



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300300 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 06

(21) 申请号 200580037981. 6

(22) 申请日 2005. 08. 31

(30) 优先权数据

60/608, 031 2004. 09. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 05. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/031153 2005. 08. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02006/028908 EN 2006. 03. 16

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 范希芸 戴惠达

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吴娟 林森

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006. 01)

C08L 23/14 (2006. 01)

C08L 23/12 (2006. 01)

C08L 53/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2004/081087 A2, 2004. 09. 23, 说明书第
[0017] 到 [0083] 段.

审查员 夏兰英

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

乙烯共聚物改性的聚丙烯和成形制品

(57) 摘要

本发明公开了组合物和含有或得自所述组合物的成形制品。所述组合物可包含 (a) 至少一种聚丙烯聚合物, 和 (b) 至少一种 E/X/Y 共聚物, 其中的 E 包含乙烯; X 是单体, 例如乙酸乙烯酯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯; 和 Y 是一种或多种其它共聚单体, 例如一氧化碳; 二氧化硫; 丙烯腈; 马来酐; 马来酸二酯; (甲基) 丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯和它们的盐; 丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油乙烯醚, 其中, 相对于 E/X/Y 共聚物, X 是 0-50% 重量, Y 是 0-35% 重量, X 和 Y 不能同时为 0%, E 为剩余部分。

1. 一种包含如下组合物的模塑制品,所述组合物包含
 - (a) 至少一种选自聚丙烯均聚物;聚丙烯和乙烯的无规共聚物;和聚丙烯、乙烯和一种其它烯烃的无规三元共聚物或嵌段三元共聚物的聚丙烯聚合物;和
 - (b) 0.2-3%重量的至少一种 E/X/Y 共聚物,其中的 E 含有乙烯;X 是选自乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸烷基酯的单体;和 Y 是一种或多种其它共聚单体,它选自一氧化碳;二氧化硫;丙烯腈;马来酐;马来酸二酯;(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯和它们的盐;丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油乙烯醚;其中的 X 为 E/X/Y 共聚物的 5-50%重量, Y 为 E/X/Y 共聚物的 0-35%重量,其中 E 为剩余部分,所述(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸丁酯。
2. 权利要求 1 的制品,其中的组合物包含
 - (a) 至少一种聚丙烯聚合物;和
 - (b) 0.2-3%重量的至少一种乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物,其中所述丙烯酸烷基酯以 5-40%重量的量存在于所述乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物中。
3. 权利要求 2 的制品,其中组分(b)的量为 0.2-1.5%重量。
4. 权利要求 1 或 2 的制品,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯是丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯或它们的组合。
5. 权利要求 4 的制品,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯是丙烯酸甲酯。
6. 权利要求 4 的制品,其中组分(b)以 0.2-0.5%重量的量存在。
7. 权利要求 4 的制品,其中组分(b)以 0.2-1%重量的量存在。
8. 权利要求 1 或 2 的制品,它包含如下组合物,所述组合物还包含(c) 0.01-40%重量的至少一种选自填料、去光剂、紫外线稳定剂、颜料和其它添加剂的其它组分。
9. 权利要求 8 的制品,其中所述组分(c)的量为 0.1-15%重量。
10. 权利要求 8 的制品,其中所述 E/X/Y 共聚物包含管状反应器制备的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物。
11. 权利要求 10 的制品,其产自热成型。
12. 权利要求 11 的制品,其经熔体挤出工艺制备,所述工艺为注塑法、压塑法、吹塑法或型材挤塑法。
13. 权利要求 1 或 2 的制品,其中所述制品是模塑帽或管。
14. 权利要求 13 的制品,其中所述制品经型材挤塑法制备。

乙烯共聚物改性的聚丙烯和成形制品

[0001] 本发明涉及包含经乙烯共聚物,例如乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物改性的聚丙烯的组合物和由其制备的成形制品。背景技术

[0002] 已经通过向聚丙烯中添加少量添加剂制备出了具有改良的机械性能的聚丙烯组合物。例如,WO 2003/048434 公开了一种通过向聚丙烯中添加 0.1-20% 添加剂制备聚丙烯单丝的方法。EP0080274B1 公开了通过添加 0.1-10% 另一种聚合物制备聚丙烯熔纺纤维的方法,该聚合物不溶混于聚丙烯熔体(尤其是聚己二酰己二胺)。已经通过加入少量液晶高分子、聚乙烯、聚乙二醇和尼龙 66 使聚丙烯改性(Journal of Appliedpolymer Science, 1986, 31 (8), 2753-68)。先前已经公开了聚丙烯和乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物的混合物(参见,例如 US3, 433, 573)。

[0003] 热塑性材料普遍用于各种成形制品的制备,所述制品可用于多种用途,例如汽车部件、食物容器、标牌、包装材料等。可经本领域已知的大量的熔体挤出工艺,例如注塑、压塑、吹塑、型材挤塑等,由熔融聚合材料制备含有聚丙烯(PP)均聚物的成形制品。

[0004] 可用热成型工艺制备成形制品,其中的热塑性膜或片被加热到高于其软化温度,再制成所需要的形状。这种薄膜的成型片或层压材料通常被称为成型腹板(forming web)。往往伴有真空辅助和模塞助压部件的各种系统和装置用于热成型工艺,以使成型腹板合适地形成预定形状。热成型工艺和系统为本领域所熟知。

