[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C08L 23/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99102255.6

[43]公开日 1999年9月29日

[11]公开号 CN 1229813A

[22]申请日 99.2.12 [21]申请号 99102255.6
[30]优先权
[32]98.2.13 [33]US [31]09/023,245
[71]申请人 蒙岱尔北美股份有限公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 D·A·伯塔

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书3页 说明书22页 附图页数0页

[54]发明名称 包含氧化聚乙烯蜡的可直接涂漆的热塑性烯烃聚合物组合物

[57]摘要

可直接涂漆的聚合物组合物包含(1)热塑性烯烃聚合物,(2)用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝的丙烯均聚物或者含有乙烯或4—8个碳原子α-烯烃的丙烯共聚物,(3)熔点低于116℃并且酸值小于40的氧化聚乙烯蜡,(4)与接枝聚合物的酐基反应的官能化聚合物,和任选的(5)用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝的聚烯烃橡胶,和(6)用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝的乙烯聚合物。该组合物特别可用于制造注塑部件如汽车保险杠,并且显示出优异的油漆粘附性和耐用性。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种组合物，按重量计它包含:

(1)100 份包含全同立构指数至少是 80 的烯烃聚合物和烯烃聚合物橡胶的热塑性烯烃聚合物，该热塑性烯烃聚合物的橡胶含量至少是 20 %;

(2)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 5-20 份丙烯均聚物或者乙烯或α-烯烃含量约为 0.5%-20%的含有乙烯或 4-8 个碳原子α-烯烃的丙烯共聚物,两者均用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝并且酐的含量约为 2%-5%;

(3)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 3-20 份熔点低于 116 ℃并且酸值小于 40 的氧化聚乙烯蜡;

(4)与接枝聚合物的酐基反应的官能化聚合物，它选自下述(a)-(h):

(a)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-6 份胺封端的聚(亚烷基)二醇;

(b)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-6 份羟基封端的聚烯烃;

(c)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-6 份羟基封端的聚丁二烯;

(d)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-8 份羟基封端的烯烃/氧化烯共聚物;

(e)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-8 份羟基封端的聚环氧烷;

(f)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-8 份甲氧基封端的聚环氧烷;

(g)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-8 份胺封端的烯烃/氧化烯共聚物; 和

(h)它们的混合物;

(5)每 100 份热塑性烯烃聚合物任选地约 5-30 份用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝的聚烯烃橡胶，其中酐的含量至少为 0.3%但小于 3%并且含有乙烯和 3-8 个碳原子α-烯烃的聚合物，任选地含有约 0.5%-10%二烯，所述聚烯烃橡胶中乙烯含量约为 30%-70%;

(6)每 100 份热塑性烯烃聚合物任选地约 5-20 份用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝的乙烯聚合物，其中酐的含量约为 1%-16%并且分子量 M_n 约为 500-5000，其前提是每 100 份热塑性烯烃聚合物同时存在至少 5 份酐接枝的聚丙烯或丙烯共聚物和 3 份氧化聚乙烯蜡。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中热塑性烯烃聚合物是一组合物，按重量计，它包含:

(a)约 10 %-60 % 全同立构指数大于 90 的丙烯均聚物，或丙烯含量大于 85 % 并且全同立构指数大于 85 的包含乙烯和/或 C_{4-8} α-烯烃的结晶丙烯共聚物;

(b)约 30 %-60 % 任选地包含约 1 %-10 % 二烯的非晶形乙烯-丙烯或乙烯-丁

烯共聚物，该共聚物在室温下溶于二甲苯并且乙烯的含量约为 30 %-70 %；

(c)约 2 %-20 % 室温下不溶于二甲苯并且乙烯含量大于 75 % 但小于 92 % 的半结晶乙烯-丙烯或乙烯-丁烯共聚物；和

(d)约 5 %-20 % 密度为 0.91-0.96 g/cm^3 并且熔体指数为 0.1-100 克/10 分钟的乙烯聚合物。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其中热塑性烯烃聚合物是一组合物，按重量计，它包含:

(a)约 20 %-70 % 全同立构指数大于 90 的结晶丙烯均聚物，或丙烯含量大于 85 % 并且全同立构指数大于 85 的包含乙烯和/或 C_{4-8} α-烯烃的结晶丙烯共聚物;

(b)约 20 %-75 % 任选地包含约 1 %-10 % 二烯的选自下述(i)-(iv)的非晶形乙烯共聚物，(i)乙烯/丙烯，(ii)乙烯/丁烯-1，(iii)乙烯/辛烯-1 和(iv)它们的混合物，所述共聚物在室温下溶于二甲苯并且乙烯的含量约为 30 %-70 %；和

(c)约 2 %-30 % 选自下述(i)-(iv)的半结晶乙烯共聚物，(i)乙烯/丙烯，(ii)乙烯/丁烯-1，(iii)乙烯/辛烯-1 和(iv)它们的混合物，所述共聚物在室温下不溶于二甲苯并且乙烯的含量大于 90 %。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其中热塑性烯烃聚合物是一组合物，按重量计，它包含:

(a)至少一种包含下述(i)和(ii)的多相聚烯烃组合物:

(i)约 90 %-55 % 的丙烯聚合物材料，它选自全同立构指数大于 90 的丙烯均聚物，和丙烯与式 CH_2=CHR 的α-烯烃的结晶共聚物，其中 R 是 H 或 C_2-C_6 烷基，α-烯烃占共聚物的量小于 10 %，和

(ii)约 10 %-45 % 丙烯与式 CH_2=CHR 的α-烯烃的弹性共聚物，其中 R 是 H 或 C_2-C_6 烷基，α-烯烃占弹性共聚物的约 50 %-70 %，并且约 10 %-40 % 的弹性共聚物在室温下不溶于二甲苯，和

(b)每 100 份(a)约 5-50 份用金属茂催化剂制成的乙烯与 3-8 个碳原子α-烯烃的弹性共聚物。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，其中热塑性烯烃聚合物是一组合物，按重量计，它包含:

(a)约 30 %-50 % 全同立构指数大于 90 的丙烯均聚物，和

(b)约 70 %-50 % 包含下述(i)和(ii)的烯烃聚合物组合物:

(i)约 25 %-50 % 室温下在二甲苯中的溶解度小于或等于 4 % 的结晶丙烯均聚物，或者乙烯或α-烯烃的含量约为 0.5 %-3 % 并且室温下在二甲苯中的溶解度

小于或等于 4 % 的丙烯与乙烯或 4-8 个碳原子α-烯烃的结晶共聚物，和

(ii)约 50 %-75 % 乙烯和 4-8 个碳原子α-烯烃的非晶形共聚物，其中α-烯烃的含量约为 10 %-20 %，室温下该共聚物约有 10 %-40 % 溶于二甲苯。

6. 如权利要求 1 所述的组合物，其中热塑性烯烃聚合物是一组合物，按重量计，它包含:

(a)约 80 %-30 % 全同立构指数大于 90 的丙烯均聚物，和

(b)约 20 %-70 % 乙烯和 3-8 个碳原子α-烯烃的弹性共聚物，它任选地包含约 1 %-10 % 的二烯，并且乙烯的含量约为 30 %-70 %。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其中脂族α,β-不饱和二元羧酸酐是马来酐。

8. 如权利要求 1 所述的组合物，其中官能化聚合物选自(a)胺封端的聚环氧乙烷，(b)羟基封端的聚环氧乙烷，和(c)羟基封端的乙烯/环氧乙烷共聚物。

说　明　书

包含氧化聚乙烯蜡的可直接涂漆的热塑性烯烃聚合物组合物

本发明涉及包含用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝的聚合物和官能化聚合物添加剂的热塑性烯烃聚合物组合物.

