[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08F 8/10
C08F110/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96108093.0

[43]公开日 1997年1月22日

[11] 公开号 CN 1140719A

[22]申请日 96.4.3

[30]优先权

[32]95.4.7 [33]GB[31]9507305.2

[71]申请人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 J·R·布拉克波劳

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 取代的酰化剂

[57]摘要

本发明涉及制造取代的酰化剂的方法，它是通过含有至少一个羧基的亲烯物与选自于聚丙烯和聚(异)丁烯的聚烯烃的反应来进行。向反应混合物中加入至少(a)一种通式(R)(R^1)C=C(R^2)(R^3)的链烯烃，式中至少R，R^1,R^2和R^3中的一个是氢，并且其它三个中至少一个是(i)具有至少3个碳原子的烷基或(ii)R^2和R^3中至少一个与R^1形成脂肪环从而使链烯烃在线型烃链上具有至少5个碳原子，或(b)一种具有所定义通式的链烯烃与反应物亲烯物的加合物。反应产物具有数量明显减少的树脂。

权 利 要 求 书

1.一种制造明显减少树脂数量的取代的酰化剂的方法，它是通过使含有至少一个羧基并能在反应条件下形成树脂的亲烯物与选自聚丙烯和聚（异）丁烯的聚烯烃发生热反应来进行，所说的方法包括向由亲烯物和聚烯烃组成的混合物中加入至少：

a 一种通式（Ⅰ）的链烯烃：

$$(R)(R^1)C=C(R^2)(R^3)$$

式中 R，R^1，R^2 和 R^3 中的至少一种是氢，并且其它三种中的至少一种是

i 具有至少 3 个碳原子的烷基，或，

ii R^2 和 R^3 中至少一个与 R^1 形成脂肪环，

从而使链烯烃在线型烃链上具有至少 5 个碳原子，或

b 一种所说的通式（Ⅰ）的链烯烃与反应物亲烯物的加合物。

2.权利要求 1 的方法，其中含有至少一个在热反应中与聚烯烃反应的羧基的亲烯物是具有至少一个能将亲烯物加到聚烯烃上的活性不饱和键的羧酸或酸酐。

3.权利要求 1 的方法，其中亲烯物是马来酸或马来酸酐。

4.权利要求 1 的方法，其中聚烯烃是具有＞20%的末端不饱和链并且平均子量至少是 500 的聚（异）丁烯。

5.权利要求 1 的方法，其中反应物通式（Ⅰ）的链烯烃包括至少一种具有 5–30 个碳原子的链烯烃。

6.权利要求 1 的方法，其中加入到由亲烯物和聚烯烃组成的反应混合物中的通式（Ⅰ）的链烯烃或其与反应物亲烯物的加合物的数量是反应混合物中聚烯烃总量的 0.1–10%W / W。

7.权利要求 1 的方法，其中将通式（Ⅰ）的链烯烃或它与反应物亲烯物的加合物在亲烯物和聚烯烃的反应之前或期间加入到反应物中去。

8.权利要求 1 的方法，其中亲烯物和聚烯烃之间的反应温度是 100–240℃。

9.权利要求 1 的方法，其中反应在基本上没有自由基或自由基前体的条件下进行。

10.权利要求 1 的方法，其中取代的酰化剂是聚丙烯基琥珀酸酐或聚（异）丁烯基琥珀酸酐。

说　明　书

取代的酰化剂

本发明涉及能明显减少在生产过程中形成的树脂数量的取代酰化剂，如马来化聚烯烃的制造方法。

众所周知在现有技术中是通过在热条件下使聚（异）丁烯与马来酸酐反应来制取聚（异）丁烯基琥珀酸酐（下面称为“*PIBSA*”）。然而，用常规途径，例如用聚烯烃，如聚（异）丁烯的热马来化制取的 *PIBSA* 通常含有不希望有的树脂，这主要是由于在反应条件下马来酸酐反应物出现树脂化所致。该树脂能以很多形式出现，例如在反应产物中出现细颗粒或使反应产物混浊或在反应器中出现污垢。在产物中存在这样的树脂不仅使得在马来化产物真实和表现琥珀酰化率之间产生明显差异（由于存在可溶解的树脂化马来酸酐），而且也可能有害地影响从其中产生的添加剂，如相应的琥珀酰亚胺的去污性能。虽然通过采用中间氯化途径制取这些 *PIBSA* 的方法能减轻一些树脂形成的问题，但这也是不能令人满意的，因为在从其中产生的琥珀酰亚胺中存在任何氯都可能在常见的使用了这些添加剂的内燃机的条件下产生不希望的氯化物。另外，氯的存在，在任何情况下，从环境角度考虑不希望将这些产物或含有这些产物的包

