



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96100247.6

[51]Int.Cl⁶

C08L 23/12

[43]公开日 1996年11月6日

[22]申请日 96.4.26

[30]优先权

[32]95.4.27 [33]JP[31]104470/95

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 贞利甫 大川健一 土居照彦

三宅裕一 野村孝夫 西尾武纯

[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 周中琦

B29D 7/01

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 25 页

[54]发明名称 热塑性树脂组合物和其注塑制品

[57]摘要

流体流动速率为 8—15 克 / 10 分钟和在 23℃ 下
挠曲模量为 20, 000kg / cm² 或更高的热塑性树脂组
合物, 它包括 (A) 60—76wt% 的特定的结晶聚丙烯
烯, 其中丙烯均聚物部分具有 Q 值 3.0—5.0, 等规五
单元分数 0.975 或 0.975 以上和在 1, 2, 3, 4-四氢
萘中于 135℃ 测得的特性粘度 $[\eta]$ 1.20—1.40dl / g,
(B) 2—10wt% 的乙烯-丁烯-1 共聚物橡胶, (C) 2
—10wt% 的乙烯-丙烯共聚物橡胶和 (D) 16—
25wt% 的平均粒径为 4 μ m 或 4 μ m 以下的滑石, 以及
该热塑性树脂组合物的注塑制品, 该热塑性树脂组
合物满足作为仪表板的材料所需要的冲击强度和刚性且
具有短的模塑周期和良好的表面质量。

权 利 要 求 书

1. 热塑性树脂组合物,它具有熔体流动速率(*JIS-K-6758*, 230°C) 8—15g/10 min 和在 23°C 下挠曲模量 20,000kg/cm² 或 20,000kg/cm² 以上,它包括:

(A) 60—76wt% 的结晶聚丙烯,选自:

(i) 由第一链段丙烯均聚物部分和第二链段(下文在一些情况下称作(A'))丙烯—乙烯无规共聚物部分组成的一种结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物,该丙烯均聚物部分具有 Q 值 3.0~5.0,该 Q 值是根据凝胶渗透色谱法(GPC)的重均分子量(*M_w*)/数均分子量(*M_n*)比率,具有由 ¹³C-NMR 计算的等规五单元分数 0.975 或 0.975 以上和特性粘度 1.20~1.40dl/g(在 135°C 在 1,2,3,4-四氢萘中测量);所述丙烯—乙烯无规共聚物部分具有特性粘度 4.5—5.5dl/g(在 135°C 下在 1,2,3,4-四氢萘中测量)和丙烯含量/乙烯含量比率 75/25~60/40(wt%),和

(ii) 上述结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物(i)与具有如上定义的 Q 值 3.0~5.0,由 ¹³C-NMR 计算的等规五单元分数 0.975 或 0.975 以上和特性粘度 0.95—1.15dl/g(在 135°C 下在 1,2,3,4-四氢萘中测量)的结晶丙烯均聚物的混合物;

(B) 2—10wt% 乙烯—丁烯—1 共聚物橡胶,它具有如上所定义的 Q 值 2.7 或 2.7 以下,丁烯—1 含量 15~20wt%,特性粘度 1.0~2.0dl/g(在 70°C 下在二甲苯中测量)和在 100°C 下的门尼

粘度($ML_{1+4}100^{\circ}C$)7—90,

(C) 2—10wt% 乙烯—丙烯共聚物橡胶,它具有如下所定义的 Q 值 2.7 或 2.7 以下,丙烯含量 20~30wt%,特性粘度 0.8~2.0dl/g(在 70°C 下在二甲苯中测量)和在 100°C 下的门尼粘度 ($ML_{1+4}100^{\circ}C$)5~60, 和

(D) 16~25wt% 滑石,它具有平均粒径 4 μm 或 4 μm 以下,其中(A)、(A')、(B)、(C)和(D)的含量满足以下等式 1) — 4):

$$1) (A) + (B) + (C) + (D) = 100$$

$$2) 0.08 \leq [(B) + (C)] / 100 \leq 0.15$$

$$3) 0.18 \leq \{[(A') + (B) + (C)] / 100\} \leq 0.25$$

$$4) 0.20 \leq \{(B) / [(B) + (C)]\} \leq 0.80。$$

2. 根据权利要求 1 的热塑性树脂组合物,其中组分(i)的第一链段的 Q 值是 3.5—4.5。

3. 根据权利要求 1 的热塑性树脂组合,其中组分(i)的第一链段的等规五单元分数是 0.980 或 0.980 以上。

4. 根据权利要求 1 的热塑性树脂组合物,其中组分(i)的第二链段的丙烯/乙烯含量比是 70/30~65/35(wt%)。

5. 根据权利要求 1 的热塑性树脂组合物,其中组分(i)的第二链段的特性粘度 $[\eta]$ 按照在 1,2,3,4—四氢萘中于 135°C 测得的结果是 4.8—5.3dl/g。

