



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107108998 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580073709.7

(22)申请日 2015.11.26

(30)优先权数据

14195839.7 2014.12.02 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/077791 2015.11.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/087308 EN 2016.06.09

(71)申请人 SABIC环球技术有限责任公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72)发明人 H·N·A·M·斯汀巴克斯-门汀

M·索利曼 F·E·J·艾瑟斯

K·A·范德维尔

(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 11038

代理人 王长青

(51)Int.Cl.

C08L 23/10(2006.01)

C08L 23/26(2006.01)

C08L 51/00(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

包含成核剂的聚丙烯组合物

(57)摘要

本发明涉及一种聚丙烯组合物,其包含(A)丙烯基聚合物、(B)滑石和(C)用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯,其中组分(A)和(C)不同,其中在组合物中滑石的量为总组合物的0.025-4wt%,和官能化聚丙烯的量为总组合物的0.005-0.75wt%。

1. 一种聚丙烯组合物,其包含(A)丙烯基聚合物、(B)滑石和(C)用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯,其中组分(A)和(C)不同,其中在组合物中滑石的量为总组合物的0.025-4wt%,和官能化聚丙烯的量为总组合物的0.005-0.75wt%。

2. 权利要求1的组合物,其中所述酸或酸酐官能团选自(甲基)丙烯酸和马来酸酐。

3. 前述权利要求任一项的组合物,其中所述丙烯基聚合物为丙烯均聚物或无规的丙烯共聚物。

4. 前述权利要求任一项的组合物,其中在组合物中滑石的量为总组合物的0.1-1.0wt%和/或官能化聚丙烯的量为总组合物的0.01-0.5wt%。

5. 前述权利要求任一项的组合物,其中组分(A)、(B)和(C)的总和为总组合物的至少95wt%,优选为至少98wt%。

6. 前述权利要求任一项的组合物,其中至少部分滑石被表面改性,优选至少80wt%的滑石被表面改性。

7. 前述权利要求任一项的组合物,其中所述表面改性的滑石用选自二醇、硅烷、胺和酰胺的极性物质表面改性。

8. 前述权利要求任一项的组合物,其中所述组合物按ISO 11357-1至ISO11357-5应用DSC测量的结晶温度为至少120°C,按ASTM D790-10确定的至少一个弯曲模量为至少1700N/mm²,按ISO 37/2确定的抗张强度为至少35N/mm²和按ISO 527/1A确定的断裂伸长率为至少12%,其中测量结晶温度时应用加热速率为10°C/分钟加热至200°C的第一加热步骤、冷却速率为10°C/分钟冷却至25°C的动态结晶和加热速率为10°C/分钟加热至200°C的第二加热步骤。

9. 前述权利要求任一项组合物的制备方法,包括熔融混合(A)、(B)和(C)。

10. 权利要求9的方法,包括通过熔融混合部分(A)丙烯基聚合物、(B)滑石、(C)官能化聚丙烯制备母料和熔融混合所述母料与剩余量的(A)丙烯基聚合物。

11. 权利要求1-8任一项组合物在注塑、注射吹塑、注射拉伸吹塑、滚塑、压塑、挤出和挤出压塑、挤出吹塑、板材挤出、膜挤出、流延膜挤出、发泡挤出、热成形或薄壁注塑中的用途。

12. 包含权利要求1-8任一项的组合物的制品。

13. 权利要求12的制品,其中所述制品为汽车部件。

14. 滑石和用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯用于提高包含丙烯基聚合物的组合物的结晶温度的用途,其中所述丙烯基聚合物和所述官能化聚丙烯不同。

15. 用于包含丙烯基聚合物的组合物的成核剂,其中所述成核剂包括滑石和用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯,其中所述丙烯基聚合物和所述官能化聚丙烯不同。

包含成核剂的聚丙烯组合物

[0001] 本发明涉及包含丙烯基聚合物和成核剂的组合物、获得这种组合物的方法、这种组合物的用途、包含所述组合物的制品以及所述成核剂。

[0002] 成核剂是能够使热塑性聚合物更快成核或使其具有更高结晶温度导致在它们的处理过程中生产率提高和由这种热塑性塑料制备的制品具有改进的机械和物理性能的化合物或组合物。这些化合物在热塑性熔融组合物的冷却过程中提供晶体生长的成核位点。例如,在聚丙烯中,通过加入成核剂如滑石和羧酸盐如苯甲酸钠,获得更高的结晶度和更均匀的晶体结构。关于在聚丙烯基组合物中应用的成核剂的综述例如在 Polym. Adv. Technol. 2007, 18, 685-695 中给出。但通常认为成核剂的应用是高度不可预测的技术领域。成核剂分子结构的微小变化可能会剧烈地改变成核剂有效使聚合物组合物成核的能力。有关成核剂在热塑性塑料(再)结晶过程中对聚合物形态的影响还有很多是未知的。

