



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99105868.2

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1125128C

[22] 申请日 1999.4.29 [21] 申请号 99105868.2

[30] 优先权

[32] 1998.5.1 [33] JP [31] 137589/1998

[71] 专利权人 日本聚化株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 傍岛好洋 早川优 伴野义博

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 丙烯基树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供一种丙烯基树脂组合物，它包括以下组份(a)~(e)：(a)一种丙烯/乙烯嵌段共聚物，其中含有一种晶态聚丙烯均聚部分(单元A)和一种乙烯/丙烯无规共聚物部分(单元B)；(b)一种乙烯/ α -烯烃共聚橡胶；(c)一种具有分子量大于等于450的受阻胺化合物；(d)一种成核剂；及(e)具有1.5~15微米平均颗粒尺寸的滑石。该组合物适用于工业设备的各种构件，尤其是汽车内部构件。

1. 一种丙烯基树脂组合物, 所述组合物包括以下组份(a)~(e):

(a). 100重量份的一种丙烯/乙烯嵌段共聚物, 该嵌段共聚物中含有60~78重量%的一种晶态聚丙烯均聚部分(单元A)和22~40重量%的一种乙烯/丙烯无规共聚物部分(单元B), 单元B含有30~52重量%的乙烯并具有230,000~600,000的重均分子量(Mw);

整个组份(a)具有25~40克/10分钟的熔融流动速率(230℃和2.16千克时的MFR), 并且在面积为25厘米²厚度为0.5毫米的模制制品中, 大于等于50微米的凝胶尺寸的凝胶数目为小于等于100;

(b). 1~8重量份的一种乙烯/ α -烯烃共聚橡胶, 其中含有20~50重量%的具有4~8个碳原子的 α -烯烃, 并具有0.5~15克/10分钟的MFR(230℃, 2.16千克);

(c). 0.01~2重量份的一种具有分子量大于等于450的受阻胺化合物;

(d). 0~2重量份的一种成核剂; 以及

(e). 0~6重量份的具有1.5微米~15微米平均颗粒尺寸的滑石。

2. 如权利要求1所述的丙烯基树脂组合物, 其中, 组份(a)是粉状的。

3. 如权利要求1或2所述的丙烯基树脂组合物, 其中, 具有MFR(230℃和2.16千克)大于或等于20克/10分钟, 弹性弯曲模数大于或等于900Mpa, 悬臂梁式抗冲击强度(20℃)大于或等于20KJ/m², 洛氏表面硬度大于或等于65。

4. 如权利要求1, 2或3所述的丙烯基树脂组合物, 其中, 由褪色计(83℃, 无雨)测得的抗气候变化能力大于等于1,000小时。

5. 一种如权利要求1, 2, 3或4所述的丙烯基树脂组合物用于汽车的内部构件, 所述内部构件通过注射模压或注射压缩模压而成型。

丙烯基树脂组合物

本发明涉及一种新的丙烯基树脂组合物，它对模制品具有优良的注射模塑性(或注射压制模塑性)，并表现出良好的平衡特性(即高的刚性、抗冲击强度和表面硬度)，优良的抗气候变化能力，特别适用于工业设备的各种构件，尤其是汽车内部构件。

丙烯基树脂组合物因其优良的模塑性、机械强度和经济适用性而在工业设备的各种构件，例如保险杠、仪表板、风扇罩、汽车仪表板上的工具箱，以及家用电器/电器用具如电视、磁带录像机和洗涤机械的构件的制造中具有广泛的用途。

上述工业设备正日益多功能化和大尺寸化，并越来越需要更多功能的丙烯基树脂组合物。例如，汽车内部构件越来越需要具有更高模塑性，更好的平衡特性(或更具体地说即具有更高的刚性、抗冲击强度和表面硬度)，以及更高的抗气候变化能力的丙烯基树脂组合物。

正是由于更高的模塑性(流动性)而给大尺寸构件的高效生产带来了多种改进功能和模制生产率，而更好的平衡特性和更高的抗气候变化能力带来了更高的耐久性和抗刮划能力。

本发明的目的是提供一种新的丙烯基树脂组合物，该组合物具有优良的注射模塑性(或注射压制模塑性)，并表现出良好的平衡特性(即高的刚性、抗冲击强度和表面硬度)，优良的抗气候变化能力，特别适用于工业设备的各种构件，尤其是汽车内部构件。

