

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F255/02

C08L 51/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94114802.5

[45]授权公告日 2000年10月18日

[11]授权公告号 CN 1057539C

[22]申请日 1994.7.25 [24]颁证日 2000.7.28

[21]申请号 94114802.5

[30]优先权

[32]1993.7.26 [33]AT [31]1484/1993

[73]专利权人 PCD 聚合物有限公司

地址 奥地利施沃沙特-曼沃斯

[72]发明人 D·莱斯特 M·莱施 A·赫瑟

N·哈佛 M·戈莱特 K·博恩莱特

[56]参考文献

US4047462 1991. 9.10 CO8K3/30

US4335225 1982. 6.15 CO8F10/06

审查员 徐 键

[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 董嘉扬

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改性的弹性聚丙烯、组合物及其制备和用途

[57]摘要

接枝改性的弹性聚丙烯及其与接枝改性的全同立构聚丙烯的组合物,以及它们用作组合物和金属复合材料中的相容剂或粘着助剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种改性的弹性聚丙烯，其中它是用烯属不饱和接枝单体改性的。

2. 根据权利要求1所述的改性弹性聚丙烯，其中的接枝单体属于如下一组物质，即烯属不饱和脂族或芳族羧酸，或者它们的衍生物。

3. 根据权利要求1所述的改性弹性聚丙烯，其中的接枝单体属于如下一组物质，即马来酸或其衍生物、丙烯酸或其衍生物，或者甲基丙烯酸或其衍生物。

4. 根据权利要求1所述的改性弹性聚丙烯，其中的接枝单体属于如下一组物质，即乙烯基芳香化合物，或乙烯醇的酯类。

5. 根据权利要求1所述的改性弹性聚丙烯，其中接枝单体的含量即接枝程度为0.1至30%（重量）。

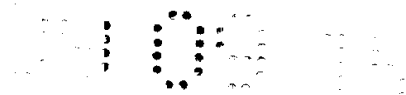
6. 根据权利要求5所述的改性弹性聚丙烯，其中接枝单体的含量为0.5%至10%（重量）。

7. 根据权利要求5所述的改性弹性聚丙烯，其中接枝单体的含量为0.5%至5%（重量）。

8. 改性的弹性聚丙烯与改性的全同立构聚丙烯的组合物，其中它们是用烯属不饱和接枝单体改性的。

9. 根据权利要求8所述的组合物，其中的接枝单体属于如下一组物质，即烯属不饱和脂族或芳族羧酸，或者它们的衍生物。

10. 根据权利要求8所述的组合物，其中的接枝单体属于如下一组物质，即马来酸或其衍生物、丙烯酸或其衍生物，或者甲基



丙烯酸或其衍生物。

11. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中的接枝单体属于如下一组物质，即乙烯基芳香化合物，或乙烯醇的酯类。

12. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中接枝单体的含量即接枝程度为 0.1 至 30%（重量）。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物，其中接枝单体的含量为 0.5% 至 10%（重量）。

14. 根据权利要求 12 所述的组合物，其中接枝单体的含量为 0.5% 至 5%（重量）。

15. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中含有 0% 至 80%（重量）改性的全同立构聚丙烯。

16. 根据权利要求 15 所述的组合物，其中含有 0.5% 至 50%（重量）改性的全同立构聚丙烯。

17. 弹性聚丙烯或弹性聚丙烯与全同立构聚丙烯的组合物改性方法，其中弹性聚丙烯或弹性聚丙烯与全同立构聚丙烯的组合物用乙烯基不饱和接枝单体进行接枝。

18. 权利要求 1-16 中任一项所述的改性弹性聚丙烯和/或改性弹性聚丙烯与改性全同立构聚丙烯的组合物在聚烯烃与非烯烃热塑性材料的组合物中用作相容剂的用途。

19. 权利要求 1-16 中任一项所述的改性弹性聚丙烯和/或改性弹性聚丙烯与改性全同立构聚丙烯的组合物在聚烯烃与金属的复合材料或层压材料中用作粘着助剂的用途。

20. 聚烯烃与非烯烃热塑性材料的组合物，其特征在于该组合物作为相容剂含有权利要求 1-16 中任一项所述的改性弹性聚丙烯和/或改性弹性聚丙烯与改性全同立构聚丙烯的组合物。