热塑性烯烃聚合物（ thermoplastic olefins ）(TPO)是烯烃聚合物和聚烯烃弹性体的未交联的共混物. 它们可在密闭式混合机中经物理混合或在反应器中经聚合制得. 这些材料是不可涂漆或涂布的，原因是油漆或涂料由对诸如聚烯烃的非极性材料的粘附性非常差的诸如聚氨酯类、丙烯酸类、环氧类或蜜胺类的极性材料组成. 一般使用增粘剂作为 TPO 底材和涂层之间的连接层. 这个附加步骤增加了产品的费用，并且涂层并不非常耐用.

欧洲专利申请 662,496 披露了一种由聚烯烃或聚烯烃/橡胶共混物和 0.1-10 重量 % 至少一种聚合物添加剂组成的可涂漆或可印刷的聚合物组合物，所述添加剂是(a)由不饱和酸、酯或酐改性的聚烯烃或聚酯和(b)胺、羟基或烷氧基封端的聚氧乙烯，聚氧丙烯或两者共聚物的反应产物，例如马来酐改性的聚丙烯蜡和甲氧基封端的聚(环氧乙烷)二醇的反应产物.

欧洲专利申请 634,424 披露了一种聚丙烯和马来化聚丙烯与聚醚胺反应产物的共混物. 与聚丙烯和聚丙烯与马来化聚丙烯反应产物的共混物相比，上述共混物显示出改进的可涂漆性，改进的抗冲击性和优异的模塑流动性. 然而， EP 662,496 和 EP 634,424 中所披露的组合物在耐用性上都是差的.

这样，仍然需要能符合目前市场，尤其是汽车工业所需的对油漆粘附性和耐用性有更严格要求的 TPO 组合物.

按重量计，本发明的组合物包含:

(1)100 份包含全同立构指数至少是 80 的烯烃聚合物和烯烃聚合物橡胶的热塑性烯烃聚合物，该热塑性烯烃聚合物的橡胶含量至少是 20 %;

(2)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 5-20 份丙烯均聚物或者乙烯或α-烯烃含量约为 0.5%-20%的含有乙烯或 4-8 个碳原子α-烯烃的丙烯共聚物，两者均用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝并且酐的含量约为 2%-5%;

(3)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 3-20 份熔点低于 116 ℃并且酸值小于 40 的氧化聚乙烯蜡;

(4)与接枝聚合物的酐基反应的官能化聚合物，它选自下述(a)-(h):

(a)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-6 份胺封端的聚(亚烷基)二醇;

(b)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-6 份羟基封端的聚烯烃;

(c)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-6 份羟基封端的聚丁二烯;

(d)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-8 份羟基封端的烯烃/氧化烯共聚物;

(e)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-8 份羟基封端的聚环氧烷(polyalkylene oxide);

(f)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-8 份甲氧基封端的聚环氧烷;

(g)每 100 份热塑性烯烃聚合物约 2-8 份胺封端的烯烃/氧化烯共聚物；和

(h)它们的混合物;

(5)每 100 份热塑性烯烃聚合物任选地约 5-30 份用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝的聚烯烃橡胶，其中酐的含量至少为 0.3%但小于 3%并且含有乙烯和 3-8 个碳原子α-烯烃的聚合物，任选地含有约 0.5%-10%二烯，乙烯含量约为 30%-70%.

(6)每 100 份热塑性烯烃聚合物任选地约 5-20 份用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝的乙烯聚合物，其中酐的含量约为 1%-16%并且分子量 M_n 约为 500-5000，其前提是每 100 份热塑性弹性体同时存在至少 5 份酐接枝的聚丙烯或丙烯共聚物和 3 份氧化聚乙烯蜡.

注塑部件如由这种组合物制成的汽车保险杠可直接用极性油漆或涂料进行涂覆，在热塑性烯烃聚合物表面和油漆之间不需要增粘剂层，并且显示出优异的油漆粘附性和耐用性.

本发明组合物中的组分(1)是一种包含结晶烯烃聚合物和烯烃聚合物橡胶的热塑性烯烃聚合物，该热塑性烯烃聚合物的橡胶含量至少是 20 %．合适的热塑性烯烃聚合物包括如，

(a)按重量计，包含下述(i)-(iv)的组合物:

(i)约 10 %-60 %，较好约 20 %-50 %全同立构指数大于 90，较好为 95-98 的丙烯均聚物，或丙烯含量大于 85 %并且全同立构指数大于 85 的包含乙烯和/或 C_{4-8} α-烯烃的结晶丙烯共聚物;

(ii)约 30 %-60 %，较好约 30 %-50 %任选地包含约 1 %-10 %二烯的非晶形乙烯-丙烯或乙烯-丁烯共聚物，该共聚物在室温下溶于二甲苯并且乙烯的含量约为 30 %-70 %;

(iii)约 2 %-20 %，较好约 7 %-15 %室温下不溶于二甲苯并且乙烯含量大于 75 %但小于 92 %的半结晶乙烯-丙烯或乙烯-丁烯共聚物；和

(iv)约 5 %-20 %，较好约 7 %-15 %密度为 0.91-0.96 g/cm^3 并且熔体指数为 0.1-100 克/10 分钟，较好约 15-50 克/10 分钟的乙烯聚合物。乙烯均聚物较好。然而，也可以使用包含 8 %或更少的α-烯烃共聚单体的共聚物。

(b)按重量计，包含下述(i)-(iii)的组合物:

(i)约 20 %-70 %，较好约 50 %-70 %全同立构指数大于 90，较好为 95-98 的结晶丙烯均聚物，或丙烯含量大于 85 %并且全同立构指数大于 85 的包含乙烯和/或 C_{4-8} α-烯烃的结晶丙烯共聚物;

(ii)约 20 %-75 %，较好约 30 %-50 %，最好约 30 %-35 %任选地包含约 1 %-10 %，较好约 1 %-4%二烯的选自下述(1)-(4)的非晶形乙烯共聚物，(1)乙烯/丙烯，(2)乙烯/丁烯-1，(3)乙烯/辛烯-1 和(4)它们的混合物，所述共聚物在室温下溶于二甲苯并且乙烯的含量约为 30 %-70 %，较好约为 40 %-60 %；和

