

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 23/08

B60R 13/04



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380100408.6

[43] 公开日 2005 年 11 月 2 日

[11] 公开号 CN 1692138A

[22] 申请日 2003.12.24

[21] 申请号 200380100408.6

[30] 优先权

[32] 2002.12.27 [33] JP [31] 379678/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/016631 2003.12.24

[87] 国际公布 WO2004/060992 日 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.19

[71] 申请人 JSR 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 鼎健太郎 早川俊之 田中实

森川明彦

[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 陈季壮

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 汽车模塑品

[57] 摘要

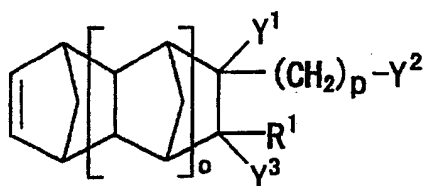
本发明公开了一种具有优异的耐刮擦性，具有高光泽和另外具有优异的耐候性的汽车模塑品。本发明的汽车模塑品具有由弹性体材料组成的部件，所述弹性体材料包含通过乙烯，具有 3 至 10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃和具有官能团的不饱和单体，和可有可无的非共轭二烯共聚而得到的烯烃无规共聚物，和用于交联该烯烃无规共聚物的金属离子。

ISSN 1008-4274

1. 汽车模塑品,它包括由弹性体材料组成的部件,所述弹性体材料包含通过乙烯,具有 3 至 10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃和具有官能团的不饱和单体,和可有可无的非共轭二烯共聚而得到的烯烃无规共聚物;和用于交联该烯烃无规共聚物的金属离子。

2. 根据权利要求 1 的汽车模塑品,其中用于得到烯烃无规共聚物的具有官能团的不饱和单体是一种表示为以下通式(1)的官能环状化合物:

通式(1)



其中在通式(1)中, $R^1$ 是指氢原子或具有 1 至 10 个碳原子的烷基, $Y^1$ , $Y^2$ 和  $Y^3$ 相互独立地表示氢原子,具有 1 至 10 个碳原子烷基或-COOH,前提是  $Y^1$ , $Y^2$ 和  $Y^3$ 中的至少一个是-COOH,且如果  $Y^1$ , $Y^2$ 和  $Y^3$ 中的至少两个是-COOH,它们可相互键接以形成酸酐(-CO-(O)-CO-), $o$ 是整数 0-2,和  $p$ 是整数 0-5。

3. 根据权利要求 1 或 2 的汽车模塑品,其中弹性体材料进一步包含选自热塑性树脂,热塑性弹性体和橡胶的聚合物和/或软化剂。

4. 根据任何一项权利要求 1 至 3 的汽车模塑品,其中由弹性体材料组成的部件是贴面材料。

5. 根据任何一项权利要求 1 至 4 的汽车模塑品,它是门带模塑品,侧模塑品,台阶模塑品,屋顶模塑品,屋檐模塑品,前窗模塑品,直角窗模塑品,橱顶模塑品,后窗模塑品,玻璃流动通道或保险杆模塑品。

## 汽车模塑品

### 技术领域

本发明涉及汽车模塑品,尤其涉及一种具有由烯烃热塑性弹性体组成的部件的汽车模塑品。

### 背景技术

各种汽车模塑品所要求具有的性能例如是优异的耐刮擦性和耐候性和与周围部件相当的高光泽。聚氯乙烯迄今已被广泛用作用于成型各种汽车模塑品的材料。

但聚氯乙烯在环境观点上存在问题,因为它难以回收和在燃烧时产生氯气。在这些情况下,研究使用烯烃树脂材料,烯烃热塑性弹性体材料或类似物作为用于成型汽车模塑品的材料以替代聚氯乙烯(参见,例如,以下已有技术1和已有技术2)。

但常规已知的烯烃树脂材料和烯烃热塑性弹性体材料对表面刮擦的耐性(耐刮擦性)低。因为烯烃树脂具有低光泽,在安装模塑品的位置上可看出汽车模塑品和周围部件在外观上的差异。如上所述,常规烯烃树脂材料和烯烃热塑性弹性体材料不能充分满足汽车模塑品所要求的性能。

已有技术 1:JP-A-2000-26668;

已有技术 2:JP-A-2001-128970。

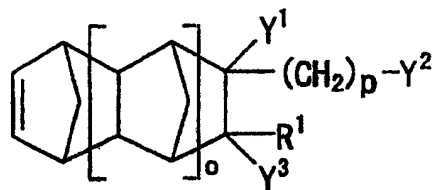
### 本发明的公开内容

本发明在前述情况的基础上进行且其目的是提供一种具有优异的耐刮擦性,高光泽和优异的耐候性的汽车模塑品。

根据本发明,提供了一种汽车模塑品,它包括由弹性体材料组成的部件,所述弹性体材料包含通过乙烯、具有3至10个碳原子的 $\alpha$ -烯烃和具有官能团的不饱和单体,和可有可无的非共轭二烯共聚而得到的烯烃无规共聚物;和用于交联该烯烃无规共聚物的金属离子。

在根据本发明的汽车模塑品中,用于得到烯烃无规共聚物的具有官能团的不饱和单体是一种表示为以下通式(1)的官能环状化合物:

通式(1)



其中在通式(1)中,R<sup>1</sup>是指氢原子或具有 1 至 10 个碳原子的烷基,Y<sup>1</sup>,Y<sup>2</sup>和 Y<sup>3</sup>相互独立地表示氢原子,具有 1 至 10 个碳原子烷基或-COOH,前提是 Y<sup>1</sup>,Y<sup>2</sup>和 Y<sup>3</sup>中的至少一个是-COOH,且当 Y<sup>1</sup>,Y<sup>2</sup>和 Y<sup>3</sup>中的至少两个是-COOH 时,它们可相互键接以形成酸酐(-CO-(O)-CO-),o 是整数 0-2,和 p 是整数 0-5。

