

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03802731.3

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100404605C

[22] 申请日 2003.1.22 [21] 申请号 03802731.3

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 25 [33] US [31] 10/057,117

[86] 国际申请 PCT/US2003/001793 2003. 1. 22

[87] 国际公布 WO2003/064521 英 2003. 8. 7

[85] 进入国家阶段日期 2004. 7. 26

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 S·C·范伯格

[56] 参考文献

US4387188A 1983. 6. 7

CN1254358A 2000. 5. 24

US2001020069A1 2001. 9. 6

审查员 宋 泳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

离聚物/高密度聚乙烯共混物和降低该共混物粘度的方法

[57] 摘要

一种具有改善的流动性(例如低粘度)的离聚物/高密度聚乙烯(HDPE)共混物,能够在不显著降低物理特性,如抗冲击性和抗拉强度的同时,通过加入低分子量乙烯/丙烯酸共聚物(例如由至少 5 重量%并优选大于 9 重量%丙烯酸和/或甲基丙烯酸与乙烯共聚合得到并具有低熔体指数的所谓的酸蜡聚合物, ASTM D1238, 优选大于 900dg/min, 更优选大于 5000dg/min)。对于每 100 重量份的离聚物/高密度聚乙烯共混物,该共混物可以进一步含有 1-20 重量份的用 0.2-5.0 重量%马来酸酐共聚单体作为抗冲击添加剂改性的聚乙烯。本发明的共混物显示出降低的粘度和改善的流动性,尤其可用于制造具有 A 级的表面的汽车部件、仪表板等。

1. 一种离聚物/高密度聚乙烯共混物，其对于每 20-80 重量份的离聚物含有 80-20 重量份的高密度聚乙烯并具有改善的流动性，对于每 100 重量份的离聚物/高密度聚乙烯共混物，其包括 1-20 重量份的乙烯和至少一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸和其混合物的其它共聚单体的低分子量共聚物，其中所述低分子量共聚物具有根据 ASTM D1238 测定的大于 350dg/min 的熔体指数，并且丙烯酸和甲基丙烯酸混和共聚单体的含量至少为 5 重量%。

2. 权利要求 1 的离聚物/高密度聚乙烯共混物，其中所述乙烯和至少一种其它共聚单体的低分子量共聚物具有至少为 900dg/min 的熔体指数。

3. 权利要求 1 的离聚物/高密度聚乙烯共混物，其中所述乙烯和至少一种其它共聚单体的低分子量共聚物中丙烯酸和甲基丙烯酸混和共聚单体的含量至少为 9 重量%。

4. 权利要求 1 的离聚物/高密度聚乙烯共混物，对于每 100 重量份的离聚物/高密度聚乙烯共混物，它另外包含 1-20 重量%的用 0.2-5.0 重量%马来酸酐共聚单体改性的聚乙烯。

5. 一种降低离聚物/高密度聚乙烯共混物粘度的方法，对于每 20-80 重量份的离聚物，该共混物含有 80-20 重量份的高密度聚乙烯，该方法包括向每 100 重量份的离聚物/高密度聚乙烯中混入 1 至 20 重量份的乙烯和至少一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物的其它共聚单体的低分子量共聚物的步骤，其中所述低分子量共聚物具有根据 ASTM D1238 测定的大于 350dg/min 的熔体指数，并且丙烯酸和甲基丙烯酸混和共聚单体的含量至少为 5 重量%。

6. 权利要求 5 的方法，其中所述乙烯和至少一种其它共聚单体的低分子量共聚物具有至少 900dg/min 的熔体指数。

7. 权利要求 5 的方法，其中所述乙烯和至少一种其它共聚单体的低分子量共聚物中丙烯酸和甲基丙烯酸混和共聚单体的含量至少为 9 重量%。

8. 权利要求 5 的方法，另外包括向每 100 重量份的离聚物/高密度聚乙烯共混物中混入 1-20 重量%的用 0.2-5.0 重量%马来酸酐共聚单体改性的聚乙烯的步骤。

离聚物/高密度聚乙烯共混物 和降低该共混物粘度的方法

技术领域

本发明涉及具有改进流动性的离聚物/高密度聚乙烯共混物及其制备方法。更具体的说，但并非作为对本发明的限制，本发明涉及向离聚物/高密度聚乙烯共混物中加入低分子量乙烯/丙烯酸（甲基丙烯酸）共聚物，从而在不显著降低物理特性如抗冲击性、抗拉强度的同时降低共混物的粘度并改善其流动性。

背景技术

本领域通常已知：使用基于离聚物和高密度聚乙烯共混物的热塑性掺合塑料用于以注射成型法制外部汽车彩色模制仪表板、保险杠衬面胶、侧模塑件和其它装饰性修整。这些聚合物的共混物例如在美国专利 4,387,177 中公开，并可购自 E.I. du Pont de Nemours and Company，商标为 Bexloy[®]。其包括 α -烯烃，通常为乙烯，与 α, β -乙烯类不饱和羧酸，通常为丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物共聚而得的共聚物，其中酸共聚物中优选 5-80% 的酸根用金属离子如锌、钠等中和。这种离聚物可购自 E.I. du Pont de Nemours and Company，商标为 Surlyn[®]。在 1188 专利中，部分中和的酸共聚物与 α -烯烃和玻璃纤维的线性聚合物混合以制备一种注模树脂。这种共混物的一个困难在于在不牺牲其物理特性，如抗冲击性和抗拉强度的前提下实现和维持最佳流变学。

发明内容

考虑到上述问题，现已发现向其加入或掺入乙烯与丙烯酸、甲基丙烯酸和其混合物的低分子量共聚物能够在不显著降低物理特性如抗冲击性、抗拉强度的同时改善所得共混物的流动性。进一步发现，为了改善抗冲击性，向这种流动性得到改进的离聚物/高密度聚乙烯共混物中掺入马来酸酐接枝的高密度聚乙烯（MAN-g-HDPE）没有明显损害流动性的改进。