[0005] 含聚丙烯的模塑制品的实例包括用于容器的注塑或压塑帽或盖。带盖的容器被人们熟知,并有广泛的用途。例如,它们可容纳药物或药品。它们可容纳饮料,例如水、牛奶、碳酸或非碳酸饮料等等,或者葡萄酒或酒精(例如,杜松子酒或威士忌酒)。它们可用来容纳食物。它们也可用来容纳石油制品、油或家用制剂或化学制品,例如头发护理产品、清洁剂、漂白剂等等。本发明可适用于所有这些范围的用途和除此之外的其它许多用途。盖或帽的功能是充分地密封容器的内容物,防止渗出或进入容器。由于消费者要取用容器的内容物,许多情况下,将帽设计成重复移除和可更换的。

[0006] 这类容器的盖或帽一般用注塑或压塑由热塑性组合物例如 PP 制备。例如,已经在美国专利号 4, 550, 843、4, 770, 309、4, 807, 772 和 5, 454, 476 中公开 PP 帽。

[0007] 聚丙烯帽一般由顶端和包围容器颈部的下垂侧缘组成。在某些情况下,帽可包含提供与容器螺旋闭合和 / 或按扣闭合的连续或不连续螺纹。它们也可结合分配性能、拆封警示(tamper-evidence)性能和防儿童开启性能。还可具有其它装饰性或功能性性能。它们还可包括与其它材料的结合(例如,具有金属盖部分或采用非聚丙烯的塑性材料部分的帽)。PP 帽可无衬垫(参见美国专利号 4, 770, 309)或有嵌入或压塑入帽的 PP 壳的单独的衬垫(参见美国专利号 4, 807, 772)。

[0008] 聚丙烯帽优选具有充分的刚度和强度,以在容器的组装和贮存期间提供封闭结构完整性,同时要保持足够的弹性以经受住与高速盖帽操作有关的重压。在某些防儿童开启帽的设计中,还优选弹性以赋予容器良好的密封。

[0009] 聚丙烯帽所带来的难题是不能接受的破裂速度。因此,希望提供具有改良的机械性质,例如拉伸断裂负荷、韧性(拉伸断裂应力)和断裂伸长的 PP 组合物和由其制备的成

形制品,例如帽。发明公开

[0010] 本发明提供一种组合物,它包括或生成自 (a) 至少一种聚丙烯聚合物,它选自聚丙烯均聚物;聚丙烯和乙烯的无规共聚物或嵌段共聚物;和聚丙烯、乙烯和一种其它烯烃的无规三元共聚物或嵌段三元共聚物;和 (b) 0.2-30% 重量的至少一种 E/X/Y 共聚物,其中的 E 包含乙烯;X 是选自乙酸乙烯酯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯的单体;和 Y 是一种或多种其它共聚单体,它选自一氧化碳;二氧化硫;丙烯腈;马来酸酐;马来酸二酯;(甲基) 丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯和它们的盐;丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油乙烯醚;其中的 X 是 0-50% 重量的 E/X/Y 共聚物,Y 是 0-35% 重量的 E/X/Y 共聚物,其中 X 和 Y 的重量%不能同时为 0,和 E 包含剩余部分。组合物任选包含 (c) 0.01-40% 重量的至少一种其它组分,例如填料、去光剂、紫外线稳定剂、颜料和其它添加剂。

[0011] 还提供一种由该组合物制成的成形制品。发明详述

[0012] "共聚物" 意指含有两种或更多种不同单体的聚合物。术语"二聚物"和"三元共聚物"各意指仅含两种和三种不同单体的聚合物。短语"各种单体的共聚物"意指其单元衍生自各种单体的共聚物。

[0013] 一个优选的实施方案是由下述组合物制成的成形制品,该组合物含有 (a) 至少一种聚丙烯聚合物;和 (b) 0.1-3% 重量的至少一种乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物。作为备选,乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物的量为 1-3% 重量;优选 0.2-1.5% 重量,备选 1-1.5% 重量。还优选,乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物的量为 0.2-0.5% 重量;特别为 0.2-1% 重量;或备选从大于 1 至 5% 重量。

[0014] 聚丙烯聚合物包括丙烯的均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物、三元共聚物和它们的两种或多种的结合。丙烯共聚物包括丙烯与其它烯烃,例如乙烯、1-丁烯、2-丁烯和各种戊烯异构体等的共聚物,并优选丙烯与乙烯的共聚物。丙烯的三元共聚物包括丙烯与乙烯和一种其它烯烃的共聚物。无规共聚物也称为统计共聚物,是指该聚合物中的丙烯和共聚单体以对应于丙烯与共聚单体的进料比的比例,无规则地遍布聚合物链中。嵌段共聚物由丙烯均聚物所组成的链段和例如丙烯和乙烯的无规共聚物所组成的链段构成。用于本文的术语"聚丙烯"一般用来指上述包含丙烯的任何或所有聚合物。

[0015] 可用任何已知方法制备聚丙烯均聚物或无规共聚物。例如,可在基于有机金属化合物和基于含三氯化钛固体的 Ziegler-Natta 催化剂体系的存在下,制备聚丙烯聚合物。

[0016] 除了第一步一般使丙烯自身聚合,第二步再使丙烯与其它共聚单体例如乙烯聚合外,在第一步所得到的聚合物的存在下,同样可制备嵌段共聚物。例如,可在同一反应器或在不同的反应器中,在烃稀释剂的悬浮液中,在液态丙烯的悬浮液中,或在气相中连续或不连续地进行这些步骤中的各个步骤。