6. 根据权利要求 1 的热塑性树脂组合物,其中组分(ii)中结晶丙烯均聚物具有 Q 值 3.5—4.5,等规五单元分数 0.980 或 0.980 以上,和在 1,2,3,4—四氢萘中于 135°C 测量的特性粘度 $[\eta]$

0.95—1.15dl/g。

7. 根据权利要求1的热塑性树脂组合物，其中乙烯—丁烯—1共聚物橡胶(B)具有丁烯—1含量16—19wt%，Q值2.5或2.5以下，在二甲苯中于70℃测定的特性粘度1.2—1.8dl/g和在100℃下的门尼粘度($ML_{1+4}100^{\circ}\text{C}$)10—80。

8. 根据权利要求1的热塑性树脂组合物，其中乙烯—丙烯共聚物橡胶(C)是乙烯—丙烯无规共聚物橡胶或非共轭二烯含量为7wt%或7wt%以下的乙烯—丙烯—非共轭二烯共聚物橡胶。

9. 根据权利要求8的热塑性树脂组合物，其中乙烯—丙烯共聚物橡胶(C)具有Q值2.5或2.5以下，丙烯含量22—28wt%，在1,2,3,4—四氢萘中于70℃测定的特性粘度1.0—1.8dl/g和在100℃下的门尼粘度($ML_{1+4}100^{\circ}\text{C}$)10—50。

10. 根据权利要求1的热塑性树脂组合物，其中滑石(D)具有平均粒径 $3\mu\text{m}$ 或 $3\mu\text{m}$ 以下。

11. 根据权利要求1的热塑性树脂组合物，其中乙烯—丁烯—1共聚物橡胶(B)的量是3—8wt%和乙烯—丙烯共聚物橡胶(C)的量是3—8wt%，两者的总量是9—12wt%。

12. 根据权利要求11的热塑性树脂组合物，其中滑石(D)的量是18—22wt%。

13. 通过将权利要求1的热塑性树脂组合物进行注塑获得的注塑制品。

14. 根据权利要求13的注塑制品，它是仪表板。

说明书

热塑性树脂组合物和其注塑制品

本发明涉及热塑性树脂组合物，它就物理性能而言，在刚性和抗冲击性方面表面优异，就可注塑性而言，具有短的模塑周期，且特征在于它的模塑制品有优异的表面质量，例如模塑制品既无流痕又无熔合线，而且不存在表面应变。

更具体地说，本发明涉及热塑性树脂组合物，它包括主要量的特定的结晶聚丙烯和少量和橡胶组分(如特定的乙烯—丁烯—1共聚物橡胶等)及滑石，它就物理性能而言在刚性和抗冲击性方面表现优异，就可注塑性而言具有短的模塑周期，且其模塑制品有优异的表面质量，和涉及在尺寸稳定性方面优异的注塑制品，尤其仪器板，它们是通过让上述热塑性树脂组合物进行注塑获得的。

作为仪表板的原料，最近从重量轻、成本低等方面考虑使用结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物。但是，由结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物制成的普通仪表板具有较低的冲击强度和含有大量的能赋予其刚性和热性能如热变形温度性能等的无机填料。所以，上述仪表板具有很大的比重。

例如在 *JP-A-53-22, 552* 和 *JP-A-53-40, 045* 中建议将乙烯—丙烯共聚物橡胶引入结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物中，以改进后者的冲击强度。但是，含有乙烯—丙烯共聚物橡胶的结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物在刚性和热性能如热变形温度方面差一些。为了克服这一缺点，例如在 *JP-A-51-136, 735*, *JP-A-53-64*,

256, *JP-A-53-64*, 257, *JP-A-57-55*, 952, *JP-A-57-207*, 730, *JP-A-58-17*, 139, *JP-A-58-111*, 846, *JP-A-59-98*, 157 和 *JP-B-55-3*, 374 等文献中已建议将无机填料如碳酸钙、硫酸钡、云母、结晶硅酸钙、滑石或类似物与乙烯-丙烯共聚物橡胶一起引入。同时还指出, 通过引入滑石(在 *JP-A-51-136*, 735 中) 和通过引入滑石、云母或硅酸钙(在 *JP-A-57-207*, 630 中) 模塑收缩率变小和改善了尺寸稳定性。

还有, *JP-A-58-17*, 139 和 *JP-A-58-17*, 140 建议和向结晶丙烯-乙烯嵌段共聚物中引入乙烯-丁烯-1 共聚物橡胶, 而不是引入乙烯-丙烯共聚物橡胶。尤其, 在 *JP-A-58-17*, 140 中指出, 与乙烯-丙烯共聚物橡胶相比, 乙烯-丁烯-1 共聚物橡胶的使用的能够使冲击发白面积变小并能改善抗创伤性。