(iii)约 2 %-30 %，较好约 2 %-10 %，最好约 2 %-5 %选自下述(1)-(4)的半结晶乙烯共聚物，(1)乙烯/丙烯，(2)乙烯/丁烯-1，(3)乙烯/辛烯-1 和(4)它们的混合物，所述共聚物在室温下不溶于二甲苯并且乙烯的含量大于 90 %;

(c)按重量计，包含下述(i)-(ii)的组合物:

(i)至少一种包含下述(1)和(2)的多相聚烯烃(heterophasic polyolefin)组合物:

(1)约 90 %-55 %的丙烯聚合物材料，它选自全同立构指数大于 90 的丙烯均聚物，和丙烯与式 CH_2=CHR 的α-烯烃的结晶共聚物，其中 R 是 H 或 C_2-C_6 烷基，α-烯烃占共聚物的量小于 10 %，和

(2)约 10 %-45 %丙烯与式 CH_2=CHR 的α-烯烃的弹性共聚物，其中 R 是 H 或 C_2-C_6 烷基，α-烯烃占弹性共聚物的约 50 %-70 %，并且约 10 %-40 %的弹性共聚物在室温下不溶于二甲苯，和

(ii)每 100 份(c)(i)约 5-50 份，较好约 10-30 份，最好约 10-25 份用金属茂催化剂制成的乙烯与 3-8 个碳原子α-烯烃的弹性共聚物。若存在一种以上的多相聚烯烃(c)(i)，(多种)多相聚烯烃可以按任何比例相混和。

(d)按重量计，包含下述(i)-(ii)的组合物:

(i)约 30 %-50 %,较好约 35 %-45 %全同立构指数大于 90 的丙烯均聚物，和

(ii)约 70 %-50 %，较好约 65 %-55 %包含下述(1)和(2)的烯烃聚合物组合物:

(1)约 25 %-50 %室温下在二甲苯中的溶解度小于或等于 4 %的结晶丙烯

均聚物，或者乙烯或α-烯烃的含量约为 0.5 %-3 %并且室温下在二甲苯中的溶解度小于或等于 4 %的丙烯与乙烯或 4-8 个碳原子α-烯烃的结晶共聚物，和

(2)约 50 %-75 %乙烯和 4-8 个碳原子α-烯烃的非晶形共聚物，其中α-烯烃的含量约为 10 %-20 %，室温下该共聚物约有 10 %-40 %溶于二甲苯；和

(e)按重量计，包含下述(i)-(ii)的组合物：

(i)约 80 %-30 %，较好约 70 %-50 %全同立构指数大于 90 的丙烯均聚物，和

(ii)约 20 %-70 %，较好约 30 %-50 %乙烯和 3-8 个碳原子α-烯烃的弹性共聚物，它任选地包含约 1 %-10 %，较好约 1 %-4 %的二烯，并且乙烯的含量约为 30 %-70 %，较好约为 40 %-60 %。

热塑性烯烃聚合物(a)和(c)是较好的。

热塑性烯烃聚合物(a)和(b)以及组合物(c)(i)和(d)(ii)一般可经顺序聚合以至少两个阶段制得。或者，分开制备各组分，然后通过熔融捏合或熔融共混将其混合在一起。聚合条件和聚合催化剂在美国专利 5,143,978； 5,302,454； 5,360,868 和 5,486,419 中有较详细的描述，其内容在此参考引用。顺序聚合较好。

对于 TPO(a)，(i)可在第一个反应器中制得，(ii)和(iii)可在第二个反应器中制得，而(iv)可在第三个反应器中制得。或者，(iv)可在第二个反应器中制得，而(ii)和(iii)可在第三个反应器中制得。

对于 TPO(b)，(i)、(ii)和(iii)宜在一个反应器或一系列反应器中分至少两个阶段经下述过程制得，首先使丙烯聚合成(i)，然后在(i)和第一个阶段所用的催化剂存在下使乙烯和丙烯、丁烯-1 或辛烯-1 或它们的混合物进行聚合，形成(ii)和(iii)。聚合可在液相或气相或液-气相中进行。

对于 TPO(b)，可以使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂或齐格勒-纳塔和金属茂催化剂的混合物来制备(i)。可以使用齐格勒-纳塔催化剂或金属茂催化剂或两者的混合物来制备组分(ii)和(iii)，当按顺序聚合来制备 TOP 时，一种类型的催化剂用于一个阶段，而其它类型的催化剂用于下面的阶段。

在制备热塑性烯烃聚合物中所用的 C_{4-8} α-烯烃例如包括丁烯-1； 戊烯-1； 己烯-1； 4-甲基戊烯-1 和辛烯-1。

二烯(若存在的话)一般为丁二烯； 1,4-己二烯； 1,5-己二烯或亚乙基降冰片烯。

组分(2)是丙烯均聚物或含有乙烯或 4-8 个碳原子α-烯烃的丙烯共聚物，它用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝并且乙烯或α-烯烃的含量约为 0.5%-20%，较好约

为 1 %-10 %，最好约为 1 %-5 %．该聚合物的酐含量约为 2 %-5 %，较好约为 3 %-4 %，并且其分子量 M_n 较好约为 2500-25,000，更好约为 3000-10,000．马来酐是较好的酐．每 100 份热塑性烯烃聚合物，组分(2)的量约为 5-20 份，较好约为 8-16 份，最好约为 10-14 份．

组分(3)是熔点低于 116 ℃并且酸值小于 40 的氧化聚乙烯蜡．不管是否存在马来酐接枝的橡胶，每 100 份热塑性聚烯烃，该氧化蜡的量约为 3-20 份，较好约为 5-15 份，最好约为 5-10 份．

组分(4)是与接枝聚合物(2)、(5)和(6)(若后两者存在的话)中的酐基反应的官能化聚合物，它选自(a)胺封端的聚(亚烷基)二醇，(b)羟基封端的聚烯烃，(c)羟基封端的聚丁二烯，(d)羟基封端的烯烃/氧化烯共聚物，(e)羟基封端的聚环氧烷，(f)甲氧基封端的聚环氧烷，(g)胺封端的烯烃/氧化烯共聚物，和(h)它们的混合物．

每 100 份热塑性烯烃聚合物，组分(4)(a)(若存在的话)的用量约为 2-6 份，较好约为 2-4 份．聚(亚烷基)二醇例如可为聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇和丙二醇的共聚物、聚(1,2-丁二醇)和聚(1,4-丁二醇)．

每 100 份热塑性烯烃聚合物，组分(4)(b)(若存在的话)的用量约为 2-6 份，较好约为 2-4 份．聚乙烯是较好的聚烯烃，尽管也可以使用聚丙烯、聚丁烯和乙烯与其它α-烯烃的共聚物．