[0017] 可具体在 D. C. Allport 和 W. H. Janes 编辑、Applied Science Publishers Ltd 于 1973 年出版的著作"Block copolymers"的 4.4 和 4.7 章中发现与嵌段共聚物及其制备相关的其它信息。

[0018] 用作本文所述的聚酯改性剂的乙烯共聚物包括乙烯/乙酸乙烯酯二聚物、乙烯/乙酸乙烯酯三元共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯二聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯三元共聚物、官能化乙烯共聚物、乙烯/酸共聚物和它们的盐。

[0019] 如上所述,这些乙烯共聚物可称为 E/X/Y 共聚物,其中的 E 包含乙烯, X 是选自乙酸乙烯酯和 (甲基)丙烯酸烷基酯的共聚单体;和 Y 是一种或多种其它共聚单体。

[0020] 术语“乙烯/乙酸乙烯酯二聚物”包括衍生自乙烯和乙酸乙烯酯的共聚的共聚物。

[0021] 术语“乙烯/乙酸乙烯酯三元共聚物”包括衍生自乙烯、乙酸乙烯酯和一种其它共聚单体的共聚的共聚物。

[0022] 原则上,结合进乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的乙酸乙烯酯共聚单体相对于总共聚物的量,可广泛地从几个重量百分比变化到高达 40% 重量或甚至更高。

[0023] 术语“(甲基)丙烯酸”和缩写“(M)AA”意指甲基丙烯酸和/或丙烯酸。同样地,术语“(甲基)丙烯酸酯”和“(甲基)丙烯酸烷基酯”意指甲基丙烯酸和/或丙烯酸的烷基酯,优选其中的烷基部分含有 1-6 个碳原子。丙烯酸烷基酯的实例包括丙烯酸甲酯(简称 MA)、丙烯酸乙酯(简称 EA)和丙烯酸丁酯(简称 BA)。

[0024] 术语“乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯二聚物”包括衍生自乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚的共聚物。

[0025] 术语“乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯三元共聚物”包括衍生自乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和其它共聚单体的共聚的共聚物。

[0026] 术语“乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物”包括乙烯和丙烯酸烷基酯的共聚物,其中的烷基部分含有 1-6 个碳原子。丙烯酸烷基酯的实例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。“乙烯/丙烯酸甲酯(简称 EMA)”意指乙烯(简称 E)和丙烯酸甲酯(简称 MA)的共聚物。“乙烯/丙烯酸乙酯(简称 EEA)”意指乙烯(简称 E)和丙烯酸乙酯(简称 EA)的共聚物。“乙烯/丙烯酸丁酯(简称 EBA)”意指乙烯(简称 E)和丙烯酸丁酯(简称 BA)的共聚物。

[0027] 原则上,结合进乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物的丙烯酸烷基酯共聚单体相对于总共聚物的量,可广泛地从几个重量百分比变化到高达 40% 重量甚至更高。同样地,烷基的选择也可原则上从简单的甲基变化到带或不带大支链的 6 个碳原子的烷基。认为上述相对量和出现于丙烯酸烷基酯共聚单体中的烷基的选择决定所生成的共聚物如何和多大程度上被看作热塑性组合物中的极性聚合组分。

[0028] 优选丙烯酸烷基酯共聚单体中的烷基具有 1-4 个碳原子,丙烯酸烷基酯共聚单体具有 5-40% 重量,优选 10-35% 重量的三元共聚物浓度。最优选丙烯酸烷基酯共聚单体中的烷基是甲基。

[0029] 除 X 共聚单体为聚合组合物带来极性外,还认为出现于乙烯共聚物中的 Y 共聚单体的选择和相对量决定所生成的共聚物如何和多大程度上被看作热塑性组合物中的极性聚合组分。如上所述,除为共聚物的总极性作出贡献外,Y 共聚单体也可为乙烯共聚物提供官能度(形成官能化乙烯共聚物)。

[0030] 适合作为用于本发明的 E/X/Y 共聚物中的 Y 组分的有丙烯酸或甲基丙烯酸。在本发明的上下文中,烯烃(例如乙烯)和不饱和羧酸(例如丙烯酸或甲基丙烯酸)的共聚物被称为乙烯/酸共聚物。例如,“乙烯/(甲基)丙烯酸(简称 E/(M)AA)”意指乙烯(简称 E)/丙烯酸(简称 AA)和/或甲基丙烯酸(简称 MAA)的共聚物。用于本发明的乙烯/酸共聚物包括具有约 2- 约 30% 重量 (M)AA 的 E/(M)AA 二聚物。在本发明的上下文中,这些

共聚物可被称为 E/X/Y 共聚物,其中的 X 的重量百分比为 0, Y 是约 2%重量 - 约 30%重量的丙烯酸或甲基丙烯酸,剩余部分为乙烯。

[0031] 乙烯 / 酸共聚物也可含有选自 (甲基) 丙烯酸烷基酯的其它共聚单体的三元共聚物。当 α -烯烃是乙烯时,这些酸三元共聚物可被称为 E/X/Y 共聚物,其中的 E 是乙烯, X 选自 C_1 - C_6 丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, Y 是丙烯酸或甲基丙烯酸。X 和 Y 可以大范围的百分比出现, X 一般高达三元共聚物的约 50%重量, Y 一般高达聚合物的约 35%重量。这些乙烯 / 酸三元共聚物包括,例如乙烯 / (甲基) 丙烯酸正丁酯 / (甲基) 丙烯酸三元共聚物、乙烯 / (甲基) 丙烯酸异丁酯 / (甲基) 丙烯酸三元共聚物、乙烯 / (甲基) 丙烯酸甲酯 / (甲基) 丙烯酸三元共聚物和乙烯 / (甲基) 丙烯酸乙酯 / (甲基) 丙烯酸三元共聚物。

