

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02802660.8

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329435C

[22] 申请日 2002.8.5 [21] 申请号 02802660.8

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 8 [33] US [31] 09/924,252

[86] 国际申请 PCT/IB2002/003083 2002.8.5

[87] 国际公布 WO2003/014214 英 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.14

[73] 专利权人 克鲁普顿公司

地址 美国康涅狄格

[72] 发明人 A·赛德 L·P·J·伯顿

[56] 参考文献

US6017986A 2000.1.25

US5409992A 1995.4.25

审查员 朱 颖

[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 龙传红

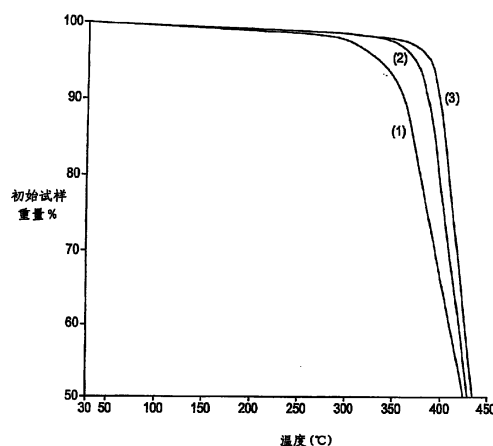
权利要求书 6 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称

使用不饱和脂肪族化合物阻滞聚合物的热降解

[57] 摘要

通过在熔融处理前混合(1)选自(a)烯烃聚合物; (b)乙烯基取代的芳香族化合物的聚合物; (c)取代的丙烯酸酯的聚合物; 和(d)包含具有接枝聚合于其上的取代的丙烯酸酯的丙烯聚合物材料的主链的接枝共聚物的聚合物, 以及(2)约0.1-5%的至少一种分子量至少为200、碘值至少为10的不饱和脂肪族化合物例如大豆油, 来改善聚合物的热稳定性。



1. 一种用来改善聚合物的热稳定性的方法，它包含：在熔融处理前混合

(1) 一种聚合物，所述聚合物选自

(a) 乙烯基取代的芳香族化合物的聚合物；

(b) 丙烯酸酯的聚合物，所述丙烯酸酯的聚合物的单体选自

(i) 在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯，

(ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与 (i) 的组合；

(c) 包含具有单体接枝聚合于其上的丙烯聚合物材料的主链的接枝共聚物，所述单体选自

(i) 在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯，

(ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与 (i) 的组合；以及

(2) 相当于该聚合物重量的 0.1-5% 的至少一种具有至少一个不饱和点的脂肪族化合物，所述化合物的分子量至少为 200、碘值至少为 10。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述乙烯基取代的芳香族化合物选自 (a) 苯乙烯、(b) α -甲基苯乙烯、以及 (c) 环上取代的苯乙烯。

3. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述丙烯酸酯聚合物是聚甲基丙烯酸甲酯。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述接枝共聚物的丙烯聚合物材料的主链选自：

(a) 全同立构指数大于 80 的丙烯的结晶均聚物；

(b) 丙烯与选自乙烯和 4-10 个碳的 α -烯烃的烯烃结晶共聚物，其条件是如果该烯烃是乙烯，则最大的聚合的乙烯量为 10 重量%，而当该烯烃是 4-10 个碳的 α -烯烃时，其最大聚合量为 20 重量%，所述聚合物的全同立构指数大于 85；

(c) 丙烯与选自乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的两种烯烃的结晶三元

共聚物，其条件是最大的聚合的 4-8 个碳的 α -烯烃量为 20 重量%，并且当乙烯是这些烯烃之一时，最大的聚合的乙烯量为 5 重量%，所述三元共聚物的全同立构指数大于 85；

(d) 一种烯烃聚合物组合物，它包含：

(i) 10-60 重量%、全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物，或者选自 (a) 丙烯和乙烯、(b) 丙烯、乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃、和 (c) 丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的结晶共聚物，所述共聚物的聚合的丙烯含量大于 85 重量%，全同立构指数大于 85，

(ii) 5-25%的乙烯和丙烯或者 4-8 个碳的 α -烯烃的室温下不可溶解在二甲苯中的共聚物，以及

(iii) 30-70%的选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃，以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的弹性共聚物，所述共聚物任选地含有 0.5-10%的二烯，并且含有小于 70 重量%的聚合的乙烯，在室温下可溶解于二甲苯中，其特性粘数为 1.5-4.0dl/g。

其中，(ii) 和 (iii) 之和占烯烃聚合物组合物总量的 50-90%，(ii) / (iii) 的重量比小于 0.4，所述组合物通过至少两个阶段的聚合来制备，其挠曲模量小于 150MPa；

(e) 一种热塑性烯烃组合物，它包含：

(i) 10-60%、全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物，或者选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃，以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的结晶共聚物，所述共聚物的聚合的丙烯量大于 85%，全同立构指数大于 85，

(ii) 20-60%的选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃，以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的非晶共聚物，所述共聚物任选地含有 0.5-10%的二烯，并且含有小于 70%的聚合的乙烯，在室温下可溶解于二甲苯中，以及

(iii) 3-40%的乙烯和丙烯或者 4-8 个碳的 α -烯烃的在室温下不可溶解在二甲苯中的共聚物；

其中,所述热塑性烯烃组合物的挠性模量大于150但小于1200MPa。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述丙烯聚合物材料是丙烯均聚物。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述接枝聚合到丙烯聚合物材料主链上的单体是甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述接枝聚合到丙烯聚合物材料主链上的单体是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述接枝聚合到丙烯聚合物材料主链上的单体是甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述不饱和脂肪族化合物选自脂肪油、角鲨烯、聚丁二烯和不饱和脂肪族胺化合物。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:所述脂肪油选自(a)大豆油、(b)红花油、以及(c)亚麻油。

11. 一种组合物,包括:

(1) 一种聚合物,它选自

(a) 乙烯基取代的芳香族化合物的聚合物;

(b) 丙烯酸酯的聚合物,所述聚合物的单体选自

(i) 在 α 位碳原子上被含1-3个碳的烷基取代的丙烯酸酯,

(ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与(i)的组合;

(c) 包含具有单体接枝聚合于其上的丙烯聚合物材料的主链的接枝共聚物,所述单体选自

(i) 在 α 位碳原子上被含1-3个碳的烷基取代的丙烯酸酯,

(ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与(i)的组合;

以及

(2) 相当于该聚合物重量的0.1-5%的至少一种具有至少一个不饱和点的脂肪族化合物,所述化合物的分子量至少为200、碘值至少为10。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 所述乙烯基取代的芳香族化合物选自 (a) 苯乙烯、(b) α -甲基苯乙烯、以及 (c) 环上取代的苯乙烯。

13. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 所述丙烯酸酯聚合物是聚甲基丙烯酸甲酯。

14. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 所述接枝共聚物的丙烯聚合物材料的主链选自:

(a) 全同立构指数大于 80 的丙烯的结晶均聚物;

(b) 丙烯与选自乙烯和 4-10 个碳 α -烯烃的烯烃的结晶共聚物, 其条件是如果该烯烃是乙烯, 则最大的聚合的乙烯量为 10 重量%, 而当该烯烃是 4-10 个碳的 α -烯烃时, 其最大聚合量为 20 重量%, 所述聚合物的全同立构指数大于 85;

(c) 丙烯与选自乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的两种烯烃的结晶三元共聚物, 其条件是最大的聚合的 4-8 个碳的 α -烯烃量为 20 重量%, 并且当乙烯是这些烯烃之一时, 最大的聚合的乙烯量为 5 重量%, 所述三元共聚物的全同立构指数大于 85;

(d) 一种烯烃聚合物组合物, 它包含:

(i) 10-60 重量%、全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物, 或者选自 (a) 丙烯和乙烯、(b) 丙烯、乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃、和 (c) 丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的结晶共聚物, 所述共聚物的聚合的丙烯量大于 85 重量%, 全同立构指数大于 85,