这样，本发明提供了一种具有改进流动性的离聚物/高密度聚乙烯共混物，对于每 100 重量份的离聚物/高密度聚乙烯共混物，包括 1 至约 20 重量份的乙烯与至少一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸和其混合

物的其它共聚单体的低分子量共聚物，其中所述低分子量共聚物具有低至 350 的熔体指数 (ASTM D1238)，并更典型地为大于 900dg/min，并且丙烯酸和甲基丙烯酸的混和共聚单体的含量至少为 5 重量%。

本发明进一步提供了一种不显著降低抗冲击性和抗拉强度的同时，降低离聚物/高密度聚乙烯共混物粘度的方法，包括混合步骤，对于每 100 重量份的离聚物/高密度聚乙烯，使最终的混合物中累计含有 1 至约 20 重量份的乙烯和至少一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸和其混合物的其它共聚单体的低分子量共聚物，其中所述低分子量共聚物具有低至 350 的熔体指数 (ASTM D1238)，并更典型地大于 900dg/min，并且丙烯酸和甲基丙烯酸混和共聚单体的含量至少为 5 重量%。

优选低分子量共聚物具有至少 5000dg/min 的熔体指数，并且丙烯酸和甲基丙烯酸混和共聚单体的含量至少为 9 重量%。对于该流动改善的离聚物/高密度聚乙烯共混物，每 100 重量份的离聚物/高密度聚乙烯共混物，还可包括 1 至约 20 重量份的以 0.2-5.0 重量%马来酸酐共聚单体改性的聚乙烯。

附图简述

图 1 是作为 Surlyn[®]/HDPE 混合物中 AC580 的重量百分数的函数的添加物 AC580 的熔体指数曲线图。

图 2 是作为 Surlyn[®]/HDPE 混合物中的相应 AC 树脂的重量百分数的函数的三种不同 AC 树脂添加物的熔体指数曲线图。

发明详述

本发明涉及向离聚物/高密度聚乙烯共混物中加入低分子量乙烯/丙烯酸共聚物，为的是在不显著降低物理特性如抗冲击性、抗拉强度的同时降低混合物的粘度并改善其流动性。除非特别说明，在本发明的说明书和权利要求中，术语“共聚物”是指通过两种或更多不同单体聚合得到的聚合物，在聚和中这些单体作为可供选择的反应物。因而，该术语意指包括“三元共聚物”以及由三种以上共聚单体产生的聚合物，且还可包括“二元共聚物”。术语“共混物”意指组合物、混合物和/或有或没有添加剂的多种聚合物，其共同作用或产生热塑性基质或聚合物掺合塑料，即使微量分析也可以显示出分散、连续和/或不连续的相。同时术语“基本上由...组成”指的是列举的组分是

必要的，而较少量的其它组分也可以以不损害本发明可操作性的量存在。相反，只要本发明的好处和优点还能够实现（例如改进的流动性或流动特性等），术语“包括”意指认可存在较大量的其它组分。

根据本发明的有用的离聚物/高密度聚乙烯共混物广泛地包括基于组合或混合中和的或部分中和的乙烯/ α , β -不饱和羧酸共聚物（酸共聚物）与热塑性线性聚乙烯的任何热塑性掺和塑料。这种混合物可以并通常用各种纤维增强。这种具有增强纤维的聚合物共混物例如在美国专利号 4,387,188 中公开。根据这个参考文献的启示，共混物中酸共聚物的含量通常是混合物的 38-90 重量%；但现在考虑更优选 20-80 重量%的酸共聚物。用于得到离聚物的这种酸共聚物进一步公开在美国专利 3,520,861、4,026,967、4,252,924 和 4,248,990 中。中和或部分中和的离子共聚物（离聚物）公开在美国专利 3,264,272 中。

本发明的离聚物/HDPE 混合物的高密度聚乙烯可以是任何现有技术中通常已知的热塑性线性聚烯烃。聚乙烯的密度为约 0.91-0.97，优选 0.935 至约 0.970，最优选 0.95 至约 0.97。HDPE 通常的特征在于熔体指数通常为 0.1-100，优选约 1.0 至约 10，最优选约 2 至约 6。因而本领域已知 HDPE 为主要由乙烯构成的较高分子量聚合物，有或没有少量其它共聚合 α -烯烃，导致线性的特征在于每 1000 个碳原子中约有 8 个或更少的支链点。为了本发明的目的，混合物中 HDPE 的含量通常为混合物的 20-80 重量%，优选 50-75%，最优选 60-70 重量%。

作为离聚物/高密度聚乙烯共混物的聚合物粘度改进添加剂而使用的低分子量乙烯/丙烯酸共聚物是乙烯与选自丙烯酸（E/AA 共聚物）和甲基丙烯酸（E/MAA 共聚物）的不饱和羧酸的高熔体指数共聚物，如美国专利 5,118,746 所述。改进的粘度聚合物优选具有大于 900dg/min 的熔体指数，优选至少为约 5000dg/min，最优选至少为约 10,000dg/min（根据 ASTM 1238，条件 E 测定）。然而为了本发明的目的，粘度改进聚合物可以有利地具有低至 350 的熔体指数，并仍能显示本发明的有益效果。然而，与更优选的熔融流动的聚合物相比，为产生相同的优异效果，可能需要更多量的低熔体指数聚合物。改善粘度的聚合物优选还含有总量为至少 5 重量%，更优选 9 重量%的羧酸

单体。并且优选选择使用的乙烯/丙烯酸共聚物，使其与使用的离聚物具有相似的羧酸共聚单体含量。可以存在少量的第三共聚单体，条件是保持适当的 MI 水平。第三共聚单体可以是选自于 C₃-C₇ α, β-不饱和羧酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯、乙烯基酯、乙烯基醚、丙烯腈、甲基丙烯腈、一氧化碳、二氧化硫等的可共聚单体。

通常，根据需要得到的 MI 对使用的粘度改变聚合物的相对量进行选择。数学上，直到约 20 重量% E/AA，所得粘度改进的离聚物/HDPE 混合物的 MI 的对数与使用的乙烯/丙烯酸共聚物的重量百分数成正比。然而应当知道，为了本发明的目的，在粘度改进聚合物填充量大于 20 重量%时，本发明的效果可以部分实现，并且为了本发明应当考虑一相当的量。即使在更高填充量下，所得混合物的物理性质也可能开始降低。