装材料偶而排入环境中或作为废料。

现已发现通过向马来化反应中加入另一种反应物能够制取所具有的不希望的和树脂化的产物数量明显减少的马来化聚烯烃。

因此，本发明是一种能明显减少树脂数量的取代的酰化剂的制造方法。它是通过将具有至少一个羧基并在反应条件下能够形成树脂的亲烯物（*enophile*）与选自于聚丙烯和聚（异）丁烯的聚烯烃反应来进行，所说的方法包括向由亲烯物和聚烯烃组成的反应混合物中加入至少：

a，一种通式（*I*）的链烯烃：

$$(R)(R^1).C=C.(R^2)(R^3) \qquad (\text{I})$$

式中 R，R^1，R^2 和 R^3 中至少一个是（*I*）氢并且其它三个中至少一个是：

i. 具有至少 3 个碳原子的烷基，或

ii. R^2 和 R^3 中至少一个与 R^1 形成脂肪环.

从而使链烯烃在线型烃基链上具有至少五个碳原子，或，

*b.*一种所说通式（Ⅰ）的链烯烃与反应物亲烯物的加合物。

在此和整个说明书中所用的“线型烃基链”是指所说的链基本上没有支链。毫无疑问人们应该明白，对于本发明目的，在环结构中具有 5 个或更多的碳原子的环烯烃，如环己烯应被认为含有线型烃基链。

含有至少一个在热反应中与聚烯烃反应的羧基的亲烯物是羧酸或酸酐，其至少具有一个能将亲烯物加到聚烯烃上的活性不饱和键。这样的亲烯物的典型实例包括马来酸和马来酸酐。本发明的取代的酰化剂典型地用马来化聚烯烃，如聚丙烯基，或聚（异）丁烯基取代的琥珀酰化剂来表示。在该反应中，已发现加入至少一种具有 5 个碳原子的通式（Ⅰ）的链烯烃或其与反应物亲烯物的加合物减少了在反应期间树脂的形成，该树脂还以焦油为人们所知。通式（Ⅰ）的链烯烃合适地具有 *5–30* 个碳原子，优选 *8–20* 碳原子典型 *12–18* 个碳原子。这些链烯烃（Ⅰ）可以是单一的链烯烃或链烯烃的混合物。这样的链烯烃的典型实例是由 *shell chemicals* 制造和销售、由称为“*SHOP*”工艺获得的链烯烃混合物。在该工艺中所使用的链烯烃（Ⅰ）或其与反应物亲烯物的加合物的数量适当地是反应混合物中总的聚烯烃的 *0.1–10%W / W* 并且优选是聚烯烃反应物的 *0.1–5%*。

链烯烃（Ⅰ）或其与反应物亲烯物的加合物可以在亲烯物和聚烯烃之间的反应之前或期间加入到混合物中。在所用的在将链烯烃（Ⅰ）加入到反应混合物中的反应条件下可以用反应物亲烯物现场形成链烯烃（Ⅰ）的加合物，由此产生含有作为添加剂的链烯烃（Ⅰ）和它与亲烯物的加合物的反应混合物。

在亲烯物，如马来酸酐和聚烯烃之间反应的反应温度合适地是 *100–240*℃，优选 *180*°*–240*℃。反应在基

本上没有自由基或自由基前体如氧气或空气下进行。

该反应可以在大气压或超计大气压下进行并且在反应期间压力可能是变化的。在每种情况下，当与缺少这些外加剂的相应反应相比在相同的条件下使用要求保护的外加剂结果均减少了焦油的形成。

