



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102690395 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 26

(21) 申请号 201210077835. 8

C08F 4/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 22

(30) 优先权数据

2011-067568 2011. 03. 25 JP

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 中岛浩善 鳶野光吉

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 贺卫国

(51) Int. Cl.

C08F 255/02 (2006. 01)

C08F 222/06 (2006. 01)

C08F 8/46 (2006. 01)

C08F 4/34 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

用于制备改性丙烯聚合物的方法

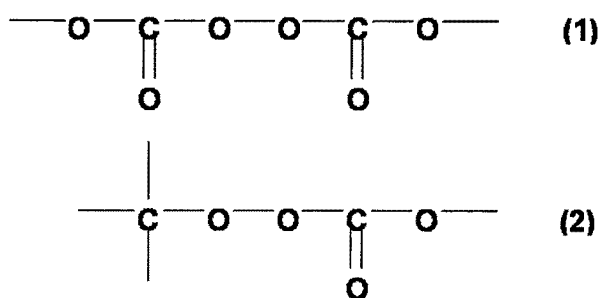
(57) 摘要

公开了一种用于制备改性丙烯聚合物的方法,所述改性丙烯聚合物表现出低流动性且还表现出与改性前的丙烯聚合物的熔体流动速率相比很小的熔体流动速率波动,所述方法包括:将包含 100 重量份的丙烯聚合物 (A)、0. 1 至 50 重量份的含烯属不饱和键的化合物 (B) 和 0. 01 至 20 重量份的有机过氧化物 (C) 的混合物进行热处理的热处理步骤,所述有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度低于 120℃,所述热处理步骤通过使用挤出机在低于所述有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度的温度进行。

1. 一种用于制备改性丙烯聚合物的方法,所述方法包括:将包含 100 重量份的丙烯聚合物 (A)、基于所述 100 重量份为 0.1 至 50 重量份的含烯属不饱和键的化合物 (B) 和基于所述 100 重量份为 0.01 至 20 重量份的有机过氧化物 (C) 的混合物进行热处理的热处理步骤,所述有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度低于 120°C,所述热处理步骤通过使用挤出机在低于所述有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度的温度进行。

2. 根据权利要求 1 所述的用于制备改性丙烯聚合物的方法,其中所述含烯属不饱和键的化合物 (B) 是不饱和羧酸和 / 或其衍生物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用于制备改性丙烯聚合物的方法,其中所述有机过氧化物 (C) 是选自由下列各项组成的组的至少一种化合物:二酰基过氧化物化合物,具有由下面结构式 (1) 表示的结构的化合物 (b1),和具有由下面结构式 (2) 表示的结构的化合物 (b2):



4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的用于制备改性丙烯聚合物的方法,其中所述有机过氧化物 (C) 是过氧化二碳酸联十六烷酯。

用于制备改性丙烯聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备改性丙烯聚合物的方法。

背景技术

[0002] 已知通过将极性单体诸如马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝至丙烯聚合物而获得改性丙烯聚合物。

[0003] 作为制备改性丙烯聚合物的方法,例如,专利文件 1 公开了一种通过将包含聚丙烯树脂 (A)、不饱和羧酸和 / 或其衍生物 (B) 和有机过氧化物 (C) 的混合物在高于聚丙烯树脂 (A) 的熔点的温度熔体混合来获得改性丙烯聚合物的方法,所述有机过氧化物 (C) 具有 100°C 至 150°C 的 1 分钟半衰期温度并且具有过氧化酯结构或二酰基过氧化物结构。

[0004] 而且,非专利文件 1 公开了一种使马来酸酐和有机过氧化物在有机溶剂中与丙烯聚合物反应,由此将马来酸酐接枝至丙烯聚合物的方法。

[0005] [相关的现有技术文件]

[0006] [专利文件]

[0007] [专利文件 1] JP 2009-179665 A

[0008] [非专利文件 1] Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 243, 57 (1996)

[0009] 然而,如果使用专利文件 1 中公开的方法,丙烯聚合物的分子链将与马来酸酐的接枝反应平行地断裂。因此原因,将要获得的改性丙烯聚合物的分子量可能变得显著小于改性前的丙烯聚合物的分子量或流动性 (熔体流动速率) 可能显著增加。因此,丙烯聚合物固有的机械性能可能被极大地损害。另一方面,从工业的角度来看,非专利文件 1 中公开的方法不一定有效,因为由于在有机溶剂中进行接枝反应使得其制备方法复杂。