如上所述的高熔体指数的粘性改进共聚物可以购自 Honeywell Performance Polymers and Chemicals，商标名为 AC[®] 共聚物 (E/AA 共聚物)。这些共聚物也可以根据美国专利 3264272 中的一般公开进行制备。

实际上，本发明的粘度改进混合物将有利地含有少量，一般至多几个百分数的其它添加剂，例如颜料、着色剂、炭黑、紫外线稳定剂、抗氧化剂、加工助剂、玻璃纤维、矿物填料、防滑剂、增塑剂、成核剂等。上述各种添加剂及其各自用途是本领域公知的，并在商业上结合离聚物/HDPE 混合物的应用而进行使用。特别优选组合使用，在实施例中具体说明。

现已进一步发现，本发明的粘度改进混合物可以含有至多约 20 重量%的马来酸酐 (MAN) 改性的高密度聚乙烯 (亦即与 0.2-5.0 重量%的马来酸酐共聚合)，作为抗冲击添加剂掺入乙烯酸共聚物/离聚物/高密度聚乙烯混合物中，而没有显著损害其流动改善。更具体地说，以下在实施例 6 的熔融物 2 和 4 中，说明了将乙烯/丙烯酸共聚物流动添加剂和购自加拿大杜邦，商标为 Fusabond[®]E MB-100D (MAN-g-HDPE; ~1% MAN, MI = 2) 的 MAN 接枝的聚乙烯 (Sclair 2907HDPE) 抗冲击添加剂。组合同时存在在混合物中。为了本发明，马来酸酐接枝的 HDPE 聚合物优选任何密度大于约 0.91 或密度更大的聚乙烯。然而应当知道，密度低达 0.82 的聚乙烯用马来酸酐接枝时会显示出一

定程度的有益的冲击改善性，并因而被认为与要求保护的 MAN-g-HDPE 等价。

本发明共混物的制备可以通过使用本领域公知的标准混合方式进行。优选使用工业混合器，例如密炼机，或商售的热塑挤压机，尤其是双螺杆挤压机等来达到组分的完全混合，并达到组分的均匀分散。或者最后的均匀分散可以在以单独的组分、中间体、组分前体或其组合为起始物料制得的物件的最终塑料注射成型过程中完成。根据对起始组分的选择和利用度的不同，混和也可以分阶段进行。因而，可以将市场上可买到的离聚物/HDPE 混合物与乙烯/丙烯酸共聚物流动改进剂直接共挤塑，或者可以将离聚物、HDPE 和乙烯/丙烯酸共聚物同时共挤塑以得到预期的混合物。通过在混合阶段加入金属氢氧化物、金属氧化物等，可以进一步有目的地提高离聚物的中和度。进一步考虑在共挤塑阶段，可以将乙烯与离聚物的不饱和羧酸 (E/AA 或 B/MAA) 共聚物前体的高熔体指数共聚物用金属组分中和，这样在混合阶段在原位制备该离聚物。

以下实施例用以更充分地说明本发明，并进一步说明本发明的各个方面和特点。因而这些陈述用来说明本发明的区别和优点，而不是用来过度限制。在给出的以下实施例中，除非另做说明，所有混合物一般是使用以下温度特性在 ZSK-30 同向旋转双螺杆挤出机上进行挤塑混和的。

进料：冷

区段 1: 150℃

区段 2: 225℃

区段 3: 225℃

区段 4: 225℃

模口 (单股, 1/4 英寸直径): 230℃

螺杆速率: 200rpm

出料速率: 15-20lb/hr

熔融温度: 一般为 245-260℃

用于物理测试的试验棒 (Test bars) (5 英寸 × 1/2 英寸 × 1/8 英寸), 板 (3 英寸 × 5 英寸 × 1/8 英寸), 和盘 (3 英寸 × 1/8 英寸) 使用单螺杆注模机在以下温度特性和条件下模制:

后部: 220℃
 中心: 225℃
 前端: 230℃
 喷嘴: 230℃
 模口: 25℃
 冲压速率: 快
 螺杆速率: 60rpm
 注入时间: 35 秒
 驻留时间: 25 秒
 背压: 50psig

使用不同的测试条件以确定物理特性。熔体指数 (MI) 在 190℃、
 载荷 2160 克, 根据 ASTM D1238 条件 E 测定。熔体粘度使用长 30 毫
 米、直径 1 毫米的毛细管在 240℃测定。拉伸性能根据 ASTM D1708 使
 用由模切板 (3 英寸 × 5 英寸 × 1/8 英寸) 经模切而得的试验棒 ($1\frac{1}{2}$
 英寸 × 5/8 英寸 × 1/8 英寸) 确定。测试在十字头速度为 2 英寸/分钟
 的拉伸强度试验机 (Instron) 上进行。挠曲模量根据 ASTM D790, 通
 过杆间距离 2 英寸的 (5 英寸 × 1/2 英寸 × 1/8 英寸) 试验棒进行。凹
 口悬梁臂式冲击强度根据 ASTM D256, 使用在棒的面上加工有 0.1 英
 寸凹槽的 ($2\frac{1}{2}$ 英寸 × 1/2 英寸 × 1/8 英寸) 棒进行。棒由单个的 5
 英寸 × 1/2 英寸 × 1/8 英寸的模制棒切成两部分而得到 (亦即一个接
 近浇口端, 另一个是末端)。根据 ASTM D3763 进行的气动撞锤仪冲击
 强度的测定, 是以垂直方式在 3 英寸 × 1/8 英寸盘在 1/2 英寸冲锤和
 下降速率 5mph 下进行 (亦即载荷为 98.2 lb, 下落高度为 10 英寸)。

原材料、其特征及各自的商业来源概括如下:

· AC540-95/5: E/AA 共聚物蜡, 酸值 (mg KOH/gm) =40, 密度 =0.93gm/cc, MI > 15,000, Mettler 滴点=105℃ (Allied-Signal)。

· AC580-90/10: E/AA 共聚物蜡 (4.15 摩尔 % AA), 酸值 (mg KOH/gm) =75, 密度=0.94gm/cc, MI > 15,000, Mettler 滴点=95℃ (Allied-Signal)。

· AC5120-85/15: E/AA 共聚物蜡, 酸值 (mg KOH/gm) =120, 密度=0.94gm/cc, MI > 15,000, Mettler 滴点=92℃ (Allied-Signal)。

· Alathon®6060-HDPE, MI=6.0 (规格范围=5.4-6.6) (Lyondell)

Petrochemical 公司)。

· Alathon®7030-HDPE, MI=2.8 (规格范围=2.4-3.2) (Lyondell Petrochemical 公司)。

· Chimassorb®944FD-受阻胺光稳定剂 (Ciba-Geigy 公司)。

· Fusabond® EMB-100D-MAN-改性的 Sclair 2907 HDPE; ~1%MAN, MI=2 (改性聚合物, DuPont of Canada)。

· Irganox® 1010 =四亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯) (Ciba-Geigy 公司)。

· Irganox® B215=1:2 的 Irganox® 1010 和 Irgafos 168 共混物, Irgafos 168=三(2,4-二叔丁基苯)磷酸酯 (Ciba-Geigy 公司)。

· HPU E/MAA-B10: 30=E/MAA (9.6%MAA, 983MI)

· HPU E/MAA-E14: 30=E/MAA (17.7%MAA, 1023MI)

· PPG 3540=玻璃纤维 (PPG 公司)

· Surlyn®9520-90/10: E/MAA 共聚物, 用锌中和 68-71%, 基础树脂 MI=33; 离聚物 MI=1.1

· Surlyn®9650-89/11: E/MAA 共聚物 (3.87 摩尔%MAA), 用锌中和 57%, 基础树脂 MI=100; 离聚物 MI=5

· Tinuvin® 770 DF=UV 稳定剂 (Ciba-Geigy 公司)

实施例 1

通常按照上述方法, 制备了一系列高密度聚乙烯和离聚物的 8 种不同共混物, 并进行测试。熔融物中的四批涉及熔体指数为 6.0 的较低分子量 HDPE (Alathon®6060) 和较高熔体指数的离聚物 (Surlyn®9650)。在其它的四批熔融物中, 混合物含有较低熔体指数的离聚物 (Surlyn®9520) 和较低熔体指数的 HDPE (Alathon®7030)。四批熔融物中的每一批都含有三种不同的低分子量乙烯共聚物 (亦即与丙烯酸或甲基丙烯酸共聚合的乙烯) 作为流动添加剂, 并且在对照物中没有添加剂。详细的组成和所得数据如表 1 所示。

如表 1 所示, 乙烯/甲基丙烯酸共聚物流动改性剂比乙烯/丙烯酸共聚物更有效, 相对于对照物都产生了降低的粘度。并且, 在室温下抗张性质基本上没有改变, 挠曲模量仅仅轻微降低。

表1

| 共混物批号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ALATHON® 7030 MI 2.8 | - | - | - | - | 59.96% | 49.96% | 49.96% | 49.96% |
| ALATHON® 6060 MI 6.0 | 61.00% | 52.33% | 52.33% | 52.33% | - | - | - | - |
| SURLYN® 9520 MI 1.1 | - | - | - | - | 36.29% | 36.29% | 36.29% | 36.29% |
| SURLYN® 9650 MI 5.0 | 37.00% | 32.67% | 32.67% | 32.67% | - | - | - | - |
| AC580 (10% AA) | - | 13.00% | - | - | - | 10.00% | - | - |
| HPU E/MAA-B10:30 | - | - | 13.00% | - | - | - | 10.00% | - |
| HPU E/MAA-E14:30 | - | - | - | 13.00% | - | - | - | 10.00% |
| CHIMASSORB® 944 FD | 0.30% | 0.30% | 0.30% | 0.30% | 0.30% | 0.30% | 0.30% | 0.30% |
| TINUVIN® 770 | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% |
| 硬脂酸锌 | 0.25% | 0.25% | 0.25% | 0.25% | - | - | - | - |
| IRGANOX® 1010 | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% |
| IRGANOX® B215 | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% | 0.15% |
| PPG 3540 玻璃纤维 | 1.00% | 1.00% | 1.00% | 1.00% | 3.00% | 3.00% | 3.00% | 3.00% |
| 挠曲模量 (psi) | 120,100 | 100,600 | 109,100 | 114,700 | 142,400 | 122,100 | 121,400 | 120,200 |
| 凹口悬梁臂式冲击强度 | | | | | | | | |
| 室温时浇口端 | 19.1 | 13.7 | 19.7 | 18.9 | 19.8 | 17.9 | 21.1 | 20.1 |
| 远端 | 18.6 | 16.8 | 17.4 | 17.7 | 18.9 | 17.4 | 17.3 | 16.5 |
| -30°C时浇口端-天然 | 11.4 | 1.58 | 10.9 | 9.07 | 20.9 | 10.0 | 16.5 | 14.2 |
| 远端 | 6.67 | 1.18 | 1.50 | 1.61 | 15.3 | 8.77 | 12.7 | 6.09 |
| 240°C时毛细管流变学 (剪切粘度, 帕斯卡秒) 与 (剪切速率, 秒 ⁻¹) | | | | | | | | |
| | 24.3 | 587.0 | 412.3 | 378.4 | 1047.8 | 892.6 | 810.1 | 751.9 |
| | 206.7 | 309.3 | 192.3 | 174.1 | 498.2 | 363.6 | 362.4 | 336.7 |
| | 401.3 | 242.6 | 148.5 | 139.1 | 364.6 | 304.0 | 274.9 | 256.7 |
| | 595.9 | 206.9 | 127.2 | 119.0 | 294.8 | 227.9 | 235.6 | 216.8 |
| | 997.2 | 164.8 | 105.5 | 97.6 | 217.7 | 188.7 | 176.5 | 169.6 |
| | 997.2 | 164.7 | 104.6 | 95.5 | 260.7 | 175.8 | 179.8 | 169.1 |
| | 1471.5 | 138.2 | | | | 142.7 | 150.2 | 142.2 |