每 100 份热塑性烯烃聚合物，组分(4)(c)(若存在的话)的用量约为 2-6 份，较好约为 2-4 份．

每 100 份热塑性烯烃聚合物，组分(4)(d)(若存在的话)的用量约为 2-8 份，较好约为 2-6 份．乙烯/环氧乙烷共聚物较好，尽管也可以使用其它的共聚物如乙烯/1,2-环氧丙烷、丙烯/环氧乙烷、丁烯/环氧乙烷和丁烯/1,2-环氧丙烷共聚物．以 100 % 共聚物为基准计，氧化烯的量可约为 10 %-99.9 %，较好约为 50 %-98 %，最好约为 75 %-95 %．

每 100 份热塑性烯烃聚合物，组分(4)(e)(若存在的话)的用量约为 2-8 份，较好约为 2-6 份．聚乙二醇较好，然而，也可以使用聚丙二醇、乙二醇和丙二醇的共聚物、聚(1,2-丁二醇)和聚(1,4-丁二醇)．

每 100 份热塑性烯烃聚合物，组分(4)(f)(若存在的话)的用量约为 2-8 份，较好约为 2-6 份．合适的聚环氧烷为如(4)(e)中所述的那些．

每 100 份热塑性烯烃聚合物，组分(4)(g)(若存在的话)的用量约为 2-8 份，较好约为 2-6 份．氧化烯的量可约为 10 %-99.9 %，较好约为 50 %-98 %，最好约为 75 %-95 %．合适的烯烃/氧化烯共聚物的例子如(4)(d)中所述．

当使用官能化聚合物的混合物时，以官能化聚合物的总量为基准各组分的量可在约 0.1 % 至约 99.9 % 的很宽的范围内变化。以官能化聚合物的总量计，较好的是一种组分的用量为>50 %，较好为>60 %。

代替将官能化聚合物直接加入热塑性烯烃聚合物的做法是，可以分开制备官能化聚合物和酐接枝的聚丙烯或乙烯/丙烯共聚物的加合物，然后与热塑性烯烃聚合物共混。

任选的组分(5)是用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝并且含有乙烯和 3-8 个碳原子α-烯烃的聚合物，任选地含有约 0.5%-10%，较好约 2 %-6 % 二烯的聚烯烃橡胶。酐接枝的聚烯烃橡胶的乙烯含量约为 30 %-70 %，较好约为 40 %-60 %，并且其酐的含量至少为 0.3 % 但小于 3 %。马来酐是较好的酐。每 100 份热塑性烯烃聚合物，酐接枝的橡胶(若存在的话)的用量约为 5-30 份，较好约为 5-15 份，最好约为 5-12 份。

任选的组分(6)是用脂族α,β-不饱和二元羧酸酐接枝并且酐的含量约为 1%-16%(重量)，较好约为 2%-13 %，最好约为 3 %-13 % 的乙烯聚合物。马来酐是较好的酐。乙烯均聚物较好。然而，也可以使用含 10 % 或更少α-烯烃共聚单体的共聚物。该乙烯聚合物的分子量 M_n 宜约为 500-5000，较好约为 600-2000，最好约为 600-1000。当使用组分(6)时，每 100 份热塑性烯烃聚合物，其用量约为 5-20 份，较好约为 5-10 份，其前提是每 100 份热塑性烯烃聚合物同时存在至少 5 份酐接枝的聚丙烯或丙烯共聚物和 3 份氧化聚乙烯蜡。

本发明的组合物也可包含其它常规的添加剂，例如抗氧剂；稳定剂；增量油如石蜡油和环烷油；填料如 $CaCO_3$、滑石、炭黑和氧化锌，或阻燃剂。

若使用非聚合物添加剂如导电或不导电炭黑的话，则它们宜在官能化聚合物与酐接枝的聚合物反应之后加入。添加剂也可以分散在聚合物，较好为烯烃聚合物中的分散体的形式加入。

可在开放式辊炼机，密闭式混合机(Banbury 或 Haake 混合机)或单螺杆或双螺杆挤压机中将组合物的各组分进行混合或熔融共混。

本发明的组合物可以任何方式制成，例如通过挤压、压塑和热成型。注塑较好。它们也可以与其它聚烯烃材料如丙烯均聚物、共聚物和接枝共聚物；乙烯均聚物和共聚物，或热塑性烯烃聚合物如上述的那些烯烃进行共挤压或共注塑。它们也可以与烯烃基动态硫化弹性体或与烯烃相容的热塑性弹性体如苯乙烯/丁二烯共聚物进行共挤压或共注塑。

为了对油漆粘附性进行较严格的试验，使用针孔型浇口(pin-gated)模具(而非

模塑热塑性烯烃聚合物所常用的扇形浇口(fan-gated)模具)来制备试验所用的样品。耐用性取决于油漆的厚度，油漆或膜越厚，耐用性就越好．在下述实施例和对比例中，只采用膜厚约为 1.2 密耳的一层油漆层，这是一个非常严格的试验。在汽车工业中采用的典型的耐用性试验也使用摩擦系数低的面漆，它会降低试验的严密性．在下述实施例和对比例中不使用面漆．

试验所用的样品经下述过程制得，将各组分干混，在温度为 450°F 的双螺杆挤压机中进行反应性混合，使所得的材料成粒。将粒料注塑成盘，用约 1.2 密耳至 2 密耳厚的 DuPont 872 白漆涂层对该盘进行涂覆，并在 250 °F 的温度下固化 30 分钟．在涂覆过的盘上与盘浇口区相反的侧面上划出方格图案，各方格的大小约为 1/4 英寸．将胶带(3M 898)压到油漆上，并扯下，以测试所剥离的油漆的量即油漆的粘附性．将 % 破坏记为扯一次后由胶带所剥离的方格 %．使用带有 C 型细磨头组件和 1 磅负载的泰伯磨耗试验机来测定耐用性．将涂覆过的盘放在 70 ℃的烘箱内 1 小时，取出并放在磨耗试验机的平台上．使细磨头与涂覆过的表面相接触，使盘旋转规定的循环次数．将从细磨头对着的整个圆周上剥离的油漆的量记为 % 破坏。

对可接受的油漆粘附性设置的标准是，在第一次扯下之后，在盘浇口区中的破坏<50 %，在与浇口区相反的区域中的破坏<10 %，而在第五次扯下之后，在浇口区中的破坏<85 %，在与浇口区相反的区域中的破坏<50 %．在 100 次循环之后，令人满意的耐用性标准是破坏<50 %．

在本说明书中，除非另有说明外，所有的份数和百分数均以重量计。

实施例 1-4 和对比例 1-3

实施例 1-4 说明了含有热塑性烯烃聚合物(TPO)、马来酐接枝的聚丙烯(MA-g-PP)、氧化聚乙烯蜡和胺封端的聚环氧乙烷(ATPEO)，含有或不含马来酐接枝的聚烯烃橡胶(MA-g-橡胶)的组合物的油漆粘附性和耐用性．同样说明了氧化聚乙烯蜡的熔点的影响．结果列于表 1 中．

在表 1 中，TPO1 包含 55 % 丙烯均聚物、3 % 丙烯含量约为 10 % 并且在室温下不溶于二甲苯的半结晶乙烯/丙烯共聚物、30 % 乙烯含量为 50 % 并且在室温下溶于二甲苯的非晶形乙烯/丙烯共聚物橡胶和 12 % 熔体指数约为 50 克/10 分钟的乙烯均聚物．

MA-g-橡胶 1 是购自 Exxon Chemical Company 的包含 0.7 % 接枝马来酐的 Exxelor VA-1803 乙烯/丙烯橡胶．MA-g-橡胶 2 是购自 Uniroyal Chemical

Company, Inc.的包含 0.4 % 接枝马来酐、门尼粘度(ML 1+4 在 125 ℃)为 60 并且乙烯/丙烯之比为 75/25 的 Royaltuf 465A 乙烯/丙烯/非共轭二烯三元共聚物橡胶。

MA-g-PP 是购自 Eastman Chemical Company 的 Epolene E-43 马来酐改性的聚丙烯蜡.

