

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 13/02
C08L 23/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95105815.0

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1101833C

[22] 申请日 1995.5.24 [21] 申请号 95105815.0
[30] 优先权
[32] 1994. 5.24 [33] JP [31] 133799/1994
[71] 专利权人 协和化学工业株式会社
地址 日本香川县
[72] 发明人 野须勉 泽义治 吉井诚
审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 7 页

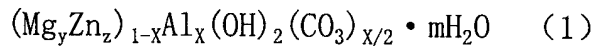
[54] 发明名称 能防止颜色产生的结晶丙烯聚合物
组合物

[57] 摘要

一种具有优异防锈效果和热稳定性的结晶丙烯
聚合物组合物，它包含 100 重量份结晶丙烯聚合
物，0.001 - 1 重量份对 - 叔 - 丁基苯甲酸铝盐，0.
001 - 1 重量份具有下述结构式 (1) 的水滑石化
物： $(Mg_yZn_z)_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ (1) 其
中 $y + z = 1$ ， $0 \leq y \leq 0.9$ ， $0.2 \leq x \leq 0.8$ ， m 为 0 或正
整数，且由该组合物可获得具有改进刚性和防止颜
色产生的模制品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种防止颜色产生的结晶丙烯聚合物组合物，其特征在于它包含 100 重量份结晶丙烯聚合物，0.01—1 重量份对-叔丁基苯甲酸铝盐，0.001—1 重量份具有下述结构式 (1) 的水滑石化合物，



其中 $y + z = 1$ ， $0 \leq y \leq 0.9$ ， $0.2 \leq x \leq 0.8$ ， m 为 0 或正整数。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于水滑石化合物的 BET 比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或更小，平均二级粒子直径为 $5\mu\text{m}$ 或更小。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于水滑石化合物为用表面处理剂进行表面处理的水滑石化合物。

4. 如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于表面处理剂为选自高级脂肪酸，高级脂肪酸的金属盐，有机磺酸的金属盐，高级脂肪酸酰胺，高级脂肪酸酯和蜡中的至少一种。

能防止颜色产生的结晶丙烯聚合物组合物

本发明涉及一种结晶丙烯聚合物组合物。尤其地,本发明涉及这样一种结晶丙烯聚合物组合物,它包含一种结晶丙烯聚合物,一种特定的结晶成核剂,即对一叔一丁基苯甲酸铝盐,和一种将在下面详细介绍的水滑石化合物,且由该组合物可获得具有优异防锈效果,刚性和热稳定性和显著地防止颜色产生的模制品。

结晶丙烯聚合物为一种具有优异的模压性能,机械性能,耐热性和化学稳定性的常用树脂。然而,与类似的常用聚苯乙烯和聚氯乙烯相比,丙烯聚合物具有低的刚性,而在某些领域要求其有更高的刚性。

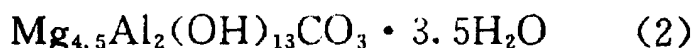
曾提出过各种方法来使丙烯聚合物具有刚性,尤其是,通常在实践中使用一种在丙烯聚合物中加入结晶成核剂的方法。结晶成核剂大部分选自滑石,苯甲酸钠盐,对一叔一丁基苯甲酸铝盐和二亚苄基山梨醇。

同时,为了以低费用制造丙烯聚合物,近年来在通过改进含卤的齐格勒(Ziegler)型聚合反应催化剂来提高催化剂活化的技术方面有了很大的发展。结果,通常省略在聚合反应后除去催化剂这一步骤。这意味着在丙烯聚合物中留有几个到几百个 ppm 量的卤素。当在加热下模塑含剩余卤素成份的丙烯聚合物时,产生的酸性组份如卤化氢,显著地腐蚀模塑机和模具,或损坏树脂。

为了克服上述问题,JP-A-55-80447 披露了水滑石的使用。

而且,JP-A-63-125551 披露了一种方法,该方法是在含剩余卤

素成份的丙烯聚合物中加入对-叔-丁基苯甲酸铝盐以改进丙烯聚合物的刚性,进一步地在丙烯聚合物中加入水滑石使丙烯聚合物具有防锈性能。在上述专利出版物中披露的水滑石含为具有下述结构式(2)的组合物。

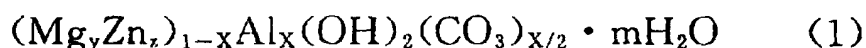


按上述方法,丙烯聚合物在刚性和防锈性能上得到了改进,然而由于丙烯聚合物会显出带粉红色的颜色而使之在实际应用中不如人意。而且,提议了一种在丙烯聚合物中加入脂肪酸的金属盐如硬脂酸锌代替水滑石的方法。该方法具有防止颜色产生的效果,但丙烯聚合物在热稳定和防锈效果上不如人意。