本发明人为解决上述问题进行广泛研究后发现，通过将一种特殊的丙烯/乙烯共聚物与特定数量的一种特殊乙烯/ α -烯烃共聚橡胶，特殊受阻胺化合物，以及，如果需要，成核剂和特殊的滑石结合而制得的丙烯基树脂组合物表现出达到本发明目的的优良的注射模塑性(或

注射压制模塑性), 良好的平衡特性(即高的刚性、抗冲击强度和表面硬度), 以及优良的抗气候变化能力。

本发明提供的丙烯基树脂组合物含有:

(a). 100重量份的一种丙烯/乙烯嵌段共聚物, 该嵌段共聚物中含有60~78重量%的一种晶态聚丙烯均聚部分(单元A)和22~40重量%的一种乙烯/丙烯无规共聚物部分(单元B), 单元B含有30~52重量%的乙烯并具有230,000~600,000的重均分子量(Mw);

整个组份(a)具有25~40克/10分钟的熔融流动速率(230℃和2.16千克时的MFR), 并且在面积为25厘米²厚度为0.5毫米的模制品中, 大于等于50微米的凝胶尺寸的凝胶数目为小于等于100;

(b). 1~8重量份的一种乙烯/ α -烯烃共聚橡胶, 其中含有20~50重量%的具有4~8个碳原子的 α -烯烃, 并具有0.5~15克/10分钟的MFR(230℃, 2.16千克);

(c). 0.01~2重量份的一种具有分子量大于等于450的受阻胺化合物;

(d). 0~2重量份的一种成核剂; 以及

(e). 0~6重量份的具有1.5~15微米平均颗粒尺寸的滑石。

[I] 丙烯基树脂组合物

1. 成份

本发明的丙烯基树脂组合物含有下述组份(a)~(c), 而且如果需要, 还可含有组份(d)和(e)。另外根据实际情况还可含有组份(f)。这些组份分别描述如下。

(1). 丙烯/乙烯嵌段共聚物[组份(a)]

(i). 结构

作为本发明组份(a)的丙烯/乙烯嵌段共聚物含有:

60~78重量%, 优选62~77重量%, 更优选65~76重量%的, 由丙烯聚合而得到的一种晶态聚丙烯均聚部分(单元A); 和22~40重量%, 优选23~38重量%, 更优选24~35重量%的, 由乙烯和丙烯共聚而得

到的一种乙烯/丙烯无规共聚物部分(单元B),单元B含有30~52重量%,优选33~52重量%,更优选34~50重量%的乙烯,并具有230,000~600,000,优选230,000~500,000,更优选240,000~380,000的重均分子量(Mw);

整个组份(a)具有25~40克/10分钟,优选26~38克/10分钟,更优选27~37克/10分钟的熔融流动速率(230℃和2.16千克时的MFR),并且在面积为25厘米²厚度为0.5毫米的模制制品中,大于等于50微米的凝胶尺寸的凝胶数目为小于等于100,优选为小于等于80,更优选为小于等于60。