实施例 2

为了进一步说明本发明的流动改性共混物的增强的流动特性，以 3.0-9.0 重量%之间的四种不同的添加剂浓度，用乙烯/丙烯酸共聚物 (AC580; 90/10 E/AA) 对实施例 1 中的熔融物 1 的离聚物/HDPE 共混物改性。测量所得混合物的熔体指数，并作为混合物中乙烯/丙烯酸共聚物的重量百分数的函数绘制曲线图，结果如图 1 所示。当 C580 从 3.0% 增加到 9.0% 时，与对照物相比熔体指数几乎加倍，熔体粘度减少了 40-50%，挠曲模量、低温凹口悬梁臂式冲击强度和熔体强度基本上没有受到影响。

实施例 3

制备了含有高密度聚乙烯和离聚物共混物的另外 10 批熔融物并对其进行了测试。这些熔融物含有熔体指数为 2.8 的较高分子量 HDPE (Alathom®) 熔融物和较高熔体指数 (MI=5) 的离聚物 (Surlyn®)，其 (HDPE/Surlyn®) 以重量比 1.65 混和，所得混合物在加入流动改性剂之前熔体指数为 3.2。按照不同的流体改性剂浓度 (3.0, 6.0 和 9.0 重量%)，向每个混合物中加入三种具有不同丙烯酸共聚单体含量的不同乙烯/丙烯酸共聚物 (AC540, 5% AA; AC580, 10% AA; AC5120, 15% AA) 进行改性。所得数据如表 2 所示。如这些数据所示，通过增加 AC 树脂的含量降低了混合物的熔体粘度并增加了熔体指数。抗张性质基本上没有受到影响，而挠曲系数仅仅轻微地降低了。随着 AC540 和 AC5120 的增加，低温凹口悬梁壁式冲击强度降低。相反，使用 AC580 低温穿凹口悬梁壁式冲击强度没有改变。同样，随着 AC580 的量增加，低温凹口悬梁壁式冲击强度没有改变。所得混合物的熔体指数作为混合物中乙烯/丙烯酸共聚物的重量百分数的函数绘制曲线图，结果如图 2 所示。

表2

| 共混物批号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|--------|
| ALATHON® 7030 | 61.2% | 59.4% | 59.4% | 59.4% | 57.5% | 57.5% | 57.5% | 55.6% | 55.6% | 55.6% |
| SURLYN® 9650 | 37.0% | 35.9% | 35.9% | 35.9% | 34.8% | 34.8% | 34.8% | 33.6% | 33.6% | 33.6% |
| AC540 (5% AA) | - | 3.0% | - | - | 6.0% | - | - | 9.0% | - | - |
| AC580 (10% AA) | - | - | 3.0% | - | - | 6.0% | - | - | 9.0% | - |
| AC5120 (15% AA) | - | - | - | 3.0% | - | - | 6.0% | - | - | 9.0% |
| PPG3540 | 1.0% | 1.0% | 1.0% | 1.0% | 1.0% | 1.0% | 1.0% | 1.0% | 1.0% | 1.0% |
| 稳定剂 | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% | 0.8% |
| MI (gm/10min) | 3.2 | 3.9 | 4.3 | 4.0 | 4.8 | 5.8 | 5.6 | 6.7 | 7.6 | 6.8 |
| 室温时抗张性质 | | | | | | | | | | |
| 屈服张力 (psi) | 3,270 | 3,180 | 3,040 | 3,050 | 3,050 | 3,060 | 2,950 | 2,910 | 2,910 | 2,870 |
| 屈服伸长 (%) | 11% | 11% | 12% | 12% | 12% | 12% | 12% | 12% | 12% | 13% |
| 最大张力 (psi) | 2,460 | 3,440 | 3,380 | 3,290 | 3,070 | 3,350 | 2,970 | 2,920 | 2,920 | 2,880 |
| 最大张力伸长 (%) | 480% | 450% | 450% | 450% | 440% | 450% | n/d | 430% | 11% | n/d |
| 断裂张力 (psi) | 3,460 | 3,180 | 3,100±330 | n/d | n/d | 3,390 | 2,560 | 2,840 | n/d | n/d |
| 断裂伸长 (%) | 470% | 460% | 450% | 470% | 440% | 470% | 440% | 430% | 440% | 450% |
| 挠曲模量 (psi) | 114,100 | 101,900 | 105,100 | 101,700 | 102,000 | 108,600 | 99,300 | 96,100 | 103,000 | 95,700 |
| 凹口悬梁臂式冲击强度 | | | | | | | | | | |
| 浇口端 | 22.7 | | 20.9 | | | 20.7 | | | 21.0 | |
| 远端 | 19.8 | | 18.6 | | | 19.2 | | | 20.3 | |
| 凹口悬梁臂式冲击强度 (-30°C下) | | | | | | | | | | |
| 浇口端 | 24.9 | 18.3 | 18.2 | 15.1 | 14.3 | 15.8 | 12.3 | 12.5 | 16.0 | 9.16 |
| 远端 | 23.9 | 20.3 | 24.4 | 19.0 | 18.5 | 20.6 | 13.8 | 15.2 | 17.9 | 2.07 |

实施例 4

制备并测试了另外一组批号的共混物，其含有与相对高熔体指数的高聚合物 (Surllyn®9650) 混合的，并另外与三种不同量的玻璃纤维添加剂组合的相对低分子量的 HDPE (Alathon®6060)。通过以几乎相同的量加入两种不同的乙烯/酸共聚物 (HPU E/MAA, 9.6% MAA 和 AC580 E/AA, 10% AA) 来对各个共混物进行改性。所得数据如表 3 所示。数据表明：当向以 10% 玻璃纤维增强的高聚合物/HDPE 共混物中加入乙烯/甲基丙烯酸共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物时流动性得到改善。