说明书

改性的弹性聚丙烯、组合物及其制备和用途

本发明涉及接枝改性的弹性聚丙烯，该聚丙烯与接枝改性的全同立构聚丙烯的组合物，以及它们作为相容剂或粘着助剂的应用。

文献中报导过(例如欧洲专利 *EP-A-280,454*, *EP-A-317,358*, 世界知识产权组织专利 *WO91/5008*, *WO 93/6175*, 和美国专利 *US3,868,433*, *US 4,260,690*)全同立构聚丙烯(*IPP*)可用接枝单体进行化学改性，这类单体例如有苯乙烯，马来酐(*MAA*)，丙烯酸以及它们的衍生物。这些接枝反应所产生的聚丙烯接枝共聚物的极性一般比原料聚丙烯高。这些产物例如可用作以聚烯烃(如聚乙烯，聚丙烯和聚丙烯共聚物)涂覆金属过程中的粘着助剂，或者用作聚烯烃与聚合物(与聚烯烃不相混溶)的组合物中的相容剂。所述的聚合物例如有聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯，聚丙烯酸酯和聚氨酯。在两类应用中，所述的粘着助剂或相容剂都处在聚烯烃与金属或组合物成分之间的中间层内，通过化学和/或物理偶联作用(例如共结晶)使材料之间发生粘结。对于聚丙烯与其它热塑性材料例如聚酰胺 6(*PA6*)的组合物而言，相间边界层的结构决定了机械

性质,如冲击强度、强度和刚度(弹性模量)。例如,含有由 MAA 接枝的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)构成的相容剂的聚丙烯/PA6 组合物就具有较高的韧性(冲击强度,用落镖试验测定)。用 MAA 接枝的乙烯/丙烯橡胶(EPR)作相容剂的聚丙烯/PA6 组合物也显示有类似的行为。但是上述的相容剂(如 SEBS 型的相容剂)其缺点是合成复杂而昂贵,因为共聚合反应是在溶液中进行的,随后还必须用官能单体进行接枝。

接枝的乙烯/丙烯橡胶其缺点是流动性差,因为接枝过程中伴随有 EPR 乙烯成分的部分交联。接枝的乙烯/丙烯混合胶料(RPDM)同样有此问题。

由接枝的全同立构聚丙烯构成的相容剂或粘着助剂还有一个突出的缺点:在热塑性材料的许多应用领域中(例如车辆和设备结构材料),所用组合物的机械性能(尤其是韧性)不够高。

由此提出任务,要寻找可用作聚烯烃的相容剂或粘着助剂的物质,这种物质能改善机械性能,尤其是增加韧性,降低脆性。特别是用于聚烯烃与非烯烃热塑性材料的组合物中时更希望如此。

根据本发明,采用弹性聚丙烯(ELPP)或其混合物与全同立构聚丙烯(IPP)接枝聚合物之间的接枝共聚物作为粘着助剂或相容剂可以达到上述目标。

因此本发明涉及用乙烯基不饱和接枝单体改性的弹性聚丙烯(ELPP),及其与乙烯基不饱和接枝单体改性的全同立构聚丙烯

(IPP)的组合物。

用于接枝反应的弹性聚丙烯特别是指在美国专利 US4, 335, 225, US4, 522, 982 及 US5, 188, 768 中所描述的弹性聚丙烯。它们应被理解为是指均聚物和共聚物这二者。这些聚丙烯的链结构中基本上是有规立构嵌段排列, 例如由全同立构和无规立构嵌段在聚合物链中以交替顺序排列而构成。也可以在聚合物链中引入附加的共聚单体。除了丙烯单元之外, 共聚物分子可含有其它烯烃单元, 例如乙烯、丁烯、戊烯或己烯单元。所述共聚物用特殊催化剂通过聚合反应而制得, 例如按美国专利 US4, 335, 225 所介绍的方式。这种特殊催化剂用 Ti, Zr, 或 Hf 的有机化合物与金属氧化物(例如 Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 或 MgO) 反应或混合而得到。此外, 用于降解反应的弹性聚丙烯也可以如下制备, 例如类似于美国专利 US4, 522, 982 所述, 借助于金属茂催化剂与铝氧烷, 或者类似于美国专利 US5, 118, 768 所述, 在特殊的电子给予体存在下使用由镁的醇盐和四价钛氯化物构成的催化剂。

根据本发明, 所述的弹性聚丙烯(ELPP)可以单独接枝, 或者与其它聚丙烯(尤其是全同立构聚丙烯 IPP)组成混合物进行接枝。上述的其它聚丙烯可以是任何已知的聚丙烯均聚物或聚丙烯与其它烯烃的共聚物。但亦可以让 ELPP 和 IPP 各自分别进行接枝, 再把以此方式改性的聚丙烯混合在一起。组合物中宜含有弹性聚丙烯以及重量含量为 0% 至 80% (宜为 0.5% 至 50%) 的其它聚丙烯(尤指全同

立构聚丙烯)。

按本发明接枝的聚丙烯在其聚合物链上有一个或多个化学键合(接枝上去)的官能团和/或带或不带官能团的单体结构单元聚合链。为了达到这一要求,ELPP 或 IPP 可用下列物质进行接枝;不饱和和单羧酸和/或双羧酸,它们的酸酐,它们与脂肪醇及二醇(含 1 至 10 个碳原子)所生成的酯,缩水甘油醚,乙烯醇的酯,乙烯基芳香化合物或这些单体的混合物,这些单体与含 2 至 10 个碳原子的烯烃的混合物。