聚烯烃能与亲烯物，如马来酸酐反应形成上述马来化聚烯烃。聚烯烃不需要氯化以便与亲烯物如马来酸酐反应。该反应适宜在高沸溶剂的存在下进行，尽管溶剂不是必需的，因为聚烯烃可以以熔融形式与亲烯物反应。对于该反应，优选的是亲烯物，如马来酸酐和聚烯烃基本上是干燥的，即没有水和其它杂质以便将不希望的副产品的形成减至最少。

如果出于回收目的希望在反应结束时回收一些未反应的链烯烃（Ⅰ），人们希望选择所具有的蒸汽压使得可以采用常规方法，如减压和升温就能将其与未反应的亲烯物一道除去的链烯烃。在亲烯物与聚烯烃的反应期间，一些链烯烃（Ⅰ）转变为相应链烯基加合物，典型的实例是当所使用的链烯基是马来酸酐时形成链烯基琥珀酸酐。这样的链烯基加合物的存在，除了在如上所述的反应中减少焦油形成外，还在反应产物中对例如，从马来化聚烯烃中衍生的任何琥珀酰亚胺的去污性产生较小的但有益的影响（当这样的亚酰胺用作燃料或润滑剂添加剂时）。

在典型的反应中，聚（异）丁烯（下面称为“*PIB*”

在链烯烃（Ⅰ）的存在下与马来酸酐（下面称为"*MA*"）反应，该聚（异）丁烯可以是正-丁烯，异-丁烯的聚合物或来自包括正-和异-丁烯的混合原料的这两种物质的共聚物。该反应形成聚（异）丁烯基琥珀酸酐（下面称为"*PIBSA*"）。当采用 *PIB* 制取这些 *PIBSA* 时，*PIB* 可以是常规 *PIB*，如 *HYVIS*® 或具有较高的末端不饱和性的 *PIB*，即在 $C(CH_3)=CH_2$ 官能团处终止的 *PIB* 链。常规 *PIB* 通常具有少于 *50%* 的末端不饱和的链，而大多数的工业产物具有少于 *20%* 的末端不饱和的链。尽管本发明适用于常规 *PIB*，但用于制取本发明 *PIBSA* 的 *PIB* 可以具有 $>20\%$ 的末端不饱合的链。当使用 *PIB* 时，*PIB* 的平均分子量（下面称为"*Mn*"）至少为 *500*，并优选为 >750。这样的 *PIB* 的典型实例是 *NAPVIS*®（购自 *BP* 化学品有限公司），*PARAPOL*（购自 *Exxon* 化学品有限公司），*ULTRAVIS*®（购自 *BP* 化学品有限公司），*INDOPOL*®（购自 *Amoco* 公司）。这样的 *PIB* 可以用在现有技术中所描述的方法来制造，它基本上不含氯（即 $<120ppm$）。

参照下列实施例（按照本发明）和比较试验（没有按照本发明）进一步说明本发明方法。

比较试验（CT_1-CT_3）

在超计大气压下反应

CT1. 将 *Parapol*®*950* 聚丁烯（*200g*，*Mn*= *935*（*GPC* 法），粘度为 $235mm^2/s$（*235cSt*）购自 *Exxon* 化

学公司）随同马来酸酐（61.8g）一起放入600毫升的Parr高压釜中。同氮对高压釜吹气并密封并在搅拌的同时加热到235℃。将该温度保持4个小时，随后将高压釜冷却到约80℃并释放在反应中产物的压力。将高压釜中的物质放在Buchi旋转蒸发器（rotavapor）中并用反萃取步骤在真空和200℃下将未反应马来酸酐除去。将剩余的材料冷却并溶入庚烷中，以及通过硅藻土滤饼（床）过滤；用庚烷清洗硅藻土床，并蒸发（在180℃和真空下）来自于庚烷溶液和庚烷洗液的合并滤液以除去庚烷溶剂。所获得的残余物质具有96mg KOH/g的酸度。用丙酮洗涤滤饼硅藻土以溶解粘附在其上的焦油，随后在真空下蒸发焦油溶液以除去所有的溶剂。以这种方式回收的焦油总重量是21.6g。在反萃取步骤中也回收了15.3g未反应的马来酸酐。反应形成的最终压力是约130磅/英寸^2。