[0003] 对于可以以较低能量密集方式处理为制品的丙烯组合物仍有需求。对于改进丙烯组合物的机械性能如弯曲模量、抗张强度和断裂延长率也存在进一步需求。

[0004] 本发明的目的是提供一种可以以较低能量密集方式处理为制品的组合物。本发明的另一个目的是提供一种形成具有良好机械性能如弯曲模量、抗张强度和断裂延长率的制品的组合物。

[0005] 该目的通过一种聚丙烯组合物实现,所述聚丙烯组合物包含(A)丙烯基共聚物、(B)滑石和(C)用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯,其中组分(A)和(C)不同,其中在组合物中滑石的量为总组合物的0.025-7.5wt%和官能化聚丙烯的量为总组合物的0.005-2.5wt%。

[0006] 优选地,该目的通过一种聚丙烯组合物实现,所述组合物包含(A)丙烯基共聚物、(B)滑石和(C)用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯,其中组分(A)和(C)不同,其中在组合物中滑石的量为总组合物的0.025-4wt%和官能化聚丙烯的量为总组合物的0.005-0.75wt%。

[0007] 已经令人惊奇地发现通过加入滑石和用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯(即滑石和官能化聚丙烯用作成核剂)可以制备具有高结晶温度的聚丙烯组合物。具有较高结晶温度的组合物的注塑或挤出不需要将模具冷却至低温用于组合物结晶和固化。这有节省能量和增加循环时间的优点,特别是对于注塑。

[0008] 滑石用作成核剂是已知的。但已经令人惊奇地发现官能化聚丙烯进一步提高了滑石提高结晶温度的效果。

[0009] 另外,本发明的组合物具有良好的断裂伸长率。

[0010] 本发明组合物的附加优点可以包括改进的机械性能如弯曲模量和抗张强度。另外,本发明的组合物可以具有足够容易处理的相对高的MFI。

[0011] 应注意KR101383621公开了一种回收的聚丙烯聚合物复合材料,其相对于100重量份的含75-85wt%回收聚丙烯、5-20wt%滑石和1-10wt%纳米粘土母料的聚丙烯树脂混合物,包含1-5重量份的马亚酸酐接枝的聚丙烯。US2009/130443公开了包含至少80wt%PET和

2-20wt% 一种或多种蜡的合成有机纤维粒料。在实施例4中,将含聚丙烯蜡、聚丙烯粉末和滑石以及其它添加剂如5%的马来酸酐改性的聚丙烯和0.20%助滑剂的PET纤维粒料挤出。滑石浓度为20%。

[0012] 在KR101383621和US2009/130443中,滑石的量和马来酸酐接枝的聚丙烯的量比本发明的组合物更高。KR101383621和US2009/130443没有提到滑石和马来酸酐接枝的聚丙烯组合作为成核剂的效果,例如提高结晶温度的效果。按照本发明,令人惊奇地发现加入少量滑石和官能化聚丙烯会导致结晶温度和弯曲模量明显升高。按照本发明还发现更大量的滑石和官能化聚丙烯会导致断裂伸长率降低。按照本发明,有利地避免了由大量滑石和官能化聚丙烯造成的这种断裂伸长率的降低。

[0013] (A) 丙烯基聚合物

[0014] 本发明组合物的主要部分是(A)丙烯基聚合物。通常,丙烯基聚合物的量为总组合物的70-99.97wt%,更典型地为80-99.9wt%、85-99wt%、90-98wt%或95-97wt%。

[0015] 组分(A)丙烯基聚合物与(C)用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯是不同类型的丙烯聚合物。优选地,组分(A)是非接枝的聚丙烯,例如丙烯均聚物或无规丙烯共聚物。无规丙烯共聚物可以是以丙烯基基质的总重量计由至少70wt%丙烯和至多30wt% α -烯烃(如乙烯)组成的丙烯- α -烯烃共聚物,例如由至少80wt%丙烯和至多20wt% α -烯烃组成,例如由至少90wt%丙烯和至多10wt% α -烯烃组成。优选地,丙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有2个或4-10个碳原子的 α -烯烃和优选为乙烯。最优选地,组分(A)为丙烯均聚物。丙烯均聚物或无规丙烯共聚物按ISO1133(2.16kg/230°C)测量的MFI为0.1-100dg/min,例如1-70dg/min、10-60dg/min、35-50dg/min。