适用的接枝单体选自以下三组物质:第一组包括乙烯基不饱和脂族或芳族羧酸或其衍生物,第二组包括马来酸、丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的衍生物,特别适用的第三组包括乙烯基芳香化合物。例如,酯类、酐类、酰基卤、酰胺,酰亚胺或噁唑啉都可看作是可能的衍生物。

因而举例来说,ELPP,IPP 或者 ELPP 与 IPP 的组合物可以通过自由基接枝共聚合在溶液或熔体中与下列物质发生反应:与丙烯酸或其衍生物(如甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸叔丁酯,丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯或 2-羟乙基丙烯酸酯)反应;或者与马来酸或其衍生物(如马来酸 MAA,或马来酸与甲醇、乙醇、丁醇及己醇所生成的单酯和双酯)反应。反应得到的是酸改性,酐改性,酯改性,羟基酯改性和缩水甘油醚改性的 ELPP 或 IPP。也可以制备 ELPP 及 IPP 与乙烯醇衍生物(宜为脂族羧酸的酯,例如

乙烯基乙酸酯)的接枝共聚物。另一组共聚物包括与乙烯基芳香化合物(例如苯乙烯)的接枝产物。还可以让 *ELPP* 或 *IPP* 与任何组成的接枝产物。还可以让 *ELPP* 或 *IPP* 与任何组成的接枝单体混合物反应以产生 *ELPP* 接枝共聚物或者 *ELPP/IPP* 接枝共聚物的混合物。所述的接枝单体混合物例如有不同的丙烯酸衍生物的混合物,丙烯酸衍生物与马来酸衍生物的混合物,丙烯酸衍生物与乙烯醇衍生物的混合物,以及以丙烯酸衍生物和/或马来酸衍生物和/或乙烯醇衍生物为一方,以乙烯基芳香化合物(例如苯乙烯)和/或含 2 至 10 个碳原子的 α -烯烃为另一方所构成的混合物。

接枝程度,也就是说接枝聚丙烯中接枝单体含量宜为约 0.1% 至 30%(重量),以 0.5% 至 10%(重量)为好,尤宜为 0.5% 至 5%(重量)。

本发明所述的 *ELPP* 或 *ELPP/IPP* 接枝共聚物可用自由基接枝共聚合法制备,即采用乙烯基不饱和接枝聚合物使 *ELPP* 或 *ELPP/IPP* 混合物发生接枝反应。这种方法用于 *IPP* 曾在欧洲专利 *EP-A-280,454*, *EP-A-317,358*, 世界知识产权组织专利 *WO 91/5008*, 美国专利 *US 3,868,433*, *US 4,260,690* 及德国专利 *DE-A-4131908* 中作过介绍。接枝反应例如可在溶液(宜为芳烃溶液)中 50°C 至 200°C 的温度(宜在 80°C 至 150°C 之间)下进行,或者是在熔体中(宜在挤出机中)170°C 至 300°C 的温度(宜在 200°C 至 250°C 之间)下进行。在聚合物中引发生成自由基宜采用自由基引发

剂(例如过氧化物或偶氮化合物),和/或采用高能辐射(如 γ 射线或电子辐射)。

本发明也涉及本发明所述改性 *ELPP* 及其与改性 *IPP* 的组合物作为聚烯烃相容剂或粘着助剂的应用,特别是用于聚烯烃和非烯烃热塑性材料的混合物中,或者用作聚烯烃/金属复合材料中的粘着助剂。本发明所述的 *ELPP* 或 *ELPP/IPP* 接枝共聚物具体地说可用作两类物质之间的混合物中的相容剂,一类是聚乙烯,全同立构聚丙烯(*IPP*)或其与乙烯和其它 α -烯烃的共聚物,另一类是非烯烃热塑性材料,例如选自以下一组物质:聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚氨酯。

本发明还涉及聚烯烃与非烯烃热塑性材料的组合物,该组合物中含有本发明所述的 *ELPP* 和/或 *ELPP/IPP* 接枝共聚物作为相容剂。本发明所述的组合物具有较好的机械性质,例如较高的韧性值(双面V型切口冲击强度,用落镖试验测定),和较低的刚性值(与同样构成的组合物但相容剂为接枝 *IPP* 的情况相比)。本发明所述的组合物还可以包含通常的添加剂,例如加工稳定剂和长效稳定剂、成核剂、增强材料和填料,例如滑石、白垩或高岭土。因此举例来说,如果本发明所述的组合物含有2%至50%(重量)(宜为10%至40%(重量))的滑石或者1%至40%(重量)的增强纤维(例如玻璃纤维或碳纤维)可以有一定好处。