[0032] 上述乙烯 / 酸共聚物可被至少部分地中和进金属盐中。至少一种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子,例如锂、钠、钾、镁、钙或锌,或这类阳离子的结合被用来中和共聚物中的某些部分的酸性基团,生成表现出增强的性质的热塑性树脂。这些经中和的酸共聚物一般称为离子键树脂 (" 离子交联聚合物 ")。

[0033] 用于本发明的离子交联聚合物包括由具有约 2- 约 30%重量 (M)AA 的 E/(M)AA 二聚物制备的那些。在本发明的上下文中,这些共聚物可被称为 E/X/Y 共聚物,其中的 X 的重量百分比为 0, Y 是约 2%重量 - 约 30%重量的丙烯酸或甲基丙烯酸,剩余部分是乙烯,至少部分被至少一种碱金属、碱土金属或过渡金属阳离子中和。阳离子选自锂*、钠*、钾*、镁*、钙、钡、铅、锡或锌* (*指优选的阳离子),或这类阳离子的结合。

[0034] E. I. du Pont de Nemours and Company (DuPont), Wilmington, Delaware 以商标 " Surlyn® " 和 Exxon Corporation 以商标 " Escor® " 和品名 " lotek " 出售各种离子键树脂。

[0035] 用于本文的术语 " 官能化乙烯共聚物 " 指,结合有例如可通过共价键与其它组分反应的酸酐和环氧化物的反应性官能团的乙烯的共聚物。

[0036] 适合作为用于本发明的 E/X/Y 共聚物中的 Y 组分的还有马来酸二酯或单酯 (马来酸半酯),包括 C_1 - C_4 醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和正丁基醇的酯。乙烯 / 马来酸酯共聚物优选包括马来酸酐。乙烯 / 马来酸酯共聚物还优选包括马来酸半酯。

[0037] 马来酸酐接枝的乙烯共聚物 (马来化聚乙烯) 是其中的乙烯共聚物 (例如聚乙烯) 经马来酸酐处理并在本领域中已知作为增容剂的那些。本文所述的接枝 E/X/Y 共聚物包括如下共聚物,该共聚物中的一部分 E 组分含有乙烯以外的 α -烯烃,例如丁烯、己烯或辛烷,以改变共聚物的密度。马来酸酐改性的线性高密度聚乙烯的实例是可得自 Crompton Corporation、商标为 Polybond® 3009 的产品。类似的马来化聚烯烃以商标 Fusabond® 出售,可得自 DuPont。优选的接枝 E/X/Y 共聚物是其中所结合的马来酸酐为约 0.3- 约 2%重量的那些。

[0038] 通过高压自由基法,也可容易地得到含有反应性官能团 (例如马来酸酐) 的乙烯共聚物。例如,美国专利号 4,351,931 中描述了适用于制备这类共聚物的高压法。这避免了传统上用来生成马来酸酐官能化聚合物的接枝的第二个工艺步骤。此外,用该方法比接枝更加容易使马来酸酐的结合水平大于 2%重量。通过该方法由乙烯和官能化共聚单体制备的优选的共聚物是其中的共聚物含有约 3%重量 - 约 15%重量的官能化共聚单体的那些。受人关注的有如下共聚物,例如乙烯 / 马来酸酐 (E/MAH) 或乙烯 / 马来酸氢乙酯 (也称为

乙烯 / 马来酸单酯或 E/MAME) 共聚物, 它直接在高压釜中合成。

[0039] 适合作为用于本发明的 E/X/Y 三元共聚物中的 Y 组分的还有环氧 - 官能化乙烯共聚单体, 例如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或缩水甘油乙烯醚 (即, 含有衍生自 2,3- 环氧 -1- 丙醇部分的共聚单体)。

[0040] 用于本发明的优选的环氧 - 官能化共聚物可由式 E/X/Y 表示, 其中 E 是衍生自乙烯的共聚物单元 $-(CH_2CH_2)-$; X 是共聚物单元 $-(CH_2CR^1R^2)-$, 其中 R^1 是氢或甲基, 和 R^2 是具有 1-10 个碳原子的烷氧羰基 (例如, X 衍生自丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯) 或乙酰基氧基; 和 Y 是共聚物单元 $-(CH_2CR^3R^4)-$, 其中 R^3 是氢或甲基, 和 R^4 是缩水甘油氧基羰基或缩水甘油氧基 (例如, Y 衍生自丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或缩水甘油乙烯醚)。

[0041] 针对本发明的该实施方案, 优选的可用 E/X/Y 共聚物是其中的 X 为所述 E/X/Y 共聚物的 5-50% 重量, Y 为所述 E/X/Y 共聚物的 0.3-15% 重量, E 是剩余部分的那些共聚物。

[0042] 相对于环氧官能化乙烯共聚物的总重量, 含有环氧部分的共聚单体 (例如, 丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯) 更优选为约 0.3 (或约 0.5) % 重量 - 约 8 (或约 10 或约 12) % 重量, 和丙烯酸烷基酯为约 5- 约 40 (优选约 20- 约 40 或约 25- 约 35) % 重量。

[0043] 受人关注的有如下共聚物, 例如乙烯 / 丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E/MA/GMA)、乙烯 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E/EA/GMA) 和乙烯 / 丙烯酸正丁酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E/n-BA/GMA)。