CT2.将Hyvis®10聚丁烯（200g，Mn=924（GPC法），粘度为218mm^2/s（218cSt），购自BP化学品有限公司）试样随同马来酸酐（63.7g）一起放入600毫升的Parr高压釜中。使高压釜经受与在上面CT_1中相同的过程并使产物经受相同的处理过程。反萃取和过滤后的反应产物具有103.6mg KOH/g的酸度并且所回收的焦油总量是23.79g。在反萃取步骤中也回收了14.5g的未反应的马来酸酐。反应形成的最终压力是约130磅/英寸^2。为了核实在相同的条件下再重复该实验六次，并且

反萃取后的产物平均酸度是 100mg KOH/ g，所回收的总的焦油平均量是 24g。在这些每个重复的实验中，反应形成的最终压力是约 130 磅/ 英寸^2。

CT_3.将 Ultravis®10 聚丁烯（100g，Mn＝940（GPC 法），购自 BP 化学品有限公司）试样和马来酸酐（32g）放入 300 毫升 Parr 高压釜中并用氮对压热器吹气以及密封。将高压釜加热到 250℃，同时搅拌并保持该温度 4 小时。将高压釜冷却到约 80℃并释放压力，以及将打开后的高压釜中的物质放在 Buchi 旋转蒸发器中。在真空和 200℃下从该产物中反萃取未反应的马来酸酐并将冷却后的残余物质溶在庚烷中。用硅藻土滤饼过滤该庚烷溶液并使之进入 Buchner 滤瓶中，在过滤后用庚烷洗涤滤饼并在不超过 80℃的温度下和真空中将滤液和洗液合并并蒸发以除去庚烷。发现所获得的物质酸度为 138.7mg KOH/ g。用丙酮洗涤滤饼以溶解和除去其中的焦油并在真空中蒸发丙酮溶液以除去所有的丙酮。所回收的焦油总量是 10.9g。反应形成的最终压力是约 250 磅/ 英寸^2。

实施例 1–6

超计大气压下反应

1 将 Parapol®950 聚丁烯（200g，Mn＝935（GPC 法），购自 Exxon 化学公司）和马来酸酐（62g）随同链烯烃（Ⅰ）十八烯（12g）一起放入 600ml 的高压釜中。然后用氮气对高压釜吹气，密封并随后在搅拌的同时将

其加热到 235℃。随后接着通过反萃取和洗涤用与在 CT_1 中所描述的相同的过程处理产物。反萃取后，最终的产物具有 117.2mg KOH/ g 的酸度并且回收的焦油总量是 4.5g。在反萃取步骤中，回收了 30.2g 未反应的马来酸酐。反应形成的最终压力是约 75 磅/ 英寸^2。

2 将 Hyvis®10 聚丁烯（200g.Mn＝924（GPC 法），粘度为 218mm^2/ s（218cSt）.购自 BP 化学品有限公司）马来酸酐（61g）和十八烯（15g）放入 600ml Parr 高压釜中并用氮对高压釜吹气，密封并在搅拌的同时将其加热到 235℃，接着进行与在上面 CT_1 中描述的相同的过程。获得反萃取和过滤后的产物，其酸度为 121.6mg KOH/ g 并且回收到的焦油总量是 4.8g。在反萃取步骤中，回收到 29.9g 未反应的马来酸酐。反应形成的最终压力是约 75 磅/ 英寸^2。

3. 将 Ultravis10 聚乙烯（100g. Mn＝ 940（GPC 法），购自 BP 化学品有限公司）试样，马来酸酐（32.3g）和十八烯（4g）放入 300ml Parr 高压釜中。高压釜用氮吹气并密封。随后接着进行与在上面 CT_3 中相同的过程，获得酸度为 151.6mg KOH/ g 的反萃取和过滤后的产物，并且还回收到总量为 3.6g 的焦油。反应形成的最终压力约 140 磅/ 英寸^2。

4. 将 Hyvis®10 聚丁烯（200g，Mn＝ 924（GPC 法），粘度为 218mm^2/ s（218cSt），购自 BP 化学品有限公司），马来酸酐（61g），和十二烯（8g）放入 600 毫

升高压釜中，用氮气对高压釜吹气，密封并在搅拌的同时于235℃下加热。此后，接着进行与在上面CT_1中所描述的相同的过程。获得酸度为112.8mg KOH/g。在该实施例中焦油总量是10.2g并在反萃取步骤中回收到19克未反应的马来酸酐。反应形成的最终压力是约100磅/英寸^2。