为了具有更好的刚性和其它性质,所说晶态聚丙烯均聚部分(单元A)优选的是具有大于等于0.9071克/厘米³,更优选大于等于0.9081克/厘米³的密度。

晶态丙烯均聚部分(单元A)的含量低于上述范围将使树脂组合物的刚性和模制制品的表面硬度不足,而超出上述范围将使抗冲击强度不足。

单元B中乙烯的含量低于上述范围将使模制制品的表面硬度不足,而超出上述范围将使抗冲击强度不足。

乙烯/丙烯无规共聚物部分(单元B)的含量低于上述范围将使抗冲击强度不足,而超出上述范围将使树脂组合物的刚性和模制制品的表面硬度不足。

单元B的重均分子量超出上述范围将导致类凝胶成份的形成从而极大地损害模制制品的外观和抗冲击强度(特别是抗急速冲击强度),而低于上述范围将使模制制品的表面硬度不足。

丙烯/乙烯嵌段共聚物全组成的MFR低于上述范围将使模塑性不足,而超出上述范围将使抗冲击强度不足。

在面积为25厘米²厚度为0.5毫米的模制制品中,大于等于50微米的凝胶尺寸的凝胶数目超出上述范围将使抗冲击强度不足。

(ii). 制备

本发明的丙烯/乙烯嵌段共聚物通过在一种高有规立构催化剂存在下的淤浆聚合、气相聚合或者液相本体聚合来制备。可以采用间歇或者连续方式。为了保证制备丙烯/乙烯嵌段共聚物时的产品质量，优选的是首先通过丙烯聚合形成晶态丙烯均聚部分(单元A)，然后通过丙烯和乙烯的无规共聚形成乙烯/丙烯无规共聚物部分(单元B)。例如，它可以通过丙烯的聚合然后接着进行丙烯和乙烯的无规共聚来制备，其中丙烯的聚合是在一种催化剂存在下进行的，该催化剂含有一种通过将四氯化钛、一种有机酸的卤化物和有机硅化合物与氯化镁接触并与一种有机铝化合物接触而制得的固体组份。

丙烯/乙烯嵌段共聚物可以与另外类型的不饱和化合物，例如 α -烯烃如1-丁烯，或者乙烯基酯或其类似物如乙酸乙烯酯结合以形成一种三元或多元单体的共聚物，或者与这样的共聚物混合，只要能达到本发明的目的。

丙烯/乙烯嵌段共聚物可以造粒或者粉化，考虑到组份(b)、(c)、(d)和(e)的分散和效力的平衡，粉化是更为优选的。

丙烯/乙烯嵌段共聚物的MFR可以仅通过聚合来调整，或者通过聚合后用一种过氧化物来调整。可用于调整MFR的过氧化物包括过氧化物如甲基异丁基酮过氧化物，二烷基过氧化物如1,3-双(叔-丁基过氧化-异丙基)苯、氢过氧化物、过碳酸盐和过氧酯。

(iii). 分析方法

丙烯/乙烯嵌段共聚物中单元B的含量通过下列步骤来测定：将2克样品在300克沸腾的二甲苯中浸泡并溶解20分钟然后冷却至室温，用玻璃漏斗过滤沉淀出的固体相并干燥，称出该固体的重量并用于反推计算单元B的含量。

乙烯的含量通过例如红外光谱来测定。

单元B的重均分子量通过将上述过滤后的滤液分别经浓缩和干燥

后用凝胶渗透色谱分析法(GPC)测定。

MFR按照JIS K-7210(230°C, 2.16千克)标准方法测定。

凝胶数目的测定方法是使用一个尺寸为50毫米×50毫米×0.5毫米的注射—模制成型试样,将该试样的一面用灯照射,其反面的影像用立体显微镜记录。该显微影像经加工以分离并计算平均尺寸大于等于50微米的斑点数。

(2). 乙烯/ α -烯烃共聚橡胶[组份(b)]

作为本发明组份(b)的乙烯/ α -烯烃共聚橡胶含有20~50重量%,优选20~45重量%,更优选20~40重量%的具有4~8个碳原子的一种 α -烯烃。

更具体地说,用于本发明的 α -烯烃包括1-丁烯,1-戊烯,4-甲基戊烯,1-己烯,1-庚烯和1-辛烯;其中优选的是1-丁烯,1-己烯和1-辛烯,更优选的是1-丁烯和1-辛烯。

该共聚橡胶可以是三元单体共聚物,其中含有一种非共轭双烯或其类似物作为第三单体。 α -烯烃的含量超出上述范围是不理想的;该含量低于上述范围将使抗冲击强度不足,而超出上述范围将使刚性和表面硬度不足。

该共聚橡胶优选的是在一种钒化合物基催化剂或者茂金属催化剂(由,例如WO-91/04257所公开)存在下来制备,其中更优选的是在茂金属催化剂存在下制备。

α -烯烃的含量采用常规方法如红外光谱分析法和 ^{13}C -NMR测定。应该注意的是前者的测定结果比后者小将近10~50%,当密度降低时这种差距更明显。

该共聚橡胶的MFR(230°C, 2.16千克)为0.5~15克/10分钟,优选的为0.6~13克/10分钟,更优选的为0.7~11克/10分钟。MFR超出上述范围是不理想的;MFR低于上述范围将使抗冲击强度不足,而超出上述范围将使表面硬度不足。