[0016] 替代地,组分(A)可以为多相丙烯共聚物,也称为抗冲丙烯共聚物或丙烯嵌段共聚物。多相丙烯共聚物通常在一个或多个反应器中在催化剂的存在下通过丙烯聚合和随后聚合丙烯- α -烯烃混合物而制备。所得的聚合材料为多相的,但具体形态通常取决于所应用的制备方法和单体比。

[0017] 在本发明方法中采用的多相丙烯共聚物可以应用本领域熟练技术人员已知的任何常规技术生产,例如多级工艺聚合如本体聚合、气相聚合、浆液聚合、溶液聚合或它们的任意组合。可以应用任何常规的催化剂体系,例如Ziegler-Natta或茂金属催化剂。这些技术和催化剂例如在W006/010414、Ser van der Ven的Polypropylene and other Polyolefins, Studies in Polymer Science 7, Elsevier 1990、W006/010414、US4399054和US4472524中均有描述。

[0018] 本发明组合物中的多相丙烯共聚物由丙烯基基质和分散的乙烯- α -烯烃共聚物组成。丙烯基基质通常在多相丙烯共聚物中形成连续相。

[0019] 丙烯基基质由丙烯均聚物和/或丙烯- α -烯烃共聚物组成,所述丙烯- α -烯烃共聚物由基于丙烯基基质总重量计至少70wt%丙烯和至多30wt% α -烯烃如乙烯组成,例如由至少80wt%的丙烯和至多20wt%的 α -烯烃组成,例如由至少90wt%的丙烯和至多10wt%的 α -烯烃组成。

[0020] 优选地,丙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有2或4-10个碳原子的 α -烯烃,和优选为乙烯。

[0021] 优选地,所述丙烯基基质由丙烯均聚物组成。

[0022] 丙烯基基质按ISO1133 (2.16kg/230℃) 确定的熔体流动指数(MFI) (在混入本发明组合物之前) 例如可以为0.3-200dg/min, 例如0.3-80dg/min, 例如3-70dg/min, 例如10-60dg/min, 例如15-40dg/min。优选地, 丙烯基基质的MFI为至少0.1dg/min, 例如至少0.2dg/min, 例如至少0.3dg/min, 和/或例如至多10dg/min, 至多5dg/min, 至多2dg/min, 至多0.6dg/min或至多0.5dg/min。优选地, 丙烯基基质的MFI为0.2-0.5dg/min。

[0023] 以整个多相丙烯共聚物计, 丙烯基基质的存在量为60-95wt%, 例如65-94wt%, 例如70-93wt%, 例如75-92wt%。优选地, 以整个多相丙烯共聚物计, 丙烯基基质的存在量为90-95wt%。

[0024] 丙烯基基质优选为半晶体, 即不是100%无定形, 也不是100%晶体。例如, 丙烯基基质为至少40%晶体, 例如至少50%, 例如至少60%晶体和/或例如至多80%晶体, 例如至多70%晶体。例如, 丙烯基基质的结晶度为60-70%。为了本发明的目的, 丙烯基基质的结晶度按1997年的ISO11357-1和ISO11357-3应用差示扫描量热法(DSC) 确定, 其中扫描速率为10℃/min, 样品为5mg, 和第二加热曲线应用于100%晶体材料的207.1J/g作为理论标准。

[0025] 除了丙烯基基质外, 多相丙烯共聚物还包含分散的乙烯- α -烯烃共聚物。所述分散的乙烯- α -烯烃共聚物在这里也被称作分散相。所述分散相以不连续方式嵌入多相丙烯共聚物中。所述分散相的颗粒粒度通常为0.5-10微米, 和其可以由透射电子显微镜(TEM) 确定。

[0026] 分散的乙烯- α -烯烃共聚物的MFI (在其混入多相丙烯共聚物之前) 例如可以为0.001-10dg/min (按ISO1133 (2.16kg/230℃) 确定), 优选为0.006-5dg/min。

[0027] 分散的乙烯- α -烯烃共聚物的MFI (MFI_{EPR}) 也可以按下式考虑丙烯基基质的MFI (MFI_{PP})、多相丙烯共聚物的MFI ($MFI_{多相}$) 和基质含量(多相丙烯共聚物中基质的量) 和橡胶含量(RC) (多相丙烯共聚物中基质和分散的乙烯- α -烯烃共聚物的量) 进行计算:

$$[0028] \quad MFI_{EPR} = 10^{\left(\frac{\text{Log}MFI_{多相} - \text{基质含量} * \text{Log}MFI_{PP}}{\text{橡胶含量}} \right)}$$