5.将Parapol®950聚丁烯（100g，Mn=935（GPC法），购自Exxon化学公司），马来酸酐（31.4g）和十二烯基琥珀酸酐（5g，十二烯和马来酸酐的加合物，下面称为"DD-SA"）放入300毫升Parr高压釜中，然后对高压釜吹气，密封，并在搅拌的同时将其加热到235℃。用与在上面CT_1中所使用的完全相同的过程处理反应混合物。反萃取，过滤后的产物具有105.8mg KOH/g并且所回收到的焦油总量是8.1g。反应形成的最终压力是约100磅/英寸^2。

6.将Hyvis®10聚丁烯（200g，Mn=924（GPC法），粘度为218mm^2/s（218cSt），购自BP化学品有限公司），马来酸酐（61g）和十二烯基琥珀酸酐（5g，"DD-SA"）放入600毫升Parr高压釜中，然后对高压釜吹气密封，并在搅拌的同时将其加热到235℃。采用与在上面CT_3中所用的完全相同的方法处理反应混合物。反萃取，过滤后产物具有120.8mg KOH/g的酸度并且所回收的焦油总量是5.0g。在反萃取步骤中，回收到了27g未反应的马来酸酐。反应形成的最终压力是约

75 磅 / 英寸^2。

比较实验（CT_4-CT_9）

采用与上面 CT_1 相同的进行下列实验以证实加入短链酸酐，即＜C5 对树脂的减少不是有利的或确实有害的。

CT_4 将 Hyvis®10 聚丁烯（100g，Mn＝924（GPC 法），粘度为 218mm^2/ s（218cSt），购自 BP 化这品有限公司），马来酸酐（30.5g）和异丁烯基琥珀酸酐（5g，异丁烯和马来酸酐的加合物，下面称为"IB-SA"）放入 300ml Parrg 高压釜中，然后对高压釜吹气，密封，并在搅拌的同时将之加热到 235℃。使用与在上面实例 3 中完全相同的过程处理反应混合物。反萃取，过滤后的产物具有 64.8mg KOH / g 的酸度并且所回收的焦油总量是 22.7g。在反萃取步骤中，回收到 5.4g 未反应的马来酸酐。反应形成的最终压力约 220 / 英寸^2。

CT_5.将 Hyvis^{R}10 聚丁烯（100g，Mn＝924（GPC 法），粘度为 218mm^2/ s（218cSt），购自 BP 化学品有限公司），马来酸酐（30.5g）和烯丙基琥珀酸酐（5g），丙烯和琥珀酸酐的加合物，下面称为"Allyl-SA"放入 300 毫升 Parr 高压釜中，然后对高压釜吹气，密封，并在搅拌的同时加热到 235℃。使用与在上面 CT_4 中所用的完全相同的过程处理反应混合物。反萃取，过滤后产物具有 71.7mgKOH / g 的酸度并且所回收的焦油总量是 19.6g.在反萃取步骤中，回收到 4g 未反应的马来酸酐。

反应形成的最终压力是约 180 磅/英寸^2。

CT_6 将 Parapol®950 聚丁烯（100g，Mn= 935（GPC 法），购自 Exxon 化学公司），马来酸酐（31.4g），和烯丙基琥珀酸（5g，"Allyl-SA"）放入 300 毫升 Parr 高压釜中，然后对高压釜吹气，密封并在搅拌的同时将其加热到 235℃。采用与在上面 CT_5 中所用完全相同的过程处理反应混合物。反萃取，过滤后的产物具有 63mg KOH/g 的酸度并且所回收的焦油总量是 19.3g。在反萃取步骤中，回收到 5.3g 未反应的马来酸酐（可能已被微量烯丙基琥珀酸酐污染）。反应形成的最终压力是约 240 磅/英寸^2。