[0044] 还优选通过单体的并发反应, 将含环氧化物的单体, 更优选含缩水甘油基的单体结合进反应共聚物, 而不是通过接枝聚合接枝到聚合物上。

[0045] 适合作为用于本发明的 E/X/Y 共聚物中的 Y 组分的还有选自一氧化碳、二氧化硫和丙烯腈的共聚单体。受人关注的有如下三元共聚物, 例如乙烯 / 丙烯酸甲酯 / 一氧化碳 (E/MA/CO)、乙烯 / 丙烯酸乙酯 / 一氧化碳 (E/EA/CO) 和乙烯 / 丙烯酸正丁酯 / 一氧化碳 (E/n-BA/CO) 和乙烯 / 乙酸乙烯酯 / 一氧化碳 (E/VA/CO)。

[0046] 可经聚合物领域熟知的方法, 用高压釜或管状反应器制备乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物。可在高压釜中以连续工艺进行该共聚: 将乙烯、丙烯酸烷基酯和例如甲醇的任选溶剂 (参见美国专利号 5,028,674) 与引发剂一起, 连续喂入美国专利号 2,897,183 中所公开类型的带搅拌的高压釜中。添加速度取决于要得到共聚物的目标组成所需要的参数, 例如聚合温度、压力、所用的丙烯酸烷基酯单体和反应混合物中单体的浓度。在某些情况下, 希望用调聚体, 例如丙烷, 控制分子量。从高压釜连续移出反应混合物。在反应混合物离开反应容器后, 用常规方法, 例如, 在降低的压力和升高的温度下, 蒸发未聚合原料和溶剂, 从未反应单体和溶剂 (如采用溶剂) 中分离共聚物。

[0047] 本领域通常知道, 管状反应器制备的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物有别于更为常规的高压釜制备的乙烯 / 丙烯酸烷基酯。因此, 对于本发明的目的来说, 术语或短语 " 管状反应器制备的 " 乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物意指在管状反应器等中, 高压和升高的温度下制备的乙烯共聚物, 其中各乙烯和丙烯酸烷基酯共聚单体的不同反应动力学的内在影响经沿着管状反应器中的反应流体通道有意引入的单体减轻或部分补偿。本领域的共识是, 与以相同共聚单体比例, 在高压、带搅拌的高压釜反应器中所制备的聚合物相比, 这类管状反应器共聚技术生成沿着聚合物主链具有相对更高程度的不均匀性 (更多块状分布的共聚单

体)的共聚物,趋于减少长支链的出现,生成具有更高熔点的特征的共聚物。管状反应器制备的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物一般比高压釜制备的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物更硬并更有弹性。管状反应器制备的具有这种性质的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物可自 DuPont 经商业途径获得。

[0048] 优选前述管状反应器乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物的实际制备在高压、升高温度的管状反应器中,在沿着管路另外引入反应共聚单体的条件下进行,而不仅仅在带搅拌的、高温和高压釜类型的反应器中制备。然而,可在一系列高压釜反应器中制备类似的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚原料,其中用多区域引入反应共聚单体实现共聚单体置换,如美国专利号 3,350,372、3,756,996 和 5,532,066 中所教导,对达到本发明的目的来说,可认为这些高熔点原料是等效的。

[0049] 为进一步说明和描述管状反应器制备的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物相对于常规高压釜制备的共聚物的特征,可经商业途径得到的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物的下列熔点相关数据表明,管状反应器 EMA 树脂的熔点远高于高压釜 EMA 树脂的熔点,原因在于沿着聚合物链完全不同的 MA 分布。

[0050] 高压釜制备的共聚物

EMA-A1 (21.5%重量 MA), mp=76 °C

EMA-A2 (24%重量 MA), mp = 69 °C

EMA-A3 (20%重量 MA), mp = 80 °C

EMA-A4 (24%重量 MA), mp = 73 °C。

[0051] 管状反应器制备的共聚物

EMA-T1 (25%重量 MA), mp = 88 °C

EMA-T2 (20%重量 MA), mp = 95 °C。

[0051] 管状反应器制备的共聚物 EMA-T1 (25 % 重量 MA), mp = 88 °C EMA-T2 (20 % 重量 MA), mp = 95 °C。

[0052] 针对管状反应器制备的和高压釜制备的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物间的区别的其它讨论参见 Richard T.Chou, Mimi Y.Keating 和 Lester J.Hughes, " High Flexibility EMA made from High Pressure TubularProcess ", Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers(2002),60th(Vol.2),1832-1836. CODEN: ACPED4 ISSN:0272-5223 ;AN2002 :572809 ;CAPLUS。适用于本发明的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物,例如管状反应器制备的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物可得自 DuPont。

[0053] 用于本发明的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物的分子量可变化极大,这为具有用小数到高至约 10 的数字表示的熔体指数的 EMA 所证实。用来对聚丙烯进行改性的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物组分的级别的具体选择可受到改性剂和预期聚丙烯的各平衡因素例如熔

体指数所影响。选择乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物时要考虑的其它因素包括,与相对更高分子量共聚物(例如具有 0.7MI 的 E/25%重量 MA)有关的增加的弹性回复以及与填料(如下所示)与具有相对更低分子量共聚物(例如具有 8MI(熔体指数)的 E/20%重量 MA)更易混合的实际能力。

[0054] 可经干混、粒料掺混、熔融共混、挤出各种组分的混合物和本领域已知的其它混合方法制备用于本发明的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物和聚丙烯组合物。