结晶丙烯-乙烯共聚物/乙烯-丙烯共聚物橡胶/滑石组合物(下文称作基于乙烯-丙烯共聚物橡胶的组合物)广泛地用作仪表板的原料并由普通注塑方法模塑成仪表板, 因此基于乙烯-丙烯共聚物橡胶的组合物具有较低的成本和具有良好的可模塑性。对于可注塑性, 要求首先缩短组合物的模塑周期以提高产量和其次, 当上述组合物进行注塑时, 能够获得仪表板模塑品, 它具有如此优异的表面质量, 以致于模塑品既无流痕又无熔合线且不存在表面应变。

尽管普通的基于乙烯-丙烯共聚物橡胶的组合物能够通过简单地增强流动性能在注塑加工中改善制品表面质量, 但是, 所获得的模塑品不能满足仪表板所需要所需要的冲击强度。另一方面, 虽然缩短了充模时间, 但是塑化时间变长, 这样必然存在模塑周期最后没有缩短的问题。

本发明的目的是提供热塑性树脂组合物，它包括占主要量的结晶聚丙烯，满足仪表板所需要的冲击强度和刚性，比普通的基于乙烯—丙烯共聚物的橡胶组合物具有更好脆性温度，而且，对于可注塑性来说，具有短的模塑周期和好的表面质量。

本发明另一目的是提供热塑性树脂组合物，它包括(A)结晶聚丙烯，(B)乙烯—丁烯—1共聚物，(C)乙烯—丙烯共聚物橡胶和(D)滑石。

本发明的还有另一目的是提供注塑制品，尤其仪表板，它是通过让以上热塑性树脂组合物进行注塑获得的。

从下面的叙述能了解到本发明的其它目的和优点。

根据本发明，提供热塑性树脂组合物，它具有熔体流动速率(JIS—K—6758, 230°C)8—15g/10min和23°C下的挠曲模量20,000kg/cm²或20,000kg/cm²以上的，它包括：

(A)60—76wt%的结晶聚丙烯，选自：

(i)由第一链段丙烯均聚物部分和第二链段(下文在一些情况下称作(A')丙烯—乙烯无规共聚物部分组成的一种结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物，该丙烯均聚物部分具有Q值3.0~5.0，该Q值是根据凝胶渗透色谱法(GPC)的重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n)比率，等规五单元分数0.975或0.975以上(由¹³C—NMR计算)，和特性粘度1.20~1.40dl/g(在135°C下在1,2,3,4—四氢化萘中测量)；该丙烯—乙烯无规共聚物部分具有特性粘度4.5~5.5dl/g(在135°C下在1,2,3,4—四氢化萘中测量)和丙烯含量/乙烯含量比率75/25~60/40(wt%比率)，和

(ii)上述结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物(i)与具有如上定义的Q

值 3.0~5.0, 等规五单元分数 0.975 或 0.975 以上(由¹³C-NMR 计算)和特性粘度 0.95~1.15dl/g(在 135°C 下在 1,2,3,4-四氢萘中测量)的结晶丙烯均聚物的混合物;

(B) 2~10wt% 乙烯-丁烯-1 共聚物橡胶, 它具有如上所定义的 Q 值 2.7 或 2.7 以下, 丁烯-1 含量 15~20wt%, 特性粘度 1.0~2.0dl/g(在 70°C 下在二甲苯中测量)和在 100°C 下的门尼粘度 (ML₁₊₄100°C)7-90,

(C) 2~10wt% 乙烯-丙烯共聚物橡胶, 它具有如上所定义的 Q 值 2.7 或 2.7 以上, 丙烯含量 20~30wt%, 特性粘度 0.8~2.0dl/g(在 70°C 下在二甲苯测量)和在 100°C 下的门尼粘度 (ML₁₊₄100°C)5~60, 和

(D)16~25wt% 滑石, 它具有平均粒径 4μm 或 4μm 以下,

其中, (A), (A'), (B), (C) 和 (D) 的含量满足以下等式 1)-4):

$$1) (A) + (B) + (C) + (D) = 100$$

$$2) 0.08 \leq [(B) + (C)] / 100 \leq 0.15$$

$$3) 0.18 \leq \{[(A') + (B) + (C)] / 100\} \leq 0.25$$

$$4) 0.2 \leq \{(B) / [(B) + (C)]\} \leq 0.80$$

本发明还提供一种注塑制品, 尤其仪表板, 它们是由上述热塑性树脂组合物进行注塑获得的。

在本发明中, 结晶聚丙烯(A)指(i)由作为第一链段的结晶丙烯均聚物部分和作为第二链段的丙烯-乙烯无规共聚物部分构成的结晶丙烯-乙烯嵌段共聚物或(ii)结晶丙烯-乙烯嵌段共聚物(i)与结晶丙烯均聚物的混合物。

这里,当结晶聚丙烯(A)是(i)由作为第一链段的结晶丙烯均聚部分和作为第二链段的丙烯-乙烯无规共聚物部分构成的结晶丙烯-乙烯嵌段共聚物时,所需要物性能、组成等如下:

在结晶丙烯-乙烯嵌段共聚物(i)中, Q 值是 3.0~5.0, 优选 3.5~4.5, 该 Q 值是重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n)比率, 它表示丙烯均聚物部分(第一链段)的凝胶渗透色谱法(GPC)的分子量分布。当 Q 值低于 3.0 时, 流动性受损, 而当 Q 值超过 5.0 时, 在注塑加工中就模塑周期和表面质量而言无法获得好的结果。

由 $^{13}\text{C-NMR}$ 计算的等规五单元分数是 0.975 或 0.975 以上, 优选 0.980 或 0.980 以上。当等规五单元分数低于 0.975 时, 很难满足所需要的刚性、耐热性等。

丙烯均聚物部分在 135°C 下在 1, 2, 3, 4-四氢萘中测量的特性粘度 $[\eta]$ 是 1.20~1.40dl/g。当特性粘度超过 1.40dl/g 时, 组合物的熔体流动速率变低, 流动性能受损, 充模时间变长, 因此而使模塑周期变长, 因而, 无法获得好的表面性能。当特性粘度低于 1.20dl/g 时, 对于物量性能来说拉伸伸长和冲击强度变低, 以及, 虽然就可注塑性而言可获得良好的表面质量, 但塑化时间变长, 因而模塑周期变长。结果, 无法获得好的结果。

顺便提一下, 通过在生产结晶丙烯-乙烯嵌段共聚物(i)的工艺的第一步中丙烯进行均聚后从聚合反应器取出反应产物而能够获得丙烯均聚物部分。

丙烯-乙烯无规共聚物部分(第二链段)的乙烯含量(C_2')_{EP} 是 25~40wt%, 优选 30~35wt%。当乙烯含量低于 25wt% 或高于 40wt% 时, 就组合物的抗冲击性而言无法获得好的结果。丙烯-乙

烯无规均聚物部分的特性粘度 $[\eta]_{EP}$ 是 4.5~5.5dl/g, 优选是 4.8~5.3dl/g。当它低于 4.5dl/g 时, 在注塑过程中会产生流痕, 而当它高于 5.5dl/g 时, 会形成颗粒状结构, 就表面质量而言无法获得好的结果。

当结晶聚丙烯(A)是(ii)上述结晶丙烯-乙烯嵌段共聚物(i)与结晶丙烯均聚物的混合物时, 所需要的结晶丙烯均聚物的物理性能、组成等如下:

类似于以上结晶丙烯-乙烯嵌段共聚物(i)的丙烯均聚物部分, 结晶丙烯均聚物的 Q 值是 3.0~5.0, 优选是 3.5~4.5, 该 Q 值是重均分子量(M_w) / 数均分子量(M_n)比率, 它表示根据 GPC 的分子量分布, 结晶丙烯均聚物的等规五单元分数(由 $^{13}C-NMR$ 计算)是 0.975 或 0.975 以上, 优选 0.980 或 0.980 以上。在 135°C 下在 1,2,3,4-四氢萘中测量的结晶丙烯均聚物的特性粘度是 0.95~1.15dl/g。

接下来解释以上各种物理性能的测量方法。在结晶聚丙烯分子量链中, 等规五单元分数是以五单元形式存在于等规链中间的丙烯单体单元的分率, 换句话说, 有五个丙烯单体单元是连续地以内消旋形式键结的链, 这可由 A. Zambell 等人在 *Macromolecules*, 6, 925(1973)中所公开的方法即用 $^{13}C-NMR$ 测量的。但是 NMR 吸收峰的归属是以后来出版的 *Macromolecules*, 8, 687(1975)为基础的。

具体地说, 以在 $^{13}C-NMR$ 谱的甲基碳区域中 *mmmm* 峰占总吸收峰的面积分数测量等规五单元分数。当由这一方法测量 NPL 标准物质 CRM No. M19-14 聚丙烯 PP/MWD/2(U. K.

NATIONAL PHYSICAL LABORATORY (英联邦国家物理实验室))的等规五单元分数时, 实测值是 0.944。

在结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物(i)中, 丙烯—乙烯无规共聚物部分与整个嵌段共聚物的重量比 X 能够通过测量结晶丙烯均聚物部分和整个嵌段共聚物各自的晶体熔化热, 由下面的等式计算出来:

$$X = 1 - (\Delta H_f)_T / (\Delta H_f)_P$$

其中 $(\Delta H_f)_T$ 是整个嵌段共聚物的熔化热(cal/g)和 $(\Delta H_f)_P$ 是结晶丙烯均聚物部分的熔化热(cal/g)。

丙烯—乙烯无规共聚物部分的乙烯含量能够通过由红外吸收光谱法测量整个嵌段共聚物的乙烯含量(wt%), 从以下等式计算出来:

$$(C_2')_{EP} = (C_2')_T / X$$

其中 $(C_2')_T$ 是整个嵌段共聚物的乙烯含量(wt%)和 $(C_2')_{EP}$ 是丙烯—乙烯无规共聚物部分的乙烯含量(wt%)。

另外, 在结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物(i)中, 在 135°C 下在 1,2,3,4-四氢萘中测得的丙烯—乙烯无规共聚物部分的特性粘度 $[\eta]_{EP}$ 能够通过测量结晶丙烯均聚物部分和整个嵌段共聚物各自的特性粘度, 由以下等式计算出来:

$$[\eta]_{EP} = [\eta]_T / X - (1/X - 1)[\eta]_P$$

其中 $[\eta]_P$ 是结晶丙烯均聚物部分的特性粘度(dl/g)和 $[\eta]_T$ 是整个嵌段共聚物的特性粘度(dl/g)。

当组合物用于尤其需要冲击强度的应用时, 结晶聚丙烯优选是由结晶丙烯均聚物部分(它是在第一步中聚合制得的第一链段)和丙

烯—乙烯无规共聚物部分(它是在第二步中聚合制得的第二链段)构成的结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物。

该嵌段共聚物能由淤浆聚合方法,气相聚合方法或其它类似方法制得。当组合物用于尤其需要冲击强度的应用时,有必要提高第二链段的量,这一链段适合由气相聚合方法制得。

由气相聚合法制得的高抗冲击性聚丙烯能够由例如在 JP—A—61—287,917 中所描述的方法生产,即这样一种方法,它包括:在第一步中,在液化丙烯中或在气相中,让丙烯进行均聚合反应或者让乙烯或具有 4—6 个碳原子的 α -烯烃与丙烯进行共聚合反应以使在该步骤中制得的共聚物中乙烯或 α -烯烃的含量为 6 摩尔%或 6 摩尔%以下,该反应是在由至少含有钛、氟和给电子化合物的固体催化剂组分,和有机铝化合物,以及(如果需要的话)给电子化合物组成的催化剂的存在下进行的;然后,在第二步中,在气相中,让乙烯均聚合或者让乙烯或丙烯共聚合以使在第二步中制得的共聚物中的乙烯含量为 10 摩尔%或 10 摩尔%以上和在第二步中制得的聚合物的含量为 10~70wt%,以第一步和第二步中制得的聚合物总重为基础计。

在淤浆聚合方法的情况下,第二链段的量优选在 10~30wt% 范围内,在气相聚合方法的情况下,它优选在 10~70wt% 范围内。

在气相聚合方法的情况下,有较大量的第二链段的结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物能够由 JP—A—1—98, 6004 中描述的方法制备,即方法:其中使用由至少含钛、氟和给电子化合物的固体催化剂组分,有机铝化合物和给电子化合物组成的催化剂体系,在第一步中,在液化丙烯中或在气相中进行聚合反应获得等规聚丙烯,随

后，在第二步中，在气相中让乙烯和 α -烯烃进行无规共聚合反应以使在第二步中制得的共聚物中的乙烯含量为15~90摩尔%和在第二步中制得的聚合物的含量为60~97wt%，以在第一和第二步中制得的聚合物总重为基础计。所得到的树脂组合物能适用于需要超高抗冲击性的应用中。

在本发明中的乙烯-丁烯-1共聚物橡胶(B)是乙烯和丁烯-1的无规共聚物，在乙烯-丁烯-1共聚物橡胶(B)中的丁烯-1含量是15-20wt%，优选16~19wt%，更优选17-18wt%。当丁烯-1含量低于15wt%时，就抗冲击性而言无法获得好的结果，而当丁-1含量高于20wt%时，就表面硬度而言无法获得好的结果。

乙烯-丁烯-1共聚物橡胶(B)根据GPC的Q值是2.7或2.7以下，优选2.5或2.5以下，乙烯-丁烯-1共聚物橡胶(B)在70°C下在二甲苯中测得的特性粘度和在100°C下的门尼粘度($ML_{1+4}100^\circ\text{C}$)分别是1.0~2.0dl/g和7-90，优选分别是1.2~1.8dl/g和10-80。当Q值高于2.7时，表面硬度变低，因而，这样的Q值是不希望有的。当在70°C下在二甲苯中测得的特性粘度低于1.0dl/g和在100下的门尼粘度($ML_{1+4}100^\circ\text{C}$)低于7时，就冲击强度而言无法获得好的结果，而当它们分别高于2.0dl/g和高于90时，乙烯-丁烯-1共聚物橡胶(B)在结晶聚丙烯(A)中的分散性不好，而且就冲击强度而言无法获得好的结果。

在本发明中的乙烯-丙烯共聚物橡胶(C)是乙烯和丙烯的无规共聚物橡胶或者乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物橡胶，在乙烯-丙烯共聚物中丙烯含量是20~30wt%，优选22~28wt%。当丙烯含量低于20wt%时，就冲击强度而言无法获得好的结果，而当丙烯含量

高于 30wt% 时,就表面硬度而言无法获得好的结果。当使用乙烯—丙烯—非共轭二烯共聚物橡胶时,橡胶中非共轭二烯的含量优选被调节至 7wt% 或 7wt% 以下。当非共轭二烯的含量超过 7wt% 时,在捏合加工中会引起凝胶化,因而这一含量是不希望有的。

