似物。此外还可含有填料如无机材料,滑石,二氧化钛或类似物。

本发明的合金适合于许多用途,例如,容器,瓶;饮料杯;医药技术用途如疱疹包覆或麻醉,人工呼吸,儿科或医药供给设备的压铸零件,家庭用品如食具,微波餐具,冷冻盒,碗,盆,尤其浴盆,洗衣夹子,Klobriellen,水龙头,家具,箱,尤其皮箱,花瓶,瓶盖,和瓶塞,玩具如积木或Tretautos,例如包装、电容器用途、帆布用挤出膜,建筑用途如窗框,板,折叠门,百叶窗,地板面层,航空工程用途如飞机内部装备,织物纤维,电器外壳如打印机、屏幕、键盘、计算器、

电话、HIFI-设备,灯罩,冲击式钻机,带式抛光机,振动抛光机,圆锯,低温时应用如冰箱部件或冷冻箱部件,电缆铠装,管道,体育器材如防护帽,船体,帆板,汽车的内部设备如内衬,仪表盘,汽车的外部设备如缓冲器,挡泥板(Trubeplankung)或轮毂帽,半制品如垫圈,管接头或电缆接头。

本发明的聚合物合金具有高弯曲强度和高应力裂缝稳定性及高熔融稳定性。它呈现良好的接缝强度和高可流动性,这尤其对压铸件是优点。机械性能如热成型稳定性,断裂伸长和缺口冲击韧性可在很宽范围内变化,使它可在许多领域中应用。不必进行昂贵的试验来优选用于COC的核壳颗粒就可以制造本发明的合金。此外该合金的加工技术也是简单易行的。

实施例

先干燥环烯烃共聚物和核壳颗粒(90°C,24小时,减压),接着以不同的重量比在挤出机中(Firma Haake, Rheocord System 90/Rheomex TW 100,Karlsruhe,Deutschland)于保护气体(氩气)下共挤出。以颗粒形式得到的聚合物合金再如上述干燥,接着在保护气体(氩)下压铸成拉力试棒,冲击试棒和板。使用Firma Kraus-Maffei(München,Deutschland)的压铸机 KM 90-21013。如下描述环烯烃共聚物及其聚合物合金的物理性能。

使用Firma Perkin Elmer(Überlingen,Deutschland)的差示扫描量热仪DSC 7测定玻璃化温度,加热速率为20°C/分钟。

为了按照DIN 53455(拉力应变性能)测定机械性能如弹性模量,断裂伸长和拉伸强度,使用Firma Instron(offenbach,Deutschland)的拉力应变机器4302。

借助带仪器的摆式冲击实验机 5102(Firma, Zwick, Ulm, Deutschland) 按照DIN 53453测量缺口冲击韧性。

使用流变仪RDS(Firma Rheometrics, Picataway, NJ, USA) 测定熔融粘度。

按照DIN 53728测定所用COC的粘度值(+氯化萘135°C)。

按照DIN 53452/53457进行压铸试样的3点弯曲试验。

使用下述市购的核壳颗粒:

Blendex 338 GE Plastics

Kane Ace B511 Kaneka

Kane Ace B56 Kaneka

聚合反应

实施例1

带有搅拌器的清洁干燥75dm³聚合反应器先用氮气再用乙烯清扫并加入12kg降冰片烯和15dm³甲苯。加入300ml三异丁基铝溶液(20%W/W甲苯中)。调节乙烯压力到18巴超压。反应温度为70 °C。在500ml甲苯中的甲基铝噻烷溶液(10%重量甲基铝噻烷,按冰点降低测量其分子量为1300g/ml)中溶解20mg异丙烯基(环戊二烯基)(1-茚基)二氯化锆,并接着加到反应器中。通过补加将乙烯的压力保持在18巴。聚合物反应时间90 分钟后将反应器内的物料排出到150dm³搅拌锅中,该锅中装有50dm³氢化柴油(EXXON的EXXSOL,沸点范围100至120°C)中的500gC盐和200ml水。在60°C搅拌20分钟。

在120dm³压力空吸器的过滤织物上得到由500g C 盐悬浮在10dm³EXXOL中形成的滤饼。聚合物溶液经滤饼过滤,在溶液的上方形成2.8巴的氮气压力。

接着经过装有钢套中的7个烛形滤器(Fluid Dynamics, Dynalloy XS 64,5 μm 0.1m²/ 烛) 过滤。借助一种分散剂(Ultraturrax) 搅拌加入聚合物溶液并由此沉淀。在底阀打开的情况下经680dm³ 搅拌压力空吸器循环运送悬浮液, 在底阀关闭后用200dm³ 丙酮洗3次。最后一次洗涤后产物在氮气流中于60°C预干燥, 并在干燥箱中于0.2巴和80°C干燥24小时。得到5.37kg聚合物。VZ为51ml/g和玻璃化温度为105°C。

实施例2

按照实施例1的方法进行, 而产品的性能列在表1中。

表 1

COC	催化剂	玻璃化温度 °C	粘度值 ml/g	单 体
COC1	K ₁	135	61	Nb, Et
COC2	K ₂	134	54	Nb, Et

K₁: 异丙烯基(1-茚基)环戊二烯基二氯化锆

Nb: 降冰片烯

Et: 乙烯

测量

下表示出纯COC和COC/核壳颗粒合金的缺口冲击韧性:

表3.1: 纯COC的缺口冲击韧性 (kJ/m²)

缺口冲击韧性	
COC1	1.9

表3.2: COC/核壳颗粒合金的缺口冲击韧性 (kJ/m²)

COC	核壳颗粒	核壳颗粒重量%	缺口冲击韧性
COC1	M511	20	8.5
COC1	B56	20	8.7
COC2	Blendex338	20	6.0

实施例4

表4: COC/核壳颗粒合金的弯曲性能

COC	核壳颗粒 (20重量%)	E模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	断裂应力 (MPa)
COC1	M511	2.15	74	未断

实施例5

下表示出纯COC和COC/核壳颗粒合金的拉力应变性能:

表5.1: 纯COC的拉力应变性能

	模量 (GPa)	断裂伸长 (%)	拉伸强力 (MPa)
COC 1	3.16	2.7	64
COC 2	3.16	2.7	60

表5.2: COC/核壳颗粒合金的拉力应变性能

	合金	核壳 颗粒 重量%	模量 (GPa)	断裂伸长 (%)	拉伸强力 (MPa)
COC 1	'M 511	20	2,15	36,0	39,0
COC 1	B 56	20	2,10	22,0	36,0
COC 2	Blendex 338	20	2,16	23,0	36,5

实施例6

在Haake挤出机中将下述聚合物以 50: 50 重量比进行混合 :
COC2/PMMA, COC5/PMMA, COC9/PMMA, COC2/聚苯乙烯, COC5/聚苯乙烯,
COC9/聚苯乙烯, COC2/聚碳酸酯, COC5/聚碳酸酯, COC9/聚碳酸酯。

在所有情况下用DSC 测量 (Perkin Elmer DSC- 7
Überkingen Deutschland) 发现两种组分未改变其玻璃化温度。