(3). 具有分子量大于等于450的受阻胺化合物[组份(c)]

用于本发明丙烯基树脂组合物中的组份(c)的具有大于等于450分子量的受阻胺化合物包括与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩合的琥珀酸二甲酯缩合物；聚[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亚氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]1,6-亚己基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]；四个(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-四羧酸丁酯；四个(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-四羧酸丁酯；聚[2-N-N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺-4-(N-吗啉代)均三嗪]；双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯；和双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。其中更优选的是双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯；四个(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-四羧酸丁酯；以及四个(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-四羧酸丁酯。分子量低于450的受阻胺化合物是不理想的，因为这将导致渗漏和抗气候变化能力不足。

使用光稳定剂和紫外光吸收剂如苯甲酸酯、苯并三唑、二苯酮和甲脒是可接受或优选的，因为这将进一步改善抗气候变化能力。

用于本发明的苯甲酸酯包括2,4-二-叔丁基苯基-3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯甲酸酯，和正十六烷基-3-5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。用于本发明的苯并三唑和二苯酮分别包括2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑和2-羟基-4-正辛氧基二苯酮。

(4). 成核剂[组份(d)]

用于本发明组份(d)的成核剂包括无机成核剂例如滑石以及有机成核剂例如芳香羧酸金属盐、山梨醇基化合物以及芳香磷酸金属盐。

更具体地说，芳香羧酸金属盐包括单羟基-二-对-叔丁基苯甲酸铝以及苯甲酸钠。山梨醇基化合物包括1,3,2,4-二-苯亚甲基山梨醇、1,3,2,4-二-(对甲基-苯亚甲基)山梨醇、1,3,2,4-二-(对乙基-苯亚甲基)山梨醇、1,3,2,4-二-(2',4'-二-甲基-苯亚甲基)山梨醇、1,3-

对氯-苯亚甲基-2,4-对甲基-苯亚甲基山梨醇、以及1,3,2,4-二-(对丙基-苯亚甲基)山梨醇。芳香磷酸金属盐包括二(4-叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基-二-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、以及2,2'-亚甲基-二-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸锂。成核剂的使用可以有效地改善刚性、硬度等性能。

(5). 滑石[组份(e)]

作为本发明的丙烯酸树脂组合物中组份(e)的滑石具有1.5~15微米, 优选1.5~10微米的平均颗粒尺寸。滑石对于改善刚性, 稳定并调整模制品的容积都有好处。另外, 它具有大于等于4, 优选大于等于5的长度直径比。

滑石的制备是将滑石矿用撞压磨或微粉磨, 或者更好的是用射流研磨, 然后用旋风分离器或微粉筛分器筛分并调整粒度。滑石矿优选的是产自中国的滑石矿, 因其金属杂质含量较低。

用于本发明的滑石可以用一种金属盐进行表面处理, 并压缩使其具有小于等于2.50毫升/克的特定体积(即所谓压缩滑石)。

滑石颗粒的平均粒度用一种激光源的光散射粒度分析仪测定。Horiba Seisakusho公司的LA-920型粒度分析仪因其精度高而可优先采用。

滑石颗粒的直径、长度以及长度直径比用显微方法测定。滑石颗粒的平均粒度超出上述范围是不理想的; 当平均粒度低于1.5微米时颗粒将易于相互聚集并破坏颗粒的外观, 而当高于15微米时将使抗冲击强度降低。

(6). 其它组份(非必选)[组份(f)]

为了进一步改善其功能, 本发明的丙烯酸树脂组合物除了上述组份(a)、(b)、(c)、(d)和(e)以外, 还可在不破坏本发明效果的范围内加入下述非必选的添加剂或组份。

具体地说, 用于本发明的这些添加剂或组份包括着色颜料, 抗氧

化剂，抗静电剂，阻燃剂，分散剂，各种类型的树脂如聚乙烯，各种类型的橡胶如EPR、SEBS、SEP和SEPS，以及各种类型的填充剂如碳酸钙和云母。其中为了使本发明组合物的模制品抗静电，抗静电剂(如非离子型或阳离子型的抗静电剂)是一种有效的添加剂。