[0010] 鉴于上述问题,本发明的目的是提供一种用于制备改性丙烯聚合物的方法,所述改性丙烯聚合物表现出低流动性且还表现出与改性前的丙烯聚合物的熔体流动速率相比很小的熔体流动速率波动。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种用于制备改性丙烯聚合物的方法,所述方法包括:将包含 100 重量份的丙烯聚合物 (A)、基于所述 100 重量份为 0.1 至 50 重量份的含烯属不饱和键的化合物 (B) 和基于所述 100 重量份为 0.01 至 20 重量份的有机过氧化物 (C) 的混合物进行热处理的热处理步骤,所述有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度低于 120°C,所述热处理步骤通过使用挤出机在低于所述有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度的温度下进行。

[0012] 根据本发明,能够提供一种用于制备改性丙烯聚合物的方法,所述改性丙烯聚合物表现出低流动性且还表现出与改性前的丙烯聚合物的熔体流动速率相比很小的熔体流动速率波动。

具体实施方式

[0013] [用于制备改性丙烯聚合物的方法]

[0014] 根据本发明的用于制备改性丙烯聚合物的方法具有在预定的温度下通过使用挤出机热处理包含丙烯聚合物 (A)、含烯属不饱和键的化合物 (B) 和有机过氧化物 (C) 的混合物的热处理步骤。所述混合物优选地通过下列的混合步骤获得。

[0015] [混合步骤]

[0016] 混合步骤是将 100 重量份下述的丙烯聚合物 (A)、基于所述 100 重量份为 0.1 至 50 重量份的含烯属不饱和键的化合物 (B) 和基于所述 100 重量份为 0.01 至 20 重量份的有机过氧化物 (C) 混合的步骤。优选通过使用装置诸如亨舍尔混合机 (Henschel mixer) 和掺合机将相应的成分混合均匀。所述成分的混合优选地在低于有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度的温度进行优选 1 秒至 1 小时,更优选 1 至 5 分钟。

[0017] <丙烯聚合物 (A)>

[0018] 在本发明中将要使用的丙烯聚合物 (A) 是指丙烯均聚物或丙烯与其他单体的共聚物。这些聚合物可单独使用,或备选地它们中的两种或更多种可以共混使用。上述的共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。

[0019] 无规共聚物的实例包括由源自丙烯的结构单元和源自乙烯的结构单元构成的无规共聚物;由源自丙烯的结构单元和源自不同于丙烯的 α -烯烃的结构单元构成的无规共聚物;和由源自丙烯的结构单元、源自乙烯的结构单元和源自不同于丙烯的 α -烯烃的结构单元构成的无规共聚物。

[0020] 嵌段共聚物的实例包括由丙烯均聚物组分或源自丙烯的结构单元构成的聚合物组分(本文下面称为聚合物组分(I))和丙烯与乙烯和/或 α -烯烃的共聚物组分(本文下面称为聚合物组分(II))构成的聚合材料。

[0021] 从树脂组合物的抗张强度和耐冲击性之间的平衡的角度来看,丙烯聚合物 (A) 优选具有通过 ^{13}C -NMR 测量的 0.97 以上,更优选 0.98 以上的全同立构五单元组分数 (isotactic pentad fraction) (有时书写为 [mmmm] 分数)。其是一种量度,指示丙烯聚合物 (A) 的全同立构五单元组分数越接近 1,则高度结晶的聚合物的分子结构的区域规整度 (regioregularity) 越高。

[0022] 当丙烯聚合物 (A) 是无规共聚物如上面提及的无规共聚物或嵌段共聚物如上面提及的嵌段共聚物时,使用对共聚物中的丙烯单元链测量的值。

[0023] 从得到的模塑制品的抗张强度和耐冲击性之间的平衡以及树脂组合物的模塑加工性的角度来看,在 230°C 在 2.16kg 的负荷下测量的丙烯共聚物 (A) 的熔体流动速率 (MFR) 优选为 0.05 至 500g/10 分钟,更优选 1 至 120g/10 分钟,甚至更优选 1 至 80g/10 分钟,且最优选 5 至 50g/10 分钟。