熔体粘度减少了 50-60%。

表3

| 混合物批号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ALATHON® 6060 | 54.39% | 52.52% | 54.39% | 52.52% | 50.65% | 55.63% | 50.03% |
| SURLYN® 9520 | 32.91% | 31.78% | 32.91% | 31.78% | 30.65% | 33.67% | 30.27% |
| AC580 (10% AA) | 9.00% | 9.00% | - | - | - | - | 9.00% |
| HPU E/MAA 9.6% MAA, 967 MI | - | - | 9.00% | 9.00% | 12.00% | - | - |
| CHIMASSORB® 944 FD | 0.28% | 0.28% | 0.28% | 0.28% | 0.28% | 0.28% | 0.28% |
| TINUVIN® 770 | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% |
| IRGANOX® 1010 | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% |
| IRGANOX® B215 | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% | 0.14% |
| PPG 3540 玻璃纤维 | 3.00% | 6.00% | 3.00% | 6.00% | 6.00% | 10.00% | 10.00% |
| 室温时抗张/挠曲特性-天然色 | | | | | | | |
| 屈服张力 (psi) | 3,100 | 3,210 | 3,170 | 3,180 | 3,150 | 3,200 | 3,130 |
| 屈服伸长 (%) | 11% | 10% | 11% | 10% | 9% | 11% | 10% |
| 最大张力 (psi) | 3,100 | 3,210 | 3,170 | 3,180 | 3,150 | 3,200 | 3,130 |
| 最大张力伸长 (%) | 11% | 10% | 10% | 9% | 9% | 11% | 9% |
| 断裂张力 (psi) | 2,270 | 2,280 | 2,710 | 2,480 | 2,590 | 2,470 | 2,200 |
| 断裂伸长 (%) | 408% | 385% | 394% | 364% | 360% | 140% | 220% |
| 挠曲模量 (PSI) | 122,200 | 146,100 | 119,700 | 155,100 | 151,400 | 189,300 | 189,900 |
| -30°C时凹口悬梁臂式冲击强度 | | | | | | | |
| 浇口端 | 5.30 | 2.39 | 10.50 | 4.75 | 4.55 | 2.93 | 1.42 |
| 远端 | 3.64 | 1.96 | 6.90 | 3.75 | 2.60 | 2.16 | 1.36 |
| 240°C时毛细管流变学 (剪切粘度, 帕斯卡·秒) 与 (剪切速率, 秒 ⁻¹) | | | | | | | |
| | 24.3 | 698.7 | 667.4 | 698.7 | 625.7 | 823.8 | 693.4 |
| | 206.7 | 335.5 | 334.9 | 347.8 | 317.7 | 476.6 | 336.8 |
| | 401.3 | 255.3 | 256.9 | 269.2 | 244.6 | 360.9 | 264.8 |
| | 595.9 | 213.9 | 216.0 | 228.3 | 206.0 | 299.2 | 223.7 |
| | 997.2 | 161.5 | 171.5 | 179.7 | 166.7 | 228.8 | 184.6 |
| | 997.2 | 170.0 | 169.6 | 185.0 | 163.0 | 251.4 | 174.9 |
| | 1471.5 | | 142.1 | 154.1 | 137.5 | 202.5 | 145.8 |

实施例 5

制备了含有高密度聚乙烯和离聚物共混物的另外 5 批熔融物并对其进行了测试。批号 1 涉及混有相对低熔体指数/粘度的离聚物 (Surllyn®9520) 的熔体指数为 2.8 的相对高分子量的 HDPE (Alathon®7030)。在随后的批号中, 分别通过换用较高熔体指数的离聚物 (Surllyn®9650); 换用离聚物的同时用较高熔体指数等级的换用 HDPE (Alathon®6060) 的主要部分; 和仅仅换用 HDPE 的主要部分, 而降低了混合物的粘度。批号 5 中含有批号 1 的离聚物/HDPE 混合物, 其含有 9.1% 的乙烯/丙烯酸共聚物 (AC580) 作为流动改性剂。所得数据如表 4 中所示。如表中所示, 在每一记录的剪切速率下, 批号 5 的组合物具有与其它具有低得多的熔融粘度的组合物相当的性能。换言之, 向离聚物/高密度聚乙烯混合物中加入乙烯/丙烯酸共聚物在不显著降低物理特性的同时改善了流动特性。

表4

| 共混物批号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 组成 | | | | | |
| ALATHON® 7030 | 61.22% | 61.22% | 18.41% | 18.41% | 55.52% |
| ALATHON® 6060 | - | - | 42.81% | 42.81% | - |
| SURLYN® 9520 | 37.02% | - | - | 37.02% | 33.62% |
| SURLYN® 9650 | - | 37.02% | 37.02% | - | - |
| AC 580 | - | - | - | - | 9.10% |
| 添加剂 *(Note) | 1.76% | 1.76% | 1.76% | 1.76% | 1.76% |
| 在 240°C 时毛细管流变学 | | | | | |
| 在 24 秒 ⁻¹ 下的粘度 | 1285 | 1011 | 755 | 879 | 689 |
| 在 207 秒 ⁻¹ 下的粘度 | 569 | 444 | 373 | 438 | 327 |
| 在 401 秒 ⁻¹ 下的粘度 | 421 | 336 | 288 | 339 | 248 |
| 在 596 秒 ⁻¹ 下的粘度 | 349 | 276 | 241 | 282 | 213 |
| 在 997 秒 ⁻¹ 下的粘度 | 266 | 209 | 181 | 232 | 162 |
| 熔体张力 | | | | | |
| 熔体张力 (cN) | 4.0 | 2.0 | 1.5 | 3.5 | 1.8 |
| 极限伸长 (%) | 327 | 380 | 200 | 314 | 434 |
| 凹口悬梁臂式冲击强度 (室温下) | | | | | |
| 浇口端 | 18.3 | 20.2 | 20.5 | 17.1 | 20.4 |
| 远端 | 17.7 | 18.2 | 18.3 | 16.4 | 16.6 |
| 远端/浇口端 | 0.97 | 0.90 | 0.89 | 0.96 | 0.81 |
| 凹口悬梁臂式冲击强度 (-30°C) | | | | | |
| 浇口端 | 19.6 | 22.8 | 21.3 | 16.3 | 19.3 |
| 远端 | 20.4 | 24.5 | 20.0 | 14.4 | 21.7 |
| 远端/浇口端 | 1.04 | 1.08 | 0.94 | 0.88 | 1.12 |
| -30°C 时 DYNATUP INSTRUMENTED 冲击 | | | | | |
| 冲击能量 (ft-lbs) | 80.7 | 80.6 | 80.7 | 81.0 | 80.9 |
| 总能量 (ft-lbs) | 24.6 | 27.5 | 25.4 | 21.8 | 25.6 |
| 断裂类似 | 延性的, 1个孔 | 延性的, 1个孔 | 延性的, 1个孔 | 延性的, 1个孔 | 延性的, 1个孔 |