本发明所述的组合物含有约0.1%至30%(重量)的本发明所

述的相容剂。相容剂用量宜为 1% 至 15% (重量), 尤以 2% 至 10% (重量) 为好。聚烯烃与非烯烃热塑性材料的混合比可在整个可能混合的范围内变化, 大致为聚烯烃占约 5% 至 95% (重量) (以 30% 至 80% (重量) 为好), 非烯烃热塑性材料占 5% 至 95% (重量) (以 20% 至 70% (重量) 为好)。所述组合物例如可用于薄膜或成形制品的挤出或注模中。

下面以举例的方式列出适用于特定组合物的本发明相容剂的最适宜组合:

a) MAA 接枝的 *ELPP*, MAA-CO-苯乙烯接枝的 *ELPP*, 和丙烯酸接枝的 *ELPP* 适用于 *IPP* 和它的下述共聚物的组合物; 象 *IPP* 与聚酰胺 (如 *PA6*, *PA6, 6*) 的共聚物; *IPP* 与芳族结构单元 (例如苯二甲酸, 对苯二酸, 异苯二甲酸, 对-、邻-、间-苯二胺, 芳族氨基羧酸如对-、邻-、间-氨基苯甲酸, 以及其它含一个以上芳香环的芳族二羧酸、二胺及氨基羧酸) 的共聚物。

b) MAA 接枝的 *ELPP* 适用于 *IPP* 和它的下述共聚物所构成的组合物, 象 *IPP* 与聚酯 (例如聚烯基对苯二酸酯, 比方说聚乙烯基对苯二酸酯 (*PET*) 或聚丁烯基对苯二酸酯 (*PBT*)) 的共聚物, 它们和其它共聚单体 (例如对羟基苯甲酸, 异苯二甲酸和/或外加的脂族二醇和二酚) 的共聚物, 以及与完全是芳族的聚酯的组合物。

c) MAA 接枝的 *ELPP* 适用于 *IPP* 和它与热塑性聚氨酯的共聚物所构成的组合物。



d) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯接枝的 *ELPP* 适用于 *IPP* 和它的下述的共聚物所构成的组合物, 象 *IPP* 与聚酯 (例如聚烯基对苯二酸酯—*PET, PBT*) 的共聚物, 它们和 b) 项中所述其它共聚单体的共聚物, 以及与完全是芳族的聚酯的组合物。

e) 用丙烯酸衍生物 (例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟基酯、丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的噁唑啉衍生物) 得到的 *ELPP* 接枝共聚物适用于 *IPP* 和它的下述共聚物所构成的组合物, 象 *IPP* 与聚酯 (例如聚烯基对苯二酸酯—*PET, PBT*) 的共聚物, 它们和 b) 项中所述其它共聚单体的共聚物, 以及与完全是芳族的聚酯的组合物。

f) 乙烯基乙酸酯接枝的 *ELPP* 适用于 *IPP* 和它的下述共聚物所构成的组合物, 象 *IPP* 与聚酯 (例如聚烯基对苯二酸酯—*PET, PBT*) 的共聚物, 它们和 b) 项中所述其它共聚单体的共聚物, 以及与完全是芳族的聚酯的组合物。

g) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯接枝的 *ELPP* 适用于 *IPP* 和它与聚碳酸酯的共聚物所构成的组合物。

h) 苯乙烯接枝的 *ELPP* 适用于 *IPP* 和它与聚苯乙烯及其共聚物的共聚物所构成的组合物。

i) 苯乙烯接枝的 *ELPP* 适用于 *IPP* 和它与聚碳酸酯及其共聚物的共聚物所构成的组合物。

j) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯接枝的 *ELPP*

以及用丙烯酸衍生物(例如甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸羟甲基酯或丙烯酸)得到的 *ELPP* 接枝共聚物适用于 *IPP* 和它与聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸甲酯的共聚物所构成的组合物。

k) 50%至 99.5%(重量)的 *MAA* 接枝 *ELPP* 与 0.5%至 50%(重量)的接枝 *IPP* 的混合物适用于 *IPP* 和它与聚酰胺的共聚物所构成的组合物。

I. 弹性聚丙烯的制备

实施例 A:

a) 制备催化剂

在很纯的氮气气氛下将 44.22 克灰棕色四新苯基锆(简称 *TNZ*, 熔点 $T_m=66^{\circ}\text{C}$, 杜邦公司产品)溶解在 620 毫升正己烷中。己烷用铜催化剂(*BASF* 公司产品, 牌号为催化剂 *R3-11*, 工作温度 70°C)除氧, 用 4 型或 10A 型分子筛除水和极性杂质进行纯化。溶解在 20°C 温度下, 在惰性气体流洗的烧瓶中进行。大部分不溶残渣沉降后 15 分钟, 所得悬浮液经玻璃料过滤到一个冷却至 -40°C 并用惰性气体流洗的带搅拌玻璃烧瓶中(烧瓶曾加热到 150°C 以上并用含氧量低于 2ppm 的高纯氮气流洗)。过滤结束后(共持续约 140 分钟), 将烧瓶在搅拌下继续保持为 -40°C 温度 15 分钟以使 *TNZ* 尽可能定量地沉淀出来。*TNZ* 沉降后, 上层溶液在超大气压的氮气压力下用筒式过滤器过滤到另一个惰性气体流洗的, 进一步冷却的烧瓶中。余下的 *TNZ* 在大约 5°C 至 10°C 的温度下, 在 15 分钟内溶解