(ii) 5-25%的乙烯和丙烯或者 4-8 个碳的 α -烯烃的在室温下不可溶解在二甲苯中的共聚物, 以及

(iii) 30-70%的选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃, 以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的弹性共聚物, 所述共聚物任选地含有 0.5-10%的二烯, 并且含有小于 70 重量%的聚合的乙烯, 在室温下可溶解于二甲苯中, 其特性粘数为 1.5-4.0dl/g,

其中, (ii) 和 (iii) 之和占烯烃聚合物组合物总量的 50-90%,

(ii) / (iii) 的重量比小于 0.4, 所述组合物通过至少两个阶段的聚合来制备, 其挠曲模量小于 150MPa;

(e) 一种热塑性烯烃组合物, 它包含:

(i) 10-60%、全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物, 或者选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃, 以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的结晶共聚物, 所述共聚物聚合的丙烯量大于 85%, 全同立构指数大于 85,

(ii) 20-60%的选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃, 以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的非晶共聚物, 所述共聚物任选地含有 0.5-10%的二烯, 并且含有小于 70% 的聚合的乙烯, 在室温下可溶于二甲苯中, 以及

(iii) 3-40%的乙烯和丙烯或者 4-8 个碳的 α -烯烃的在室温下不可溶解在二甲苯中的共聚物;

其中, 所述热塑性烯烃组合物的挠性模量大于 150 但小于 1200MPa。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物, 其特征在于: 所述丙烯聚合物材料是丙烯均聚物。

16. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 所述接枝聚合到丙烯聚合物材料主链上的单体是甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯。

17. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 所述接枝聚合到丙烯聚合物材料主链上的单体是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸。

18. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 所述接枝聚合到丙烯聚合物材料主链上的单体是甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯。

19. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 所述不饱和脂肪族化合物选自脂肪油、角鲨烯、聚丁二烯和不饱和脂肪族胺化合物。

20. 根据权利要求 19 所述的组合物, 其特征在于: 所述脂肪油选自 (a) 大豆油、(b) 红花油、以及 (c) 亚麻油。

21. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 它还包含一种或多种占所述组合物总重量的 2-30%的选自 (a) 烯烃共聚物橡胶、(b) 单链烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物、以及 (c) 芯-壳橡胶的橡胶组

分。

22. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于: 它还包含占所述组合物总重量的 5-90%、 M_w/M_n 为 5-60 且熔体流率为 0.5-50g/10min 的宽分子量分布的丙烯的均聚物或乙烯/丙烯橡胶冲击改性的丙烯的均聚物材料。

23. 根据权利要求 21 所述的组合物, 其特征在于: 它还包含占所述组合物总重量的 5-90%、 M_w/M_n 为 5-60 且熔体流率为 0.5-50g/10min 的宽分子量分布的丙烯的均聚物或乙烯/丙烯橡胶冲击改性的丙烯的均聚物材料。

使用不饱和脂肪族化合物阻滞聚合物的热降解

技术领域

本发明涉及制造热稳定聚合物，包括含丙烯聚合物材料主链的接枝共聚物的方法。

背景技术

所有的聚合物（天然的或合成的）一般都会在氧存在及不存在的条件下于高温下热降解。不同的聚合物的降解程度各不相同，这不仅由各种化学结构引起，而且对于给定的聚合物，由结晶度、形态、或者残余催化剂的性质及量引起。聚合物的降解不仅导致熔体流动指数或颜色的增加，而且影响了在升高的温度下聚合物的熔融处理性并且随着时间的流逝对它们的机械性能产生影响。

一类在较低的温度下特别易于热降解的聚合物是在 α 位碳原子上被取代的聚合物，如聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯腈和聚 α -甲基苯乙烯。其中，聚甲基丙烯酸酯、特别是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）在商业用途中使用的最广。可是，在加工温度下它们的使用受到较差的热稳定性的限制。经常需要与少量非甲基丙烯酸酯单体如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或苯乙烯共聚以改善在商业用途中的加工稳定性。如果不使用共聚单体，则PMMA易于在300℃以上以高转化率（>95%）解聚。但是，共聚影响了PMMA的机械性能和分子性能。由于单体暴露以及单体发出放出的臭味，在加工过程中的解聚还会引起对安全和健康的担忧。聚合物中的游离单体还会造成称为斜面的表面不平整，以及最终产品中的臭味。美国专利6,046,273描述了通过将包含（a）在 α 位碳原子上被含1-3个碳的烷基取代的丙烯酸和（b）在 α 位碳原子上被含1-3个碳的烷基取代的丙烯酸酯的单体接枝到丙烯聚合物材料的主链上来增加 α -取代的丙烯酸酯接枝共聚物的热稳定性的方法。国际专利申请WO 00/08078描述了通过在用作封端剂的4-乙烯基取代的5-12个碳的环状1-烯烃存在下进行接枝聚合来增加丙烯酸接枝的丙烯聚合物的热稳定性的方法。

在 α 位不被取代的聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚丙烯腈通常在温度高于 α 位被取代的聚合物发生解聚的温度下通过无规分裂而降解, 导致分子量和机械性能的迅速下降。在氧存在下, 降解还可通过形成氢过氧化物物质来进行, 导致进一步的分解。

美国专利 5,914,194 公开了具有增强的热稳定性以及降解的趋势降低的偏二氯乙烯组合物, 办法是用高达约 4.0 重量%的某些脂肪酸衍生物, 特别是蓖麻油的脂肪酸衍生物作为稳定剂, 以及高达 2 重量%的增塑剂进行挤压。美国专利 6,017,986 描述了使用至少一种脂肪族不饱和化合物, 例如豆油或红花油来稳定聚烯烃组合物以防止由辐射诱发的降解。

还需要与现有的用于此目的的方法相比, 在熔融处理条件下能增加聚合物, 包括丙烯聚合物材料的接枝共聚物的热稳定性的方法。

发明内容

本发明的用来改善聚合物的热稳定性的方法包含: 在熔融处理前混合 (1) 一种聚合物, 它选自 (a) 烯烃聚合物、(b) 乙烯基取代的芳香族化合物的聚合物、(c) 选自 (i) 在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯和 (ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与 (i) 的组合的丙烯酸酯的聚合物、和 (d) 包含具有选自 (i) 在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯和 (ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与 (i) 的组合的单体接枝聚合于其上的丙烯聚合物材料的主链的接枝共聚物, 以及 (2) 约相当于该聚合物重量的 0.1—5% 的至少一种具有至少一个不饱和点的脂肪族化合物, 该化合物的分子量至少为 200、碘值至少为 10。

还公开了一种组合物, 它包含: (1) 一种聚合物, 它选自 (a) 乙烯基取代的芳香族化合物的聚合物、(b) 选自 (i) 在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯和 (ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与 (i) 的组合的丙烯酸酯的聚合物、和 (c) 包含具有选自 (i) 在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯和 (ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与 (i) 的组合的单体接枝聚合于其上的丙烯聚合物材料的主链的接枝共聚物, 以及 (2) 约相当于该聚合物重量的 0.1—5% 的至少一种具有至少一个不饱和点的脂肪族

化合物，该化合物的分子量至少为 200、碘值至少为 10。

所述脂肪族不饱和化合物阻滞了熔融处理过程中该聚合物的降解。聚合物热稳定性的改善通过较低的熔体流率（MFR）、由热解重量分析（TGA）得出的重量损失对温度的曲线朝向更高温度的迁移、和/或制粒的试样中残余单体量的降低来表征。

附图说明

图 1 是温度（℃）与接枝聚合物的初始重量%的曲线，示出了在 TGA 过程中的重量损失，并由此示出了以下物质的热稳定性：（1）包含由聚（甲基丙烯酸甲酯共丙烯酸甲酯）接枝于其上而不含不饱和添加剂的丙烯均聚物主链的接枝聚合物、（2）包含由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯的共聚物接枝于其上的混合了 5% 豆油的丙烯均聚物主链的接枝聚合物、以及（3）包含由甲基丙烯酸甲酯和 5% 甲基丙烯酸的共聚物接枝于其上的混合了 5% 豆油的丙烯均聚物主链的接枝聚合物。在所有的图中，将分子量分布足够广的丙烯均聚物加入用来生成 TGA 数据的接枝共聚物组合中以将有效的添加量调整到 50 份聚合的单体/100 份丙烯均聚物。