[0029] 优选地, 按上式或ISO1133 (2.16kg/230℃) 确定, 分散的乙烯- α -烯烃共聚物的MFI为至少0.001dg/min, 例如至少0.005dg/min, 和/或例如至多4dg/min, 至多3dg/min, 至多2dg/min, 至多1dg/min, 至多0.5dg/min, 至多0.4dg/min, 至多0.3dg/min, 至多0.2dg/min或至多0.1dg/min。

[0030] 以整个多相丙烯共聚物计, 分散的乙烯- α -烯烃共聚物的存在量为40-5wt%, 例如为35-6wt%, 例如为至少7wt%和/或例如为至多10wt%。优选地, 以整个多相丙烯共聚物计, 分散的乙烯- α -烯烃共聚物的存在量为5-10wt%。

[0031] 在本发明组合物的多相聚丙烯中, 丙烯基基质的总重量与分散的乙烯- α -烯烃共聚物的总重量的和为100wt%。

[0032] 以乙烯- α -烯烃共聚物计, 乙烯- α -烯烃共聚物中乙烯的量优选为15-65wt%。以乙烯- α -烯烃共聚物计, 乙烯- α -烯烃共聚物中乙烯的量更优选为20-62wt%, 更优选为30-60wt%。

[0033] 乙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃优选选自具有3-8个碳原子的 α -烯烃和它们的任意混合物, 乙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃优选选自具有3-4个碳原子的 α -烯烃和它们的任

意混合物,所述 α -烯烃更优选为丙烯,在这种情况下乙烯- α -烯烃共聚物为乙烯-丙烯共聚物。可以用作乙烯共聚单体形成乙烯 α -烯烃共聚物的具有3-8个碳原子的合适 α -烯烃的例子包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯。

[0034] 优选地,本发明的多相丙烯共聚物的MFI为0.1-100dg/min、更优选为0.1-70dg/min、更优选为0.1-50dg/min、更优选为0.1-10dg/min、更优选为0.1-5dg/min、更优选为0.1-2.0dg/min、更优选为0.2-0.5dg/min、更优选为0.3-0.5dg/min。优选地,本发明的多相丙烯共聚物的MFI为0.1-0.5dg/min。MFI按ISO1133在230℃和2.16kg下确定。

[0035] (B) 滑石

[0036] 滑石是相对丰富、便宜、高度疏水和通常不反应的矿物质。它可以归类为水合硅酸镁,和它的主要组分可以由如下通式的一种或多种表示: $(\text{Si}_2\text{O}_5)_2\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 或 $\text{Mg}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ 。适合用作多相丙烯共聚物添加剂的滑石例如可以由Imerys Luzenac商购获得。‘Talc’和‘talcum’在这里可以互换应用。

[0037] 滑石可以以几种颗粒粒度获得,例如滑石的颗粒粒度划分为‘超细’(平均颗粒粒度 d_{50} 小于1 μm ,例如平均颗粒粒度 d_{50} 为0.5-0.9 μm)和‘细’(平均颗粒粒度 d_{50} 为至少1 μm ,例如平均颗粒粒度 d_{50} 为1-5 μm)。优选地,在本发明的方法中应用细或超细的粉末颗粒。

[0038] 平均颗粒粒度 d_{50} 按ISO 13317-3确定。 d_{50} 可以通过沉降分析按Stoke's法则应用来自Sedigraph的设备确定。

[0039] 以总组合物计,组合物中的滑石量为0.025-7.5wt%。当滑石量过高时,断裂伸长率会变得太小。取决于想要的硬度,可以改变所应用的滑石量。为了实际的原因,以总组合物计,本发明组合物中的滑石量优选为至多5wt%。另外,为了避免断裂伸长率大幅降低,以总组合物计,组合物中的滑石量为至多4wt%、至多3.5wt%或至多3wt%。例如,以总组合物计,组合物中的滑石量为至少0.05wt%、至少0.1wt%、至少0.25wt%、至少0.5wt%、至少1wt%、至少1.5wt%或至少2wt%。以总组合物计,组合物中的滑石量特别优选为0.1-4wt%,例如0.1-1wt%。在这些范围内,结晶温度和弯曲模量的增加特别高,同时避免了断裂伸长率大幅降低。

[0040] 优选地,至少部分滑石进行了表面改性。已经发现表面改性的滑石与官能化聚烯烃的组合将进一步提高结晶温度和可以改进机械性能如弯曲模量、抗张强度和断裂伸长率。