实施例 6

为了说明向流动性改性的离聚物/高密度聚乙烯共混物中加入悬梁臂式冲击型添加剂的作用，制备并测试了另外一组四批共混物。在每个批次中加入 1.0 重量% 的玻璃纤维增强剂。批次 1 中没有另外加入流动或冲击添加剂。批次 3 中具有乙烯/丙烯酸共聚物 (AC580) 作为流动改性剂。其它两个批次中同时含有流动改性剂 (AC580) 和马来酸酐 (MAN) 改性的高密度聚乙烯 (Sclair 2907 HDPE)，购自 DuPont of Canada，商标名为 Fusabond®E MB-100D (MAN-g-HDPE; ~1% MAN, MI=2)。所得数据如表 5 所示。如表所示，批次 2 和 4 中的组合物具有与熔融物 3 相当的性能，其中乙烯/丙烯酸共聚物流动改性剂的有益作用并没有因另外存在 MAN 改性的聚乙烯冲击添加剂而打折扣。

表5

| 共混物批号 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------|---------|--------|--------|--------|
| Alathon® 7030 | 61.22 | 45.52 | 55.52 | 45.57 |
| Suplyn® 9520 | 37.02 | 33.62 | 33.62 | 33.57 |
| AC 580 | | 10.00 | 9.10 | 10.00 |
| Fusabond® E MB-100D | | 9.10 | | 9.10 |
| PPG3540 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Chimassorb® 944FD | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.31 |
| Tinuvin® 770FD | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| Irganox® B215 | | | | |
| Irganox® 1010 | | | | |
| 凹口悬梁臂式冲击强度 (室温下) | | | | |
| 浇口端 | 18.26 | 20.08 | 20.42 | 21.09 |
| 远端 | 17.69 | 16.91 | 16.63 | 16.51 |
| 凹口悬梁臂式冲击强度 (-30°C) | | | | |
| 浇口端 | 19.61 | 17.27 | 19.34 | 18.29 |
| 远端 | 20.41 | 21.33 | 21.67 | 20.31 |
| 毛细管流变学 | | | | |
| 24 | 1285.20 | 729.95 | 689.33 | 694.52 |
| 207 | 568.98 | 334.66 | 326.89 | 340.60 |
| 401 | 420.63 | 262.02 | 247.55 | 260.57 |
| 596 | 349.29 | 224.99 | 212.55 | 220.95 |
| 997 | 265.79 | 167.99 | 161.80 | 167.25 |
| 熔体张力 | | | | |
| 熔体张力 (cN) | 4.0 | 2.2 | 1.8 | 2.2 |
| 极限伸长 (%) | 327 | 292 | 434 | 186 |
| 气动撞锤仪 | | | | |
| 冲击能量 (ft. lbs) | 80.71 | 81.02 | 80.90 | 81.29 |
| 总能量 (ft. lbs) | 24.58 | 26.36 | 25.60 | 26.09 |

工业实用性

如上所述，向高聚物/高密度聚乙烯共混物中加入或掺入低分子量乙烯/丙烯酸（甲基丙烯酸）共聚物能够在不显著降低物理特性如抗冲击性、抗张强度的同时降低所得共混物的粘度并改善流动性。根据本发明所得的共混物显示出降低的粘度和改善的流动性，尤其可用于制造具有A级表面的汽车部件、仪表板等。