在根据本发明的汽车模塑品中,弹性体材料可进一步包含选自热塑性树脂,热塑性弹性体和橡胶的聚合物和/或软化剂。

由弹性体材料组成的部件可优选是贴面材料。

根据本发明的汽车模塑品可优选应用于门带模塑品,侧模塑品,台阶模塑品,屋顶模塑品,屋檐模塑品,前窗模塑品,直角窗模塑品,橱顶模塑品,后窗模塑品,玻璃流动通道或保险杆模塑品。

本发明的效果

因为根据本发明的汽车模塑品通过具有优异的耐刮擦性和耐候性,高光泽,和另外具有良好的橡胶弹性和机械性能的特定弹性体材料而形成,它可优选应用于门带模塑品,侧模塑品,台阶模塑品,屋顶模塑品,屋檐模塑品,前窗模塑品,直角窗模塑品,橱顶模塑品,后窗模塑品,通道或保险杆模塑品。

用于进行本发明的最佳方式

以下详细描述本发明。

按照本发明的汽车模塑品具有由弹性体材料(以下称作"特定弹性体材料")组成的部件,所述弹性体材料包含通过共聚合至少乙烯,具有 3-10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃和具有官能团的化合物而得到的烯烃无规共聚物(以下称作"含特定官能团的共聚物"),和用于交联所述含特定官能

团的共聚物的金属离子。

**[含特定官能团的共聚物]**

在构成根据本发明的汽车模塑品的含特定官能团的共聚物中,乙烯用作基本单体组分。

乙烯所用的比例优选为 35 至 94.99 mol%,更优选 40 至 89.99 mol%,尤其优选 45 至 84.99 mol%,基于所有的单体组分。

如果乙烯所用的比例低于 35 mol%,在一些情况下难以共聚随后对其进行描述的官能环状化合物。另一方面,如果乙烯所用的比例超过 94.99 mol%,在某些情况下难以得到弹性体材料所需的橡胶弹性。

在含特定官能团的共聚物中,具有 3 至 10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃(以下称作“特定  $\alpha$ -烯烃”)用作基本单体。具有最多 10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的使用提高该  $\alpha$ -烯烃与其它单体的可共聚性。

作为特定  $\alpha$ -烯烃的具体例子,可以提及丙烯,1-丁烯,1-戊烯,4-甲基-戊烯-1,1-己烯,1-庚烯,1-辛烯和 1-癸烯。其中,丙烯,1-丁烯,1-己烯,和 1-辛烯是优选的,其中丙烯和 1-丁烯是更优选的。

这些化合物可单独或以其任何组合使用。

所用的特定  $\alpha$ -烯烃的比例优选为 5-50 mol%,更优选 10-45 mol%,更优选 15-40 mol%,基于所有的单体组分。

如果所用的特定  $\alpha$ -烯烃的比例低于 5 mol%,在某些情况下难以得到弹性体材料所需的橡胶弹性。另一方面,如果所用的特定  $\alpha$ -烯烃的比例超过 50 mol%,所得弹性体材料的耐久性变低。

在含特定官能团的共聚物中,具有能够与金属离子交联的官能团的不饱和单体(以下称作“含官能团的不饱和单体”)用作基本单体组分。该含官能团的不饱和单体优选具有羧基,羟基,环氧基团或磺酸基团作为官能团。

作为这种含官能团的不饱和单体,可优选使用表示为通式(1)的官能环状化合物(以下称作“特定官能环状化合物”)。

在表示特定官能环状化合物的通式(1)中, $R^1$  是氢原子或具有 1 至 10 个碳原子的烷基, $Y^1$ , $Y^2$  和  $Y^3$  相互独立地表示氢原子,具有 1 至 10

个碳原子的烃基或 $-\text{COOH}$ ,前提是  $\text{Y}^1, \text{Y}^2$  和  $\text{Y}^3$  中的至少一个是 $-\text{COOH}$ 。如果  $\text{Y}^1, \text{Y}^2$  和  $\text{Y}^3$  中的至少两个是 $-\text{COOH}$ ,它们可相互键接以形成酸酐( $-\text{CO}-(\text{O})-\text{CO}-$ )。

作为具有 1 至 10 个碳原子的烃基的具体例子,可提及甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基和癸基。

重复数  $o$  是整数 0 至 2。如果重复数  $o$  是 3 或更高,在一些情况下这种环状化合物难以与其它单体共聚。重复数  $p$  是整数 0 至 5。

这种特定官能环状化合物可通过环戊二烯与含官能团的不饱和单体按照 Diels-Alder 反应进行缩合而制成。

作为特定官能环状化合物的具体例子,可提及:

5,6-二甲基-5,6-二羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
5,6-二乙基-5,6-二羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
5,6-二甲基-5,6-二(羧基甲基)-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
5,6-二乙基-5,6-二(羧基甲基)-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
5-甲基-5-羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
5-乙基-5-羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
5-羧基-5-羧基甲基-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
5-甲基-5-羧基甲基-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
5-乙基-5-羧基甲基-双环[2.2.1]-2-庚烯,  
8,9-二甲基-8,9-二羧基-四环-[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯,  
8,9-二乙基-8,9-二羧基-四环-[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯,  
8-甲基-8-羧基-四环-[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯,和  
8-乙基-8-羧基-四环-[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯。