[0041] 对于表面改性的滑石,通常应用的其它术语有表面处理的滑石或表面涂覆的滑石。表面改性的滑石对于本领域的熟练技术人员来说是已知的,并且可以例如由Imerys Luzenac商购获得。表面改性的滑石可以通过向滑石中加入表面改性剂来制备。改进剂的性质和浓度取决于最终滑石复合物的所需好处,比如改进滑石和聚合物之间的键接或改进滑石在聚合物中的分散。表面改性剂的例子有硅烷、胺、二醇、硬脂酸酯、山梨酸酯、钛酸酯和酰胺。酰胺的一个例子是亚乙基-双-硬脂酰胺。

[0042] 优选地,表面改性的滑石为用选自二醇、硅烷、胺和酰胺的极性物质表面改性的滑石。

[0043] 优选地,至少部分滑石是表面改性的,这意味着也可以应用表面改性的滑石与未表面改性的滑石的混合物。优选地,至少80wt%在本发明方法中应用的滑石或在本发明组合物中存在的滑石是表面改性的,更优选至少90wt%、甚至更优选至少95wt%、特别是至少

98wt%、更特别是至少99wt%、最特别是在本发明方法中应用的滑石或在本发明组合中存在的滑石全部是表面改性的。以所应用的滑石计,表面改性的滑石的wt%越高,观察结晶温度的提高程度越高。

[0044] (C) 官能化聚丙烯

[0045] 以组合物的总重量计,本发明组合物包含(C) 0.005-2.5wt%的用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯。所述聚丙烯可以为丙烯均聚物或丙烯共聚物。以丙烯基基质的总重量计,所述丙烯共聚物可以为由至少70wt%丙烯和至多30wt% α -烯烃如乙烯组成的丙烯- α -烯烃共聚物,例如由至少80wt%的丙烯和至多20wt%的 α -烯烃组成,例如由至少90wt%的丙烯和至多10wt%的 α -烯烃组成。优选地,丙烯- α -烯烃共聚物中的 α -烯烃选自具有2或4-10个碳原子的 α -烯烃,和优选为乙烯。酸或酸酐官能团的例子包括(甲基)丙烯酸和马来酸酐。特别合适的物质例如为马来酸官能化的丙烯均聚物(例如由Exxon提供的Exxelor PO 1020)。

[0046] 以总组合物计,组合物中官能化聚丙烯的量优选为0.01-2.0wt%,例如0.02-1.5wt%、0.05-1.0wt%、0.1-0.75wt%或0.2-0.5wt%。以总组合物计,组合物中官能化聚丙烯的量优选为0.005-0.75wt%,例如至少0.01wt%、至少0.02wt%、至少0.05wt%、至少0.1wt%或至少0.2wt%和/或例如至多0.5wt%。以总组合物计,组合物中官能化聚丙烯的特别优选的量为0.01-0.5wt%。

[0047] 滑石与官能化聚丙烯之间的重量比通常为100:1-10:1,例如50:1-20:1。

[0048] (D) 任选组分

[0049] 本发明组合物可以任选地包含至少一种任选组分(D)。任选组分(D)的例子有添加剂。任选组分(D)的量通常为总组合物的0-30wt%。

[0050] 添加剂

[0051] 作为添加剂,所述组合物可以包含澄清剂、脱模剂、颜料、染料、增塑剂、抗氧化剂、抗静电剂、防划剂、高性能填料、抗冲调节剂、阻燃剂、发泡剂、循环添加剂、偶联剂、抗菌剂、防雾添加剂、助滑添加剂、防阻添加剂、聚合物处理助剂如润滑剂等、表面张力调节剂、助剂如1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA)、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、无机填料如玻璃球或玻璃纤维、云母、碳酸钙、钙硅石。应理解术语“无机填料”在这里不包括滑石。这些添加剂在本领域中是公知的。取决于丙烯基聚合物的类型,还可以加入过氧化物;例如当丙烯基聚合物为多相丙烯共聚物时,可以加入过氧化物增加熔体流动速率。当应用过氧化物时,以多相丙烯共聚物计过氧化物的量通常为0.02-0.5wt%。熟练技术人员可以很容易地在不需要过多实验的条件下选择任何合适的添加剂组合和添加剂的量。添加剂的量取决于它们的类型和功能。通常,以总组合物计,它们的总量为0-30wt%,例如0-20wt%、例如0-10wt%、0-5wt%、0-3wt%、0-2wt%或0-1wt%、0-0.5wt%或0-0.1wt%。最典型地,以总组合物计,它们的量为0.1-1wt%。