[0024] 丙烯聚合物 (A) 可以通过下述的方法使用常规的聚合催化剂来制备。

[0025] 聚合催化剂的实例包括齐格勒 (Ziegler) 型催化剂体系,齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 型催化剂体系,由烷基铝氧烷和元素周期表第 4 族过渡金属的化合物(所述化合物具有环戊二烯基环)构成的催化剂体系,由有机铝化合物、元素周期表第 4 族过渡金属的化合物(所述化合物具有环戊二烯基环)和能够与过渡金属的化合物反应以形成离子配合物的化合物构成的催化剂体系,和通过将催化剂组分诸如元素周期表第 4 族过渡金

属的化合物（所述化合物具有环戊二烯基环）、能够形成离子配合物和有机铝化合物担载在无机粒子诸如二氧化硅和粘土矿物上而将它们改性而制备的催化剂体系。还可以使用通过在上述催化剂体系存在下初步聚合乙烯或 α - 烯烃而制备的初步聚合的催化剂。

[0026] 催化剂体系的具体实例包括在 JP 61-218606 A, JP 5-194685 A, JP7-216017 A, JP 9-316147 A, JP 10-212319 A 和 JP 2004-182981 A 中公开的催化剂体系。

[0027] 聚合方法的实例包括本体聚合、溶液聚合、淤浆聚合和气相聚合。本体聚合是其中使用在聚合温度为液体的烯烃作为介质进行聚合的方法，且溶液聚合或淤浆聚合是其中在惰性烃溶剂诸如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷和辛烷中进行聚合的方法。气相聚合是其中气态单体用作介质且气态单体在该介质中聚合的方法。

[0028] 这些聚合方法可以在间歇系统或在使用串联连接的多个聚合反应器的多阶段系统中进行，并且这些聚合方法可以任选地进行组合。从工业和经济的角度来看，优选连续气相聚合法或其中连续地使用本体聚合法和气相聚合法的本体-气相聚合法。

[0029] 可以根据所需的丙烯聚合物 (A) 适当地确定各个聚合步骤的条件（聚合温度、聚合压力、单体浓度、将要装料的催化剂量、聚合时间，等）。

[0030] 在丙烯聚合物 (A) 的制备中，如果需要，为了移除丙烯聚合物 (A) 中包含的残余溶剂或在制备过程中形成的超低分子量低聚物，丙烯聚合物 (A) 可以在不高于丙烯聚合物 (A) 熔化温度的温度进行干燥。干燥方法的实例包括 JP 55-75410 A 和 JP 2565753 中公开的那些。

[0031] • 无规共聚物

[0032] 如上所述，本发明中的无规共聚物包括：由源自丙烯的结构单元和源自乙烯的结构单元构成的无规共聚物；由源自丙烯的结构单元和源自不同于丙烯的 α - 烯烃的结构单元构成的无规共聚物；和由源自丙烯的结构单元、源自乙烯的结构单元和源自不同于丙烯的 α - 烯烃的结构单元构成的无规共聚物。

[0033] 构成所述无规共聚物的不同于丙烯的 α - 烯烃优选是具有 4 至 10 个碳原子的 α - 烯烃，其实例包括 1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、4- 甲基-1- 戊烯、1- 辛烯和 1- 癸烯，且优选 1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯。

[0034] 由源自丙烯的结构单元和源自 α - 烯烃的结构单元构成的无规共聚物的实例包括丙烯-1- 丁烯无规共聚物、丙烯-1- 己烯无规共聚物、丙烯-1- 辛烯无规共聚物和丙烯-1- 癸烯无规共聚物。

[0035] 由源自丙烯的结构单元、源自乙烯的结构单元和源自 α - 烯烃的结构单元构成的无规共聚物的实例包括丙烯-乙烯-1- 丁烯无规共聚物、丙烯-乙烯-1- 己烯无规共聚物、丙烯-乙烯-1- 辛烯无规共聚物和丙烯-乙烯-1- 癸烯无规共聚物。

[0036] 无规共聚物中的源自乙烯和 / 或 α - 烯烃的结构单元的含量优选为 0.1 至 40 重量%，更优选 0.1 至 30 重量%，并且甚至更优选 2 至 15 重量%。源自丙烯的结构单元的含量优选为 99.9 至 60 重量%，更优选 99.9 至 70 重量%，并且甚至更优选 98 至 85 重量%。

[0037] • 嵌段共聚物

[0038] 如上所述，本发明中的嵌段共聚物是指由丙烯均聚物组分或源自丙烯的结构单元构成的聚合物组分（本文下面称为聚合物组分 (I)）和丙烯与乙烯和 / 或 α - 烯烃的共聚物组分（本文下面称为聚合物组分 (II)）构成的聚合材料。