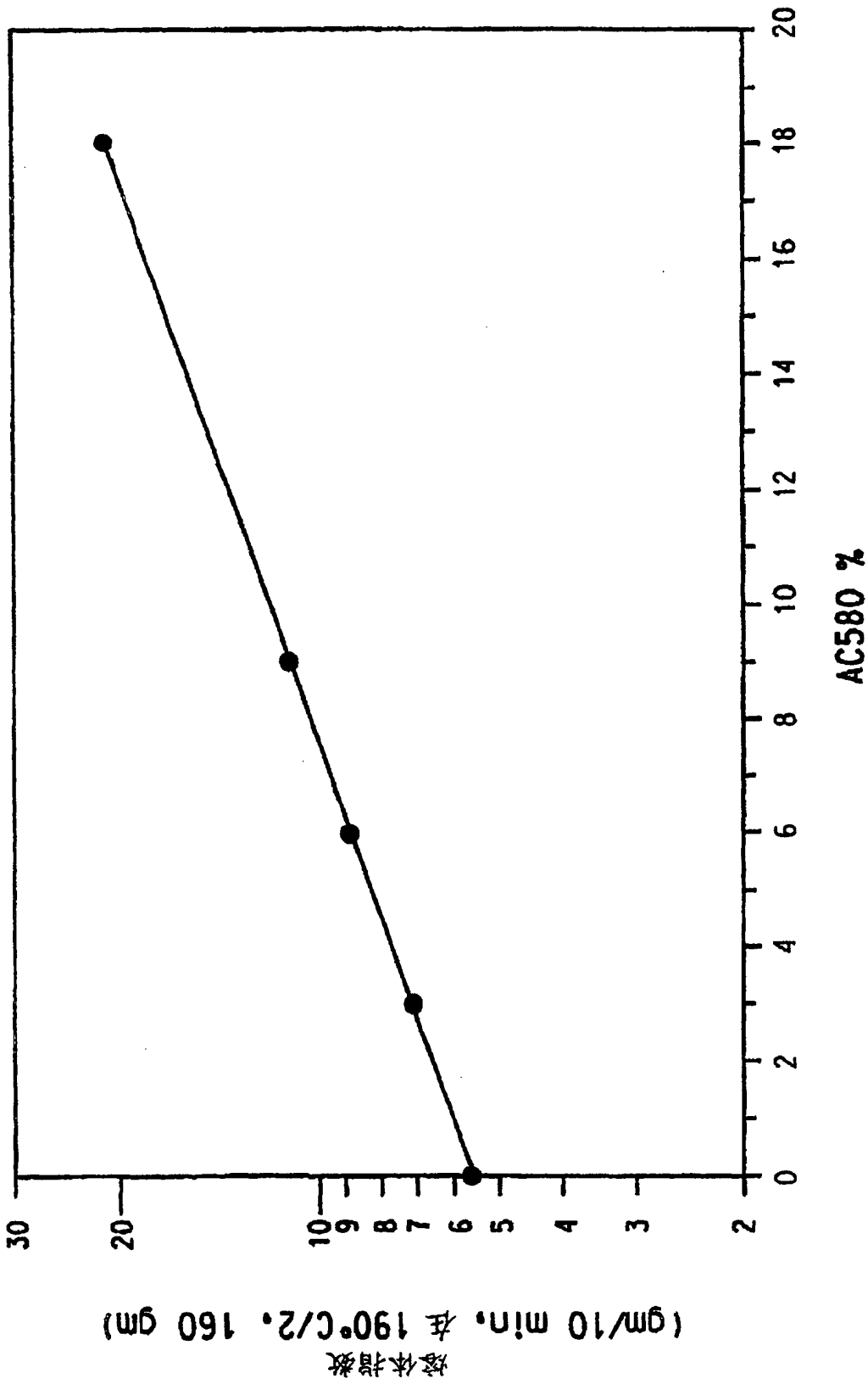


图 1

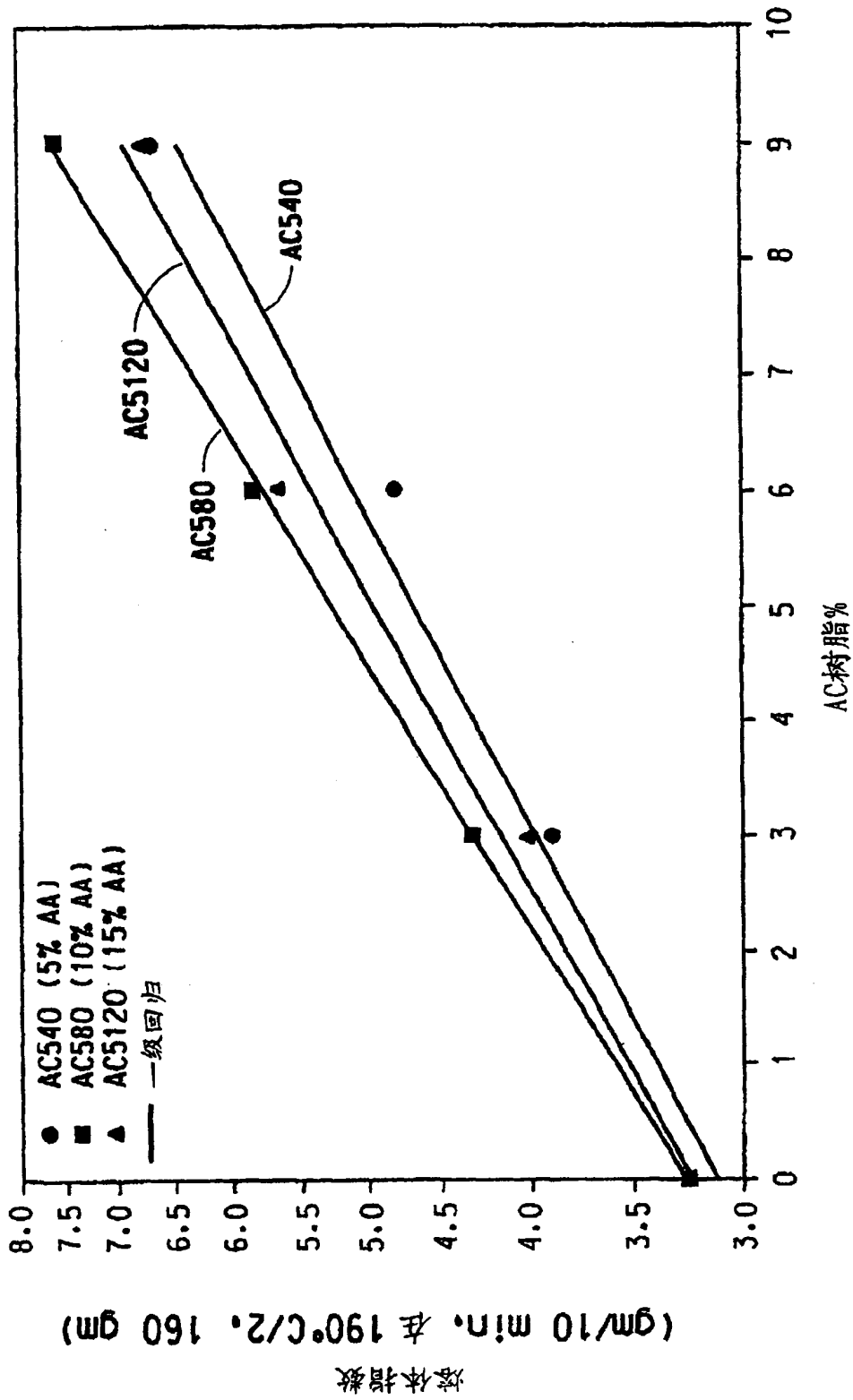


图 2