[0052] 在本发明方法中添加形成包含(A)丙烯基聚合物、(B)滑石、(C)官能化聚丙烯和(D)任选组分的组合物的所有组分的总和加起来为100wt%。

[0053] 优选地,组分(A)、(B)和(C)的总和为整个组合物的至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%、至少95wt%、至少97wt%、至少98wt%、至少99wt%、至少99.5wt%、至少99.9wt%或100wt%。

[0054] 在一些实施方案中,本发明组合物包含玻璃珠或玻璃纤维作组分(A)、(B)和(C)的附加组分。玻璃珠或玻璃纤维的量例如可以为5-30wt%,例如10-25wt%,例如15-20wt%。本发明还涉及不含或含非常少量玻璃珠或玻璃纤维作为组分(A)、(B)和(C)的附加组分的组合物。玻璃珠或玻璃纤维的量例如可以为至多5wt%、至多3wt%、至多1wt%、至多0.5wt%、至多0.1wt%或0wt%。

[0055] 在一些实施方案中,本发明组合物包含抗冲调节剂如乙烯- α -烯烃共聚物作为组分(A)、(B)和(C)的附加组分。抗冲调节剂的量例如可以为5-30wt%,例如10-25wt%,例如15-20wt%。本发明还涉及不含或含非常少量抗冲调节剂如乙烯- α -烯烃共聚物作为组分(A)、(B)和(C)的附加组分的组合物。在本发明组合物中抗冲调节剂如乙烯- α -烯烃共聚物的量可以为至多5wt%、至多3wt%、至多1wt%、至多0.5wt%、至多0.1wt%或0wt%。

[0056] 方法

[0057] 本发明组合物可以通过包括应用任何合适的设施熔融混合(A)丙烯基聚合物、(B)滑石、(C)官能化聚丙烯和(D)任选组分的方法获得。因此,本发明还涉及制备本发明组合物的方法,所述方法包括熔融混合(A)、(B)和(C)及任选的(D)。优选地,将本发明组合物制备为在随后的步骤中易于处理为成形制品的形式,比如小球或颗粒形式。所述组合物可以为不同颗粒或小球的混合物,如聚丙烯基聚合物与添加剂母料的共混物。优选地,本发明组合物为通过在设备如挤出机中混合所有组分获得的小球或颗粒形式;优点是所述组合物具有均匀和良好确定的添加剂浓度。

[0058] 优选地,本发明方法包括如下步骤:通过熔融混合一部分(A)丙烯基聚合物、(B)滑石、(C)官能化聚丙烯制备母料和熔融混合所述母料与剩余的(A)丙烯基聚合物。令人惊奇地发现为了获得相同程度的结晶温度提高,较少量的(B)和(C)是必须的。

[0059] 熔融混合指组分(B)、(C)和任选的(D)与(A)丙烯基聚合物在温度超过(A)丙烯基聚合物熔点的情况下混合。熔融混合可以应用本领域熟练技术人员已知的技术例如在挤出机中实施。通常,在本发明方法中,在20-300°C的温度下实施熔融混合。

[0060] 熔融混合的合适条件如应用挤出机时的温度、压力、剪切量、螺杆速度和螺杆设计对本领域的熟练技术人员来说都是已知的。

[0061] 当应用挤出机时,可以应用常规的挤出机如双螺杆挤出机。可以按需改变挤出机不同区域内的温度。例如,温度可以从进料区的100°C变化至在模头处的300°C。优选地,挤出机内的温度可以在200-265°C间变化;更低的温度可能不会使组合物具有理想的熔体流动指数;太高的温度可能会诱发不想要的降解过程,例如可能导致组合物具有差的机械性能。同样,挤出机的螺杆速度可以按需变化。典型的螺杆速度为约100-400rpm。

[0062] 性能

[0063] 本发明组合物的MFI可能与多相丙烯共聚物的MFI无较大区别。优选地,本发明组合物按ISO1133(2.16kg/230°C)测量的MFI为0.1-100dg/min,例如1-70dg/min,例如10-60dg/min,例如35-50dg/min。

[0064] 本发明组合物具有相对高的结晶温度、高的弯曲模量、高的抗张强度和高的断裂伸长率。

[0065] 结晶温度优选为至少120°C,更优选至少122°C,最优选至少125°C,其按ISO 11357-1至ISO11357-5由DSC测量,其中应用加热速率为10°C/分钟加热至200°C的第一加热

步骤、冷却速率为10℃/分钟冷却至25℃的动态结晶和加热速率为10℃/分钟加热至200℃的第二加热步骤。

[0066] 按ASTM D790-10确定的弯曲模量优选为至少1700N/mm²。弯曲模量可以按平行(II)或垂直(L)确定。弯曲模量更优选至少1800N/mm²,最优选至少1900N/mm²。