图 2 示出了各种油（2.5 重量%）对残余的甲基丙烯酸甲酯的浓度（ppm）、残余的甲基丙烯酸甲酯的减少%、以及包含有聚（甲基丙烯酸甲酯共丙烯酸甲酯）接枝于其上的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的 MFR 的影响。

图 3 示出了各种油（2.5 重量%）对残余的甲基丙烯酸甲酯的浓度（ppm）、残余的甲基丙烯酸甲酯的减少%、以及包含有甲基丙烯酸甲酯和 10% 甲基丙烯酸的共聚物接枝于其上的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的 MFR 的影响。

具体实施方式

本发明的用来改善聚合物的热稳定性的方法包含：在熔融处理前混合（1）一种聚合物，它选自（a）烯烃聚合物、（b）乙烯基取代的芳香族化合物的聚合物、（c）选自（i）在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯和（ii）至少一种能被自由基聚合的单体与（i）的组合的丙烯酸酯的聚合物、和（d）包含具有选自（i）在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯和（ii）至少一种能被自由基聚合的单体与（i）的组合的单体接枝聚合于其上

的丙烯聚合物材料的主链的接枝共聚物，以及（2）约相当于该聚合物重量的0.1—5%的至少一种具有至少一个不饱和点的脂肪族化合物，该化合物的分子量至少为200、碘值至少为10、最好是至少25。

可用于本发明方法的适宜的烯烃聚合物包括，例如聚乙烯和聚丙烯。

适宜的乙烯基取代的芳香族化合物包括，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、以及其它环上取代的苯乙烯的聚合物。

当用于本发明方法的聚合物是丙烯酸酯的聚合物时，该酯是在 α 位碳原子上被含1-3个碳的烷基取代的丙烯酸酯。甲基丙烯酸是较佳的取代的丙烯酸。适宜的酯包括，例如甲酯、乙酯、丁酯、苄基酯、苯乙基酯、环氧丙酯和羟丙酯。优选1-4个碳的链烷醇的酯。最佳的是甲基丙烯酸甲酯。

当该丙烯酸酯是（i）在 α 位碳原子上被含1-3个碳的烷基取代的丙烯酸酯和（ii）至少一种能被自由基聚合的单体，该能被自由基聚合的单体可以是任何能被自由基聚合的单体乙烯基化合物，其中乙烯基 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-$ （式中R为H或甲基）连接在直链或支链脂肪族链或者单环或多环化合物的取代或未取代的芳香环、杂环或脂环上。一般的取代基可以是烷基、羟烷基、芳基和卤素。通常，乙烯基单体将是下述种类之一：（1）乙烯基取代的芳香族、杂环或脂环族化合物，包括苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基呋喃、以及它们的同系物，例如 α -和对甲基苯乙烯、甲基氯苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、甲基乙烯基吡啶酮和乙基乙烯基吡啶酮；（2）芳香族和饱和脂肪族羧酸的乙烯基酯，包括甲酸乙烯基酯、乙酸乙烯基酯、氯乙酸乙烯基酯、氰基乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯和苯甲酸乙烯基酯；以及（3）不饱和脂肪族腈和羧酸及它们的衍生物，包括丙烯腈；甲基丙烯腈；丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺和丙烯酸；丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸丁酯；甲基丙烯酸；乙基丙烯酸和甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苯乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸环氧丙酯和甲基丙烯酸羟丙基酯。可使用这些单体中的一种或多种。

烯烃聚合物、乙烯基取代的芳香族化合物的聚合物、以及丙烯酸酯的聚合物都有市售。

用作接枝共聚物主链的丙烯聚合物材料可以是：

(a) 全同立构指数大于 80, 最好是约 85—99 的丙烯的结晶均聚物;

(b) 丙烯与选自乙烯和 4-10 个碳 α -烯烃的烯烃的结晶共聚物, 其条件是如果该烯烃是乙烯, 则最大的聚合的乙烯量为 10 重量%、最好是约 4 重量%, 而当该烯烃是 4-10 个碳的 α -烯烃时, 其最大聚合量为 20 重量%、最好是约 16 重量%, 该聚合物的全同立构指数大于 85;

(c) 丙烯与选自乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的两种烯烃的结晶三元共聚物, 其条件是最大的聚合的 4-8 个碳的 α -烯烃量为 20 重量%、最好是约 16 重量%, 并且当乙烯是这些烯烃之一时, 最大的聚合的乙烯量为 5 重量%, 最好是约 4%, 该三元共聚物的全同立构指数大于 85;

(d) 一种烯烃聚合物组合物, 它包含:

(i) 约 10—60 重量%、最好是约 15—55 重量%的全同立构指数大于 80、最好是约为 85—98 的结晶丙烯均聚物, 或者选自 (a) 丙烯和乙烯、(b) 丙烯、乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃、和 (c) 丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的结晶共聚物, 该共聚物的聚合的丙烯量大于 85 重量%、最好是约 90—99 重量%, 全同立构指数大于 85;

(ii) 约 5—25%、最好是约 5—20%的乙烯和丙烯或者 4-8 个碳的 α -烯烃的在室温下不可溶解在二甲苯中的共聚物, 以及

(iii) 约 30—70%、最好是约 20—65%的选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃、以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的弹性共聚物, 该共聚物任选地含有约 0.5—10%的二烯, 并且含有小于 70 重量%、最好是约 10—60%、最好是约 12—55%的聚合的乙烯并在室温下可溶解于二甲苯中, 其特性粘数约为 1.5—4.0 dl/g,

其中, (ii) 和 (iii) 的总量约占总的烯烃聚合物组合物的 50—90%, (ii) / (iii) 的重量比小于 0.4、最好是 0.1—0.3, 该组合物通过至少两个阶段的聚合来制备, 其挠曲模量小于 150MPa; 或者

(e) 一种热塑性烯烃, 它包含:

(i) 约 10—60%、最好是 20—50%的全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物, 或者选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃、以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的结晶共聚物, 该共聚物聚合的丙烯量大于

85%，其全同立构指数大于 85；

(ii) 约 20—60%、最好是约 30—50%的选自 (a) 乙烯和丙烯、(b) 乙烯、丙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃、以及 (c) 乙烯和 4-8 个碳的 α -烯烃的单体的非晶共聚物，该共聚物任选地含有约 0.5—10%的二烯，并且含有小于 70%的聚合的乙烯并在室温下可溶解于二甲苯中；以及

(iii) 约 3—40%、最好是 10—20%的乙烯和丙烯或者 4-8 个碳的 α -烯烃的在室温下不可溶解在二甲苯中的共聚物，

其中，该组合物的挠性模量大于 150 但小于 1200MPa，更好是约 200—1100MPa，最好是约 200—1000MPa。

室温或环境温度约为 25°C。

用来制备 (d) 和 (e) 的 4-8 个碳的 α -烯烃包括，例如丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1 和辛烯-1。

存在时，二烯一般是丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯或亚乙基降冰片烯。

丙烯聚合物材料 (d) 和 (e) 可通过至少两个阶段的聚合来制备，在第一阶段中，丙烯；丙烯和乙烯；丙烯和 α -烯烃；或者丙烯、乙烯和 α -烯烃聚合形成 (d) 或 (e) 的组分 (i)，而在随后的阶段中，乙烯和丙烯；乙烯和 α -烯烃；或者乙烯、丙烯和 α -烯烃的混合物以及任选的二烯聚合形成 (d) 或 (e) 的组分 (ii) 和 (iii)。