ATPEO 是购自 Huntsman Corporation 的 XTJ-418 单胺封端的聚环氧乙烷.

抗氧剂是购自 CIBA Specialty Chemicals Company 的 Irganox B 225，它是 1 份 Irganox 1010(四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷)和 1 份 Irgafos 168(亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯抗氧剂)的共混物.

Petrolite C-3500 氧化聚乙烯蜡， Petrolite C-9500 氧化聚乙烯蜡和 Petrolite E-2020 氧化聚乙烯蜡均购自 Petrolite Corporation . 这些蜡的熔点和其它性能列于表 2 中. 在表 2 中，括号中的数值是估算值.

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
TOP1	100	100	100	100	100	100
MA-g-橡胶 1	5	5	--	5	--	5
MA-g-橡胶 2	5	5	--	5	--	5
MA-g-PP	10	10	10	10	10	10
Petr.C-3500	5	--	10	--	--	--
Petr.C-9500	--	5	--	--	--	--
Petr.E-2020	--	--	--	--	10	5
ATPEO	3	3	3	3	3	3
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性						
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	12/0	42/3	12/6	64/0	64/18	48/18
第三次扯	30/8	48/9	36/12	80/40	76/42	56/48
第五次扯	46/36	70/25	50/36	94/65	94/66	84/68
耐用性 % 破坏						
25 次循环	0	0	0	25	14	40
100 次循环	6	22	20	60	50	80

表　　2

	酸值	M_n	在 149 ℃时的粘度 cp	密度 g/cm^3	熔体指数 克/10 分钟	熔点 ℃
AC 307	5-9	50,000	85,000	0.98	>1,000	140
AC 325	25	6,000	4,400	0.99	>2,000	136
Petr.C-8500	9	(8,000)	(6,000)	--	>2,000	95
Petr.C-7500	15	(6,000)	(4,000)	--	>3,000	97
Petr.C-3500	24	1,500	30	--	>5,000	96
Petr.C-9500	31	(1,000)	(20)	--	>5,000	94
Petr.E-2020	22	2,500	75	--	>5,000	116
Petr.E-1040	40	(1,500)	25	--	>5,000	106

实施例 1 和 2 说明了当氧化聚乙烯蜡与 TPO 、 MA-g-PP 、 MA-g-橡胶和 ATPEO 一起使用时在油漆粘附性和耐用性上的改进. 对比例 1 不含氧化聚乙烯蜡. 实施例 3 和 4 说明了在没有 MA-g-橡胶的情况下氧化蜡能产生良好的油漆粘附性和耐用性. 对比例 2 和 3 说明了并非所有的氧化聚乙烯蜡在本发明的组合物中都是有效的.

实施例 5-7 和对比例 4-6

这些实施例和对比例说明了使用各种熔点的氧化聚乙烯蜡对油漆粘附性和耐用性的影响. 除了包含 TPO 外, 所有的配方也都包含 MA-g-橡胶、 MA-g-PP 和 ATPEO .

TPO1 、 MA-g-橡胶、 MA-g-PP 、抗氧剂和 ATPEO 与实施例 1-4 中所述的相同.

结果列于表 3 中. 蜡的熔点和其它性能列于表 2 中.

表 3

	对比例 4	对比例 5	对比例 6	实施例 5	实施例 6	实施例 7
TPO1	100	100	100	100	100	100
MA-g-橡胶 1	5	5	5	5	5	5
MA-g-橡胶 2	5	5	5	5	5	5
MA-g-PP	10	10	10	10	10	10
Petr.E-1040	--	--	5	--	--	--
Petr.C-3500	--	--	--	10	--	--
Petr.C-7500	--	--	--	--	5	--
Petr.C-8500	--	--	--	--	--	5
AC 307	5	--	--	--	--	--
AC 325	--	5	--	--	--	--
ATPEO	3	3	3	3	3	3
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性						
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	80/80	90/99	18/12	6/0	0/0	36/0
第三次扯			84/36	30/0	78/0	28/12
第五次扯			84/78	70/11	78/12	60/42
耐用性 % 破坏						
25 次循环	90	95	0	0	0	0
100 次循环	98	98	0	0	0	40

表 3 表明熔点为 116 ℃或更高或者酸值为 40 或更高的蜡不能获得合适的油漆粘附性或耐用性(对比例 4-6).

实施例 8-9 和对比例 7-9

这些实施例和对比例说明了使用各种熔点的氧化聚乙烯蜡对除了含 TPO 外还含 MA-g-PP 和 ATPEO 但不含 MA-g-橡胶的组合物的影响.

TPO 、 MA-g-PP 、 ATPEO 和抗氧剂与实施例 1-4 中所述的相同. 结果列于表 4 中. 氧化聚乙烯蜡的熔点和其它性能列于表 2 中.

表 4

	对比例 7	对比例 8	对比例 9	实施例 8	实施例 9
TPO1	100	100	100	100	100
MA-g-PP	10	10	10	10	10
Petr.E-1040	--	--	10	--	--
Petr.C-7500	--	--	--	10	--
Petr.C-8500	--	--	--	--	10
AC 307	10	--	--	--	--
AC 325	--	10	--	--	--
ATPEO	3	3	3	3	3
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性					
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	60/100	86/90	54/0	6/0	0/0
第三次扯			70/26	48/0	36/0
第五次扯			70/54	72/0	60/12
耐用性 % 破坏					
25 次循环	0	15	0	0	0
100 次循环	0	60	0	0	0

表 4 表明若采用熔点低于 116 ℃并且酸值小于 40 的氧化聚乙烯蜡(实施例 8 和 9)，则可以获得良好的粘附性和耐用性。

实施例 10-12 和对比例 10-11

这些实施例和对比例说明了在包含两种不同多相聚烯烃、金属茂橡胶、MA-g-PP 和与 MA-接枝聚合物反应的官能化聚合物、含和不含 MA-g-橡胶的热塑性烯烃聚合物组合物中使用氧化聚乙烯蜡的效果. 该组合物也包含滑石和导电炭黑作为填料. 结果列于表 5 中.