[0067] 按ISO 37/2确定的抗张强度优选为至少35N/mm²。

[0068] 按ISO 527/1A确定的断裂伸长率优选为至少12%。

[0069] 本发明组合物按ISO 11357-1至ISO11357-5由DSC测量的结晶温度优选为至少120℃,其中应用加热速率为10℃/分钟加热至200℃的第一加热步骤、冷却速率为10℃/分钟冷却至25℃的动态结晶和加热速率为10℃/分钟加热至200℃的第二加热步骤;其按ASTM D790-10确定的至少一个弯曲模量为至少1700N/mm²;其按ISO 37/2确定的抗张强度为至少35N/mm²和其按ISO 527/1A确定的断裂伸长率为至少12%。

[0070] 可以通过本领域已知的任何常规技术将本发明组合物处理为制品。可以应用本发明组合物的处理技术的合适例子包括注塑、注射吹塑、注射拉伸吹塑、滚塑、压塑、挤出和挤出压塑、挤出吹塑、板材挤出、膜挤出、流延膜挤出、发泡挤出、热成形或薄壁注塑。

[0071] 本发明还涉及包含本发明组合物的制品。注塑被广泛用于生产制品如盖子和封口、电池、桶、容器、汽车外部部件如保险杠、汽车内件如仪表盘、或汽车引擎盖下的部件。挤出也被广泛用于生产制品,如棒、片材、膜和管道。也可以应用薄壁注塑来制备薄壁包装。

[0072] 本发明还涉及滑石和用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯提高包含丙烯基聚合物的组合物按ISO 11357-1至ISO11357-5由DSC测量的结晶温度的用途,其中应用加热速率为10℃/分钟加热至200℃的第一加热步骤、冷却速率为10℃/分钟冷却至25℃的动态结晶和加热速率为10℃/分钟加热至200℃的第二加热步骤。结晶温度的提高优选为至少1.5℃。

[0073] 优选地,组合物中滑石的量为总组合物的0.025-7.5wt%,和官能化聚丙烯的量为总组合物的0.005-2.5wt%。

[0074] 优选地,组合物中滑石的量为总组合物的0.025-4wt%,和官能化聚丙烯的量为总组合物的0.005-0.75wt%。

[0075] 另外,本发明涉及用于包含聚丙烯基聚合物的组合物的成核剂,其中所述成核剂包括滑石和用酸或酸酐官能团接枝的官能化聚丙烯,其中所述聚丙烯基聚合物和所述官能化聚丙烯不同。

[0076] 虽然已经为了描述目的对本发明进行了详细描述,但应注意这些细节只用于描述目的,和在不偏离权利要求所定义的本发明的实质和范围的条件下,本领域熟练技术人员可以对这些细节进行改变。

[0077] 还要注意本发明涉及这里描述的特征的所有可能组合,优选具体为权利要求中存在的特征的那些组合。

[0078] 还应注意术语‘包含’不排除其它元素的存在。但应理解当描述包含某些组分的产品时也公开了由这些组分组成的产品。类似地,还应理解当描述包括某些步骤的方法时也公开了由这些步骤组成的方法。

[0079] 下面通过如下实施例描述本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0080] 实施例1-2和对比实验A、B和3D

[0081] 应用熔体流动指数 (MFI) 为47dg/min的丙烯均聚物**Sabico®**PP 579S制备样品。

[0082] 在双螺杆挤出机中将丙烯均聚物粉末挤出。在所有样品中加入0.1wt%的稳定剂 Irganox B225。按表1所示加入不同量滑石和官能化聚丙烯。表1中给出的组分量以总组合物计。滑石为表面改性滑石 (Steamic 00SD)。官能化聚丙烯为用马来酸酐 (Exxelor P0 1020) 改性的丙烯均聚物。在将其加入挤出机的料斗前,使这些添加剂与丙烯均聚物混合。

[0083] 挤出机中的温度曲线为20-20-40-100-170-230-240-240-240°C,其在300rpm下的通量为10kg/h。

[0084] 将来自配混步骤的样品应用Arburg 60T注塑机注模成测试样品。对于机械测量,模制65*65*3.2mm厚的测试板 (ISO 37/2) 和150*10*4mm的拉力棒 (ISO 527/1A)。

