

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08K 3/34

C08K 3/36



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99813092.3

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134493C

[22] 申请日 1999.11.8 [21] 申请号 99813092.3

[30] 优先权

[32] 1998.11.9 [33] NO [31] 19985211

[86] 国际申请 PCT/NO99/00336 1999.11.8

[87] 国际公布 WO00/27911 英 2000.5.18

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.9

[71] 专利权人 埃尔凯姆公司

地址 挪威奥斯陆

共同专利权人 蒙杜矿物公司

[72] 发明人 T·丹尼尔森 A·K·林尼波

B·桑德林

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

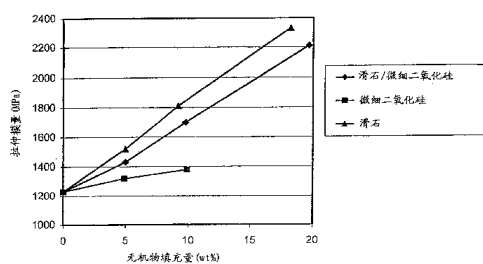
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 树脂组合物、其制备方法及用于树脂组合物的填料共混物

[57] 摘要

本发明涉及热塑性树脂组合物，尤其涉及聚烯烃、聚氯乙烯和聚酰胺组合物。基于树脂重量计，该热塑性树脂组合物包含 3 - 400 重量%的填料，所述填料包括滑石和微细二氧化硅，其中滑石与微细二氧化硅的重量比在 15 : 1 和 1 : 15 之间。本发明进一步涉及一种制备热塑性树脂组合物的方法，并且涉及一种用于热塑性树脂的填料共混物，所述共混物含有其重量比在 15 : 1 和 1 : 15 之间的滑石和微细二氧化硅。

PP共聚合物中滑石/EBS的刚度



ISSN 1008-4274

1. 一种热塑性树脂组合物，其特征在于，基于该树脂的重量计，该热塑性树脂组合物包含 3-400wt% 的填料，所述填料包括滑石和微细二氧化硅，其中滑石和微细二氧化硅的重量比在 15:1-1:15 之间，其中该热塑性树脂是聚烯烃、聚氯乙烯或聚酰胺。

2. 权利要求 1 的热塑性树脂，其特征在于，滑石和微细二氧化硅的重量比在 6:1-1:5 之间。

3. 一种制备热塑性树脂组合物的方法，其特征在于，基于热塑性树脂的重量计，向热塑性树脂中加入总量 3-400wt% 的滑石和微细二氧化硅，并且其中滑石和微细二氧化硅的重量比保持在 15:1-1:15 之间，之后将该热塑性树脂采用包括挤出、压延、注模的常规方法进行复合，其中该热塑性树脂是聚烯烃、聚氯乙烯或聚酰胺。

4. 权利要求 3 的方法，其特征在于，滑石和微细二氧化硅是以滑石和微细二氧化硅混合物的形式加入热塑性树脂中的。

5. 权利要求 2 的方法，其特征在于，滑石和微细二氧化硅是分别加入热塑性树脂组合物中的。

6. 一种用于热塑性树脂组合物的填料共混物，其特征在于，该填料共混物含有重量比在 15:1-1:15 之间的滑石和微细二氧化硅，其中该热塑性树脂是聚烯烃、聚氯乙烯或聚酰胺。

7. 权利要求 6 的填料共混物，其特征在于，该填料共混物含有重量比在 6:1-1:5 之间的滑石和微细二氧化硅。

## 树脂组合物、其制备方法及用于树脂组合物的填料共混物

### 技术领域

5 本发明涉及新的和改进的树脂组合物，尤其涉及热塑性树脂组合物诸如聚烯烃、聚氯乙烯和聚酰胺组合物，并且涉及一种制备树脂组合物的方法。本发明进一步涉及用于制备树脂组合物的填料共混物。