本发明的一个目的是提供一种具有优异的防锈效果和热稳定性的结晶丙烯聚合物组合物。

本发明的另一个目的是提供一种能获得显著地改进模制品的刚性和防止颜色产生的结晶丙烯聚合物。

本发明的上述目的和优点是由结晶丙烯聚合物组合物实现的,所述的结晶丙烯聚合物组合物包含 100 重量份结晶丙烯聚合物,0.01—1 重量份对-叔-丁基苯甲酸铝盐,0.001—1 重量份具有下述结构式(1)的水滑石化合物,



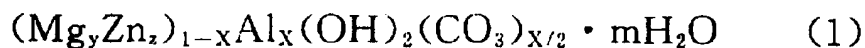
其中 $y+z=1$, $0 \leq y \leq 0.9$, $0.2 \leq x \leq 0.8$, m 为 0 或正整数。

用于本发明的结晶丙烯聚合物含几个到几百个 ppm 的卤素。由于齐格勒型催化剂的高活化性而通常省略了除去催化剂这一步骤,因而结晶丙烯聚合物含衍生自齐格勒型催化剂(包括催化剂载体如氯化镁)的卤素。丙烯聚合物包括丙烯均聚物和丙烯共聚物如丙烯和其它 α -烯烃如乙烯,1-丁烯,1-戊烯和 4-甲基戊烯-1 的共聚物。丙烯聚合物的具体例子包括均聚丙烯,丙烯-乙烯嵌段或无规共聚物和丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物。尽管视使用而不同,丙烯聚合

物的熔体流动速率(以下有时称“MFR”)通常较好地为 0.1—100g/min。

用于本发明的对一叔一丁基苯甲酸铝盐可方便地以商品购得。对一叔一丁基苯甲酸铝盐的量每 100 份结晶丙烯聚合物为 0.01—1 重量份,较好地 0.05—5 重量份。当对一叔一丁基苯甲酸铝盐的量小于上述下限时,由丙烯聚合物组合物获得的模制品的刚性几乎不改进。当其量超过上述上限时,几乎不会进一步地改进刚性,导致极差的经济效果。

用于本发明的水滑石化合物为具有下述结构式(1)的碱性碳酸盐:



其中 $y+z=1$, $0 \leq y \leq 0.9$, $0.2 \leq x \leq 0.8$, m 为 0 或正整数。

上述水滑石化合物较好地其 BET 比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或更小,平均二级粒子直径为 $5\mu\text{m}$ 或更小。

上述水滑石化合物,可由 JP-A-61-174270 中披露的方法制得,例如,水滑石化合物可由下述方法获得,加入碱例如氢氧化钠或碳酸钠,使之与含镁、锌和铝的无机酸盐的水溶液反应。而且,例如,通过在约 80°C —约 200°C 的温度下在水介质中加热处理上述获得的水滑石化合物约 2—50 小时,可获得 BET 比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或更小和平均二级粒子直径为 $5\mu\text{m}$ 或更小的水滑石化合物。

可用表面处理剂对水滑石化合物作表面处理。表面处理剂包括高级脂肪酸如硬脂酸,高级脂肪酸的金属盐如油酸的碱金属盐,有机磺酸的金属盐如十二烷基苯磺酸的碱金属盐,高级脂肪酸酰胺,高级脂肪酸酯和蜡。

本发明的结晶丙烯聚合物可进一步地包含各种通常在一般聚烯烃中加入的添加剂。添加剂包括含苯酚的抗氧化剂,含有机磷的抗氧化剂如有机亚磷酸酯,含硫醚的抗氧化剂,紫外光吸收剂,含受阻胺或镍的

光稳定剂,抗静电剂,润滑剂如硬脂酸钙,成核剂和着色剂。

以模制品,纤维,双轴取向膜,片或类似物的形式来使用本发明的结晶丙烯聚合物组合物。当在户外使用由本发明结晶丙烯聚合物组合物获得的制品时,较好地在该组合物中加入含受阻胺的光稳定剂。

下面,本发明将结合实施例作更详细的描述,除另有说明外,其中的“份”和“%”分别代表“重量份”和“重量%”。

实施例 1~7 和对比实施例 1~5

乙烯-丙烯嵌段共聚物(MFR 8g/min,氯含量为 50ppm)