[0085] 实施例4和对比实验C和5E

[0086] 以与实施例1-2和3D相同的方式实施实验,只是通过制备母料并熔融混合所述母料和丙烯均聚物获得最终组合物。调节母料与丙烯均聚物之间的比以获得所需的最终组合物。母料在WP3033挤出机上生产,其包含47.7wt%的丙烯均聚物**Sabico®**PP 579S、50wt%的滑石、2wt%的官能化聚丙烯和0.3wt%的Irganox B225。

[0087] 测试

[0088] 按如下所述确定样品的机械性能:

[0089] 通过按ISO1133 (2.16kg/230°C) 测量熔体流动指数 (MFI) 确定流量,也称作熔体流动速率或熔体指数。

[0090] 通过按ASTM D790在23°C下平行和垂直取向测量弯曲模量确定硬度。测试前,在23°C下在50%的相对湿度下调理样品14天。

[0091] 按ISO37/2和ISO 527/1A (test manual 40) 在23°C下平行取向确定抗张强度。测试前,在23°C下在50%的相对湿度下调理样品14天。

[0092] 按ISO 527/1A (test manual 40) 平行取向确定断裂伸长率。测试前,在23°C下在50%的相对湿度下调理样品14天。

[0093] 通过差示扫描量热法 (DSC) 测量结晶温度。所述测量按ISO 11357-1至ISO11357-5实施,其中应用加热速率为10°C/分钟加热至200°C的第一加热步骤、冷却速率为10°C/分钟冷却至70°C的动态结晶和加热速率为10°C/分钟加热至200°C的第二加热步骤。熔点为第二加热步骤期间测量的焓相对温度曲线表现出最大值处的温度。

[0094] 测试结果示于表1中。

[0095] 结果

[0096] 表1

[0097]

| 实施例 | | A | B | 1 | 2 | 3D | 4 | 5E | C |
|--------------------|-------------------|---------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|
| 滑石 | | 0.05wt% | 5.0wt% | 0.05wt% | 0.5wt% | 5.0wt% | 0.5wt% | 5.0wt% | 10wt% |
| 官能化聚丙烯 | | — | — | 0.5wt% | 0.5wt% | 0.5wt% | 0.02wt% | 0.2wt% | 0.4wt% |
| 母料 | | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 有 | 有 | 有 |
| MFI | dg/min | 44.7 | 41.5 | 38.6 | 40 | 38.7 | 48.6 | 42.6 | 41.4 |
| 弯曲模量 23℃ II | N/mm ² | 1717 | 2159 | 1802 | 1925 | 2262 | 1976 | 2389 | 2615 |
| 弯曲模量 23℃ L | N/mm ² | 1721 | 2113 | 1820 | 1967 | 2279 | 1990 | 2404 | 2607 |
| 抗张强度 ISO 37/2 | N/mm ² | 34.4 | 37 | 36.5 | 36.8 | 37.9 | 36.4 | 36.9 | 37.4 |
| 断裂伸长率 ISO527/1A | % | 15.6 | 11.1 | 13 | 14.3 | 13.6 | 14.9 | 14.1 | 10.1 |
| 结晶温度 | ℃ | 120.2 | 126.7 | 122.6 | 125.1 | 128.9 | 125.6 | 129.7 | 130.8 |

[0098] 对比实验A和实施例1及对比实验B和对比实验3D之间的比较表明滑石和官能化PP的组合提高了结晶温度(Tc)。

[0099] 实施例2和实施例4之间的比较表明加入滑石和官能化PP作为母料在低得多的用量下导致结晶温度相同程度的提高。通过比较对比实验3D和实验5E可以看出相同的倾向。

[0100] 实施例2和对比实验3D之间的比较表明通过增加滑石量,Tc和弯曲模量均提高。

[0101] 实施例4和对比实验5E和C之间的比较表明增加滑石和官能化PP的量导致Tc和弯曲模量提高但断裂伸长率(EAB)降低。当滑石和官能化PP的量如在对比实验例C中一样非常高时,EAB非常低。

[0102] 对比实验A和对比B之间的比较表明加入滑石提高Tc但严重降低EAB。但再加入官能化PP(对比实验3D)将进一步提高Tc,同时减小EAB的降低。

[0103] 通过向少量滑石中加入官能化PP,可以获得与加入较高量滑石时相当的Tc(实施例2中的0.5wt%与对比实验B中的5wt%)。较少量滑石减小了EAB的降低。

[0104] 因此,通过按这里所述组合在具体范围内的官能化PP和滑石,可以获得Tc、EAB和弯曲模量的良好组合。在这个范围内,较高量的滑石导致较高的弯曲模量和较高的Tc及较低EAB。为了避免EAB降低,优选较少量的滑石。