### 背景技术

10 生产诸如含有功能性填料如精细颗粒状滑石以增加最终聚丙烯产品的刚度的聚丙烯复合物之类的聚烯烃是众所周知的。

滑石是水合硅酸镁，其理论通式为  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，由氢氧化镁夹在两层二氧化硅之间而构成。

15 为了改进其他性能如冲击强度，可加入除滑石外的其他添加剂，然而已发现当加入第二种填料以增加冲击强度时，单独使用滑石作为填料时所达到的刚度基本上会下降。因此不可能制得既具有高的刚度又具有高冲击强度的聚丙烯产品。对于某些聚丙烯制品如汽车保险杠，高的刚度和高冲击强度特别重要。对于其他热塑性树脂制品亦然。

20 在说明书和权利要求书中所用术语热塑性树脂不仅包括热塑性树脂本身，而且包括其混合物，也包括热塑性树脂与其他材料如丁腈橡胶之类弹性体的共混物。热塑性树脂的定义中还包括所谓的热塑性橡胶、热塑性弹性体。热塑性树脂本身包括聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、ABS 共聚物、聚氯乙烯(PVC)、未增塑的聚氯乙烯(UPVC)、聚酰胺、丙烯酸聚合物、聚碳酸酯聚合物、聚砜聚合物以及其他聚合物。

25 从 US 4,722,952 中可知，向聚氯乙烯中加入微细二氧化硅，可提高电缆管生产所用聚氯乙烯的冲击强度。对于这类制品刚度并不重要。相反地，高刚度对于电缆管是不希望的。

30 在说明书和权利要求书中所用术语微细二氧化硅是颗粒状无定形  $\text{SiO}_2$ ，由以下方法得到：使二氧化硅还原并且使该还原产物在蒸气相中氧化从而形成无定形二氧化硅。微细二氧化硅可以含有至少 70wt% 二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )且具有  $2.1\text{-}2.3\text{g/cm}^3$  的比重和  $15\text{-}30\text{m}^2/\text{g}$  的表面积。该初级粒子基本上是球形的。该初级粒子具有大约 0.15 $\mu\text{m}$  的平

均粒度。优选作为电热还原炉生产硅或硅合金的副产物而获得微细二氧化硅。在这些工艺中形成大量二氧化硅作为  $\text{SiO}_2$ 。以常规方式采用过滤器或其他收集装置回收  $\text{SiO}_2$ 。为达到本发明目的，术语微细二氧化硅也应当理解为包括飞尘，尤其具有 10 微米以下粒径的基本球形的飞尘粒子。

#### 发明内容

本发明的一个目的是提供既具有高刚度又具有高冲击强度的热塑性树脂。

按照第一方面，本发明因而涉及热塑性树脂组合物，特别是聚烯烃、聚氯乙烯和聚酰胺组合物，其特征在于，基于树脂总重计，该热塑性树脂组合物包含 3-400wt% 的填料，所述填料包括滑石和微细二氧化硅，其中滑石对微细二氧化硅的重量比在 15:1-1:15 之间。

按照优选的实施方案滑石和微细二氧化硅的重量比在 6:1-1:5 之间。

按照第二方面，本发明涉及一种制备热塑性树脂组合物，特别是聚烯烃、聚氯乙烯和聚酰胺组合物的方法，该方法的特征在于，基于热塑性树脂的重量计，向热塑性树脂中加入总量 3-400wt% 的滑石和微细二氧化硅，并且其中滑石和微细二氧化硅的重量比保持在 15:1-1:15 之间，之后将混合物制成热塑性树脂产品或复合物。

按照本发明方法的优选实施方案，滑石和微细二氧化硅是以滑石和微细二氧化硅混合物的形式加入热塑性树脂中的。

可以采用如挤出、压延、注模等等常规加工方法进行热塑性树脂的复合。

按照第三方面，本发明涉及一种用于热塑性树脂，特别是用于聚烯烃、聚氯乙烯和聚酰胺的填料共混物，其中该填料共混物包含滑石和微细二氧化硅，其重量比在 15:1-1:15 之间，特别是在 6:1-1:5 之间。