在表 5 中，多相聚烯烃 1 包含 85-86 % 聚丙烯和 14-15 % 非晶形乙烯/丙烯共聚物，其中 57 % 是乙烯， 43 % 是丙烯，并且它购自 Montell USA Inc.. 多相聚烯烃 2 包含 86.4 % 聚丙烯、 9.45 % 在室温下溶于二甲苯的非晶形乙烯/丙烯共聚

物和 4.15 % 在室温下不溶于二甲苯的半结晶乙烯/丙烯共聚物，并且它购自 Montell USA Inc.。 MA-g-PP 和 MA-g-橡胶如实施例 1-4 中所述。

Engage 8150 乙烯/辛烯共聚物橡胶包含 25 % 的辛烯，它购自 DuPont-Dow Elastomers。 HPVM 2203 羟基封端的聚丁烯购自 Shell Chemical Company。

炭黑母料是 Colonial 3300 炭黑，它是一种 50 % N-100 炭黑在低密度聚乙烯中的母料，并且它购自 Colonial Rubber Company。滑石是 Polar 9603 滑石，它购自 Polar Minerals。抗氧剂和 ATPEO 与实施例 1-4 中所述的相同。

表 5

	对比例 10	对比例 11	实施例 10	实施例 11	实施例 12
多相聚烯烃 1	50	50	50	50	50
多相聚烯烃 2	30	30	30	30	30
Engage 8150	20	20	20	20	20
MA-g-PP	10	10	10	10	10
MA-g-橡胶 1	5	5	5	--	--
MA-g-橡胶 2	5	5	5	--	--
Petr. C-3500	--	--	5	--	--
Petr. C-9500	--	--	--	5	10
羟基聚丁烯	--	--	--	2	2
ATPEO	3	4	3	3	3
滑石	2	2	2	2	2
炭黑母料	4	4	4	4	4
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性					
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	100/100	100/100	46/8	40/0	32/0
第三次扯			60/20	66/20	42/16
第五次扯			80/30	80/48	62/42
耐用性 % 破坏					
25 次循环	100	100	0	0	0
100 次循环	100	100	0	18	12

不含蜡的对比例 10 和 11 显示出非常差的油漆粘附性和耐用性. 使用蜡并含有 MA-g-PP，含或不含 MA-g-橡胶都能获得良好的粘附性和耐用性. 实施例 11 和 12 表明 ATPEO 和羟基化的聚丁烯的混合物可以用作该组合物的官能化聚合物组分.

实施例 13-17 和对比例 12-14

这些实施例和对比例说明了在包含两种不同热塑性烯烃聚合物、 MA-g-PP 或 MA-g-E/P 和与 MA-接枝聚合物反应的官能化聚合物、含和不含 MA-g-橡胶的组合物中使用氧化聚乙烯蜡的效果. 结果列于表 6 中.

在表 6 中， TPO2 包含 68 % 乙烯含量为 2.6 % 的乙烯/丙烯共聚物、 2 % 在室温下不溶于二甲苯的半结晶乙烯/丙烯共聚物和 30 % 在室温下溶于二甲苯的非晶形乙烯/丙烯共聚物.

TPO1 、 MA-g-PP 和 MA-g-橡胶 1 如实施例 1-4 中所述.

MA-g-E/P 是 ACX 597 马来酐接枝的乙烯/丙烯共聚物，它购自 Allied Signal Inc.. 在实施例 16 和 17 以及对比例 13 和 14 中,MA-g-E/P 分别以与 ATPEO 的 10/3 或 10/4 的加合物的形式加入. ATPEO 和抗氧剂与实施例 1-4 中所述的相同.

表 6

	对比例 12	对比例 13	对比例 14	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
TPO1	--	100	100	--	100	100	100	100
TPO2	100	--	--	100	--	--	--	--
MA-g-橡胶 1	10	--	--	10	10	--	10	10
MA-g-PP	10	--	--	10	--	--	--	--
MA-g-E/P	--	--	--	--	10	10	--	--
10/3 加合物	--	13	--	--	--	--	13	--
10/4 加合物	--	--	14	--	--	--	--	14
Petr. C-9500	--	--	--	--	--	10	--	--
Petr. C-3500	--	--	--	5	5	--	5	5
ATPEO	3	--	--	3	3	3	--	--
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性								
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	70/18	85/62	84/58	36/0	42/8	24/6	42/8	36/6
第三次扯	100/32	100/82	100/74	54/9	48/36	48/24	54/36	42/12
第五次扯		../100	../100	78/24	82/42	82/48	82/42	56/36
耐用性 % 破坏								
25 次循环	70	100	100	0	10	16	32	35
100 次循环	80	100	100	22	35	30	38	42

不含蜡的对比例 12-14 显示出非常差的油漆粘附性和耐用性．使用蜡并含有 MA-g-PP 或 MA-g-E/P，含或不含 MA-g-橡胶都能获得良好的粘附性和耐用性．

实施例 18-22 和对比例 15

这些实施例和对比例说明了在含 MA-g-PP 、与 MA-接枝聚合物反应的官能化聚合物和滑石填料、含和不含 MA-g-橡胶的热塑性烯烃聚合物组合物中使用氧化聚乙烯蜡的效果．结果列于表 7 中．

在表 7 中，羟基封端的聚丁二烯是 PolyBD R-45HT 羟基封端的聚丁二烯，它购自 Elf Atochem． TPO1 、 MA-g-橡胶和 MA-g-PP 如实施例 1-4 中所述．滑石是 Jetfill 700C 滑石，它购自 Luzenac America．羟基封端的聚丁烯和滑石如实施例 10-12 中所述．抗氧剂和 ATPEO 与上述实施例中所述的相同．

表 7

	对比例 15	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22
TPO1	100	100	100	100	100	100
MA-g-橡胶 1	5	5	5	5	--	--
MA-g-PP	10	10	10	10	10	10
MA-g-橡胶 2	5	--	--	--	--	--
Petr. C-9500	--	--	--	--	10	10
Petr. C-3500	--	5	10	10	--	--
滑石	10	10	10	10	20	10
羟基聚丁二烯	--	--	--	3	2	--
羟基聚丁烯	--	--	--	--	--	2
ATPEO	3	3	3	--	3	3
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性						
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	98/48	3/0	0/0	0/0	1/0	0/3
第三次扯	../100	26/0	0/6	9/0	1/0	24/16
第五次扯		54/3	6/14	16/6	1/0	42/42
耐用性 % 破坏						
25 次循环	95	0	0	0	0	0
100 次循环	95	0	0	0	0	0

不含蜡的对比例 15 显示出非常差的油漆粘附性和耐用性．使用蜡并含有 MA-g-PP，含或不含 MA-g-橡胶都能获得良好的粘附性和耐用性(实施例 18-22)．实施例 21 和 22 表明 ATPEO 和羟基封端的聚丁烯或羟基封端的聚丁二烯的混合物可以用作该组合物的官能化聚合物组分。