[0039] 聚合物组分 (I) 是丙烯均聚物组分或由源自丙烯的结构单元构成的聚合物组分。由源自丙烯的结构单元构成的聚合物组分的实例包括由源自选自由乙烯和具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃组成的组中的至少一种共聚单体的单元和源自丙烯的单元构成的丙烯共聚物组分。

[0040] 当聚合物组分 (I) 是由源自丙烯的结构单元构成的聚合物组分时,在聚合物组分 (I) 的重量应为 100 重量%的前提下,源自选自由乙烯和具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃组成的组中的至少一种共聚单体的单元的含量为 0.01 重量%以上并小于 20 重量%。

[0041] 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯优选作为具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃且更优选 1-丁烯。

[0042] 由源自丙烯的结构单元构成的聚合物组分包括丙烯-乙烯共聚物组分、丙烯-1-丁烯共聚物组分、丙烯-1-己烯共聚物组分、丙烯-1-辛烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-己烯共聚物组分和丙烯-乙烯-1-辛烯共聚物组分。

[0043] 聚合物组分 (I) 的实例优选包括丙烯均聚物组分、丙烯-乙烯共聚物组分、丙烯-1-丁烯共聚物组分和丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物组分。

[0044] 聚合物组分 (II) 是由源自选自由乙烯和具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃组成的组的至少一种共聚单体的结构单元和源自丙烯的结构单元构成的共聚物组分。

[0045] 在聚合物组分 (II) 的重量应为 100 重量%的前提下,聚合物组分 (II) 中包含的源自选自由乙烯和具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃组成的组的至少一种共聚单体的单元的含量为 20 至 80 重量%,优选 20 至 60 重量%,和更优选 30 至 60 重量%。

[0046] 构成聚合物组分 (II) 的具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃的实例包括与构成上述聚合物组分 (I) 的具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃相同的 α -烯烃。

[0047] 聚合物组分 (II) 的实例包括丙烯-乙烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-己烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-辛烯共聚物组分、丙烯-乙烯-1-癸烯共聚物组分、丙烯-1-丁烯共聚物组分、丙烯-1-己烯共聚物组分、丙烯-1-辛烯共聚物组分和丙烯-1-癸烯共聚物组分;优选丙烯-乙烯共聚物组分、丙烯-1-丁烯共聚物组分和丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物组分,且更优选丙烯-乙烯共聚物组分。

[0048] 在丙烯聚合物 (A) 的重量应为 100 重量%的前提下,由聚合物组分 (I) 和聚合物组分 (II) 构成的聚合材料的聚合物组分 (II) 含量优选为 1 至 50 重量%,更优选 1 至 40 重量%,甚至更优选 10 至 40 重量%,且最优选 10 至 30 重量%。

[0049] 当由聚合物组分 (I) 和聚合物组分 (II) 构成的丙烯共聚物的聚合物组分 (I) 为丙烯均聚物组分时,丙烯共聚物的实例包括(丙烯)-(丙烯-乙烯)共聚物、(丙烯)-(丙烯-乙烯-1-丁烯)共聚物、(丙烯)-(丙烯-乙烯-1-己烯)共聚物、(丙烯)-(丙烯-乙烯-1-辛烯)共聚物、(丙烯)-(丙烯-1-丁烯)共聚物、(丙烯)-(丙烯-1-己烯)共聚物、(丙烯)-(丙烯-1-辛烯)共聚物和(丙烯)-(丙烯-1-癸烯)共聚物。

[0050] 当由聚合物组分 (I) 和聚合物组分 (II) 构成的聚合材料的聚合物组分 (I) 为由源自丙烯的单元构成的丙烯共聚物组分时,由聚合物组分 (I) 和聚合物组分 (II) 构成的丙烯共聚物的实例包括:(丙烯-乙烯)-(丙烯-乙烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-乙烯-1-丁烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-乙烯-1-己烯)共聚物、(丙烯-乙