已经出人意料地发现，将滑石和微细二氧化硅结合用作热塑性树脂的填料，特别是作为聚烯烃、聚氯乙烯和聚酰胺的填料，能使最终产品既具有高刚度又具有高冲击强度。

#### 实施例 1

在复合挤出机中挤出由 Borealis 提供的未填充的聚丙烯共聚物

“BA 202E”，并且加入由滑石(Mondo Minerals OY 提供)和微细二氧化硅(Elkem ASA 提供)构成的填料共混物。填料共混物中滑石和微细二氧化硅的重量比为 2:1，基于聚丙烯共聚物重量计，外加 5wt%、10wt%和 19wt%的填料共混物进行试验。按照 ISO 527 测量拉伸模量来衡量挤出的聚丙烯的刚度，按照 ISO 179/1A 测量缺口沙尔皮冲击强度来衡量挤出的聚丙烯的冲击强度。

为了进行对比，在复合挤出机上不加入填料、加入 5wt%、10wt%和 18wt%的滑石以及加入 5wt%和 10wt%的微细二氧化硅挤出聚丙烯共聚物。同样，如上所述测量这些对比试验的刚度和冲击强度。所得刚度和冲击强度分别示于图 1 和图 2 中。

从图 1 和 2 可见，既含有滑石又含有微细二氧化硅的聚丙烯其冲击强度比仅含滑石的聚丙烯要高得多，只比仅含微细二氧化硅作为填料的聚丙烯稍低。既含有滑石又含有微细二氧化硅的聚丙烯的刚度比仅含微细二氧化硅作为填料的聚丙烯要高得多，只比仅含滑石作为填料的聚丙烯稍低。因而应用滑石和微细二氧化硅共混物出人意料地能使聚丙烯既具有高的刚度又具有高冲击强度。

#### 实施例 2

在复合挤出机中挤出由 Borealis 提供的未填充的高密度聚乙烯(HDPE)共聚物“HDPE HE 2467-BL”，并且加入由滑石(Mondo Minerals OY 提供)和微细二氧化硅(Elkem ASA 提供)构成的填料共混物。填料共混物中滑石和微细二氧化硅的重量比为 2:1，基于 HDPE 共聚物重量计，外加 10wt%的填料共混物进行试验。按照 ISO 527 测量拉伸模量来衡量挤出的 HDPE 的刚度，按照 ISO 179/1A 测量缺口沙尔皮冲击强度来衡量挤出的 HDPE 的冲击强度。

为了进行对比，在复合挤出机上不加入填料、加入 10wt%的滑石以及加入 10wt%的微细二氧化硅挤出 HDPE 共聚物。同样，如上所述测量这些对比试验的刚度和冲击强度。所得刚度和冲击强度列于表 1 中。

表 1

材料	拉伸模量(MPa)	冲击强度(KJ/m <sup>2</sup> )
未填充的 HDPE	850	13.6
HDPE+10%滑石	1160	18.0
HDPE+10%微细二氧化硅	880	27.6
HDPE+10%填料共混物	1070	22.3

由表 1 可见, 既含有滑石又含有微细二氧化硅的 HDPE 其冲击强度比仅含滑石的 HDPE 要高, 但是比仅含微细二氧化硅作为填料的 HDPE 要低。既含有滑石又含有微细二氧化硅的 HDPE 的刚度比仅含微细二氧化硅作为填料的 HDPE 要高得多, 只比仅含滑石作为填料的 HDPE 稍低。因而应用滑石和微细二氧化硅共混物出人意料地得到既具有高刚度又具有高冲击强度的 HDPE。