在大气压下进行下列实验：

CT_7 将 Hyvis®10 聚丁烯（200g，Mn= 924（GPC 法），粘度为 218mm^2/s（218cSt），购自 BP 化学品有限公司）和马来酸酐（32.6g）放入配有磁性搅拌器和空气冷凝器和与控制烧瓶温度的 Eurothern 温度控制器相连的热电偶的三颈烧瓶中。将烧瓶加热到 213℃ ± 1℃并搅拌，同时马来酸酐开始回流并将继续回流 5 小时。此后，在减压下小心地蒸馏掉游离的未反应马来酸酐并将烧瓶冷却到 80℃。随后将庚烷加入烧瓶中的物质中和均匀混合。将最终的混合物（大约 60/40V/V 的庚烷）用玻玻过滤器过滤，过滤器将固体保留下来。用庚烷洗涤烧瓶并将洗液通过过滤器。用庚烷洗涤最终的沉淀的。

将烧瓶壁上的固体溶解在丙酮中，并放在 *Buchi* 旋转蒸发器中以便在真空中通过反萃取除去溶剂和未反应的马来酸酐，温度最后达到 *200℃*。在旋转蒸发器中的残余固体是焦油（*5.2g*）。过滤器上的固体也溶解在丙酮中并放在 *Buchi* 旋转蒸发器中以便在真空中除去溶剂和未反应的马来酸酐，温度最后达到 *200℃*。在旋转蒸发器中的残余固体是焦油（*1.6g*）。

来自于该过程的焦油总量是（*5.2g+1.6g*）＝*6.8g*。CT_8 将无规立构聚丙烯（*37g*，*Mn＝1205*（*VPO* 法））和马来酸酐（*4g*）放在 *250ml* 配有磁性搅拌器，空气冷凝器和与烧瓶加热器的温度控制器相连的热电偶的三颈烧瓶中。将混合物搅拌并维持在 *210℃* 的温度 *2* 小时。开始马来酸酐在烧瓶的顶部冷凝并通过不断摇荡将其洗涤下来。烧瓶中的物质总是保持在氮气氛下。*2* 小时后，再向烧瓶中加入另一份马来酸酐的等分试样（*2g*）并再继续加热和搅拌 *1* 小时 *50* 分钟。随后将烧瓶冷却并加入相等体积（等于产物体积）的庚烷，随后混合均匀。在烧瓶中观察到悬浮的马来酸酐和不溶性栗色焦油。然后过滤烧瓶中的物质并用庚烷洗涤沉淀两次。随后将沉淀溶在丙酮中并在 *Buchi* 蒸发器中反萃取于空中除去溶剂和未反应的马来酸酐，在此过程期间达到 *200℃* 的最终温度。在蒸发瓶中剩余的焦油重量是 *0.4g*。用肉眼看不到反应瓶上粘附有焦油。将庚烷滤液和庚烷洗液合并，并放在 *Buchi* 旋转蒸发器中以在真空中除去

庚烷，并且使用 200℃最终的反萃取温度达 1 小时。随后将产物冷却并发现它在外观上是雾状的。

CT_9.将 Hyvis®10 聚丁烯（200g，Mn＝924（GPC 法），粘度为 218mm²/ s（218cSt），购自 BP 化学品有限公司），马来酸酐（30.8g）和烯丙基琥珀酸酐（7.5g "Allyl-SA"）放在配有磁性搅拌器，和空气冷凝器，和热电偶的园底，三颈烧瓶中。将烧瓶中的物质加热到 220℃（在回流条件下），同时搅拌并保持该温度 5 小时。随后在部分真空和 210℃下使反应混合物缓慢蒸馏以除去未反应的马来酸酐和一些烯丙基酸酐。最后，将压力保持在 3 毫米汞柱下 45 分钟。将烧瓶中的物质冷却到约 80℃。然后向烧瓶中的物质中加入一份相等体积的庚烷并混合均匀。将最终的混合物通过玻璃料过滤并随后将沉淀物用庚烷洗涤两次。如此洗涤的沉淀物随后溶解在丙酮中并将丙酮溶液放在 Buchi 旋转蒸发器中，在蒸发器中丙酮溶液和未反应的马来酸酐在真空下被除去，并将旋转蒸发器保持在 200℃的最终温度下 1 小时。剩余在旋转蒸发器中的焦油总量是 10.1g。烧瓶表面被少量的焦油表层所致变色。

实施例 7-8

在大气压下：

7.将 Hyvis®10 聚丁烯（200g，Mn＝924（GPC 法），粘度为 218mm²/ s（218cSt），购自 BP 化学品有限公司），马来酸酐（32.6g）和十二烯（20g）放入配有