实施例 23-29 和对比例 16

这些实施例和对比例说明了在含 MA-g-PP 、 ATPEO 或羟基封端的乙烯/环氧乙烷共聚物、含或不含 MA-g-橡胶的热塑性烯烃聚合物组合物中使用氧化聚乙烯蜡的效果。一些组合物包含滑石作为填料，而所有的组合物均包含导电或不导电的炭黑．结果列于表 8 中．

在表 8 中，炭黑与实施例 10-12 中所述的相同． Printex XE-2 导电炭黑购自 Degussa Corporation． Vulcan XC-72 和 Vulcan PA-90 导电炭黑均购自 Cabot Corporation．在实施例 27 和 29 中， Printex XE-2 导电炭黑以分散在含 0.2 pph B 225 抗氧剂的颗粒化 TPO1 中的 23 % 分散体的形式加入．炭黑在分散体中的量列于括号内．在实施例 28 中， Vulcan XC-72 导电炭黑以分散在含 0.2 pph B 225 抗氧剂的颗粒化 TPO1 中的 33 % 分散体的形式加入．炭黑在分散体中的量列于括号内．实施例 27-29 中的(TPO1)是指用作导电炭黑分散体的基体的 TPO1 的量．

羟基封端的 E/EO 1 是分子量 M_n 为 2250 并且羟基数为 22 的 Unithox 480 羟基封端的乙烯/环氧乙烷共聚物，它购自 Petrolite Corporation． TPO1 、 MA-g-橡胶和 MA-g-PP 如实施例 1-4 中所述．抗氧剂和 ATPEO 与上述实施例中所述的相同．滑石与实施例 18-22 中所述的相同．

表 8

	对比例 16	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29
TPO1	100	100	100	100	100	74	72	74
(TPO1)	--	--	--	--	--	(26)	(28)	(26)
MA-g-橡胶 1	5	10	10	10	10	10	12	10
MA-g-PP	10	10	10	10	10	10	12	10
MA-g-橡胶 2	5	--	--	--	--	--	--	--
Petr. C-3500	--	5	5	10	10	10	--	10
滑石	--	10	10	--	--	--	--	20
炭黑	--	2	--	--	--	--	--	--
Printex XE-2	2	--	2	--	--	--	--	--
Vulcan XC-72	--	--	--	10	--	--	--	--
Vulcan PA-90	--	--	--	--	10	--	--	--
分散的 XE-2	--	--	--	--	--	(6)	--	(6)
分散的 XC-72	--	--	--	--	--	--	(14)	--
ATPEO	3	3	3	3	--	3	3.6	3
羟基 E/EO 1	--	--	--	--	3	--	--	--
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.24	0.2
油漆粘附性								
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	100/48	0/0	0/0	0/0	18/0	8/6	18/0	0/0
第三次扯	../100	9/0	12/6	0/0	24/0	50/12	48/0	0/6
第五次扯		20/6	23/32	6/2	42/4	74/30	76/18	15/18
耐用性 % 破坏								
25 次循环	40	0	0	0	0	2	5	0
100 次循环	50	0	30	0	10	20	40	0

不含蜡的对比例 16 显示出非常差的油漆粘附性和耐用性. 使用蜡并含有 MA-g-PP 、官能化聚合物和填料, 含或不含 MA 接枝橡胶都能获得良好的粘附性和耐用性. 实施例 26 表明羟基封端的乙烯/环氧乙烷共聚物可以用作官能化聚合物, 而不需要使用 ATPEO .

实施例 30-37

实施例 30-34 说明了含包括两种多相聚烯烃和乙烯/辛烯共聚物橡胶的 TPO 以及 MA-g-PP 、 MA-g-橡胶、氧化聚乙烯蜡、作为官能化聚合物的 ATPEO 或羟基封端的 E/EO 共聚物并且任选地含有导电炭黑填料的组合物可以获得良好的油漆粘附性和耐用性. 结果列于表 9 中.

包含 TPO1 、 MA-g-PP 、 MA-g-橡胶、氧化聚乙烯蜡、作为官能化聚合物的羟基封端的聚乙烯或羟基封端的 E/EO 共聚物并且任选地包含滑石作为填料(实施例 35-37)的组合物也可以获得良好的油漆粘附性和耐用性. 结果列于表 9 中.

在实施例 32-34 中, Vulcan XC-72 导电炭黑以分散在含 0.2 pph B 225 抗氧剂的颗粒化 TPO1 中的 33 % 分散体的形式加入. 炭黑在分散体中的量列于括号内. 实施例 32-34 中的(TPO1)是指用作导电炭黑分散体的基体的 TPO1 的量.

多相聚烯烃 1 和 2 如实施例 10-12 中的所述. TPO1 、 MA-g-PP 和 MA-g-橡胶 1 如实施例 1-4 中的所述.导电炭黑如实施例 23-29 中的所述.抗氧剂和 ATPEO 与上述实施例中所述的相同. 滑石与实施例 18-22 中所述的相同.

羟基封端的 E/EO 1 如实施例 23-29 中的所述. 羟基封端的 E/EO 2 是分子量 M_n 为 2400 并且羟基数为 18 的 Unithox 580 羟基封端的乙烯/环氧乙烷共聚物, 它购自 Petrolite Corporation . 羟基封端的聚乙烯是 Unilin 425 羟基封端的聚乙烯, 它购自 Petrolite Corporation .

表 9

	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37
TPO1	--	--	--	--	--	100	100	100
(TPO1)	--	--	(23.3)	(23.3)	(23.3)	--	--	--
多相聚烯烃 1	50	50	38.3	38.3	38.3	--	--	--
多相聚烯烃 2	30	30	23.3	23.3	23.3	--	--	--
Engage 8150	20	20	15.1	15.1	15.1	--	--	--
MA-g-PP	15	15	11.5	17.25	17.25	10	10	10
MA-g-橡胶 1	15	15	11.5	17.25	17.25	5	10	5
Petr. C-3500	10	10	11.5	11.5	11.5	10	10	10
Vulcan XC-72	--	10	--	--	--	--	--	--
分散的 XC-72	--	--	(10)	(10)	(10)	--	--	--
羟基 E/EO 1	--	--	--	--	4	--	--	--
羟基 E/EO 2	--	--	--	--	--	3	--	3
羟基 PE	--	--	--	--	--	--	3	--
滑石	--	--	--	--	--	--	--	20
ATPEO	4	4	3	4	--	--	--	--
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性								
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	22/0	22/0	0/0	0/0	0/0	0/0	18/0	0/3
第三次扯	38/0	50/12	0/0	0/0	0/0	45/8	36/6	0/18
第五次扯	64/12	74/28	0/0	0/0	0/0	78/40	42/18	10/38
耐用性 % 破坏								
25 次循环	0	0	0	0	0	0	0	0
100 次循环	10	0	0	0	2	0	0	0