乙烯—丙烯共聚物橡胶的根据 GPC 的 Q 值是 2.7 或 2.7 以下,优选是 2.5 或 2.5 以下,乙烯—丙烯共聚物橡胶在 70°C 下在二甲苯中测得的特性粘度和 100°C 下的门尼粘度 ($ML_{1+4}100^{\circ}\text{C}$) 分别是 0.8~2.0dl/g 和 5~60, 优选分别是 1.0~1.8dl/g 和 10~50。

当 Q 值超过 2.7 时,表面硬度变低,因而这样的 Q 值是不希望有的,当在 70°C 下在二甲苯中测得的特性粘度低于 0.8dl/g 和 100°C 下的门尼粘度 ($ML_{1+4}100^{\circ}\text{C}$) 低于 5 时,就冲击强度而言无法获得好的结果。当它们分别高于 2.0dl/g 和高于 60 时,乙类—丙烯共聚物橡胶 (C) 在结晶聚丙烯 (A) 中的分散性不好,就冲击强度而言无法获得好的结果。

在本发明中,在最终组合物中结晶聚丙烯 (A) 的含量是 60~76wt%。在最终组合物中,乙烯—丁烯—1 共聚物橡胶 (B) 和乙烯—丙烯共聚物橡胶 (C) 各自的含量都是 2~10wt%, 优选是 3~8wt%。还有,组分 (B) 和 (C) 的总含量是 8~15wt%, 优选 9~12wt%。而且,当考虑在组分 (B) 和 (C) 的比例和组分 (A) 的结晶丙烯—乙烯嵌段共聚物 (i) 中第二链段 (A') 的含量之间的关系时, [(A')+(B)+(C)] 总含量必须满足以下等式:

$$1) (A)+(B)+(C)+(D)=100$$

$$2) 0.08 \leq [(B)+(C)]/100 \leq 0.15$$

$$3) 0.18 \leq \{[(A')+(B)+(C)]/100\} \leq 0.25$$

$$4) 0.30 \leq \{(B)/[(B)+(C)]\} \leq 0.80$$

当总含量 $[(A')+(B)+(C)]$ 小于满足上述等式的最低值时或高于满足上述等式的最高值时,就刚性和冲击强度而言无法获得有充分平衡的物理性能的热塑性树脂组合物。

在本发明中使用的滑石(D)的平均粒径不高于 $4\mu\text{m}$,优选不高于 $3\mu\text{m}$ 。当平均粒径高于 $4\mu\text{m}$ 时,冲击强度大大下降和外观(包括光泽等)变差。未处理过的滑石本身可以使用;然而,为了改善对聚丙烯树脂的界面粘合作用和改进分散性,可以使用用硅烷偶联剂、钛偶联剂、高级脂肪酸、高级脂肪酸酯、高级脂肪酰胺、高级脂肪酸盐或另一种表面活性剂(这些通常都是已知的)进行过表面处理的滑石。

本文使用的术语“滑石的平均粒径”是指从筛下料颗粒方法的积分分布曲线测定的50%颗粒直径 D_{50} ,该曲线是通过将滑石颗粒悬浮在分散介质如水、醇或类似物中,然后借助于离心沉淀颗粒粒度分布测量仪器测量粒径而获得的。

顺便提一下,在最终组合物中滑石含量是25wt%,优选18~12wt%。

作为最终组合物的特定的物理性能,需要的是,熔体流动速率(JIS-K-6758,在 230°C ,在2.16kg的负荷下)是8~15g/10min,挠曲模量(在 230°C 下)是20,000kg/cm²或更高。而且,十分需要的是,按照在 230°C 下的艾佐德冲击强度(缺口),冲击强度是20kg·cm/cm或更高;脆化温度是不高于 2°C ;和热变形温度(HDT)不低于 70°C 。

只有当所使用的每一种组分的结构是如上所述规定和所掺混的

每一种组分的比例被限制在特定的范围内时才能获得本发明所寻求的热塑性树脂组合物。

通过使用捏合机如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里混炼器、加热辊或其它类似机器制备本发明的组合物。必需的组分可以一次混合或分批混合。当组分分批添加时，可以使用一种方法，它包括将结晶聚丙烯和滑石捏合，然后添加乙烯—丁烯—1共聚物橡胶，乙烯—丙烯共聚物橡胶和含有乙烯基芳族化合物的橡胶（这些橡胶在下文中总起来称作橡胶），或一种方法，它包括预先让滑石以高浓度与结晶聚丙烯捏合制备母料，然后，母料与结晶聚丙烯、橡胶和类似物单独捏合（同时稀释）。此外，作为分批加料的第二种方法，有一种方法，它包括让结晶聚丙烯与橡胶捏合，然后向其添加滑石并捏合它们，和一种方法，它包括预先让橡胶以高浓度与结晶聚丙烯捏合制备母料，然后向其添加结晶聚丙烯和滑石，然后捏合它们。作为分批加料的第三种方法，有一种方法，它包括预先单独让结晶聚丙烯与滑石捏合及让结晶聚丙烯与橡胶捏合，最终合并和捏合所独到的混合物。一般来说，捏合所需要的温度是170~250℃，时间是1~20分钟。