更具体地说，用于本发明的抗静电剂包括聚氧乙烯烷基醚，聚氧乙烯烷基苯基醚，甘油/脂肪酸酯，烷基二乙醇胺，烷基二乙醇酰胺，以及烷基二乙醇胺酯等抗静电剂。

2. 组份浓度

本发明丙烯基树脂组合物中组份(b)、(c)、(d)和(e)的浓度用与每100重量份的组份(a)相比的重量份数来表示。

(1). 组份(b): 乙烯/ α -烯烃共聚橡胶

乙烯基树脂组合物中作为组份(b)的乙烯/ α -烯烃共聚橡胶的浓度为每100重量份的组份(a)中含有1~8重量份，优选2~6重量份，更优选2~4重量份的组份(b)。

浓度超出上述范围是不理想的；浓度低于1重量份将使抗冲击强度不足，而高于上述范围将使硬度、刚性和注射模塑性不足。

(2). 组份(c): 具有大于等于450分子量的受阻胺化合物

乙烯基树脂组合物中作为组份(c)的具有大于等于450分子量的受阻胺化合物的浓度为每100重量份的组份(a)中含有0.01~2重量份，优选0.05~0.5重量份，更优选0.05~0.3重量份的组份(c)。

浓度超出上述范围是不理想的；浓度低于0.01重量份将使抗气候变化能力不足，而高于上述范围将使组合物容易渗漏并破坏其外观。

(3). 组份(d): 成核剂

乙烯基树脂组合物中作为组份(d)的成核剂的浓度为每100重量份的组份(a)中含有0~2重量份，优选0.05~1.0重量份，更优选0.10~0.6重量份的组份(d)。

浓度超出上述范围是不理想的，因为预期将使模塑性不足。

(4). 组份(e): 滑石

乙烯基树脂组合物中作为组份(e)的滑石的浓度为每100重量份的组份(a)中含有0~6重量份, 优选1~5重量份, 更优选2~4重量份的组份(e)。

浓度超出上述范围是不理想的, 因为预期将使抗冲击强度、模制品的外观和模塑性不足。

3. 丙烯基树脂组合物的制备

(1). 捏合/造粒

本发明的丙烯基树脂组合物可以通过将给定数量的组份(a)~(c)及如果需要时的组份(d)和(e)以及根据情况所需要的组份(f)所组成的混合物, 用常规的捏合设备例如单轴挤条机、双轴挤条机、密闭式混炼器、滚混器、布雷本登塑性计或捏合机等进行捏合/造粒。

优选的是采用捏合/造粒方法, 这样可以更好地分散各组份。该方法可以将组份(a)~(c)及如果需要时的组份(d)和(e)以及根据情况所需要的组份(f)一步同时捏合, 或者分二步或多步进行捏合以改善树脂组合物的性能, 例如将先将组份(a)与部分或全部的组份(b)捏合, 然后再与剩余的组份捏合/造粒。

(2). 丙烯基树脂组合物的压模

这样制得的丙烯基树脂组合物可以通过注射模压(包括气体注射模压)或者注射压缩模压(挤压注射)方法制成各种形状。

[II]. 丙烯基树脂组合物的性质

这样制得的丙烯基树脂组合物能表现出下列性质: 通过将MFR(230°C, 2.16千克)控制在大于等于20克/10分钟, 优选大于等于23克/10分钟, 更优选大于等于26克/10分钟而具有良好的注射模塑性或注射压制模塑性; 大于等于900Mpa, 优选大于等于1,000 Mpa, 更优选大于等于1100 Mpa的弹性弯曲模数; 大于等于20KJ/m², 优选

大于等于 25KJ/m^2 ，更优选大于等于 30KJ/m^2 的切口试样悬臂梁式抗冲击强度(20°C)；大于等于65，优选大于等于70，更优选大于等于75的洛氏表面硬度；以及由褪色计测得(83°C ，无雨)的大于等于1,000小时的良好抗气候变化能力。

[Ⅲ]. 丙烯酸树脂组合物的应用领域

本发明的丙烯酸树脂组合物因上述良好的性质而可用于许多领域如工业设备，例如生活必需品、汽车和家用电器/电器用具，特别是汽车的各种模制构件，特别是内部模制构件如内部装饰物、中心立柱、门装饰物、仪表板以及操纵台等。