在另外的 350 毫升正己烷中,冷却到 -34°C 之后重新沉淀。

TNZ 沉淀沉降之后,溶液再用超大气压氮气压力过滤通过玻璃筒式过滤器进入到一个冷却的烧瓶中,该烧瓶用惰性气体流洗并盛有第一份母液。用油扩散泵(真空度低于 1 帕斯卡)经过液氮冷却的中间冷阱使 TNZ 干燥。纯化后 TNZ 的熔点为 68°C ,呈白色至奶油色。收集在一起的母液蒸发浓缩至 200 毫升左右,仍溶解在其中的 TNZ 通过冷却至 -40°C 而沉淀析出。再次加压过滤通过筒式过滤器,TNZ 再次溶解在 100 毫升己烷中,再次在 -40°C 下沉淀,过滤,如上所述真空干燥。这一纯化过程的总收率为 82.2%。所有操作均在很纯的氮气中进行。

266.7 克经过调制的 Al_2O_3 (DEGUSSA 公司产品 *Alumina C*, 调制过程如下:在氮气流中约 800°C 至 1000°C 下处理,在相对湿度为 50%,温度为 23°C 条件下存放 16 小时,进一步干燥以达到表面最佳烃基浓度约为 1 毫摩尔/克 *Alumina C*,干燥在 400°C 下氮气流中进行)称重后放入一个用惰性气体流洗的 6 升四颈烧瓶中,加入 5035 毫升用 BASF 催化剂 R3-11 及 4 型或 10A 型分子筛纯化过的正己烷。悬浮液以 300 转/分搅拌约 1 小时。随后将前面制备的 TNZ (不包括从回收母液得到的产品) 33.23 克在 20°C 下溶解在 465 毫升正己烷(如上所述纯化)中。在 50 分钟内不断搅拌下将此 TNZ 溶液尽快地逐滴加入到 Al_2O_3 悬浮液中。加入几毫升 TNZ 溶液后悬浮液的粘度有明显降低。加完 TNZ 溶液后将速度降至约 120

转/分，在避光情况下继续再搅拌 12.5 小时。为加快过滤，所得催化剂固体放置 1 小时，溶液最后用压滤通过玻璃料滤片进行分离（持续 3 小时）。在保持搅拌的条件下用低于 1 帕斯卡 的真空（油扩散泵带两个液氮冷却的中间冷阱）干燥催化剂固体，直至留下的重量恒定在 292 克（持续约 5 小时）。所有操作在很纯的氮气中进行。得到的 TNZ/Al_2O_3 催化剂呈米色至灰棕色，为自由流动的粉末，趋向于形成直径约为 1 毫米的小球。其中锆含量为 1.66%（重量）。

b) 聚合：

一台 20 升的双夹套反应器在 160°C 和 10 帕 压力下充分加热。反应器中有一个表面抛光的搅拌器，能贴近器壁运动。有一个恒温夹套以及测量温度、转连和力矩的装置。在 25°C 下，在三次丙烯/真空冲洗循环之后，将 7.3 千克丙烯装入反应器中。待搅拌器转速达到 400 转/分后，10.02 克按步骤 a) 制备的催化剂用 300 毫升液体丙烯（约 20°C ）冲洗进入反应器，2 分钟后将转速降至 260 转/分。此后在约 10 分钟内将丙烯温度提高到 60°C ，从加催化剂算起将此温度保持 120 分钟。然后搅拌器速度降至 200 转/分，在 3 分钟内通过超大气压氮气压力将预热到 50°C 左右的 1880 克丙酮加至反应器中。在搅拌器速度先增加到 400 转/分约 2 分钟，然后降低到 100 转/分之后，未用掉的丙烯在 20 分钟时间内在 60°C 至 46°C 的温度下闪蒸出来。留下的 *ELPP*（弹性聚丙烯）/丙酮浆液仍可搅动，可以通过反应器底部的 2.54cm 直径出口排放出来。

对 *ELPP* 进行过滤并在 50℃ 氮气流中干燥后, 得到 1.88 千克粉状、易碎、非粘性的 *ELPP*, 其熔点 (T_m) 为 148.1℃ (用杜邦公司出品的差示扫描量热计 910/20 型测定, 仪器商品名为 *Thermal Analyst 2100*), 相当于平衡铝含量为 89ppm, Al_2O_3 含量为 0.49% (重量)。所述 *ELPP* 的 *MFI* (熔体流动指数) 低于 0.01 克/10 分钟, 测定标准为 *ISO 1133/DIN53735*, 在 230℃/2.16 千克条件下进行测定。