所用的含官能团的不饱和单体的比例优选为 0.01 至 5 mol%,更优选 0.01 至 4 mol%,基于所有的单体组分。

如果所用的含官能团的不饱和单体的比例低于 0.01 mol%,所得烯烃热塑性弹性体具有低交联密度和往往具有低机械强度和耐刮擦性。另一方面,如果所用的含官能团的不饱和单体的比例超过 5 mol%,所得烯烃热塑性弹性体具有太高的交联密度和存在其流动能力可变差的可

能性。因此不优选使用这种太低或高比例的含官能团的不饱和单体。

在含特定官能团的共聚物中,除了上述基本单体组分,非共轭二烯可用作可有可无的单体组分。

作为非共轭二烯的具体例子,可提及直链无环二烯如 1,4-己二烯,1,6-己二烯和 1,5-己二烯,支链无环二烯如 5-甲基-1,4-己二烯,3,7-二甲基-1,6-辛二烯,5,7-二甲基-1,6-二烯,3,7-二甲基-1,7-辛二烯,7-甲基-1,6-二烯和二氢月桂烯,和脂环族二烯如四氢茚,甲基四氢茚,二环戊二烯,二环[2.2.1]-庚-2,5-二烯,5-亚甲基-2-降冰片烯,5-乙叉基-2-降冰片烯,5-丙烯基-2-降冰片烯,5-异亚丙基-2-降冰片烯,5-亚环己基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯。这些化合物可单独或以任何组合使用。

在以上提及的非共轭二烯中,1,4-己二烯,二环戊二烯和 5-乙叉基-2-降冰片烯可被提及为优选的。

所用的非共轭二烯的比例优选为 0 至 10 mol%,基于所有的单体组分。如果所用的共轭二烯的比例超过 10 mol%,所得弹性体材料的耐久性在一些情况下可变低。

特定官能团一般具有重均分子量  $M_w$  1,000 至 3,000,000,优选 3,000 至 1,000,000,更优选 5,000 至 700,000,以聚苯乙烯计,例如通过凝胶渗透色谱(GPC)测定。

特定官能团优选具有例如在温度是 230°C,和负荷是 10 kg 的条件下测定的熔体流速(MFR)0.01 至 100 g/10 min,更优选 0.05 至 50 g/10 min。

含特定官能团的共聚物的玻璃转变温度优选为 -90°C 至 50°C,尤其优选 -70 至 10°C。

含特定官能团的共聚物也可以是具有在聚合反应时被加入的软化剂的充油聚合物。

#### [金属离子]

使用在本发明中的金属离子用于形成特定官能团聚合物的分子之间的交联结构。作为这种金属离子的例子,可提及周期表的族 I 至 VIII 的金属,如锂,钾,钠,铝,镁,钙,钡,铯,铷,铊,铟,铪,铌,钽,铀,钛,锌,铜,铁,锡,铅和锆的

离子。其中,钾,钠,铝,镁,钡,锌,铁,钙,钛,铅和锆的金属离子是优选的。

#### [其它组分]

选自热塑性树脂,热塑性弹性体和橡胶的聚合物可被加入构成本发明汽车模塑品的特定弹性体材料中。

并不特别限定这种聚合物,只要它是含特定官能团的共聚物之外的另一化合物,且可以使用各种化合物。其具体例子包括离聚体,氨基丙烯酸酯聚合物,聚乙烯和其马来酸酐接枝聚合物,聚异丁烯,乙烯-氯乙烯聚合物,乙烯-乙烯基醇聚合物,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,聚氧化乙烯,乙烯-丙烯酸共聚物,聚丙烯和其马来酸酐接枝聚合物,聚异丁烯和其马来酸酐接枝聚合物,氯化聚丙烯,4-甲基戊烯-1 树脂,聚苯乙烯,ABS 树脂,ACS 树脂,AS 树脂,AES 树脂,ASA 树脂,MBS 树脂,丙烯酸树脂,甲基丙烯酸树脂,氯乙烯树脂,偏二氯乙烯树脂,聚酰胺树脂,聚碳酸酯,丙烯酸树脂,甲基丙烯酸树脂,氯乙烯树脂,偏二氯乙烯树脂,乙烯基醇树脂,乙烯基缩醛树脂,甲基丙烯酸甲酯树脂,氟树脂,聚醚树脂,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚丙烯酸酯,聚酰胺树脂,乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶和其马来酸酐接枝聚合物,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯三元共聚物橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶及其氢化产物,苯乙烯-丁二烯橡胶的氢化产物的马来酸酐接枝聚合物,丁二烯橡胶和其氢化产物,丁二烯橡胶的氢化产物的马来酸酐接枝聚合物,异戊二烯橡胶和其氢化产物,异戊二烯橡胶的氢化产物的马来酸酐接枝聚合物,苯乙烯-异戊二烯橡胶和其氢化产物,苯乙烯-异戊二烯橡胶的氢化产物的马来酸酐接枝聚合物,腈橡胶和其氢化产物,丙烯酸橡胶,硅氧烷橡胶,氟橡胶,丁基橡胶,天然橡胶,氯化聚乙烯型热塑性弹性体,间同立构 1,2-聚丁二烯,苯乙烯丁二烯嵌段共聚物的氢化产物,苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的氢化产物,简单共混型烯烃热塑性弹性体,厂内型烯烃热塑性弹性体,动态交联型烯烃热塑性弹性体,聚氯乙烯型热塑性弹性体,聚氨酯型热塑性弹性体,聚酯型热塑性弹性体,聚酰胺型热塑性弹性体和含氟热塑性弹性体。聚乙烯,聚丙烯,苯乙烯-丁二烯橡胶的氢化产物和丁二烯橡胶的氢化产物是尤其优选的。这些聚合物可单独或以其任何组合使用。