本发明的丙烯酸树脂组合物将用实施例进行更具体的详细描述，但这并不意味着对本发明的限定。

[I]. 原料

用于实施例和对比例的原料描述如下

(1). 组份(a)(下面描述的每种原料含有一种抗氧化剂，并干混成粉末产品)

a-1: 粒状丙烯/乙烯嵌段共聚物，通过气相聚合制备，含有75重量%的密度为 0.9091克/厘米^3 的单元A和25重量%的含39重量%乙烯的单元B，具有380,000的重均分子量，大于等于50微米凝胶尺寸的凝胶数为32，整个组份(a)具有30克/10分钟的MFR。

a-2: 上述组份a-1的粉化组合物。

a-3: 粒状丙烯/乙烯嵌段共聚物，通过气相聚合制备，含有75重量%的密度为 0.9091克/厘米^3 的单元A和25重量%的含39重量%乙烯的单元B，具有360,000的重均分子量，大于等于50微米凝胶尺寸的凝胶数为10，整个组份(a)具有32克/10分钟的MFR。

a-4: 粒状丙烯/乙烯嵌段共聚物，通过气相聚合制备，含有75重量%的密度为 0.9091克/厘米^3 的单元A和25重量%的含39重量%乙烯

的单元B, 具有620,000的重均分子量, 大于等于50微米凝胶尺寸的凝胶数为250, 整个组份(a)具有30克/10分钟的MFR。

a-5: 粒状丙烯/乙烯嵌段共聚物, 通过气相聚合制备, 含有85重量%的密度为0.9092克/厘米³的单元A和15重量%的含41重量%乙烯的单元B, 具有190,000的重均分子量, 大于等于50微米凝胶尺寸的凝胶数为7, 整个组份(a)具有28克/10分钟的MFR。

(2). 组份(b) (下面描述的每种原料均为粒状)

b-1: 乙烯/1-丁烯共聚橡胶, 在一种茂金属催化剂存在下通过溶液聚合制备, 含有31.4重量%的1-丁烯(由红外方法测定), 并具有4.0克/10分钟的MFR和0.862克/厘米³的密度。

b-2: 乙烯/1-辛烯共聚橡胶, 在一种茂金属催化剂存在下通过溶液聚合制备, 含有24.3重量%的1-辛烯(由红外方法测定), 并具有1.2克/10分钟的MFR和0.870克/厘米³的密度。

b-3: 乙烯/1-丁烯共聚橡胶, 在一种钒催化剂存在下通过溶液聚合制备, 含有33.5重量%的1-丁烯(由红外方法测定), 并具有12.2克/10分钟的MFR和0.862克/厘米³的密度。

(3). 组份(c)

c-1: 双-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基癸二酸酯

c-2: 四个(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-四羧酸丁酯

c-3: 二份四个(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-四羧酸丁酯与一份2,4-二-叔丁基苯基-3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯甲酸酯的混合物

c-4: 4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶

(4). 组份(d)

d-1: 具有9.8微米平均颗粒尺寸的滑石

d-2: 单羟基-二-对叔丁基苯甲酸铝

d-3: 2,2'-亚甲基-二-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠

(5). 组份(e)

e-1: 具有5.3微米平均颗粒尺寸和平均长度直径比为6的滑石

[II]. 分析方法

这些性质通过下列方法来测定。

(1). MFR: 按照JIS K-7210标准方法在230℃和2.16千克的装料下测定。

(2). 弹性弯曲模数: 按照JIS K-7203标准方法测定。该模数用于测定抗热性。

(3). 悬臂梁式抗冲击强度: 按照JIS K-7110标准方法在23℃下用切口试样测定。

(4). 洛氏硬度: 按照JIS K-7202标准方法在R标尺和23℃下测定。

(5). 抗气候变化能力: 将一个尺寸为50毫米×50毫米×3毫米的注射一模制成型样片通过一个褪色计(Suga Shikenki)在83℃和无雨条件下用灯照射1,000小时。所得试样用于观察其微小裂纹、褪色度、渗漏等等, 当没有发现上述异常现象时判断其为良好, 而当发现其有上述异常现象时判断其为有缺陷。该样片与1.5重量份的黑色母料干混并注射模制成型以易于表面观察。