### 实施例 3

未填充的聚氯乙烯(PVC)聚合物与由滑石(Mondo Minerals OY 提供)和微细二氧化硅(Elkem ASA 提供)构成的填料共混物一起进行压延。在一次运行中填料共混物中滑石和微细二氧化硅的重量比为 2:1, 在另一次运行中则为 1:2, 基于 PVC 聚合物的重量计, 外加 5wt% 的填料共混物进行试验。按照 ISO 527 测量拉伸模量来衡量压延的 PVC 的刚度, 按照 ISO 179/1A 测量缺口沙尔皮冲击强度来衡量压延的 PVC 的冲击强度。

为了进行对比, 不加入填料、外加 5wt% 的滑石以及外加 5wt% 的微细二氧化硅而压延 PVC 聚合物。同样, 如上所述测量这些对比试验的刚度和冲击强度。所得刚度和冲击强度列于表 2 中。

表 2

材料	拉伸模量(MPa)	冲击强度(KJ/m <sup>2</sup> )
未填充的 PVC	2916	6.5
PVC+5%滑石	3484	5.4
PVC+5%微细二氧化硅	3010	8.5
PVC+5%填料共混物 滑石/微细二氧化硅 2:1	3360	5.1
PVC+5%填料共混物 滑石/微细二氧化硅 1:2	3167	7.9

由表 2 可见, 含有滑石和微细二氧化硅(比率为 2:1)的 PVC 的冲击强度与仅含滑石的 PVC 大致相同, 但是比仅含微细二氧化硅作为填料的 PVC 要低。对于含有滑石和微细二氧化硅(比率为 1:2)的 PVC, 可以看出其冲击强度比含有滑石和微细二氧化硅(比率为 2:1)的 PVC 要高, 并且几乎与仅含有微细二氧化硅的 PVC 一样高。含有滑石和微细二氧化硅(比率为 2:1)的 PVC 的刚度比仅含微细二氧化硅作为填料的 PVC 要高得多, 只比仅含滑石作为填料的 PVC 稍低。对于含有滑石和微细二氧化硅(比率为 1:2)的 PVC, 可以看出其拉伸模量仍比仅含有微细二氧化硅的 PVC 要高。因而应用滑石和微细二氧化硅的共混物出人意料地得到既具有高刚度又具有高冲击强度的 PVC。

#### 实施例 4

在复合挤出机中挤出由 BASF 提供的未填充的聚酰胺(PA)聚合物, “PA6 Ultramid B35”, 并且加入由滑石(Mondo Minerals OY 提供)和微细二氧化硅(Elkem ASA 提供)构成的填料共混物。填料共混物的加入量是聚合物的 10wt%。第一次试验, 填料共混物中滑石和微细二氧化硅的重量比为 1:1, 第二次试验则为 1:2。按照 ISO 527 测量拉伸模量来衡量挤出的 PA 的刚度, 按照 ISA 179/1A 测量缺口沙尔皮冲击强度来衡量挤出的 PA 的冲击强度。

为了进行对比, 在复合挤出机中不加入填料、外加 10wt%的滑石以及外加 10wt%的微细二氧化硅挤出 PA 共聚物。同样, 如上所述测量这些对比试验的刚度和冲击强度, 所得刚度和冲击强度列于表 3 中。

表 3

材料	拉伸模量(MPa)	冲击强度(KJ/m <sup>2</sup> )
未填充的 PA	700	未断裂
PA+10%滑石	1430	10.6
PA+10%微细二氧化硅	890	33.2
PA+10%填料共混物 滑石/微细二氧化硅 1:1	1210	16.3
PA+10%填料共混物 滑石/微细二氧化硅 1:2	1120	19.7

由表 3 可见, 既含有滑石又含有微细二氧化硅的 PA 的冲击强度

比仅含滑石的 PA 要高得多，但是比仅含微细二氧化硅作为填料的 PA 要低。还可看出，冲击强度随着填料共混物中微细二氧化硅量的增加而增加。既含有滑石又含有微细二氧化硅的 PA 的刚度比仅含微细二氧化硅的 PA 要高得多，但是当填料共混物中微细二氧化硅含量增加时，其刚度会稍微下降。