100 份

对-叔-丁基苯甲酸铝(由 Shell Chemical 提供的“AL-PTB-BA)

其量如表 1 所示

水滑石化合物

其量如表 1 所示

硬脂酸钙或硬脂酸锌

其量如表 1 所示

十八烷基-3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟二苯基)-丙酸酯
(由 Ciba Geigy 提供的“Irganox 1076”)

0.05 份

环新戊烷四基双(2,4-二-叔-丁苯基)亚磷酸酯(由 GE 提供的“ULTRANOX 626”)

0.05 份

用 Henschel 混合机以 1,200rpm 的速率混合上述物料 5 分钟,然后在 230℃下以 30rpm 的速率进行熔融捏合,熔融挤压获得粒料,将获得的粒料用于下述防锈实验,热稳定性实验,弯曲模量实验和颜色产生实验。

(a)防锈实验

将 40×40mm 尺寸的全抛光脱脂软钢板埋于粒料中,在 230℃时加热 1 小时,使之冷却,从粒料中取出。移去覆盖于板上的树脂。然后,将软钢板置于湿度调至 93%RH 的干燥器中,在 60℃时放置 1 星期。然后,用肉眼评价软钢板的锈斑形成程度。

(b)热稳定性实验

将粒料置于 140℃ 的炉中,每天搅拌一次,测量粒料的熔体流动速率(MFR)。树脂(粒料)的破坏程度由计算测量的 MFR 至少达到最初粒料的 MFR2 倍时的天数来评价。

(c)弯曲模量实验

将粒料在 240℃ 时注射模塑制备 4mm(厚度)×10mm×130mm 尺寸的实验件。按 JIS K7203 测量实验件的弯曲模量。

(d)颜色产生实验

将粒料在 240℃ 时注射模塑制备厚度为 2mm 直径为 50mm 的盘,用色差仪(由 Tokyo Denshoku K. K. 提供)测量该盘的 a 值,该 a 值显示了颜色从绿色转变为红色,当 a 值在十侧或较接近十侧时,颜色为红色或淡红色。

表 1 列出了结果。

表 1

	H. T. *1 或 脂肪酸金属盐 *2	H. T. *1 或 脂肪酸金属盐的量(份)	AL-PTBBA (份)
Ex. 1	1	0.05	0.3
Ex. 2	2	0.05	0.3
Ex. 3	3	0.05	0.3
Ex. 4	3	0.50	0.3
Ex. 5	4	0.03	0.3
Ex. 6	5	0.10	0.3
Ex. 7	3	0.05	0.3
	Ca-st *3	0.05	
CEx. 1	Nil	0	0.3
CEx. 2	Ca-st *3	0.10	0.3

CEx. 3	Zn-st*4	0.05	0.3
CEx. 4	6	0.05	0.3
CEx. 5	3	0.05	0

注:

Ex. = 实施例, CEx. = 对比实施例

*1: H. T. = 水滑石化合物

*2: 数字代表下述化合物。

1: $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.51\text{H}_2\text{O}$

2: $\text{Zn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.25} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$

3: $(\text{Mg}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.51\text{H}_2\text{O}$

4: $(\text{Mg}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.05\text{H}_2\text{O}$

5: $(\text{Mg}_{0.50}\text{Zn}_{0.50})_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.125} \cdot 0.63\text{H}_2\text{O}$

6: $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

*3: Ca-st = 硬脂酸钙

*4: Zn-st = 硬脂酸锌

表 1(续)

	弯曲模量 (kg/cm^2)	a 值	MFR (16g/10min)	锈斑(腐蚀)
Ex. 1	16,200	-1.3	20 天	未形成
Ex. 2	16,200	-1.2	20 天	未形成
Ex. 3	16,300	-1.0	25 天	未形成
Ex. 4	16,500	-0.9	30 天	未形成
Ex. 5	16,200	-1.1	22 天	未形成
Ex. 6	16,300	-1.0	25 天	未形成

Ex. 7	16,200	-0.9	27 天	未形成
CEx. 1	16,000	-1.2	8 天	严重形成
CEx. 2	15,800	-0.9	19 天	轻微形成
CEx. 3	16,000	-0.8	18 天	形成
CEx. 4	16,300	+0.1	25 天	未形成
CEx. 5	13,200	-1.0	25 天	未形成

注:Ex. = 实施例;CEx. 对比实施例

如上所述,本发明提供的结晶丙烯聚合物组合物不腐蚀用于制作模具的金属等,且可由该组合物获得不会显出粉红色和具有优异刚性和热稳定性的模制品。