磁性搅拌器，热电偶和空气冷凝器的三颈烧瓶中。接着进行与在 CT_8 中所描述的完全相同的处理过程。所获得的过滤后的焦油数量是 2g 并且粘附在烧瓶上的数量是 0.3g，总的焦油量为 2.3g。

8.将无规立构的聚丁烯（31.5g，Mn＝1205（VPO法）），马来酸酐（3.7g）和十八烯（1.3g）放入配有磁性搅拌器，空气冷凝器和与烧瓶加热器的温度控制器相连的热电偶的 250 毫升三颈烧瓶中。搅拌混合物并将其维持在 210℃的温度下 2 小时。开始马来酸酐在烧瓶的顶部冷凝并通过不断摇荡烧瓶将其洗涤下来。将烧瓶中的物质始终保持在氮气氛下。2 小时后，向烧瓶中加入另一份马来酸酐的等分试样（2g）并再继续加热和搅拌 1 小时 50 分钟。随后将烧瓶冷却并加入 160ml 的庚烷并混合均匀。将烧瓶中的物质过滤并用庚烷洗涤沉涤物。将滤液和洗液放在 Buchi 旋转蒸发器中并用反萃取除去溶剂，在此期间将真空反萃取的温度升至 200℃并保持该温度 1 小时。最终的产物是清澈和不模糊的。将清洗的沉淀物溶解在丙酮中并放在 Buchi 旋转蒸发器中以除去丙酮和未反应的马来酸酐。真空萃取后保持 210℃的最终温度 1 小时，剩余在旋转蒸发器中的焦油重量是 80mg，在开始反应的烧瓶中没有观察到焦油。

为了便于比较，下面将在上面实施例和比较实验中获得的数据制表。在表中使用下列简写：

IB-SA － 异丁烯基琥珀酸酐。

Allyl-SA — 烯丙基琥珀酸酐

DD-SA — 十二烯基琥珀酸酐。

结果总结

为了便于比较，将在下面表中的焦油，所用的马来酸酐，和所获得的未反应马来本乡酐的值标准化，同时在马来化反应期间使用 *100g* 的聚异丁烯原料。

以上结果清楚地表明在每种情况下，使用了本发明添加剂的制造马来化聚烯烃的反应系统在焦油减少方面的性优于没有使用添加剂或使用了不形成本发明要素的添加剂的相同系统的特性。这些结果也表明未反应的马来酸酐回收得到明显改善从而提高了该方法的经济价值。

在超计大气压下

NM—未测试

PIB—聚异丁烯

在大气压下

编号	添加剂	聚合物	焦油(g) / 100g PIB	所用 MA(g) / 100(g)PIB	未反应 MA(g) / 100gPIB
1	十八烯	*Parapol*	*2.25*	*31*	*15.1*
2	十八烯	*Hyvis 10*	*2.4*	*30.5*	*14.9*
3	十八烯	*Ultravis 10*	*3.6*	*32.3*	*NM*
4	十二烯	*Hyvis 10*	*5.1*	*30.5*	*9.5*
5	*DD-SA*	*Parapol*	*8.1*	*31.4*	*10.2*
6	*DD-SA*	*Hyvis 10*	*2.5*	*30.5*	*13.5*
CT1	无	*Parapo*	*10.8*	*30.9*	*7.65*
CT2	无	*Hyvis 10*	*11.9*	*31.8*	*7.25*
CT3	无	*Ultravis*	*10.9*	*32*	*NM*
CT4	*IB-SA*	*Hyvis 10*	*22.7*	*30.5*	*5.4*
CT5	*Allyl-SA*	*Hyvis 10*	*19.6*	*30.5*	*4*
CT6	*Allyl-SA*	*Parapol*	*19.3*	*31.4*	*5.3*

NM–未测试

PIB–聚异丁烯

在大气压下

实验编号	添加剂	聚合物	焦油(g)/ 100g PIB or PP	所用 MA(g)/ 100g PIB or PP
7	十二烯	Hyvis 10	1.15	16.3
8	十八烯	聚丙烯	0.25	11.75
CT7	无	Hyvis 10	3.4	16.3
CT8	无	聚丙烯	1.08	10.8
CT9	Allyl SA	Hyvis 10	5.05	15.4