PP共聚物中滑石/EMS的刚度

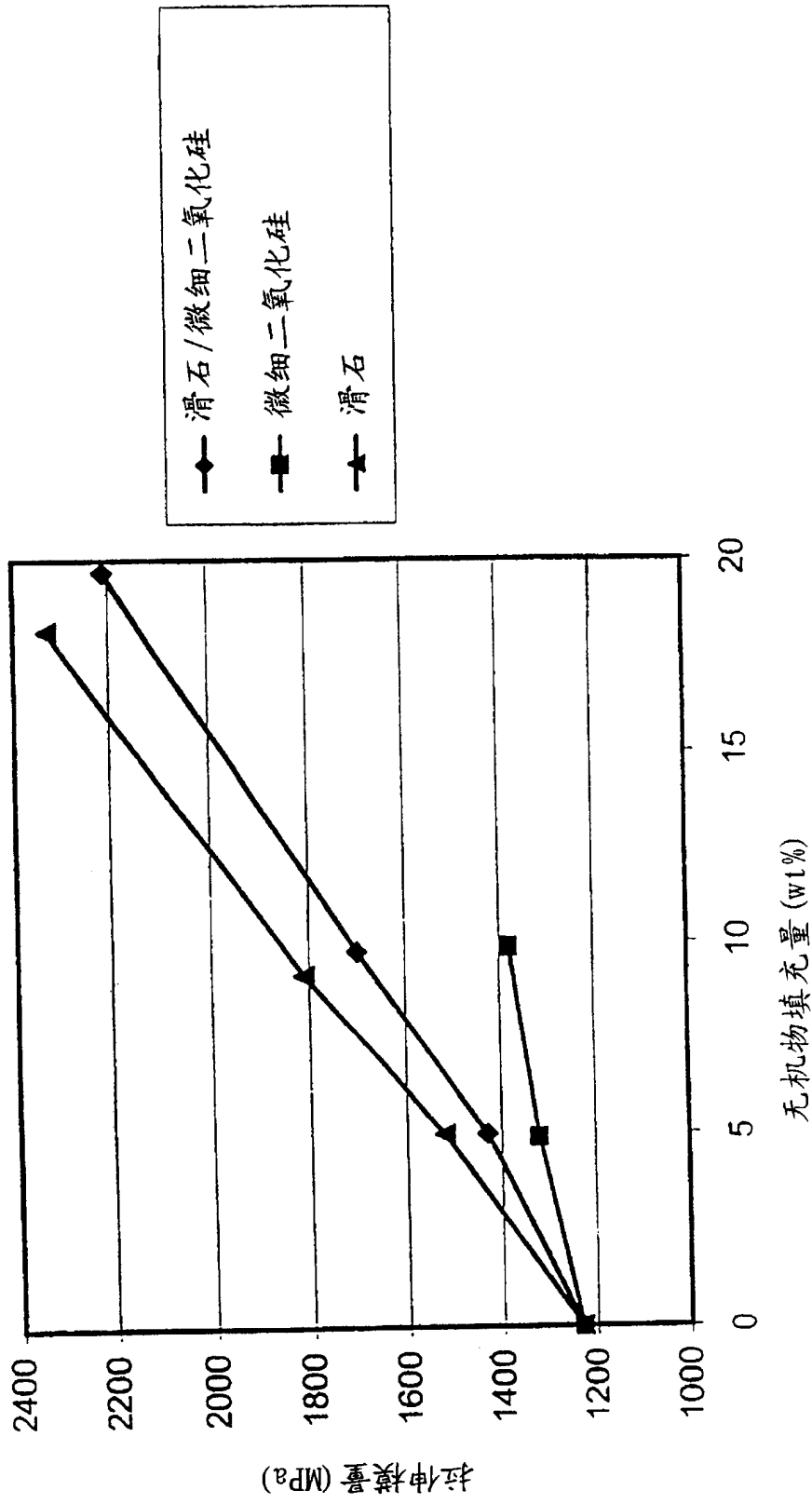