实施例 B:

按实施例 A 所得到的弹性聚丙烯在冷却到 0℃ 以下之后用破碎磨磨碎成粒度小于 3 毫米。其后以聚丙烯量为基准混合加入 0.2% (重量) 的双 (2-(1,1-二甲基乙基)过氧异丙基)苯 (商品名 *Perkadox14SFI*, *Akzo* 公司产品)。此混合物在一台 18 毫米的 *Brabender* 型单螺杆挤出机中 190℃ 下熔化, 通过圆形型模以 1 千克/小时的产出速率挤出, 得到直径 3 毫米的挤出产物。在挤出机中的停留时间约为 1 分钟。固化后, 挤出产物在水浴中制成粒状。该弹性聚丙烯的结构发生降解使其熔体流动指数变成 25 克/10 分钟。熔体流动指数是在 230℃/2.16 千克条件下按 *ISO 1133/DIN 53735* 标准测定的。

II. 相容剂的制备

实施例 1:

在 2 升容积的用油浴加热的搅拌容器 (带有回流冷凝器、氮气

入口、气密性搅拌器和滴液漏斗)中,将 50 克按实施例 A 制得的弹性聚丙烯(其 *MFI* 小于 0.01)在氮气流中和 120°C 搅拌下溶解在 1250 毫升的二甲苯(异构体混合物)中,随后加入 60 克马来酐(*MAA*)。在 60 分钟时间内和 130°C 温度下将溶解在 100 毫升二甲苯中的 40 克过氧化苯甲酰逐滴加入到上述溶液中。溶液再搅拌 60 分钟,冷却到 80°C 后将其加入到 2.5 升丙酮中。将沉淀的接枝共聚物抽滤出来,用 2.5 升丙酮洗涤,再次进行抽滤,然后在真空中 80°C 下干燥 8 小时。

红外光谱测定的 *MAA* 接枝程度为 1.2%(重量)(以总重量为基准)。

比较例 V1;

类似于实施例 1 制备相容剂,但不用 *ELPP* 而是用 100 克全同立构异丙烯(*IPP*, *Daplen B* 粉末,反应器产物,*PCD* 聚合物,*MFI* 小于 0.01)在 1250 毫升二甲苯中的溶液与 60 克 *MAA* 和 40 克过氧化苯甲酰反应。红外光谱测定的 *MAA* 接枝程度为 1.3%(重量)(以总重量为基准)。

实施例 2:

将 100 克按实施例 B 制备的, *MFI* 为 25 的弹性聚丙烯(*ELPP*)溶解在 650 毫升二甲苯中,通过类似于实施例 1 所述步骤,使其与 40 克 *MAA* 和 20 克过氧化苯甲酰反应。以总重量为基准, *MAA* 接枝程度为 2.9%(重量)。

比较例 V2:

类似于实施例 1, 将溶解在 650 毫升二甲苯中的 100 克全同立构聚丙烯(商品名 *Daplen RT551*, *PCD* 聚合物, *MFI* 为 28) 与 60 克 *MAA* 和 40 克过氧化苯甲酰反应。以总重量为基准, *MAA* 接枝程度为 2.7%(重量)。

实施例 3:

溶解在 650 毫升二甲苯中的, 按实施例 B 制备且 *MFI* 为 25 的 100 克弹性聚丙烯, 以类似于实施例 1 所述步骤与 40 克甲基丙烯酸缩水甘油酯(以下简称为 *GMA*, *Fluka Chemie* 公司产品) 和 20 克过氧化苯甲酰反应。用红外光谱测定的 *GMA* 接枝程度为 1.9%(重量)(以总重量为基准)。

比较例 V3:

类似于实施例 1 中所述步骤, 使溶解在 750 毫升二甲苯中的 100 克全同立构聚丙烯(*IPP*, 商品名 *Daplen RT551*, *PCD* 聚合物, *MFI* 为 28) 与 40 克 *GMA* 和 20 克过氧化苯甲酰反应。红外光谱测定的 *GMA* 接枝程度为 2.0%(重量)(以总重量为基准)。

实施例 4:

类似于实施例 1 中所述的步骤, 使溶解在 650 毫升二甲苯中的 100 克弹性聚丙烯(按实施例 B 制备, *MFI* 为 25) 与 40 克苯乙烯和 20 克过氧化苯甲酰反应。用重量法测定的苯乙烯接枝程度为 10.4%(重量)(以总重量为基准)。

比较例 V4:

类似于实施例 1 所述的步骤,使溶解在 650 毫升二甲苯中的 100 克全同立构聚丙烯(*Daplen RT551*,PCD 聚合物,MFI 为 28)与 50 克苯乙烯和 20 克过氧化苯甲酰反应。用重量法测定的苯乙烯接枝程度为 9.8%(重量)(以总重量为基准)。

Ⅲ. 组合物的制备:

实施例 5:

用实施例 1 所述 *ELPP* 接枝共聚物作为相容剂(以下简称 CO)的聚丙烯/聚酰胺 6 组合物,组合物的组成为 *IPP/PA6/CO=60%/35%/5%*(重量)。

3000 克 *IPP*(商品名 *Daplen BE50*,PCD 聚合物,MFI 为 0.3), 1750 克聚酰胺 6(商品名 *SH3*,*Leuna Werke AG* 公司产品,按 *DIN53727* 标准测定的在 96%浓硫酸中的粘度数值为 140 厘米³/克),和 250 克按实施例 1 所述的 *ELPP* 接枝共聚物三者的混合物在 *Berstorff ZE25* 型双螺杆挤出机(长度直径比 $L/D=49.5$)中挤出,熔体温度为 255℃,通过量为每小时 5 千克,挤出物在水浴中急骤冷却并成粒。在真空中 80℃下干燥 8 小时后,上述组合物颗粒物料以熔体温度 260℃和模具温度 40℃进行注模,并得到尺寸为 150×80×2(毫米)的片材。随后将这些片材上切割下来的测试样品在 70℃和 60%相对湿度条件下老化调制 10 天。进行以下机械性能测试:

在 23℃温度下按 *DIN 53 457*(1987)标准用尺寸为 50×10×

2(毫米)的测试样品测定弹性弯曲模量;在23℃温度下按DIN53753(1981)标准用尺寸为50×6×2(毫米)的测试样品测定双面V型切口弯曲冲击强度;在23℃温度下按DIN53443/第2部分(1984)标准用尺寸为150×80×2(毫米)的片材测定贯穿试验中的损坏能量(W_{max})和总体贯穿能量(W_{lat})。这些机械性质列于表1中。

比较例V5:

在与实施例5所述相似的条件和混合比下,用比较例V1所述的MAA接枝IPP(不属于本发明范畴)制备IPP/PA6组合物,其组成如下:3000克IPP(占60%重量),1750克PA6(占35%重量),和250克MAA接枝IPP(按比较例V1所述;占5%重量)。测得的机械性质示于表1中。

实施例6:

在类似于实施例5所述的条件下,用实施例1所述的MAA接枝ELPP作为相容剂制备重量混合比为IPP/PA6/CO=75%/20%/5%的IPP/PA6组合物,其用量分别如下:3750克(占75%重量)的IPP,1000克(占20%重量的)聚酰胺6和250克(占5%重量)如实施例1所述的ELPP接枝共聚物。

上述组合物的机械性质示于表1中。

比较例V6:

在类似于实施例6所述的条件下,用比较例V1所述的MAA接枝IPP作为相容剂制备重量混合比为IPP/PA6/CO=75%/

20%/5%的 *IPP/PA6* 组合物,其用量分别如下:3750 克(占 75%重量)的 *IPP*,1000 克(占 20%重量)的聚酰胺 6 和 250 克(占 5%重量)由比例例 V1 得到的 *IPP* 接枝共聚物。

所述组合物的机械性质示于表 1 中。

实施例 7:

用实施例 2 所得 *ELPP* 接枝共聚物作为相容剂制备的 *IPP/聚酰胺 6* 组合物,其组成为 *IPP/PA6/CO=45/50/5*。

用 18 克(占 45%重量)的 *IPP* (*Daplen BE50*, *PCD* 聚合物, *MFI* 为 0.3), 20 克(占 50%重量)的聚酰胺 6 (*SH3*, *Leuna-Werke* 公司产品,按 *DIN53727* 标准测定的在 96%浓硫酸中的粘度数值为 150 厘米³/克),和 2 克(占 5%重量)的按实施例 2 得到的 *ELPP* 接枝共聚物组成混合物,将此混合物加入到捏和室温度为 260°C,捏和机以 60 转/分运转的 *Brabender* 牌号塑度计中,该塑度计有一个体积为 50 毫升的可以电加热的捏和室。混合物捏和 5 分钟后从捏和室卸出。该组合物在 260°C 下加工成尺寸为 200×80×2(毫米)的压制片材,用它切出尺寸为 50×10×2(毫米)的测试采用于测定弹性弯曲模量。该弹性弯曲模量示于表 1 中。

比较例 V7:

在类似于实施例 7 所述的条件下,用比较例 V2 所得的 *IPP* 接枝共聚物作为相容剂制备 *IPP* 聚酰胺 6 组合物。组合物的组成为 *IPP/PA6/CO=45/50/5*,即 18 克(占 45%重量)的 *IPP* (*MFI=0.*

3), 20 克(占 50%重量)的聚酰胺 6 和 2 克(占 5%重量)由比较例 V2 得到的 *IPP* 接枝共聚物。

有关的弹性弯曲模量示于表 1 中。

实施例 8:

用实施例 3 所得的 *ELPP* 接枝共聚物作为相容剂制备的 *IPP*/聚乙烯基对苯二酸酯(*PET*)组合物。

类似于实施例 7 制备组成如下的组合物: 18 克(占 45%重量) *IPP*, 20 克(占 50%重量) *PET* (商品名 *Polyclear F*, *Hoechst* 公司产品, 分子量 60000) 和 2 克(占 5%重量)由实施例 3 制得的 *ELPP* 接枝共聚物。

有关的弹性弯曲模量示于表 1 中。

比较例 V8:

在类似于实施例 8 中的条件下, 用比较例 V3 所得 *IPP* 接枝共聚物作为相容剂制备 *IPP*/聚乙烯基对苯二酸酯组合物。

组合物的组成为 *IPP/PET/CO* = 45/50/5: 即 18 克(占 45%重量) *IPP* (*MFI* = 0.3), 20 克(占 50%重量) *PET* 和 2 克(占 5%重量)由比较例 V3 得到的 *IPP* 接枝共聚物。

有关的弹性弯曲模量示于表 1 中。

实施例 9:

用实施例 3 所得的 *ELPP* 接枝共聚物作为相容剂制备 *IPP*/聚碳酸酯(*PC*)组合物。

类似于实施例 7 制备如下的组合物:18 克(占 45%重量)IPP, 20 克(占 50%重量)PC(商品名 *Lexan PK1340*, 通用电气公司产品, 按 ISO1133 标准, 在 300°C/1.2 千克条件下测定的熔体体积流量 $MVR=6$ 毫升/10 分钟)和 2 克(占 5%重量)由实施例 3 制得的 *ELPP* 接枝共聚物。有关的弹性弯曲模量示于表 1 中。

比较例 V9:

在类似于实施例 9 所述的条件下, 用比较例 V3 得到的 *IPP* 接枝共聚物作为相容剂制备 *IPP*/聚碳酸酯组合物。组合物组成为 $IPP/PC/CO=45/50/5$:即 18 克(占 45%重量)IPP($MFI=0.3$), 20 克(占 50%重量)PC 和 2 克(占 5%重量)由比较例 V3 得到的 *IPP* 接枝共聚物。

有关的弹性弯曲模量示于表 1 中。

实施例 10:

用实施例 4 所得的 *ELPP* 接枝共聚物作为相容剂制备 *IPP*/聚苯乙烯(*PS*)组合物。类似于实施例 7 制备组成如下的组合物:18 克(占 45 重量)IPP, 20 克(占 50%重量)PS(*PSH165*, *BASF* 公司产品, 按 ISO1628/1(1984)标准测定的粘度数值为 119 毫升/克)和 2 克(占 5%重量)由比较例 V4 得到的 *IPP* 接枝共聚物。

有关的弹性弯曲模量示于表 1 中。

比较例 V10:

在类似于实施例 10 所述的条件下, 用比较例 V4 所得的 *IPP* 接

枝共聚物作为相容剂制备 *IPP*/聚苯乙烯组合物。组合物的组成为 *IPP/PS/CO*=45/50/5: 即 18 克(占 45%重量)*IPP*(*MFI*=0.3), 20 克(占 50%重量)*PS* 和 2 克(占 5%重量)由比较例 V4 得到的 *IPP* 接枝共聚物。

有关的弹性弯曲模量示于表 1 中。

从表 1 中所列的测定值显然可见, 与使用已知的相容剂相比(使用本发明所述的相容剂可使组合物具有低得多的刚性(较低的弹性模量), 并显示好得多的韧性(落镖试验和双面 V 型切口冲击强度)。

表 I
组合物的性质

实施例	组合物	相容剂来自 实施例号	E-modulus 兆帕		FD (焦) Wmax	Wtot	DV 干焦/ 米 ² l	t
			l	t				
5	PP/PA	1	985	1010	6	9	44.6	9
V5	PP/PA	V1	1405	1289	5.3	7.8	22.7	2.4
6	PP/PA	1	1134	1082	22	23	48.1	5.2
V6	PP/PA	V1	1298	1276	2.2	3.6	32.8	4.7
7	PP/PA	2	1552					
V7	PP/PA	V2	2061					
8	PP/PET	3	1795					
V8	PP/PET	V3	2277					
9	PP/PC	3	1442					
V9	PP/PC	V3	1580					
10	PP/PS	4	1683					
V10	PP/PS	V4	1953					

<u>E-mod</u>	按 DIN 53 457(1987)测定的弹性弯曲模量
FD	按 DIN53 443(1984)第 2 部分进行的薄镖试验
Wmax	最大作用力时的能量
Wtot	总能量
DV	按 DIN53 753(1981)测定的双面 V 形切口冲击强度
(1)	沿加工处理方向的测试
(t)	垂直于加工处理方向的测试
PP	聚丙烯
PA	聚酰胺
PET	聚乙烯基对苯二酸酯
PC	聚碳酸酯
PS	聚苯乙烯
CO	相容剂