聚合可在使用分开的反应器在液相、气相或液-气相中进行，在所有相态中的聚合都可分批或连续进行。例如，可以使用液体丙烯作为稀释剂来进行组分 (i) 的聚合以及在气相中进行组分 (ii) 和 (iii) 的聚合而没有中间阶段，除了丙烯的部分脱气以外。所有气相都是优选的方法。

丙烯聚合物材料 (d) 的制备详细描述在美国专利 5,212,246 和 5,409,992 中，将它们参考结合于此。丙烯聚合物材料 (e) 的制备详细描述在美国专利 5,302,454 和 5,409,992 中，将它们参考结合于此。丙烯均聚物是优选的丙烯聚合物主链材料。

能接枝聚合在丙烯聚合物材料主链上的单体选自 (i) 在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯，以及 (ii) 至少一种能被自由基聚合的单体与 (i) 的组合。

一种能接枝聚合在丙烯聚合物材料主链上的单体是在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯。甲基丙烯酸是优选的取代的丙烯酸。适宜的酯包括，

例如甲酯、乙酯、苄基酯、苯乙基酯、苯氧基乙酯、环氧丙酯和羟丙基酯。优选1-4个碳的链烷醇酯。最优选甲基丙烯酸甲酯。

当使用取代的丙烯酸酯和至少一种能被自由基聚合的单体的组合时，该能被自由基聚合的单体可以是上述与丙烯酸酯的聚合物有关的单体乙烯基化合物。

优选的取代的丙烯酸酯和至少一种能被自由基聚合的单体的组合是甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯的组合；甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的组合；或者甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸的组合。

用来制造接枝共聚物的聚合的单体的总量约为20—240份/100份丙烯聚合物材料，最好是约30—95份/100份丙烯聚合物材料。

该接枝共聚物可根据各种方法中任一种制得。这些方法中的一种包括：通过用过氧化物或其它作为自由基聚合引发剂的化合物进行处理，或者通过用高能离子辐射进行照射，在丙烯聚合物材料上形成活性接枝点。化学或照射处理该聚合物生成的自由基在该聚合物上形成活性接枝点并在这些点上引发单体聚合。

在接枝聚合过程中，单体还聚合形成一定量的游离的或未接枝的聚合物或共聚物。接枝共聚物的形态是：丙烯聚合物材料为连续或基质相，接枝和未接枝的聚合的单体是分散相。

用来制造这些接枝共聚物的方法的最后一个步骤是最终的接枝的丙烯聚合物材料上除去任何未反应的接枝单体，分解任何未反应的引发剂，并且使该材料中任何残余的自由基失活。

美国专利5,140,074详细描述了通过将丙烯聚合物与自由基聚合引发剂如有机过氧化物和乙烯基单体接触来制备接枝共聚物。美国专利5,411,994详细描述了通过照射烯烃聚合物，然后用乙烯基单体进行处理来制备接枝共聚物。将两者参考结合于此。

发现对聚合物降解的阻滞程度依不饱和脂肪族化合物的不饱和度及其在组成中的浓度而定。不饱和度由不饱和化合物的碘值来表征。要求最少量的不饱和度(碘值为10)。具有多个不饱和点的化合物一般比仅有单个不饱和点的化合物更有效。一般来说，加入相当于聚合物总量的约0.1—5%、最好是约0.5—2.5%。不饱和脂肪族化合物的分子量一般至少为200、最好是至少350，以避免在聚合物挤塑过程中出现挥发性问题。

适宜的不饱和脂肪族化合物包括，例如脂肪油、角鲨烯、聚丁二烯、具有至少一个衍生自脂肪酸的脂肪族不饱和取代基的叔胺、油酰胺、油酸钙、瓢儿菜基芥酰胺和甘油单油酸酯。这些化合物中许多都有市售。

脂肪油主要由脂肪酸，主要是油酸、棕榈酸、硬脂酸和亚油酸的甘油酯组成，虽然它们一般以脂肪酸的量来描述。食用油如红花油中存在的游离酸是令人讨厌的。这样，这些油就要精炼以确保很少有或没有游离酸的存在。

豆油、红花油和亚麻油是本发明的使用中特别优选的脂肪油。豆油是从大豆中提取的干性油，其碘值为 123—140。红花油是从红花（红花属）籽中提取的干性油，其碘值约为 145。亚麻油是提取自亚麻籽的干性油，其碘值约为 180。这些油易于得到，并且比向这些聚合物中添加抗氧化剂或者在取代的丙烯酸酯的情况下添加共聚单体要便宜。

角鲨烯是具有六个非共轭双键的脂肪烃，其碘值约为 310，分子量为 423，在鲨鱼肝油中发现。

聚丁二烯可具有显著的不饱和度（即，碘值约为 470）并含有各种顺式和反式不饱和度。这些聚合物有市售，例如聚丁二烯含有 70% 的 1,2-乙烯基双键、20% 的 1,4-反乙烯基键和 10% 的 1,4-顺乙烯基键。

适宜的脂肪族不饱和胺化合物包括油酰胺和瓢儿菜基芥酰胺，此外还有具有至少一个衍生自脂肪酸的脂肪族不饱和取代基的叔胺。该叔胺的例子包括市售的具有两个甲基的化合物的混合物和衍生自包含约 22% 的饱和 C_{16} 和 C_{18} 、53% 的油酸、22% 的亚油酸和 3% 的亚麻酸的脂肪酸的取代基的混合物。该混合物的计算的碘值为 86。

给定的聚合物的热稳定性的改善通过较低 MFR、使用 TGA 测得的重量损失对温度的曲线朝向更高温度的迁移和/或在制粒试样中残余单体的量的下降来证实。

本发明的另一个实施方式是一种组合物，它包含：（1）一种聚合物，它选自（a）乙烯基取代的芳香族化合物的聚合物、（b）选自（i）在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯和（ii）至少一种能被自由基聚合的单体与（i）的组合的丙烯酸酯的聚合物、和（c）包含具有选自（i）在 α 位碳原子上被含 1-3 个碳的烷基取代的丙烯酸酯和（ii）至少一种能被自由基聚合的单体与（i）的组合的单体接枝聚合于其上的丙烯聚合物材料的主链的接枝共

聚物，以及（2）约相当于该聚合物重量的 0.1—5% 的至少一种具有至少一个不饱和点的脂肪族化合物，该化合物的分子量至少为 200、碘值至少为 10。该聚合物组分和不饱和脂肪族化合物与上述用来改善聚合物的热稳定性的方法中的相同。

本发明组合物可易于通过加入一种或多种选自（i）烯烃共聚物橡胶、（ii）单链烯基芳香族烃-共轭二烯嵌段共聚物、和（iii）芯-壳橡胶的橡胶组分进行冲击改性。任意这些橡胶组分可具有酸或酸酐官能团或者可以没有这些官能团。优选的橡胶组分是（i）和（ii），单独或结合使用。

适宜的烯烃共聚物橡胶包括，例如饱和烯烃共聚物橡胶，如乙烯/丙烯单体橡胶（EPM）、乙烯/辛烯-1 和乙烯/丁烯-1 橡胶；以及不饱和烯烃三元共聚物橡胶，如乙烯/丙烯/二烯单体橡胶（EPDM）。优选的烯烃共聚物橡胶是乙烯/丙烯、乙烯/丁烯-1 和乙烯/辛烯-1 共聚物。

单链烯基芳香族烃-共轭二烯嵌段共聚物可以是 A-B（或二嵌段）结构、线型 A-B-A（或三嵌段）结构、径向 $(A-B)_n$ 型（式中 $n=3-20\%$ ）、或这些结构类型的组合的热塑性弹性体，其中，各个 A 段是单链烯基芳香族聚合物段，各个 B 段是不饱和橡胶段。各种级别的该类共聚物都有市售。这些级别在结构、中间段及末段的分子量、以及单链烯基芳香族与橡胶的比例方面有区别。该嵌段共聚物还可被氢化。一般的单链烯基芳香族单体是苯乙烯、环上取代的 1-4 个碳的直链或支链烷基苯乙烯和乙烯基甲苯。优选苯乙烯。适宜的共轭二烯包括，例如丁二烯和异戊二烯。优选的嵌段共聚物是氢化的苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物。