图 1

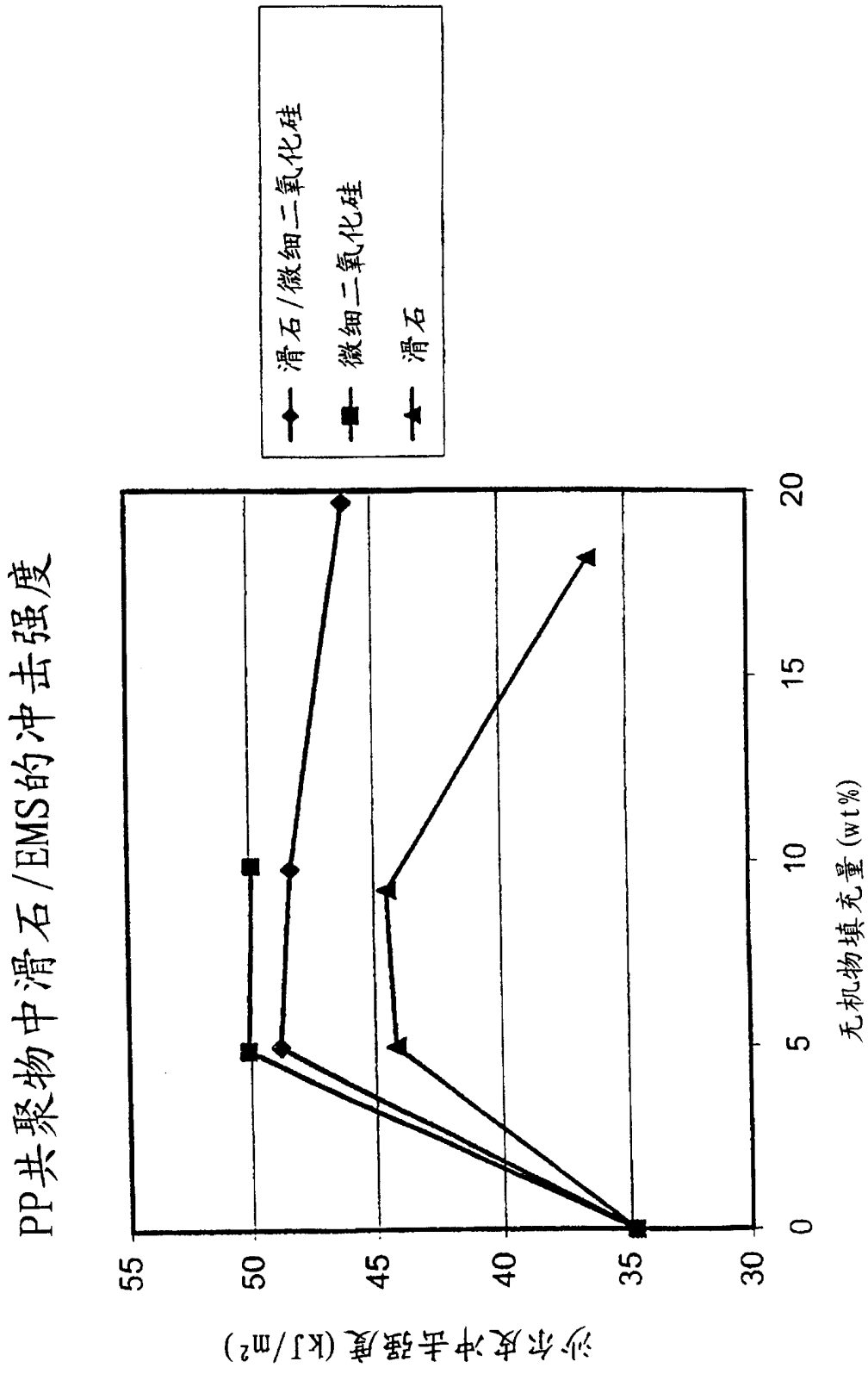


图 2