此外，在捏合机中，除了以上基本组分以上，下面的添加剂能在不损害本发明目的的范围内与它们适当地复合：抗氧化剂，紫外光吸收剂，润滑剂、颜料，抗静电剂，金属再活化剂，阻燃剂，中和剂，发泡剂，增塑剂，成核剂，气泡抑制剂，交联剂和类似物。

顺便提一下，本发明的热塑性树脂组合物能由普通的注塑方法制成注塑制品。尤其，本发明的热塑性树脂组合物有优异的刚性和冲击强度和良好的流动性能，在模塑制品的外观和流痕、熔合线等

方面表现优异。本发明的热塑性树脂组合物能合适地用来生产注塑制品，尤其仪表板，它是用于汽车的注塑制品。

下面参考仅仅是说明性的但不是限制性的实施例来更详细地解释本发明。

在实施例中使用的测量物理性能的方法如下：

(1) 熔体流动速率

根据在 *JIS-K-6758* 中定义的方法。除非另有规定，测量温度是 230°C ，负荷是 2.16kg 。

(2) 挠曲试验

根据在 *JIS-K-7203* 中定义的方法，使用由注塑加工制备的试片。试片的厚度为 6.4mm ，在跨距 100mm 和负荷速率为 $2.0\text{mm}/\text{min}$ 的条件下评价挠曲模量。除非另有规定，测量温度是 23°C 。

(3) 艾佐德冲击强度 (*IZOD* 冲击)

根据在 *JIS-K-7110* 中定义的方法。使用由注塑加工制备的试片。试片的厚度为 6.4mm ，经过缺口处理，然后评价艾佐德冲击强度(缺口)。测量温度是 23°C 。

(4) 脆化温度 (*B. P.*)

根据在 *JIS-K-6758* 中定义的方法。从注塑制得的尺寸为 $5 \times 150 \times 2\text{mm}$ 的薄板冲孔出试片(预定尺寸 $6.3 \times 38 \times 2\text{mm}$)，然后由上述方法评价。

(5) 热变形温度 (*HDT*)

根据在 *JIS-K-7207* 中定义的方法。测得纤维应力为 $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

(6) 门尼粘度 ($ML_{1+4}100^{\circ}\text{C}$)

根据在 JIS—K—6300 中定义的方法。测量温度是 100℃。

(7) 乙烯含量, 丙烯含量和丁烯—1 含量

使用甲基($-CH_3$)或亚甲基($-CH_2-$)的特征吸收的吸光度, 由标准曲线方法测定通过制备压片和对其进行红外测量所获得的红外吸收光谱中显示出来的乙烯或丙烯含量, 使用乙基的特征吸收的吸光度由标准曲线方法测定丁烯—1 含量。

(8) 特性粘度($[\eta]$)

使用乌氏粘度计, 在浓度 0.1 和 0.2 和 0.5g/dl 下测量比浓粘度获得三个值。由在“*kobunshi Yoeki, Kobunshi Jikkengaku 11*” (由 *Kyoritsu Shuppan Kabushiki Kaisha* 于 1982 年出版), 491 页中讲述的计算方法即外推法测定特性粘度, 外推法包括描绘比浓粘度对浓度的曲线并将粘度外推至浓度 0。

1, 2, 3, 4—四氢萘用作溶剂在 135℃ 下评价结晶聚丙烯。二甲苯作为溶剂在温度 70℃ 下评价乙烯—丁烯—1 共聚物橡胶和乙烯—丙烯共聚物橡胶。

(9) 分子量分布(Q 值)

在以下条件下由凝胶渗透色谱法(GPC)进行测量:

(a) 结晶聚丙烯

GPC: 由 *Water Company* 制造的 150C 型

柱: 由 *Showa Denko k. k.* 制造的两个 *Shodex80 MA* 柱

样品量: 300 μ l (聚合物浓度: 0.2wt%)

流动速率: 1ml/min

温度: 135℃

溶剂: 邻二氯苯

使用由 *TOSOH CORP.* 制得的标准聚苯乙烯，制出涉及洗脱容积和分子量的校正曲线，使用校正曲线测定试样的聚苯乙烯换算的重均分子量和聚苯乙烯换算的数均分子量，然后，从它们求出 Q 值(=重均分子量/数均分子量)，作为分子量分布的量度。

(b) 乙烯—丁烯—1 共聚物橡胶和乙烯—丙烯共聚物橡胶

GPC: 由 *Waters Company* 制造的 150C 型

柱: 由 *Showa Denko k. k.* 制造的一个 *Shodex80 MA* 柱

样品量: 300 μ l(聚合物浓度:0.2wt%)