所用的聚合物的比例是最多 300 重量份,优选 1 至 200 重量份/100 重量份含特定官能团的共聚物。

软化剂可被加入特定弹性体材料中。

该软化剂可被加入用于得到含特定官能团的共聚物的单体溶液中,或在特定弹性体材料的制备,或模塑或成型时加入。

并不特别限定这种软化剂,只要它是一种一般用于橡胶的软化剂。其例子包括石油烃如链烷酸,环烷酸和芳族烃,以及聚丁烯和聚丁二烯型低分子量烃。其中,石油烃是优选的,以重均分子量计具有分子量 300 至 2,000,尤其 500 至 1,500 的那些是优选的。

由石油烃组成的用于橡胶的软化剂一般是三种烃,芳族烃,环烷酸烃和链烷酸烃的混合物。其中链烷酸烃中的碳原子的数目占碳原子总数的至少 50% 的被归类为链烷酸油,其中环烷酸烃中的碳原子的数目占碳原子总数的 30 至 45% 的被归类为环烷酸油,和其中芳族烃中的碳原子的数目占碳原子总数的至少 30% 的被归类为芳族油。在本发明中,链烷酸油是优选的,其中氢化链烷酸油是尤其优选的。石油烃优选具有在 40 摄氏度下的动态粘度 20 至 800 cSt,尤其 50 至 600 cSt 和倾点 -40 至  $^{\circ}\text{C}$ ,尤其是 -30 至  $^{\circ}\text{C}$ 。

所用的软化剂的比例是最多 100 重量份,优选 1 至 67 重量份/100 重量份含特定官能团的共聚物。

特定弹性体材料可根据需要进一步包含各种添加剂,例如,润滑剂,稳定剂如抗氧化剂,热稳定剂,风化稳定剂,金属减活化剂,紫外吸收剂,光稳定剂和铜抑制剂,抗菌和防霉剂,分散剂,增塑剂,成核剂,阻燃剂,增粘剂,发泡助剂,着色剂如氧化钛和炭黑颜料,填料,如金属粉末如铁酸盐,无机纤维如玻璃纤维和金属纤维,有机纤维如碳纤维和芳酰胺纤维,复合体纤维,无机晶须如钛酸钾晶须,玻璃珠粒,玻璃球,玻璃片,石棉,云母,碳酸钙,滑石,硅石,矾土,矾土硅石,硅酸钙,水滑石,高岭土,硅藻土,石墨,浮石,硬橡胶粉,棉短绒,软木粉,硫酸钡,和聚合物珠粒,或其混合物,填料如聚烯烃蜡,纤维素粉,橡胶粉和木粉,和低分子量聚合物。

[特定弹性体材料]

构成根据本发明的汽车模塑品的特定弹性体材料可按照以下方式制备。

首先制备通过乙烯,特定 $\alpha$ -烯烃和含官能团的不饱和单体,和可有可无的非共轭二烯共聚而得到的含特定官能团的共聚物。

并不特别限定含特定官能团的共聚物的特定制备工艺。但可优选使用描述于日本专利申请延迟公开 No.2001-247629 的工艺。

含特定官能团的共聚物(以下称作"组分(A)"),供给金属离子用于交联该组分(A)的金属化合物(以下称作"组分(B)"),和根据需要使用的其它组分在合适条件下混合使得交联结构可由组分(A)和组分(B)形成,这样可得到特定弹性体材料。

作为构成组分(B)的金属化合物,可使用金属氧化物,金属氢氧化物,金属盐,有机金属化合物,单价羧酸的金属盐,或类似物。

用作组分(B)的金属氧化物的具体例子包括 CuO, MgO, BaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO, CaO 和 TiO<sub>2</sub>。

用作组分(B)的金属氢氧化物的具体例子包括 LiOH, NaOH, KOH, Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub> 和 Ca(OH)<sub>2</sub>。

用作组分(B)的有机金属化合物的具体例子包括有机铝化合物,有机钛化合物,有机磷化合物,有机硼化合物,有机锆化合物,有机镓化合物,有机锡化合物,有机镁化合物,有机碲化合物,有机铟化合物,有机锌化合物和有机钒化合物。

在用作组分(B)的单价羧酸的金属盐中,羧酸优选具有 3 至 23 个碳原子。这种羧酸的具体例子包括丙酸,丙烯酸,乳酸,甲基丙烯酸,戊酸,己酸,辛酸,2-乙基己酸,癸酸,肉豆蔻酸,月桂酸,硬脂酸,油酸,榆树酸,环烷酸和苯甲酸。

这些金属化合物可用硅烷偶联剂或更高脂肪酸处理以提高其在作为组分(A)的含特定官能团的共聚物中的分散性。

这些金属化合物可单独或以其任何组合使用。

用作组分(B)的金属化合物的比例一般是 0.1 至 20 重量份,优选 0.2

至 15 重量份,尤其 0.5 至 10 重量份/100 重量份作为组分(A)的含特定官能团的共聚物。如果该比例低于 0.1 重量份,所得弹性体材料具有低的交联密度和往往具有低机械强度和耐刮擦性。另一方面,如果比例超过 20 重量份,所得弹性体材料具有太高的交联密度和存在其流动能力可变差的可能性。因此不优选的使用这种太低或高比例的金属化合物。

作为混合和交联上述组分(A),组分(B)和根据需要使用的其它组分的方法,可使用各种方法如其中制备相应组分的溶液或分散体并混合这些溶液或分散体的方法,和使用常用的熔化和捏合设备的方法。但在加热下混合的方法是优选的,这样得到具有稳定性能的特定弹性体材料。作为其具体例子,可提及以下方法(I)和(II)。