实施例1~9和对比例1~5

将示于表1中的含组份(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的组合物用一种转鼓混合器充分混合(除了对比例1中由一种组份制备的以外)。

这样制得的每种混合物用一种高速、双轴挤条机(Kobe Steel, KCM)捏合/造粒成粒状(实施例1的聚合物粒), 将其注射一模制成试验样片。测定其上述性质, 结果列于表2中。

表1

丙烯酸树脂组合物

	组份(a) 嵌段共聚物		组份(b) 乙烯/ α -烯烃共聚橡胶		组份(c) 受阻胺化合物		组份(d) 成核剂		组份(e) 滑石	
	原料	重量份数	原料	重量份数	原料	重量份数	原料	重量份数	原料	重量份数
实施例1	a-1	100	b-1	4	c-1	0.2	--	--	--	--
实施例2	a-1	100	b-1	4	c-1	0.2	d-1	0.6	--	--
实施例3	a-1	100	b-1	4	c-2	0.2	d-2	0.2	--	--
实施例4	a-2	100	b-1	4	c-2	0.2	d-2	0.2	--	--
实施例5	a-2	100	b-2	2	c-1	0.2	d-3	0.2	--	--
实施例6	a-1	100	b-2	2	c-1	0.2	d-3	0.2	--	--
实施例7	a-1	100	b-3	4	c-1	0.2	d-2	0.2	e-1	3
实施例8	a-1	100	b-2	2	c-3	0.2	d-3	0.2	--	--
实施例9	a-3	100	b-2	2	c-1	0.2	d-3	0.2	--	--
对比例1	a-1	100	--	--	--	--	--	--	--	--
对比例2	a-1	100	b-1	4	c-4	0.2	--	--	--	--
对比例3	a-1	100	b-2	2	--	--	d-3	0.2	--	--
对比例4	a-4	100	b-2	2	c-1	0.2	d-3	0.2	--	--
对比例5	a-5	100	b-2	2	c-1	0.2	d-3	0.2	--	--

表2
结果

	MFR (克/10分钟)	弹性弯曲模数 (Mpa)	悬臂梁式抗冲击强度 (KJ/m ²)	洛氏硬度 (—)	抗气候变化能力
实施例1	28	1080	32	72	良好
实施例2	29	1130	34	75	良好
实施例3	29	1140	31	76	良好
实施例4	29	1150	37	76	良好
实施例5	30	1230	30	78	良好
实施例6	29	1210	27	78	良好
实施例7	27	1300	23	73	良好
实施例8	30	1220	31	78	良好
实施例9	31	1210	30	78	良好
对比例1	30	1190	13	80	有缺陷
对比例2	30	1070	30	73	有缺陷
对比例3	29	1210	26	78	有缺陷
对比例4	29	1200	18	77	有缺陷(凝胶数很多)
对比例5	27	1360	9	86	有缺陷

从表2可以看出,有实施例1~9制得的每种树脂组合物均表现出良好的流动性(注射模塑性)、良好平衡的刚性、抗冲击强度和硬度、以及有效的实际抗气候变化能力。而另一方面,由对比例1~5制得的试样则表现出平衡特性不足。

将实施例4制得的树脂组合物用一种模具(日本钢业株式会社, J4000EV)在模制温度220℃,模具温度40℃,注射压力800千克/厘米²的条件下注射模制成一个尺寸为1,090毫米×550毫米×2.0毫米的汽车门装饰物。该树脂表现出良好的模塑性,而该模制品表现出良好的外观,有效的实用性,良好的机械平衡性质和抗气候变化能力,并且还具有具有良好的抗刮划能力和耐久性。

本发明的丙烯酸树脂组合物表现出良好的注射模塑性、良好平衡的刚性、抗冲击强度和硬度、有效的实际抗气候变化能力、以及良好的抗刮划能力,使其可用于工业设备,例如生活必需品、汽车和家用电器/电器用具,特别是汽车的各种模制构件,特别是内部模制构件如内部装饰物、中心立柱、门装饰物和仪表板等。