该嵌段共聚物的重均分子量 M_w 一般约为 45,000—260,000g/mol，优选的重均分子量约为 50,000—125,000，因为这样制得的组合物在冲击强度和硬度之间达到最佳平衡。同时，当使用具有不饱和及饱和橡胶段的嵌段共聚物时，优选具有饱和橡胶段的共聚物，同样基于含有它们的组合物的冲击/硬度平衡。单链烯基芳香族与嵌段共聚物中共轭二烯橡胶的重量比约为 5/95 至 50/50，最好是约 10/90 至 40/60。

该芯-壳橡胶组分包含被相容的壳包围的小颗粒的交联的橡胶相，壳一般是玻璃态聚合物或共聚物。该芯一般是二烯橡胶如丁二烯或异戊二烯，或者丙

烯酸酯。该壳一般是两种或多种选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈的单体的聚合物。特别优选具有丙烯酸酯芯的芯-壳橡胶。

适宜的冲击改性剂包括，例如 Engage 8100、8150 和 8200 乙烯/辛烯-1 共聚物，购自 DuPont Dow Elastomers 公司；EPM 306P 无规乙烯/丙烯共聚物，购自 Miles 公司，Polysar Rubber Division；Kraton G 1652 苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物，购自 Shell Chemical 公司；Exact 乙烯/丁烯-1 共聚物，购自 Exxon Chemical 公司；以及 KSO80 和 KS350 多相聚烯烃，购自 Basell USA 公司。

如果存在冲击改性剂，其用量占该组合物总重的约 2—30 重量%，更好是约 5—15 重量%。

本发明组合物还可包含宽分子量分布(M_w/M_n)的丙烯聚合物材料(BMWD PP)。BMWD PP 的 M_w/M_n 约为 5—60，更好是约 5—40；熔体流率约为 0.5—50，更好是约 1—30g/10min；在 25℃ 下二甲苯的不溶物大于或等于 94%，更好是大于或等于 96%，最好是大于或等于 98%。具有宽分子量分布的丙烯聚合物材料可以是丙烯的均聚物或乙烯/丙烯橡胶冲击改性的丙烯的均聚物，其中，丙烯均聚物具有宽分子量分布。

BMWD PP 可通过在承载于活性形式的卤化镁上的 Ziegler-Natta 催化剂存在的条件下，在至少两个阶段中进行连续聚合来制备。该聚合过程发生在分开及连续的阶段中，并且各阶段的聚合在来自前一阶段的聚合物及催化剂存在下进行。

聚合过程可根据现有技术以分批或连续的方式进行，在惰性稀释剂存在或不存在的条件下进行操作，或者在气相或液-气相中进行操作，最好是在气相中进行操作。该 BMWD PP 的制备描述在美国专利 5,286,791 中，将其参考结合于此。

如果存在 BMWD PP，其用量占该组合物总重量的约 5—90%，更好是约 10—70%。

可将橡胶组分和 BMWD PP 之一或将两者加入所述组合物中。

该聚合物组合物还可包括本领域内常规使用的其它添加剂，如颜料、增滑剂、蜡、防结块剂和抗氧化剂。

该接枝共聚物的熔体流率在 230℃ 和 3.8kg 根据 ASTM 1238 测定。丙烯聚合物的熔体流率在 230℃ 和 2.16kg 根据 ASTM 1238 测定。

在接枝共聚物的制造中用作主链聚合物的丙烯均聚物的孔隙率根据描述于 Winslow, N.M. 和 Shapiro, J.J. 著《通过压汞测定孔径分布的仪器》(ASTM Bull. TP 49, 39-44 (1959 年 2 月)), 以及 Rootare, H.M. 著《水银孔率法回顾》(在 Hirshhom, J.S. 著《粉末冶金术中先进的实验技术》中, Plenum 出版社, 纽约, 1970)。

全同立构指数由二甲苯的不溶部分来确定。在室温下可溶解在二甲苯中的烯烃聚合物的重量百分数通过将 2.5g 该聚合物溶解在配备了搅拌器的容器中的 250ml 二甲苯中, 并在搅拌下将其加热 20 分钟至 135℃ 来确定。在持续搅拌下将该溶液冷却至 25℃, 然后不搅拌静置 30 分钟, 使得固体沉淀。这些固体用滤纸过滤, 剩余的溶液通过用氮气流处理来蒸发, 并在 80℃ 真空干燥该固体残余物直至重量恒定。在室温下不溶于二甲苯的聚合物的重量百分数是该聚合物的全同立构指数。用该方法得到的值基本上与通过煮沸正庚烷来提取测得的全同立构指数一致。

特性粘数于 135℃ 在十氢萘中测定。

分子量的测定通过凝胶渗透色谱法来进行。

多分散性指数 (PI) 确定为得自描述于 G.R. Zeichner 和 P.D. Patel 著《聚丙烯熔体流变学的综合评价》(Proc. 2nd World Cong. On Chem. Eng., Vol. 6, p. 333, Montreal, 1981) 的频率扫描的交叉模数的倒数。

残余的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 通过使用丙酮超声萃取的凝胶渗透色谱法 (GPC) 来确定。

除非另有说明, 本说明书中所有的份和百分数都是重量的。

实施例 1

本实施例描述了豆油对包含其上接枝了甲基丙烯酸甲酯共聚物的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的热稳定性的影响。这些接枝共聚物命名为表 1 中的 PP-g-(MMA-co-MeAc) 和 PP-g-(MMA-co-MAA)。

在本实施例及以下实施例中, 用作主链聚合物的丙烯均聚物具有以下性质: 球形、MFR 为 9g/10min、孔隙率为 0.45cm³/g、M_w 为 170,000。

在 115℃ 的接枝温度使用前述过氧化物引发的接枝聚合方法将这些单体接枝

到丙烯均聚物主链上。每 100 份丙烯均聚物加入 95 重量份的单体。对甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物 (MMA-co-MeAc) 而言, 丙烯酸甲酯为总的单体的 4.4 重量%。对甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物 (MMA-co-MAA) 而言, 甲基丙烯酸为总的单体的 5%。购自 Elf Atochem 公司的溶剂油中的 Lupersol PMS 50%己酸叔丁基过氧-2-乙酯用作过氧化物引发剂。这些单体以 1pph/min 的速度进料。使用的单体与引发剂的摩尔比为 120。在接枝反应完成后, 在氮气吹扫下用 2 小时将温度升高到 140℃。

将豆油加入接枝共聚物和宽分子量分布的丙烯均聚物 (BMWD PP) 中, 使该混合物静置过夜。然后加入硬脂酸钙和 Irganox B-225 抗氧化剂。加入 BMWD PP 将有效添加量调整至 50 份聚合的单体/100 份丙烯均聚物。其多分散性指数为 7.4、MFR 为 1g/10min、在室温下二甲苯的可溶物为 1.5%, 并且可从 Basell USA 公司购得。接枝共聚物、BMWD PP、豆油、硬脂酸钙和抗氧化剂的量示于表 1。Irganox B-225 抗氧化剂是 1 份 Irganox 1010 抗氧化剂和 1 份 Irgafos 168 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯抗氧化剂的混合物, 购自 Ciba Specialty Chemicals 公司。表 1 给出的所有量均为重量%, 除非另有说明。残余 MMA 以总的组合物的 ppm 给出。

在混合之前通过手摇或翻转混合来搅匀这些化合物以使油分散开, 然后, 在 230℃以 20lb/hr 的进料速度和 300rpm 的螺杆速度于 Leistritz 34mm 双螺杆挤出机上挤塑。

该制粒试样的热稳定性通过使用 Perkin-Elmer TGA-7 分析仪测得的 TGA 来评定。约 7.5mg 试样在氮气中以 10℃/min、从 30—900℃扫描, 监测重量损失。选择试样的重量损失/温度曲线示于图 1, 其数值示于表 2。