流动速率:1ml/min

温度: 145 $^{\circ}$ C

溶剂: 邻二氯苯

使用由 *TOSOH CORP.* 制得的标准聚苯乙烯，制出涉及洗脱容积和分子量的校正曲线，使用校正曲线测定试样的聚苯乙烯换算的重均分子量和聚苯乙烯换算的数均分子量，然后，从它们求出 Q 值(=重均分子量/数均分子量)，作为分子量分布的量度。

在以下注塑条件下(除非另有规定)制备供评价以上(2)、(3)、(4)和(5)中物理性能用的试片:组合物在热空气干燥器中于 120 $^{\circ}$ C 下干燥 2 小时。之后，由 *Toshiba, Machine Co., Ltd*(东芝机器有限公司)制造的 *IS150E—V* 型注塑机，在模塑温度 220 $^{\circ}$ C 下，在模具冷却温度 50 $^{\circ}$ C 下进行注塑，注射时间 15 秒，冷却时间 30 秒。

在以下条件下(除非另有规定)制备下面的组合物:称取预定量的每一种组分，借助于汉歇尔混合机和滚混机进行均地预混合，然后，由双螺杆挤出机(由 *THE JAPAN STEEL WORKS, LTD.* 制造的 *TEX 44SS 30BW—2V* 型)在排气吸气条件下在挤出速率

35 公斤/小时、在 900rpm 下进行挤出。

实施例 1

60wt% 的丙烯—乙烯嵌段共聚物(BC-1), 11wt% 的丙烯均聚物(PP-1), 7wt% 的乙烯—丁烯-1 共聚物橡胶(EBR), 3.5wt% 乙烯—丙烯共聚物橡胶(EPR)和 18.5wt% 的平均粒径为 2 μ m 的滑石(TALC)与各种稳定剂混合, 之后, 所得到的混合物在预定条件下捏合, 然后注塑成试片。所用组分的比例示于表 2, 物理性能的评价结果示于表 3。

实施例 2—4 和对比实施例 1—4

按照与实施例 1 中相同的方式, 表 1 中所示材料经过注塑制备具有表 2 中所示的组成的试片。物理性能的评价结果示于表 3。

与对比实施例相比, 本发明的实施例在各种性能的平衡上表现良好和在包括拉伸伸长、低温艾佐德冲击强度、脆化温度等的物理性能上表现优异。

表 1

样品	P 部分			EP 部分		
	Q 值	$[\eta]P$ (dl/g)	等规五单元 分数	$[\eta]EP$ (dl/g)	含量 1 (%)	含量 2 (%)
BC-1	4.1	1.35	0.980	5.2	18	35
BC-2	4.1	1.32	0.980	4.8	19	50
BC-3	4.0	1.83	0.974	4.7	18	40
PP-1	4.1	1.08	0.981	--	--	--
样品	Q 值	ML_{1+4} 100°C	$[\eta]$ dl/g	共聚单体含量(wt%)		
橡胶	2.0	14	1.3	17 (丁烯-1)		
	2.0	22	1.5	22 (丙烯)		

注：

BC：丙烯—乙烯共聚物

PP：丙烯均聚物

EPR：乙烯—丙烯共聚物橡胶

EBR：乙烯—丁烯—1 共聚物橡胶

P 部分：*BC* 的丙烯均聚物部分或 *PP* 全部

EP 部分：*BC* 的丙烯—乙烯无规共聚物部分

含量 1：*BC* 中 *EP* 部分的含量

含量 2：*EP* 部分中乙烯含量

表 2

	组成 (wt%)							
	BC-1	BC-2	BC-3	PP-1	EBR	EPR	TALC	TALC
实施例 1	60	--	--	11	7	3.5	18.5	18.5
实施例 2	60	--	--	12.5	6	3	18.5	18.5
实施例 3	59	--	--	11	3.5	8	18.5	18.5
实施例 4	55	--	--	11	8	4	22	22
对比实施例 1	59	--	--	10.5	12	--	18.5	18.5
对比实施例 2	55	--	--	11	12	--	22	22
对比实施例 3	--	60	--	11	7	3.5	18.5	18.5
对比实施例 4	--	--	60	12.5	6	3	18.5	18.5

TALC: 滑石 (Enstal 56, 由 Hayashi Kasei K.K. 制造)

表 3

	熔体流动速 率	比重	挠曲模量	艾佐德冲 击强度	HDT	B.P.
单位	g/10 min	-	kg/cm ²	kg·cm/cm	°C	°C
实施例 1	11	1.03	22900	37	76	-1
实施例 2	12	1.03	23800	28	79	2
实施例 3	12	1.03	22000	42	72	-2
实施例 4	9	1.08	23300	42	77	0
对比实施例 1	10	1.04	22000	37	74	4
对比实施例 2	9	1.06	23800	38	78	6
对比实施例 3	12	1.04	24500	18	79	11
对比实施例 4	11	1.04	23000	28	74	5