烯)-(丙烯-乙烯-1-辛烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-乙烯-1-癸烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-1-丁烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-1-己烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-1-辛烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-1-癸烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-乙烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-乙烯-1-丁烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-乙烯-1-己烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-乙烯-1-辛烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-乙烯-1-癸烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-1-丁烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-1-己烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-1-辛烯)共聚物、(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-1-癸烯)共聚物、(丙烯-1-己烯)-(丙烯-1-己烯)共聚物、(丙烯-1-己烯)-(丙烯-1-辛烯)共聚物、(丙烯-1-己烯)-(丙烯-1-癸烯)共聚物、(丙烯-1-辛烯)-(丙烯-1-辛烯)共聚物和(丙烯-1-辛烯)-(丙烯-1-癸烯)共聚物。

[0051] 由聚合物组分(I)和聚合物组分(II)构成的丙烯共聚物的优选实例包括(丙烯)-(丙烯-乙烯)共聚物、(丙烯)-(丙烯-乙烯-1-丁烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-乙烯)共聚物、(丙烯-乙烯)-(丙烯-乙烯-1-丁烯)共聚物和(丙烯-1-丁烯)-(丙烯-1-丁烯)共聚物,且更优选(丙烯)-(丙烯-乙烯)共聚物。

[0052] 在135°C的四氢化萘中测量的聚合物组分(I)的特性粘度($[\eta]_I$)为0.1至5dl/g,优选0.3至4dl/g,且更优选0.5至3dl/g。

[0053] 在135°C的四氢化萘中测量的聚合物组分(II)的特性粘度($[\eta]_{II}$)为1至20dl/g,优选1至10dl/g,且更优选2至7dl/g。

[0054] 聚合物组分(II)的特性粘度($[\eta]_{II}$)与聚合物组分(I)的特性粘度($[\eta]_I$)的比率优选为1至20,更优选2至10,且甚至更优选2至9。

[0055] 在本发明中的特性粘度(单位:dl/g)是使用四氢化萘作为溶剂在135°C的温度通过下述的方法测量的值。

[0056] 通过使用乌氏(Ubbelohde)粘度计,在0.1g/dl、0.2g/dl和0.5g/dl三个浓度测量比浓粘度。通过在“Kobunshi Yoeki(Polymer Solution(聚合物溶液)), Kobunshi Jikkengaku(Polymer Experiment Study(聚合物实验研究)),第11卷”第491页(由Kyoritsu Shuppan Co.,Ltd.,1982出版)中所述的计算方法,即通过外推法计算特性粘度,在所述外推法中比浓粘度针对浓度作图并且浓度被外推至0。

[0057] 当丙烯聚合物(A)是通过由多阶段聚合制备聚合物组分(I)和聚合物组分(II)而获得的聚合材料时,聚合物组分(I)或聚合物组分(II)的特性粘度使用从第一阶段的聚合容器中提取的聚合物粉末来测定,然后剩余组分的特性粘度由先前测定的特性粘度值和各个组分的含量来计算。

[0058] 此外,当由聚合物组分(I)和聚合物组分(II)构成的丙烯共聚物是共聚物以致聚合物组分(I)通过较早阶段的聚合步骤获得且聚合物组分(II)在较迟步骤中获得时,聚合物组分(I)和聚合物组分(II)的含量以及特性粘度($[\eta]_{总}$ 、 $[\eta]_I$ 、 $[\eta]_{II}$)的测量和计算的程序如下。特性粘度($[\eta]_{总}$)表示整个丙烯聚合物(A)的特性粘度。

[0059] 从通过上述方法测量的通过较早阶段的聚合步骤获得的聚合物组分(I)的特性粘度($[\eta]_I$)、较迟阶段的聚合步骤后的最终聚合物(组分(I)和组分(II))的特性粘度($[\eta]_{总}$),和最终聚合物中含有的聚合物组分(II)的含量,由下式计算聚合物组分(II)的

特性粘度 $[\eta]_{II}$:

$$[0060] \quad [\eta]_{II} = ([\eta]_{总}) - [\eta]_I \times XI / XII$$

[0061] $[\eta]_{总}$:较迟阶段的聚合步骤后的最终聚合物的特性粘度 (dl/g)

[0062] $[\eta]_I$:在较早阶段的聚合步骤后从聚合反应器提取的聚合物粉末的特性粘度 (dl/g)