实施例 38-40 和对比例 17-18

这些实施例和对比例说明了在包含 MA-g-PP 和与接枝聚合物中的马来酐基反应的官能化聚合物、含和不含 MA-g-橡胶的热塑性烯烃聚合物组合物中使用氧

化聚乙烯蜡的效果．结果列于表 10 中．

在表 10 中，TPO3 是下述三种组分的共混物：40 份熔体流动速度约为 12 克/10 分钟并且在室温下二甲苯可溶物为 4 %、购自 Montell USA Inc.的结晶丙烯均聚物；60 份含分散在 32 % 丙烯均聚物母体（在室温下二甲苯可溶物为 2.3 %）中的 68 %(重量)乙烯/1-丁烯共聚物(在室温下二甲苯可溶物为 35 %,其中 82 % 是乙烯)的烯烃聚合物组合物；和每 100 份聚合物 0.2 份 Irganox B 225 抗氧剂．

MA-g-橡胶 1 和 MA-g-PP 如实施例 1-4 中的所述．羟基封端的 E/EO2 如实施例 30-37 中的所述．抗氧剂和 ATPEO 与上述实施例中所述的相同．

表 10

	对比例 17	对比例 18	实施例 38	实施例 39	实施例 40
TPO3	100	100	100	100	100
MA-g-橡胶 1	--	--	10	15	15
MA-g-PP	10	20	10	15	15
Petr. C-3500	--	--	10	10	10
ATPEO	3	4	3	4	--
羟基 E/EO2	--	--	--	--	4
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性					
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	72/12	85/0	32/6	12/0	18/0
第三次扯	82/32	100/24	52/24	35/12	24/6
第五次扯	100/56		68/42	50/24	42/24
耐用性 % 破坏					
25 次循环	90	100	0	12	18
100 次循环	95	100	24	32	36

不含蜡的对比例 17 和 18 显示出非常差的油漆粘附性和耐用性．使用蜡并含有 MA-g-PP 和 MA-g-橡胶都能获得良好的粘附性和耐用性．实施例 40 表明羟基封端的乙烯/环氧乙烷共聚物可以用作该组合物的官能化聚合物组分，而不需要使用 ATPEO．

实施例 41-45 和对比例 19-20

这些实施例和对比例说明了在包含 MA-g-PP、作为官能化聚合物的 ATPEO 或羟基封端的乙烯/环氧乙烷共聚物并且任选地包含 MA-g-橡胶的两种不同的热塑性烯烃聚合物中使用氧化聚乙烯蜡的效果. 一种组合物也包含滑石作为填料. 结果列于表 11 中.

在表 11 中, TPO 或可为(1)一种熔体流动速度约为 5 dg/min 并且全同立构指数大于 90 的购自 Montell USA Inc.的丙烯均聚物和购自 Enichem America Inc.的含 4 % 亚乙基降冰片烯的 Dutral 4038 乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物橡胶的共混物, 或可为(2)多相聚烯烃 3, 它包含(a)35 % 全同立构指数(定义为二甲苯不溶分数)为 97.5 的丙烯均聚物, (b)6.9 % 在室温下不溶于二甲苯的半结晶乙烯-丙烯共聚物和(c)58.1 % 在室温下溶于二甲苯的非晶形乙烯-丙烯共聚物橡胶.

MA-g-PP 和 MA-g-橡胶 1 如实施例 1-4 中的所述. 羟基封端的 E/EO2 如实施例 30-37 中的所述. 抗氧剂和 ATPEO 与上述实施例中所述的相同. 滑石与实施例 18-22 中所述的相同.

表 11

	对比例 19	对比例 20	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 45
聚丙烯	70	--	70	--	--	--	70
Dutral 4038	30	--	30	--	--	--	30
多相聚烯烃 3	--	100	--	100	100	100	--
MA-g-橡胶 1	--	--	10	10	10	10	10
MA-g-PP	10	10	10	10	10	10	10
Petr. C-3500	--	--	10	5	10	10	10
滑石	--	--	--	--	--	--	10
ATPEO	3	3	3	3	3	--	--
羟基 E/EO2	--	--	--	--	--	3	3
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性							
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	78/24	46/12	26/6	12/0	6/0	12/3	0/0
第三次扯	100/32	68/28	38/6	22/6	18/0	16/6	12/0
第五次扯	--/68	100/48	56/18	36/24	24/12	18/12	36/12
耐用性 % 破坏							
25 次循环	42	24	0	8	0	0	0
100 次循环	76	68	15	24	8	6	0

不含蜡的对比例 19 和 20 显示出非常差的油漆粘附性和耐用性. 使用蜡并含有 MA-g-PP 和 MA-g-橡胶都能获得良好的粘附性和耐用性. 实施例 44 和 45 表明羟基封端的乙烯/环氧乙烷共聚物可以代替 ATPEO 用作官能化聚合物.

实施例 46-51

这些实施例说明了在含 MA-g-PP 、马来酐接枝的聚乙烯和与接枝聚合物中的马来酐基反应的官能化聚合物、含和不含 MA-g-橡胶的热塑性烯烃聚合物组合物中使用氧化聚乙烯蜡的效果. 结果列于表 12 中.

在表 12 中， Ceramer 67 马来酐接枝的聚乙烯的分子量 M_n 为 655，马来酐含量为 3.8 % 并且熔点为 97 ℃，它购自 Petrolite Corporation． Ceramer 1608 马来酐接枝的聚乙烯的分子量 M_n 为 700，马来酐含量为 12.7 % (重量)并且熔点为 121 ℃，它购自 Petrolite Corporation 。

TPO1 、 MA-g-橡胶 1 和 MA-g-PP 如实施例 1-4 中的所述. 羟基封端的 E/EO1 如实施例 23-29 中的所述． TPO1 是颗粒状并且包含 0.2 pph 的 Irganox B-225 抗氧剂. 抗氧剂和 ATPEO 与上述实施例中所述的相同.

表 12

	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50	实施例 51
TPO1	100	100	100	100	100	100
MA-g-橡胶 1	10	10	--	--	10	--
MA-g-PP	10	10	10	10	10	10
Petr. C-3500	10	10	10	10	10	10
Ceramer 67	10	--	10	--	10	--
Ceramer 1608	--	10	--	10	--	10
ATPEO	3	3	3	3	--	--
羟基 E/EO1	--	--	--	--	3	3
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油漆粘附性						
% 破坏	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op	g/op
第一次扯	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
第三次扯	12/0	6/0	8/0	12/0	0/0	6/0
第五次扯	18/0	19/0	12/8	12/0	12/0	24/0
耐用性 % 破坏						
25 次循环	0	0	0	0	0	0
100 次循环	0	0	4	8	0	0

本发明在本文中所披露的其它特征、优点和实例对本领域的普通技术人员来说在阅读了上述内容后将是显而易见的．为此，尽管已经相当详细地描述了本发明的具体实例，但在不偏离本发明所述和所要求的精髓和范围的情况下可以对这些实例作各种改变和改进．