[0055] 用于本发明的组合物还可任选包含填料(例如碳酸钙(CaCO_3)),数量可高达模塑组合物的 30-40%重量。例如,0.01-20%重量、0.1-15%重量、约 2-约 10%重量的 CaCO_3 可存在于某些成形制品中。本文所述的乙烯共聚物提供聚丙烯基础树脂和任选的填料间的增强的相容性。该增强的相容性可降低由填料和聚丙烯树脂的分离所引起的“粉尘飞扬”的趋势、减少加工期间空气中的 CaCO_3 颗粒和减少对模塑或加工设备的磨损。本文所述的乙烯共聚物改性剂的使用还可提供更高的填料负荷。

[0056] 用于本发明的组合物可任选进一步包含其它添加剂,例如去光剂(例如二氧化钛(TiO_2))、紫外线稳定剂、颜料等。这些添加剂为聚丙烯成形制品领域所熟知。这些常规成分可以 0.01-20%重量、优选 0.1-15%重量存在于本发明的组合物中。

[0057] 可用任何已知方法,将这类常规成分任选结合到包含用乙烯共聚物改性的聚丙烯的组合物中。例如,可通过干混、挤出各种组分的混合物、常规母料技术等进行该结合。典型母料可包含 75-90%重量的 CaCO_3 。受人关注的是含有 CaCO_3 和乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物改性剂的母料的使用。

[0058] 如上所述,可由上述组合物制备本发明的成形制品。实际上,可通过本领域的技术人员所知的挤出加工或热成型的任何方法制备本发明的成形制品。例如,可采用熔体挤出工艺例如注塑法、压塑法、吹塑法和型材挤塑法。因此,制品一般可是注塑、压塑、吹塑、型材挤塑的等等。此外,成形制品可包含不是改性聚丙烯的聚合材料层。通常用于本领域的各种添加剂可出现在各层中,包括出现粘结层等,前提是它们的出现不会实质上改变制品的性质。因此,可考虑采用各种添加剂,例如抗氧化剂和热稳定剂、紫外(UV)线稳定剂、颜料和染料、填料、去光剂、防滑剂、增塑剂、其它加工助剂等。

[0059] 在一个实施方案中,本发明提供一种模塑制品,例如由上述组合物制备的帽。另一实施方案是由上述组合物经型材挤塑法制备的管材。

[0060] 优选的本发明成形制品包括由如下组合物制备的成形制品,所述组合物含有(a)至少一种聚丙烯聚合物;和(b)0.2-30%重量(作为备选 1-30%重量)的至少一种乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物,所述制品包括下列优选的制品。优选的 1. 其中所述丙烯酸烷基酯以约 5-约 40%重量存在于所述乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物中的制品。优选的 2. 优选的 1 的制品,其中所述丙烯酸烷基酯以约 10-约 35%重量存在于所述乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物中。优选的 3. 优选的 2 的制品,其中所述丙烯酸烷基酯选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。优选的 4. 优选的 3 的制品,其中所述丙烯酸烷基酯是丙烯酸甲酯。优选的 5. 优选的 1 到优选的 4 中的任一种制品,其中的组分(b)以 0.2-15%重量(作为备选 1-15%重量)的量存在。优选的 6. 优选的 5 的制品,其中的组分(b)以 0.2-5%重量的量存在。优选的 7. 优选的 6 的制品,其中的组分(b)以 0.2-1%重量的量存在。优选的 8. 优选的 6 的制品,其中的组分(b)以大于 1 至 5%重量的量存在。优选的 9. 优选的 1 到优选的 8 中的

任一种制品,还包含 (c) 0.01-40% 重量的至少一种选自填料、去光剂、紫外线稳定剂、颜料和其它添加剂的其它组分。优选的 10. 优选的 8 的制品,其中组分 (c) 以介于 0.1-15% 重量的量存在。优选的 11. 优选的 1 到优选的 9 中的任一种制品,其中所述组合物包含管状反应器制备的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物。

[0061] 制备聚丙烯成形制品的生产装置一般只会有限地变动设备和加工条件。因此,本发明的聚丙烯树脂的乙烯 / 丙烯酸烷基酯改性可显著地改进由此制备的制品的机械性能。

[0062] 如上所述,本发明的具体成形制品可为模塑帽或盖。帽可为压塑或注塑的。这类帽可用来封闭和密封针对大量产品的大量容器,所述产品包括饮料,包括碳酸软饮料和巴氏灭菌的饮料例如啤酒;食品,尤其是容器密封性能重要的那些食品,包括对氧灵敏的食品例如蛋黄酱、花生酱和色拉油,和包括腐蚀性食物例如醋、柠檬汁;和家用化学品,包括漂白剂、清洁剂、个人卫生用品、药物、药品、化妆品、石油制品和在最大范围的销售和使用条件下需要最高度的完全密封和重新密封的其它制品。

[0063] 帽规格一般可介于约小于 1mm- 约 50mm 或 20mm-120mm,瓶和 / 或广口瓶规格可介于小于 2 盎司至 128 盎司容量或更大。更大容量的容器例如鼓形圆桶或小桶与更小的管形瓶和其它容器一样,也适用于本发明的实现。

[0064] 尽管以帽作为优选实施方案举例说明了本文所述的本发明的成形制品,但预计其它成形制品也能从经同样改进的机械性能例如拉伸断裂负荷、韧性(拉伸断裂应力)和断裂伸长中获益。适用于作为瓶预制件的注塑中空制品是本发明模塑制品的其它实例。