表 1

试样	对照试样 1	1	2	对照试样 2	3	4
PP-g-(MMA-co-MeAc)	67.7	66.0	64.3			
PP-g-(MMA-co-MAA)				67.7	66.0	64.3
BMWD PP	31.8	31.0	30.2	31.8	31.0	30.2
豆油	0.0	2.5	5.0	0.0	2.5	5.0
硬脂酸钙	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
抗氧化剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MFR (230℃、3.8kg) (g/10min)	12.0	8.2	8.0	14.8	7.2	7.8
残余 MMA (ppm)	2938	937	601	2071	904	858
残余 MMA 的减少 (%)	—	68	79	—	56	58

表 2

	温度 (°C)		
	PP-g-(MMA-co-Me Ac), 无油	PP-g-(MMA-co-Me Ac), 5%豆油	PP-g-(MMA-co-MAA), 5%豆油
1%重量损失	280	337	342
2%重量损失	311	359	367
3%重量损失	325	367.5	381.2
4%重量损失	335	373.8	387.5
5%重量损失	342.5	379	391
10%重量损失	364	390	401

当豆油存在时热稳定性的改善通过制粒 MFR 的降低、混合的试样中较低的残余 MMA 量、以及用 TGA 测得的在较高温度的重量损失来证实。

实施例 2

除了使用 10% 的 MAA 代替 5% 的 MAA 之外, 如实施例 1 所述制备包含有 (MMA-co-MeAc) 和 (MMA-co-MAA) 接枝于其上的丙烯均聚物主链的接枝共聚物。这些组合物的组分按实施例 1 所述混合。使用与实施例 1 相同的 BMWD PP 并将其加入以将有效添加量调整至 50 份聚合的单体/100 份丙烯均聚物。接枝共聚物、BMWD PP、豆油、硬脂酸钙和抗氧化剂的量示于表 3。BMWD PP 和抗氧化剂与实施例 1 中相同。除非另有说明, 所有的量以重量%给出。

在混合之前搅匀这些化合物以分散开油, 然后如实施例 1 所述进行挤塑。

表 3

试样	对照 试样 1	1	2	3	对照 试样 2	4	5	6
PP-g-(MMA-co-MeAc)	67.70	67.36	67.00	66.70				
PP-g-(MMA-co-MAA)					67.70	67.36	67.00	66.70
BMWD PP	31.80	31.60	31.50	31.30	31.80	31.60	31.50	31.30
豆油	0.00	0.50	1.00	1.50	0.00	0.50	1.00	1.50
硬脂酸钙	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
抗氧化剂	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
MFR (230°C、3.8kg) (g/10min)	21.2	19.6	18.0	15.2	13.2	13.2	10.0	11.2
残余 MMA (ppm)	3739.0	2094.0	1256.0	977.0	1384.0	948.0	724.0	591.0
残余 MMA 的减少(%)	—	44.0	66.0	74.0	—	32.0	48.0	57.0

残余 MMA 的减少在有 0.5、1.0 和 1.5% 油时实现。MFR 也低于无油的各个对照试样。

实施例 3

本实施例验证了各种油对控制包含有两种不同的甲基丙烯酸甲酯共聚物接枝于其上的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的降解的有效性。这些选定的油以及它们的碘值由表 4 给出。

表 4

油 (2.5%)	碘值	排名 (高到低)
亚麻油	180	1
红花油	145	2
豆油	123—140	3
玉米油	123	4
花生油	90	5
棕榈油	50	6
椰子油	10	7

这些油对 MFR 和残余 MMA 浓度的影响示于图 2 和 3。图 2 中测试的接枝共聚物具有甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物接枝于其上的丙烯均聚物的主链，其中，丙烯酸甲酯的量占总的单体的 4.4%。图 3 中测试的接枝共聚物具有甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物接枝于其上的丙烯均聚物的主链，其中，甲基丙烯酸甲酯的量占总的单体的 5%。两种接枝共聚物按实施例 1 所述制备，在各种情况下使用 2.5% 的油。

从这些数据中明显可以看出，具有较高不饱和程度（即碘值较高）的油对阻滞接枝聚合物中聚甲基丙烯酸甲酯的降解更有效。

实施例 4

本实施例示出了豆油对由 TGA 测定的聚苯乙烯的稳定性的影响。该聚苯乙烯的 M_w 为 280,000，购自 Aldrich Chemical 公司。

首先研磨该聚苯乙烯，然后用 2.5% 的豆油混合。表 5 给出了得自由 TGA 得到的重量损失/温度曲线的数据。

表 5

重量损失 (重量%)	聚苯乙烯, 无油	聚苯乙烯+2.5%豆油
1	352°C	372°C
2	379°C	394°C
4	391°C	407°C
6	398°C	413°C
8	402°C	417°C
10	409°C	427°C

在豆油存在下, 任何给出的重量损失%发生在温度高于没有豆油存在时。

实施例 5

本实施例示出了豆油对 α -甲基苯乙烯降解的影响, 该 α -甲基苯乙烯的热稳定性比聚苯乙烯差, 因为苯环的 α 位被甲基取代。该聚 α -甲基苯乙烯的 M_w 为 113,000, 购自 Aldrich Chemical 公司。

首先研磨该聚 α -甲基苯乙烯, 然后用 2.5% 的豆油混合。表 6 给出了得自由 TGA 得到的重量损失/温度曲线的数据。

表 6

重量损失 (重量%)	聚 α -甲基苯乙烯, 无油	聚 α -甲基苯乙烯+2.5%豆油
1	235°C	245°C
2	257°C	273°C
3	270°C	295°C
4	281°C	299°C
5	289°C	303°C
10	307°C	315°C

在豆油存在下, 任何给出的重量损失%发生在温度高于没有豆油存在时。

实施例 6

本实施例示出了豆油对具有聚苯乙烯接枝聚合于其上的丙烯均聚物主链的接枝共聚物 (PP-g-PS) 的降解的影响。

用作接枝共聚物主链的丙烯均聚物与实施例 1 相同。在 120°C 下使用前述过氧化物引发的接枝聚合方法将单体接枝到丙烯均聚物主链上。每 100 份丙烯均聚物加

入 85 重量份的苯乙烯。购自 Elf Atochem 公司的溶剂油中的 Lupersol PMS 50%己酸叔丁基过氧-2-乙酯用作过氧化物引发剂。这些单体以 1.0pph/min 进料, 并使用与引发剂的摩尔比为 105 的单体。在单体和过氧化物添加完成后, 在氮气吹扫下用 60 分钟将温度升高到 140℃。

在机筒温度 280℃、300rpm 和通过速率 20lb/hr 下, 在有和没有 2.5%豆油以及 0.2% Irganox B-225 抗氧化剂下, 将四种不同试样置于 34mm Leistritz 双螺杆挤出机上挤塑。化合之后试样的 MFR 示于表 7。

表 7

试样	1	2	3	4
PP-g-PS	是	是	是	是
抗氧化剂	否	是	否	是
豆油	否	否	是	是
MFR(230℃、3.8kg) (g/10min)	64	70	28.8	18.8

得自 TGA 的重量损失/温度数据示于表 8。

表 8

重量损失 (重量%)	PP-g-PS+Irganox B-225, 无油	PP-g-PS+2.5%豆油+ Irganox B-225
1	348℃	382℃
2	377℃	402℃
4	393℃	417℃
6	402℃	421℃
8	408℃	424℃
10	411℃	427℃

豆油的存在导致没有稳定剂的 MFR 从 64 降至 28.8dg/min, 有稳定剂的 MFR 从 70 降至 18.8dg/min。另外, 得自 TGA 的重量损失对温度的曲线移向更高的温度。