(I)将作为组分(A)的含特定官能团的共聚物溶解在合适溶剂中的溶液,作为组分(B)的金属化合物溶解或分散在合适溶剂中的溶液或分散体,和根据需要使用的其它组分,如聚合物(以下称作"组分(C)") and 软化剂(以下称作"组分(D)")溶解或分散的溶液或分散体在加热下混合以交联该共聚物,或将组分(A)溶解在合适溶剂中,并在溶剂中溶解或分散组分(B)和根据需要使用的其它组分,如组分(C)和组分(D)的同时或之后将该溶液加热。

(II)将作为组分(A)的含特定官能团的共聚物溶解在合适溶剂中的溶液,作为组分(B)的金属化合物,和根据需要使用的其它组分,如组分(C)和组分(D)混合,并将所得混合物进行动态热处理以交联该共聚物。

并不特别限定用于方法(I)的溶剂。但例如优选使用脂族烃,脂环族烃,芳族烃或其卤化物,因为含特定官能团的共聚物容易溶解。作为其具体例子,可提及丁烷,戊烷,己烷,庚烷,2-丁烷,2-甲基-2-丁烷,环戊烷,甲基环戊烷,环己烷,异辛烷,苯,甲苯,二甲苯,氯苯,二氯甲烷和二氯乙烷。

如果所用的组分(B)在溶剂中的溶解度低,可制备出组分(B)以悬浮态分散在溶剂中的分散体。另外,可加入另一溶剂或添加剂用于溶解组分(B)。

如果所用的组分(C)和组分(D)在溶剂中的溶解度低,可制备出组分

(C)和组分(D)以悬浮态分散在溶剂中的分散体,可加入另一溶剂或添加剂用于溶解组分(C)和组分(D),或组分(C)和组分(D)可在溶剂被去除之后加入,和所得混合物可进行动态热处理。

含特定官能团的共聚物在溶液中的比例优选为 0.1-60 % 重量,更优选 0.2-50 % 重量。

组分(B)和活化剂在溶液或分散体中的比例优选为 0.01 至 60 % 重量,更优选 0.05 至 50 % 重量,以两种组分的总和计。

溶液和/或分散体的混合可通过常用的溶液搅拌设备进行。混合时的温度优选为至少 20°C,更优选至少 30°C。

在溶液和/或分散体混合时,可加入合适的催化剂用于加速交联反应。

在方法(II)中,术语"动态热处理"是指同时进行施加剪切力的处理和热处理。这种动态热处理可利用,例如,熔化和捏合装置进行。该熔化和捏合装置可以是间歇型或连续型的。作为熔化和捏合装置的具体例子,可提及间歇型熔化和捏合装置如敞口混合磨机,内 Banbury 混合器和捏合机,和连续型熔化和捏合装置如单螺杆挤出机,同向旋转型连续双螺杆挤出机和异向旋转型连续双螺杆挤出机。

作为特定方法的例子,可提及以下方法(II-1)和(II-2)。

(II-1)将包含作为组分(A)的含特定官能团的共聚物,作为组分(B)的金属化合物,和根据需要使用的其它组分,如组分(C)和组分(D)的混合物利用双螺杆挤出机连续剪切所产生的热进行动态热处理以交联该共聚物,这样制备特定弹性体材料。

(II-2)将包含作为组分(A)的含特定官能团的共聚物,作为组分(B)的金属化合物,和根据需要使用的其它组分,如组分(C)和组分(D)的混合物利用间歇型捏合机剪切所产生的热进行动态热处理以交联该共聚物,这样制备特定弹性体材料。

动态热处理时的处理条件取决于用作组分(A)的含特定官能团的共聚物的熔点,用作组分(B)的金属化合物的种类,用作组分(C)的聚合物的熔点,熔化和捏合装置的种类,等而变化。但处理温度是 120 至

350<sup>0</sup>C,优选 150 至 290<sup>0</sup>C,和处理时间是 20 秒至 320 分钟,优选 30 秒至 25 分钟。施加到混合物上的剪切力是 10 至 20,000/sec,优选 100 至 10,000/sec,以剪切速率计。

如此得到的特定弹性体材料优选具有例如在温度是 230<sup>0</sup>C,和负荷是 10 kg 的条件下测定的熔体流速(MFR)至少 0.5 g/10 min,尤其 1 g/10 min,永久变形最多 30 %,尤其最多 25 %,和 durometer A 硬度最多 96,尤其最多 90。

#### [汽车模塑品]

根据本发明的汽车模塑品具有由特定弹性体材料组成的部件,而且其整体或仅一部分可由特定弹性体材料形成。在仅其一部分由特定弹性体材料形成的汽车模塑品中,由特定弹性体材料形成的那部分可以是,例如,芯材料,中间层和贴面材料中的任何材料。但如果贴面材料由特定弹性体材料组成,那么本发明的效果得到充分表现,因为特定弹性体材料具有优异的耐候性和耐刮擦性和高光泽。

这种贴面材料的厚度优选为 0.01 至 10 mm,尤其优选 0.02 至 1 mm。

如果贴面材料通过特定弹性体材料形成,作为在其上形成贴面材料的基材,可使用由橡胶,塑料,热塑性弹性体,玻璃,金属,布或木材组成的那些。

橡胶的例子包括乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶和其马来酸酐接枝聚合物,乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯三元聚合物橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶,丁二烯橡胶,异戊二烯橡胶,腈橡胶和其氢化产物,丙烯酸橡胶,硅氧烷橡胶,氟橡胶,丁基橡胶,和天然橡胶。

塑料的例子包括离聚体,氨基丙烯酸酰胺聚合物,聚乙烯和其马来酸酐接枝聚合物,聚异丁烯,乙烯-氯乙烯聚合物,乙烯-乙烯基醇聚合物,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,聚氧化乙烯,乙烯-丙烯酸共聚物,聚丙烯和其马来酸酐接枝聚合物,聚异丁烯和其马来酸酐接枝聚合物,氯化聚丙烯,4-甲基戊烯-1 树脂,聚苯乙烯,ABS 树脂,ACS 树脂,作为树脂,AES 树脂,ASA 树脂,MBS 树脂,丙烯酸树脂,甲基丙烯酸树脂,氯乙烯树脂,偏二氯乙烯