[0065] 吹塑制品的实例包括容器,例如吹塑瓶。例如,在瓶和容器工业中,注塑聚丙烯预制件的吹塑法已经获得广泛接受。

[0066] 本发明的瓶可用于包装液体,例如牛奶和其它乳制品。可包装于本发明的瓶中的其它液体包括食用油、糖浆、调味汁、果泥例如婴儿食品和药品。马达油、燃料例如汽油、肥皂、清洁剂、农用化学品等也可包装于本发明的瓶中。粉末、颗粒和其它可流动固体也可包装于本发明的瓶中。

[0067] 尽管本文一般将容器描述为瓶子,但其它容器例如管形瓶、广口瓶、鼓形圆桶和燃料箱也可如本文所述般由本发明的组合物和制品制备。

[0068] 成形制品的另一实例是型材。通过具有特定形状和称为型材挤塑的它们的制备方法定义型材。型材不是薄膜或薄片,因此型材的制备方法不包括使用压延或冷却辊。也不用注塑工艺制备型材。可用熔体挤出工艺制备型材,该工艺一开始就经形成能保持所需形状的挤出物的硬模的孔挤出热塑性熔体。在保持所需形状的同时,挤出物一般被拉伸到其最终尺寸,接着在空气或水浴中猝灭,确定形状,从而产生型材。在简单型材的形成中,挤出物优选无任何结构辅助而保持形状。对于极其复杂的形状,常常用支持手段帮助保持形状。

[0069] 型材的普通形状是管。输送液体和蒸汽的管系统为本领域所熟知。在汽车应用,例如燃料管、空气刹车管、水力流体管等等中,管系统暴露于各种有害和不利条件下。管几乎持续地与汽车流体和添加剂接触。还有外部环境因素,例如石头冲击和腐蚀性介质(例如盐)要考虑。此外,温度常常上升到极高水平,在寒冷气候中,又暴露于极低温度下。

[0070] 管在医学用途或在输送流体例如饮料方面用于流体输送。这些应用需要良好的防潮性、耐化学品性、韧性和弹性。

[0071] 也可用热成型工艺制备成形制品。热成型制品一般具有一个形状,其中一片型材

形成凹面,例如盘、杯、罐、桶、盆、盒或碗。一般来说,例如用 315℃ 黑体辐射仪在片材的上面或下面停留 30-40 秒时间加热平片材,这期间片材的表面温度可向 165℃ 的聚丙烯的标称成型温度上升。在加热循环的最后,立即将片材置于未加热的、任选经冷却的阴模上,并压紧到模具的周边。短时(例如,2 秒钟)内来自模具内的真空将片材吸入模具。在冷却期后,从模中推出热成型制品。作为备选,可用模塞将软化的片材顶入阴模。这两种方法都提供如下制品,其中与原有的片材相比,片材被延长或拉伸成具有更薄横截面和更大表面积的形状。

[0072] 上述热成型制品往往用作包装各种消费品的容器。还可同样制备其它制品,例如玩具、面板、家具和汽车部件。

[0073] 尽管本发明已经就其优选实施方案进行了特别表示和描述,但本领域的技术人员仍会理解可进行形式上的和详细的各种变化,而不脱离本发明的精神和范围。

[0074] 下列实施例仅是说明性的,而不应被认为是本文所述和 / 或要求保护的本发明范围的限制。实施例 A

[0075] 所用原料 PP-1 :MI 为 2.1g/10min (ASTM D-1238, 230℃, 采用 2.16Kg 质量) 的聚丙烯均聚物。PP-2 :MI 为 8.0 的聚丙烯共聚物。EMA-1 :含 20% 重量丙烯酸甲酯、MI 为 8g/10min (ASTM D-1238, 190℃, 采用 2.16Kg 质量) 的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物。作为白色着色剂的二氧化钛 (TiO_2)。

[0076] 组合物: 比较实施例 C1 :PP-1 (99.2%) + TiO_2 (0.8%) 实施例 2 : PP-1 (98.2%) + TiO_2 (0.8%) + EMA-1 (1%) 实施例 3 : PP-1 (49.1%) + PP-2 (49.1%) + TiO_2 (0.8%) + EMA-1 (1%) 实施例 4 : PP-1 (97.2%) + TiO_2 (0.8%) + EMA-1 (2%)

[0077] 工艺条件在干式混合机中,使 EMA-1 改性剂与 PP 树脂和 TiO_2 着色剂母料干混。再将混合物喂入 Sacmi 制帽机的进料斗,挤出和压塑成具有标准设计的、结合有螺纹的帽。挤出温度 :200℃。运行速度 :500 个帽每分钟。

[0078] 经模塑后,根据本领域所熟知的标准程序,帽经传送带送到盖帽机并拧到瓶上。这些操作期间,未经改性的 PP 帽表现出破裂的趋势。将实施例的帽盖在瓶上,观察帽的破裂

率并记录在表 1 中。

表 1		
实施例	组合物	帽破裂率
C1	C1	破裂率为 5% 和更高
2	2	试验期间未观察到破裂
3	3	试验期间未观察到破裂
4	4	试验期间未观察到破裂 ¹

¹ 当拧松帽子打开瓶子时,拆封警示带未破裂。

[0079] 表 1 表明,试验期间,结合 1% (组合物 2 和 3) 或 2% (组合物 4) 的 EMA,帽破裂率减少超过 5% 至零。通过将 0.2% 重量 -5% 重量的 EMA 树脂 (例如 EMA-1) 结合进 PP 配料所得到的可比较的结果未表示在该表中。特别受人关注的是含有 0.2% 重量 -1% 重量的 EMA 的 PP 组合物。高水平 (即从大于 1% 重量至 30% 重量) 的 EMA 提供进一步增加的伸