实施例 7

本实施例使用 TGA 示出了豆油对丙烯均聚物(PP)的热稳定性的影响。用 2.5%豆油混合实施例 1 中用作主链聚合物的丙烯均聚物。无油丙烯均聚物用作参照物,

并比较产生聚合物重量损失的温度。结果示于表 9。

表 9

重量损失 (重量%)	PP, 无油	PP+2.5%豆油
1	363°C	391°C
2	385°C	408°C
4	411°C	423°C
6	426°C	430°C
8	435°C	435°C

在豆油存在下, 丙烯均聚物损失多达 6 重量%时温度升高。

实施例 8

本实施例使用 TGA 示出了豆油对聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的热稳定性的影响。聚甲基丙烯酸甲酯是购自 Rohm & Hass 公司的 Plexiglas VS, 其 M_w 为 82,700。

在机筒温度 230°C、300rpm 和通过速率 20lb/hr 下, 将有和没有 1 重量%亚麻油的含有 PMMA、硬脂酸钙和 Irganox B-225 抗氧化剂的制剂置于 Leistritz 双螺杆挤出机上挤塑。各组分的量、MFR、由 GPC 测得的残余 MMA 的量、以及残余 MMA 的减少%示于表 10。除非另有说明, 所有的量均为重量%。得自 TGA 的重量损失/温度数据示于表 11。

表 10

试样	对照试样	1
PMMA	99.5	98.5
亚麻油	0	1
硬脂酸钙	0.1	0.1
抗氧化剂	0.4	0.4
MFR (230°C、3.8kg) (g/10min)	30	34
MFR (230°C、2.16kg) (g/10min)	15	16
残余 MMA (ppm)	643	227
残余 MMA 的减少 (%)	—	65

表 11

重量损失 (%)	温度 (°C)	
	PMMA, 无油	PMMA+1%亚麻油
1	303.6	324.7
5	343.2	351
10	356.3	356.5
25	375	382.4

实施例 9

本接枝共聚物由 MMA/MeAc 共聚物接枝于其上的丙烯均聚物主链构成, 按实施例 1 所述制备。这些组合物的组分按实施例 1 所述混合。BMWD PP 与实施例 1 相同并将其加入以将有效添加量调整至 70 份聚合的单体/100 份丙烯均聚物。表 12 示出了接枝共聚物、BMWD PP、橡胶、UV 稳定剂母料和豆油的量。表 12 中所有的量是重量份, 除非另有说明。

该橡胶组分是 Engage 8150 聚烯烃弹性体, 它是含有 25% 辛烯的乙烯和辛烯共聚物, 购自 Du Pont-Dow Elastomers 公司。该 UV 稳定剂母料含有 0.05 重量%的衍生自乳酸的 Patonic 1240 改性的钙盐, 购自 Patco Polymer Additives Division, American Ingredients 公司; 0.10% Irganox 1010 抗氧化剂; 0.10% Irgafos 12 亚磷酸酯抗氧化剂; 0.30% Tinuvin 328 抗氧化剂, 它是 2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基-2H-苯并三唑); 0.25% Tinuvin 770 抗氧化剂, 它是二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯; 以及 0.25% Chimassorb 119 抗氧化剂, 所有这些都购自 Ciba Specialty Chemicals 公司。

在混合之前搅匀这些试样以使油分散开, 然后在温度 210—270°C、475—500RPM、以及通过速率 110—170lb/hr 下, 置于 40mm 共旋转的、啮合的 Werner-Pfleiderer 双螺杆挤出机上化合。各个试样挤塑成制粒。

表 12

试样	对照试样 1	1	对照试样 2	2	对照试样 3	3
PP-g-(MMA-co-MeAc)	79.41	77.29	79.41	77.29	79.41	77.29
BMWD PP	14.54	14.16	14.54	14.16	15.54	14.16
橡胶	5	5	5	5	5	5
稳定剂	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
豆油	—	2.5	—	2.5	—	2.5
MFR (230℃、3.8kg) (g/10min)	8.8	4.8	14.8	8.4	23.2	13.2
残余 MMA (ppm)	5082	1492	5485	1112	6407	2294
残余 MMA 的减少 (%)	—	70	—	79	—	64

当豆油存在时热稳定性的改善通过制粒试样 MFR 的降低和在化合的试样中较低的残余 MMA 量来证实。

本文中公开的本发明的其它特征、优点和实施方式将在本领域普通技术人员读完前述公开内容之后易于变得明显。在这方面，当本发明的具体实施方式作了相当详细的描述后，这些实施方式的变化和修改可在不偏离所述及所主张的本发明的精神和范围之内进行。