树脂,聚酰胺树脂,聚碳酸酯,丙烯酸树脂,甲基丙烯酸树脂,氯乙烯树脂,偏二氯乙烯树脂,乙烯基醇树脂,乙烯基缩醛树脂,甲基丙烯酸甲酯树脂,氟树脂,聚醚树脂,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚丙烯酸酯,聚酰胺树脂,聚氨酯,聚酰亚胺,聚脲树脂,环氧树脂,苯酚树脂,脲树脂,聚丁烯-1,甲基戊烯树脂,和聚丙烯腈。

热塑性弹性体的例子包括氯化聚乙烯型热塑性弹性体,间同立构1,2-聚丁二烯,简单共混型烯烃热塑性弹性体,厂内型烯烃热塑性弹性体,动态交联型烯烃热塑性弹性体,聚氯乙烯型热塑性弹性体,聚氨酯型热塑性弹性体,聚酯型热塑性弹性体,聚酰胺型热塑性弹性体,含氟热塑性弹性体,苯乙烯-丁二烯橡胶的氢化产物,苯乙烯-丁二烯橡胶的氢化产物的马来酸酐接枝聚合物,丁二烯橡胶的氢化产物,丁二烯橡胶的氢化产物的马来酸酐接枝聚合物,异戊二烯橡胶的氢化产物,异戊二烯橡胶的氢化产物的马来酸酐接枝聚合物,苯乙烯异戊二烯橡胶的氢化产物,苯乙烯-异戊二烯橡胶的氢化产物的马来酸酐接枝聚合物,苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的氢化产物,和苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的氢化产物。

金属的例子包括不锈钢,铝,铁,铜,镍,锌,铅,锡,和用于汽车,船舶和家用电器的合金,如镍-锌合金,铁-锌合金和铅-锡合金。

贴面材料可通过模塑品或成型特定弹性体材料而得到。但它也可通过进行以下步骤和通过单个工艺进行模塑或成型步骤而得到:通过合适条件下混合上述组分(A),组分(B)和根据需要使用的其它组分而制备特定弹性体材料,使得交联结构由组分(A)和组分(B)形成。

并不特别限定模塑品或成型方法,且可采用用作模塑品或成型,例如,热塑性树脂方法的各种方法。但可合适地使用挤塑,压光,溶剂铸塑,注塑,真空成型,粉末切割模塑和热压。其中,挤塑,注塑和溶剂铸塑是尤其优选的。

在熔化和模塑成型方法如挤塑和注塑中,成型或模塑温度取决于构成特定弹性体材料的含特定官能团的共聚物和聚合物的熔点,所用的成型或模塑机的种类,和类似因素而适当预定。但它一般是 120 至

350°C。

如果将要成为下层的基材由热塑性树脂或热塑性弹性体组成,在使用挤塑的情况下,贴面材料可通过将特定弹性体材料挤出到事先制成的基材的表面上而形成。但将要成为下层的基材,和贴面材料可在挤塑模头的内部通过连接至少 2 个挤出机至模头,分别供给热塑性树脂和特定弹性体材料至一个挤出机和另一挤出机,和同时操作这两个挤出机而同时形成。这种方法例如,描述于日本专利申请延迟公开 No.2001-10418。

如果将要成为下层的基材由热塑性树脂或热塑性弹性体组成,在使用注塑的情况下,贴面材料可通过将事先制成的基材排列在模具中和注塑该特定弹性体材料而形成。但将要成为下层的基材,和贴面材料可通过使用 2 个注塑机和模具,分别供给特定弹性体材料和热塑性树脂至一个注塑机和另一注塑机,和连续操作这两个注塑机而在模具中连续形成。

并不特别限定用于溶剂铸塑的溶剂,只要它可溶解特定弹性体材料。但例如,优选使用脂族烃,脂环族烃,芳族烃或其卤化物。作为其具体例子,可提及丁烷,戊烷,己烷,庚烷,2-丁烷,2-甲基-2-丁烷,环戊烷,甲基环戊烷,环己烷,异辛烷,苯,甲苯,二甲苯,氯苯,二氯甲烷和二氯乙烷。

溶剂铸塑方法的例子包括以下方法:将相应组分溶解或分散在合适溶剂中,将所得溶液或分散体铸塑以去除溶剂,和在加热下进行交联;在铸塑之后进行加热,这样同时进行溶剂去除和交联;将作为组分(A)的含特定官能团的共聚物溶解在合适的溶剂中的溶液,作为组分(B)的金属化合物溶解或分散在合适的溶剂中的溶液或分散体,和根据需要使用的其它组分,如组分(C)和组分(D)溶解或分散的溶液或分散体混合,将所得液体混合物铸塑以去除溶剂,和随后在加热下进行交联;以及,在铸塑之后进行加热,这样同时进行溶剂去除和交联。

因为根据本发明的汽车模塑品由具有优异的耐刮擦性和耐候性,高光泽,和另外具有良好的橡胶弹性和机械性能 of 特定弹性体材料形成,它可优选应用于门带模塑品,侧模塑品,台阶模塑品,屋顶模塑品,屋檐模