长。

[0080] 此外,可通过改变乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物改性剂的量,调节优于未经改性 PP 的机械性能的改进。在某些应用例如帽中,希望改善拉伸性能,以减少工艺条件期间的破裂,但仍允许适当条件下适量的破裂(例如拆封警示带的开裂)。因此,含有 0.2%重量-1%重量的乙烯 / 丙烯酸烷基酯改性剂的 PP 组合物尤其适于制备旋帽。

[0081] 这些试验结果证实,在 PP 中加入 0.2%重量-30%重量的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物,改善了 PP 成形物品的机械性能,例如拉伸断裂负荷、断裂伸长和韧性。实施例 B 所用原料 PP-1:Marlex®HNZ-020 均聚物 PP;MFR 2.3g/10min(ASTM D-1238,230℃下,2.16kg);密度 0.907g/cc,EMA-1:含 20%丙烯酸甲酯、MI 为 8g/10min(ASTM D-1238,190℃下,2.16kg)的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物,和 EMA-2:含 24%丙烯酸甲酯、MI 为 2g/10min(ASTM D-1238,190℃下,2.16kg)的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物。组合物 PP-2+EMA-1(分别为 0、1、2、3、4、5%)PP-2+EMA-2(分别为 0、1、2、3、4、5%)配合条件用双螺杆挤出机分别使 EMA-1 和 EMA-2 与 PP-2 熔融掺混。再将该混合物喂入注塑机的进料斗,模塑用于机械试验和热分析的样品条。1). 双螺杆配合条件:熔体温度:220℃-230℃,螺杆速度:200rpm,通过量:30 磅 / 小时。2). 注塑条件:熔体温度:227℃,模具温度:32℃性能测试方法:1). 缺口伊佐德冲击强度 ASTM D256,23℃下。2). 动态力学分析以 8 英寸-磅扭力将 $1/8" \times 1/2"$ 挠曲棒固定在 TA Instruments 2980DMA 中的 20mm 双悬臂夹中。在 10 μ m 振幅和多个频率(1、3、5、10、20、50Hz)下,从 -140℃到 140℃,设定 2℃/min 的缓慢加热程序。3). DSC 热分析温度范围 0℃-210℃,以 10℃/min 斜率。向 PP(Marlex)树脂中加入少量 EMA 改性剂,增加冲击强度。表 2 表明,缺口伊佐德冲击强度随 EMA 改性剂浓度的增加而增加。约 3%改性剂水平下,冲击强度增加约 100%,其中的强度突出。针对 EMA-1 和 EMA-2 改性剂也可看到类似的改进。从 DMA 试验可看到韧性改进的另一证据。玻璃化转变(β)和 α -转变(在晶相缺陷区域的转变)的活化能都随 EMA-1 改性剂的加入而下降。表 3 表明,在 3% EMA-1 下,玻璃化转变的活化能从 100kcal/摩尔下降到 84kcal/摩尔;和在 3% EMA-1 下, α -转变的活化能从 43kcal/摩尔下降到 29kcal/摩尔。活化能的下降表明,在转变温度范围内,分散于 PP 基体的 EMA 聚合物链增加了 PP 聚合物链段的流动性,这有效地吸收外部冲击力而使产物更坚韧。DSC 结果表明,在 EMA 改性剂结合进 PP 后,PP 对照样品的凝固温度下降。表 4 表明,含 1% EMA-1 改性剂的混合物的凝固温度下降约 2℃-3℃。表 5 表明,EMA-2 改性剂具有类似效果。结晶温度的下降会导致更完全的结晶并允许采用更低的注塑处理温度,因而积极地影响混合物的机械性能,减少模塑周期时间,和提高生产率。表 2- 经 EMA 改性剂改性的 PP 的缺口伊佐德冲击强度

改性剂%	PP 对照物	1	2	3	4	5
PP/EMA-1(J/m)	49.3	85.9	80.0	104.4	104.9	104.9
PP/EMA-2(J/m)	49.3	73.7	85.9	92.8	89.6	88.0

表 3. 经 EMA-1 改性的 PP 的活化能

[0082]

聚合物	PP	PP/1%EMA	PP/3%EMA	PP/5%EMA
Tg(玻璃化转变, β) (°C) 在 $\tan \delta$ 1 Hz 下	10.4	10.4	9.9	9.4
β 松弛的活化能 (kcal/摩尔)	100	98	84	80
T α (°C) 在 $\tan \delta$ 1 Hz 下	71	69	67	71
α 松弛的活化能 (kcal/摩尔)	43	33	29	36

表 4. 经 EMA-1 改性的 PP 的熔融和凝固温度

	PP 对照物	PP/1% EMA-1	PP/5% EMA-1
熔融温度 (°C)	162.3	163.3	162.7
(J/g)	107.4	101.4	97.7
凝固温度 (°C)	119.2	115.8	116.7
(J/g)	105.3	98.8	98.0

表 5. 经 EMA-2 改性的 PP 的熔融和凝固温度

	PP 对照物	PP/1% EMA-2	PP/5% EMA-2
熔融温度 (°C)	162.3	162.5	162.8
(J/g)	107.4	104.4	98.1
凝固温度 (°C)	119.2	116.9	116.0
(J/g)	105.3	102.3	96.8