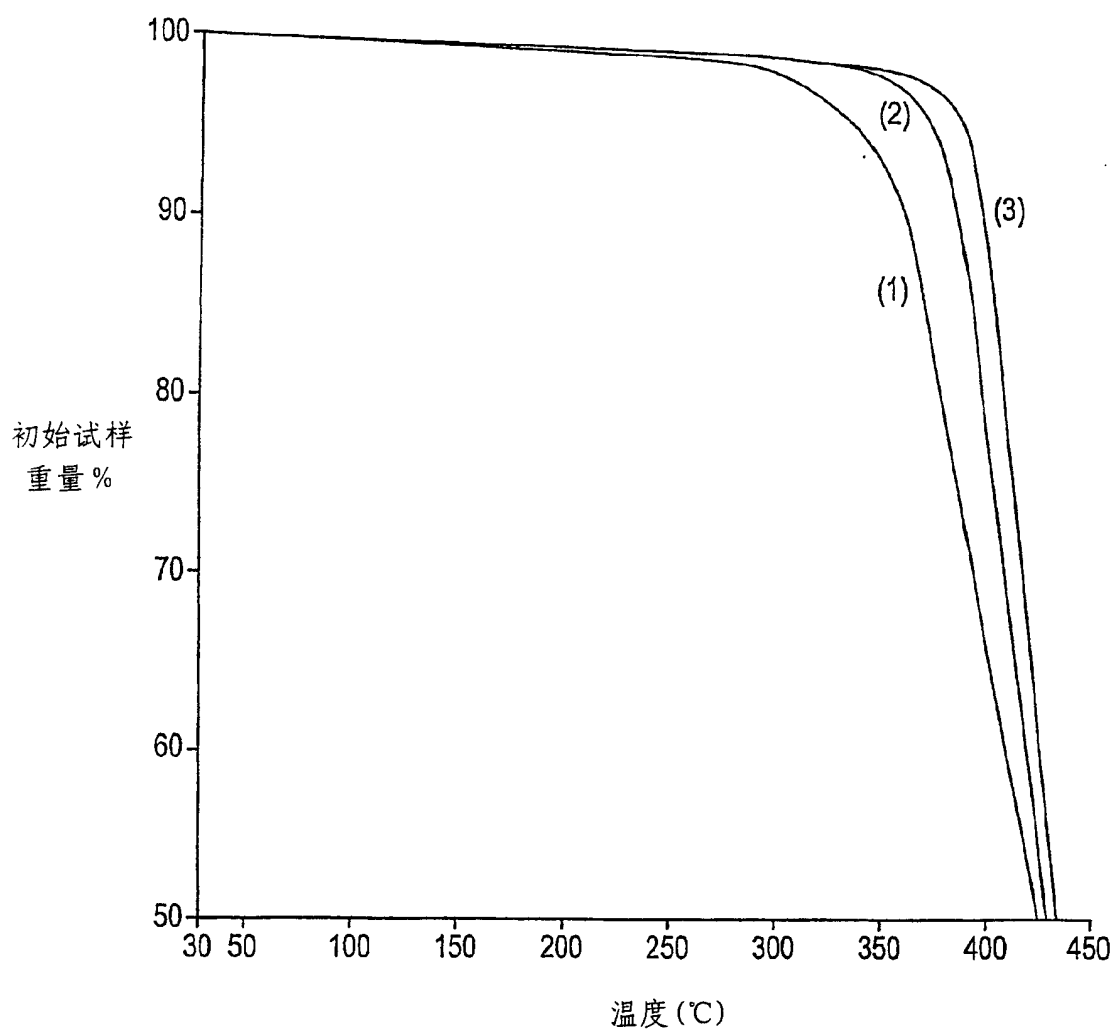


图 1

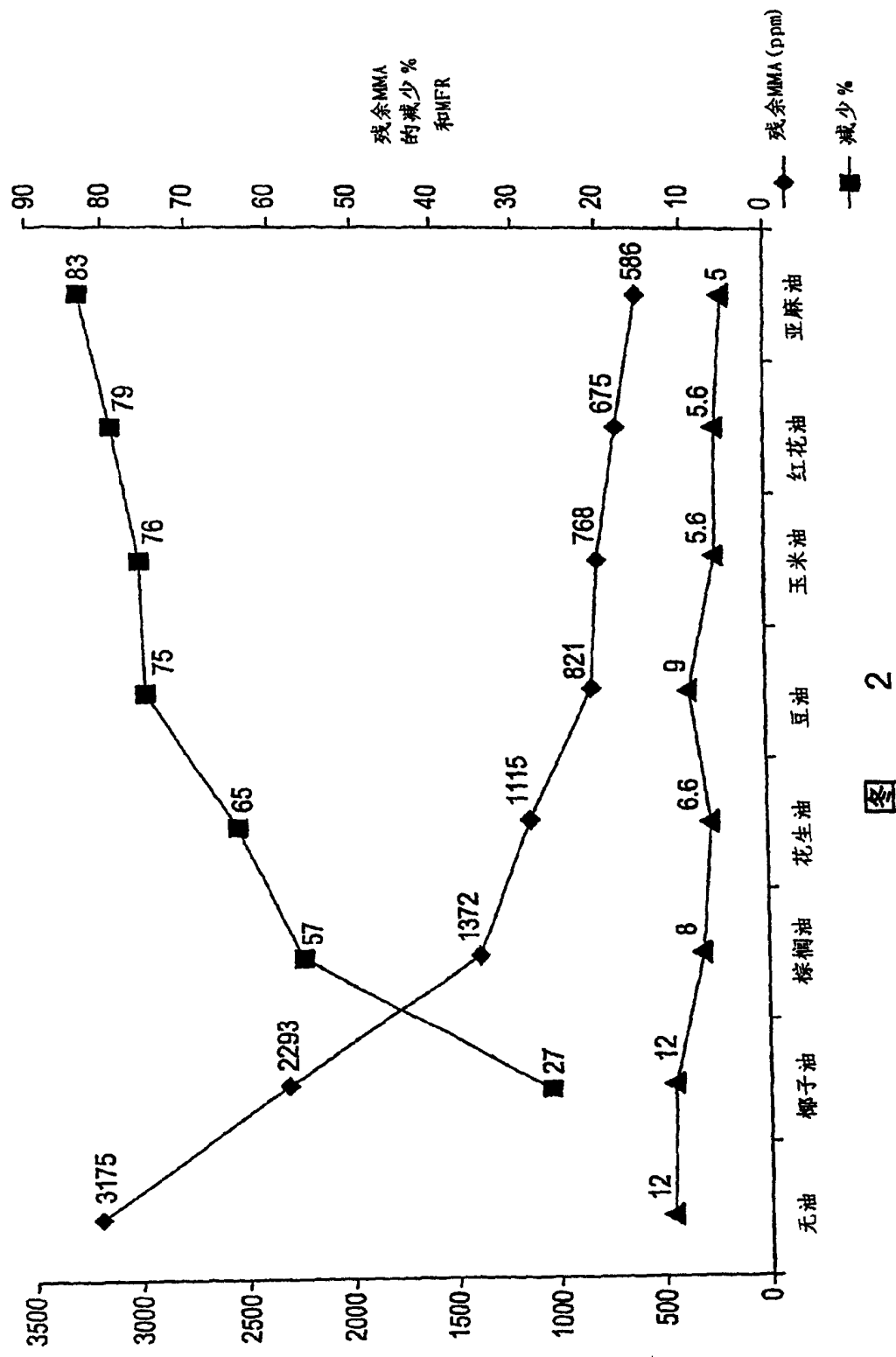


图 2

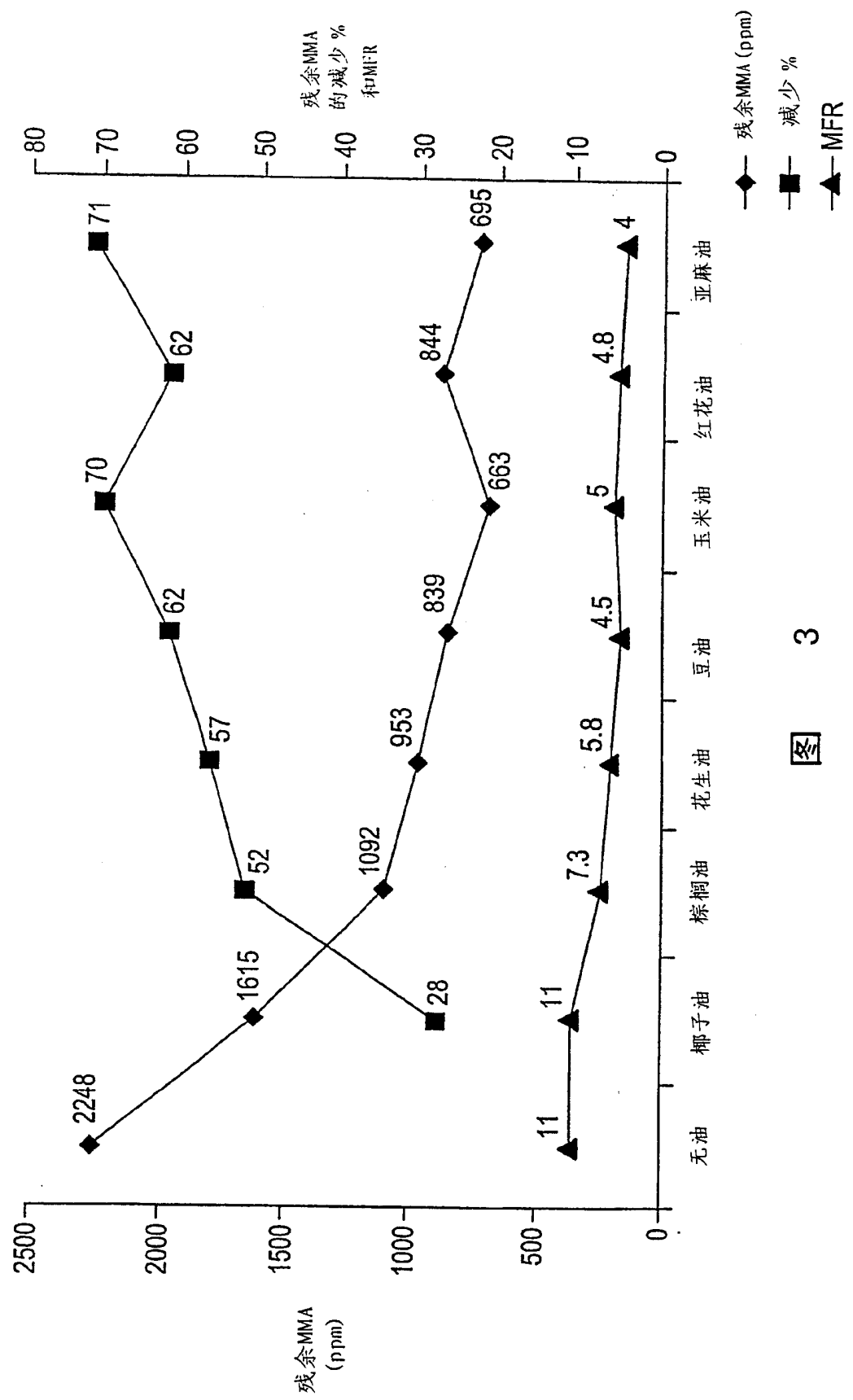


图 3