塑品,前窗模塑品,直角窗模塑品,橱顶模塑品或保险杆模塑品。

**[实施例]**

本发明以下通过以下实施例具体描述。但本发明不限于此。

用于以下实施例和对比例的相应组分如下。

**[烯烃无规共聚物]**

**(1)含特定官能团的共聚物(A-1):**

其中衍生自乙烯的结构单元的含量是 86.1 mol%,衍生自丙烯的结构单元的含量是 10.6 mol%,衍生自 5-亚乙基-2-降冰片烯的结构单元的含量是 2.6 mol%,和衍生自 5-甲基-5-羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯的结构单元的含量是 0.7 mol%,和其重均分子量(Mw)是  $16.5 \times 10^4$ 。

**[金属化合物]**

**(1)金属化合物(B-1)**

用硅烷偶联剂表面处理的氢氧化镁(Kyowa Chemical Industry 有限公司的产品;商品名“Kisuma 5N”)。

**(2)金属化合物(B-2):**

硬脂酸镁。

**[聚合物]**

**(1)聚乙烯树脂(C-1)**

具有 MFR(温度:190 摄氏度,负荷:2.16 kg)20 g/10 min 的高密度聚乙烯树脂(日本 Polychem Corp.的产品;商品名“Novatec HDPE HJ490”)。

**(2)聚丙烯树脂(C-2)**

具有 MFR(温度:230 摄氏度,负荷:2.16 kg)20 g/10 min 的聚丙烯树脂(Chisso 公司的产品;商品名“XF9520”)。

**[其它添加剂]**

**抗氧化剂(D-1)**

丙烯酸 2-[1-(2-羟基-3,5-二-t-戊基苯基)乙基]-4,6-二-t-戊基苯酯(Sumitomo 化学有限公司的产品;商品名“Sumilizer GS”)。

**着色剂(E-1)**

炭黑母料(聚丙烯树脂基料,炭黑含量:30 % 重量,Dainichiseika Color & Chemicals Mfg.有限公司的产品;商品名“PPM-77255”)。

#### <实施例 1>

##### [特定弹性体材料的制备]

10-L 双臂压力捏合机(由 Moriyama Company Ltd.制造)中装入分别被加热至 230 摄氏度的 100 重量份含特定官能团的共聚物(A-1),1.5 重量份金属化合物(B-1),6.0 重量份金属化合物(B-2),20 重量份聚乙烯树脂(C-1),7 重量份聚丙烯树脂(C-2),0.3 重量份抗氧化剂(D-1)和 1.7 重量份着色剂(E-1),并将内容物在 40 rpm(剪切速率:200 秒<sup>-1</sup>)下捏合 20 分钟。随后将熔融态的所得整块捏合产物通过被预设至 180 摄氏度和 40 rpm 的加料器舵(由 Moriyama Company Ltd.制造)造粒以得到粒化特定弹性体材料。

##### [特定弹性体材料的评估]

对于所得特定弹性体材料,其熔体流速(MFR)以在温度 230 摄氏度和负荷 10 kg 的条件下的流动能力指数度量。其结果在表 1 中给出。

所得特定弹性体材料的粒料利用电加热压力压塑机(由 Kansai Roll 有限公司制造)在模具温度是 180 摄氏度,加压和加热时间是 10 分钟,和加压和冷却时间是 5 分钟的条件下载塑,这样得到具有厚度 2 mm,长度 120 mm 和宽度 120 mm 的片材。该片材按照以下相应的方法用于测定 durometer A 硬度作为柔软度的指数,永久变形作为橡胶弹性的指数,断裂拉伸强度和拉伸断裂伸长率作为机械强度,和比重。其结果在表 1 中给出。

(1)Durometer A 硬度:按照 JIS K 6253 测定。

(2)永久变形:按照 JIS K 6262 测定。

(3)断裂拉伸强度和拉伸断裂伸长率:按照 JIS K 6251 测定。

(4)比重:按照 JIS K 7112 测定。

##### [汽车模塑品的生产]

提供用于生产汽车模塑品的挤塑模头,第一挤出机(由 Ikegai Corp. 制造;型号“FS-40”)和第二挤出机(由 Ikegai Corp.制造;型号“VS 25-

25H”),并将第一和第二挤出机连接至模头。第一挤出机的螺杆是单Dulmage 螺杆,和该螺杆的螺杆射程部分的长度  $L$  与直径  $D$  的比率  $L/D$  是 25。第二挤出机的螺杆是单个全程螺杆,和该螺杆的螺杆射程部分的长度  $L$  与直径  $D$  的比率  $L/D$  是 25。

每个挤出机中的圆筒的温度被设定为 210 摄氏度,聚丙烯树脂(C-2)被供给至第一挤出机,特定弹性体材料被供给至第二挤出机,并操作相应的挤出机,这样将加热和熔体的聚丙烯树脂(C-2)和特定弹性体材料分别倒入模头中以生产层压品,其中由特定弹性体材料组成和具有厚度 0.5 mm 的贴面材料在由聚丙烯树脂(C-2)组成和具有宽度 25 mm 和厚度 2 mm 的基材的表面上形成。在所得层压品通过用配有水喷雾器的带传送器将其传送而冷却,将层压品切成规定尺寸,这样生产出汽车模塑品。

#### [汽车模塑品的评估]

对于所得汽车模塑品,耐候性和表面光泽按照以下相应的方法测定,和进行以下耐刮擦性试验 1 和耐刮擦性试验 2。其结果在表 1 中给出。

##### (1)耐候性:

耐候性试验通过由 Daipia wintes 有限公司制造的超加速耐候性测试仪“Metal Weather”在光量  $80 \text{ mW/cm}^2$ ,和在 4 小时光模式(63 摄氏度,相对湿度 50%)和 20 秒黑暗模式(30 摄氏度,相对湿度 98%)和 20 秒淋浴模式的周期中总共 256 小时的条件(相当于在阳光气候计中 2000 小时的条件)下进行并将贴面材料的表面状态按照以下标准视觉上进行分级:

O:没有观察到裂缝;

x:观察到裂缝。

##### (2)光泽:

光泽度利用光泽计(由 Murakami Saishoku Gijutsu Kenkyusho K.K.制造的“GM-26D”)在入射角 60 度的条件下测定。

##### (3)耐刮擦性试验 1:

其上施加有负荷 10 g 的金属爪(材料:碳化钨)利用由 Toyo Seiki Seisakusho,Ltd.制造的 Taber 刮擦测试仪在片材的表面上扫描。重复该过程,同时每次 10 g 地增加负荷直至所形成的片材的表面被刮擦,这样记录所形成的片材的表面被刮擦时的负荷值。在该试验中,所记录的较大负荷值表示耐刮擦性是优异的。

#### (4)耐刮擦性试验 2:

片材的表面用指甲摩擦,并按照以下标准视觉上对刮擦度进行分级:

1:没有观察到刮擦;

2:表面被轻微刮擦,但刮擦表面立即被恢复;

3:表面被稍微刮擦;

4:表面被深深地刮擦。

#### <实施例 2>

汽车模塑品按照实施例 1 的相同方式制成,只是在生产汽车模塑品时热塑性弹性体(动态交联型烯烃热塑性弹性体“MILASTOMER 7030B”,Mitsui Chemicals,Inc.的产品)被供给至第一挤出机以替代聚丙烯树脂(C-2),和对其进行评估。结果在表 1 中给出。

#### <实施例 3>

为了生产汽车模塑品,挤出机(由 Ikegai Corp.制造;型号“FS-40”,单 Dulmage 螺杆,螺杆的螺杆射程部分的长度 L 与直径 D 的比率 L/D:25)的圆筒温度被预设定为 210 摄氏度,将按照实施例 1 的相同方式制成的特定弹性体材料供给至该挤出机,并将由不锈钢(SUS304)制成的带(宽度:25 mm,厚度:2 mm)供给至挤塑模头以生产层压品,其中由特定弹性体材料组成和具有厚度 0.5 mm 的贴面材料在由不锈钢组成的基材的表面上形成。在所得层压品通过用配有水喷雾器的带传送器将其传送而冷却之后,层压品被切成规定尺寸,这样生产出汽车模塑品。按照实施例 1 的相同方式对其评估。结果在表 1 中给出。

#### <对比例 1>

10-L 双臂压力捏合机(由 Moriyama Company Ltd.制造)中装入分别被加热至 230 摄氏度的 100 重量份含特定官能团的共聚物(A-1),0.3

重量份抗氧化剂(D-1)和 1.7 重量份着色剂(E-1),并将内容物在 40 rpm(剪切速率:200 秒<sup>-1</sup>)下捏合 20 分钟。随后将熔融态的所得整块捏合产物通过被预设定为 180 摄氏度和 40 rpm 的加料器舵(由 Moriyama Company Ltd.制造)造粒,以得到粒化弹性体材料(以下称作“对比弹性体材料”)。

所得对比弹性体材料的粒料利用电加热压力压塑机(由 Kansai Roll 有限公司制造)在模具温度是 180 摄氏度,加压和加热时间是 10 分钟,和加压和冷却时间是 5 分钟的条件压塑,这样得到具有厚度 2 mm,长度 120 mm 和宽度 120 mm 的烯烃热塑性弹性体片材。该烯烃热塑性弹性体片材按照实施例 1 的相同方式评估。结果在表 1 中给出。

汽车模塑品按照实施例 1 的相同方式制成,只是热塑性弹性体(动态交联型烯烃热塑性弹性体“MILASTOMER 7030B”,Mitsui Chemicals,Inc.的产物)被供给至第一挤出机以替代聚丙烯树脂(C-2),和对比弹性体材料被供给至第二挤出机以替代特定弹性体材料,并对其进行评估。结果在表 1 中给出。

表 1

|               | 实施例 1                      | 实施例 2  | 实施例 3 | 对比例 1  |
|---------------|----------------------------|--------|-------|--------|
| 材料组合<br>(重量份) | 含特定官能团的共聚物(A-1)            | 100    | 100   | 100    |
|               | 金属化合物(B-1)                 | 1.5    | 1.5   | -      |
|               | 金属化合物(B-2)                 | 6      | 6     | -      |
|               | 聚乙烯树脂(C-1)                 | 20     | 20    | -      |
|               | 聚乙烯树脂(C-2)                 | 7      | 7     | -      |
|               | 抗氧化剂(D-1)                  | 0.3    | 0.3   | 0.3    |
| 材料类型          | 着色剂(E-1)                   | 1.7    | 1.7   | 1.7    |
|               | 聚丙烯                        | 热塑性弹性体 | 不锈钢   | 热塑性弹性体 |
|               | MFR(230 摄氏度,10kg)[g/10min] | 13     | 13    | 1      |
|               | Durometer A 硬度             | 78     | 78    | 64     |
|               | 永久变形[%]                    | 6      | 6     | 8      |
|               | 断裂拉伸强度[MPa]                | 15.6   | 15.6  | 8      |
| 评估结果          | 断裂拉伸伸长率[%]                 | 840    | 840   | 1000   |
|               | 比重                         | 0.9    | 0.9   | 0.89   |
|               | 耐候性试验                      | O      | O     | O      |
|               | 光泽                         | 27     | 27    | 20     |
|               | 耐刮擦性试验 1[g]                | 130    | 140   | 10     |
|               | 耐刮擦性试验 2                   | 1      | 1     | 4      |

---

从表 1 的结果显然可以理解,按照实施例 1 至 3 的汽车模塑品甚至在耐候性和耐刮擦性方面也是优异的和具有高光泽。