[0063] XI :聚合物组分 (I) 与整个丙烯聚合物 (A) 的重量比

[0064] XII :聚合物组分 (II) 与整个丙烯聚合物 (A) 的重量比

[0065] XI 和 XII 由聚合中的质量平衡来计算。

[0066] 聚合物组分 (II) 与丙烯聚合物 (A) 的全部部分的重量比 (XII) 可以通过测量丙烯均聚物组分的晶体熔化热和丙烯聚合物 (A) 的全部部分的晶体熔化热,然后使用下式计算来确定。晶体熔化热可以通过差示扫描量热法 (DSC) 测量。

$$[0067] \quad XII = 1 - (\Delta H_f)_{总} / (\Delta H_f)$$

[0068] $(\Delta H_f)_{总}$:丙烯聚合物 (A) 的全部部分的熔化热 (cal/g)

[0069] (ΔH_f) :丙烯均聚物组分的熔化热 (cal/g)

[0070] 源自丙烯聚合物 (A) 中的聚合物组分 (II) 的共聚单体的单元的含量 ($(C\alpha')$ _{II}) 通过红外吸收光谱法测量源自丙烯聚合物 (A) 的全部部分的共聚单体的单元的含量 ($(C\alpha')$ _总),然后使用下式计算来确定。

$$[0071] \quad (C\alpha')_{II} = (C\alpha')_{总} / XII$$

[0072] $(C\alpha')$ _总 :源自丙烯聚合物 (A) 的全部部分的共聚单体的单元的含量 (重量%)

[0073] $(C\alpha')$ _{II} :源自聚合物组分 (II) 的共聚单体的单元的含量 (重量%)

[0074] 嵌段共聚物通过在第一步中制备聚合物组分 (I),然后在第二步中制备聚合物组分 (II) 来获得。使用上述的聚合催化剂来进行聚合。

[0075] < 含烯属不饱和键的化合物 (B) >

[0076] 将要在本发明中使用的含烯属不饱和键的化合物 (B) 是具有至少一个烯属不饱和键和至少一种极性基团的化合物。其实例包括不饱和羧酸和 / 或其衍生物,诸如不饱和羧酸,不饱和羧酸的酯化合物,不饱和羧酸的酰胺化合物,和不饱和羧酸的酸酐,不饱和的环氧化合物,不饱和的醇,和不饱和的胺化合物。

[0077] 所述含烯属不饱和键的化合物 (B) 的更具体的实例包括 :

[0078] (1) 马来酸,马来酸酐,富马酸,马来酰亚胺,马来酰肼,甲基纳迪克酸酐 (methyl nadic anhydride),二氯马来酸酐,马来酰胺,衣康酸,衣康酸酐,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸 2-羟乙基酯和烯丙基缩水甘油醚,

[0079] (2) 不饱和羧酸,诸如丙烯酸,丁烯酸,巴豆酸,乙烯基乙酸,甲基丙烯酸,戊烯酸,当归酸,惕各酸,2-戊烯酸,3-戊烯酸, α -乙基丙烯酸, β -甲基巴豆酸,4-戊烯酸,2-己烯酸,2-甲基-2-戊烯酸,3-甲基-2-戊烯酸, α -乙基巴豆酸,2,2-二甲基-3-丁烯酸,2-庚烯酸,2-辛烯酸,4-癸烯酸,9-十一碳烯酸,10-十一碳烯酸,4-十二碳烯酸,5-十二碳烯酸,4-十四碳烯酸,9-十四碳烯酸,9-十六碳烯酸,2-十八碳烯酸,9-十八碳烯酸,二十碳烯酸,二十二碳烯酸 (dococenoic acid),芥酸,二十四碳烯酸,霉脂酸,2,4-己二烯酸,二烯丙基乙酸,香叶酸 (geranium acid),2,4-癸二烯酸,2,4-十二碳二烯酸,9,12-十六碳二烯酸,9,12-十八碳二烯酸,十六碳三烯酸,二十碳二烯酸,二十碳三烯酸,二十碳四烯酸,

蓖麻油酸,桐酸,油酸,二十碳五烯酸,芥酸,二十二碳二烯酸,二十二碳三烯酸,二十二碳四烯酸,二十二碳五烯酸,二十四碳烯酸,二十六碳烯酸,二十六碳二烯酸(hexacodienoic acid),二十八碳烯酸(octacosenoic acid),和四十碳烯酸(tetracontenoic acid),

[0080] (3) 上述不饱和羧酸的酯化合物、酰胺化合物或酸酐,

[0081] (4) 不饱和醇诸如烯丙醇,巴豆醇,甲基乙烯基甲醇,烯丙基甲醇,甲基丙烯基甲醇,4-戊烯-1-醇,10-十一烯-1-醇,丙炔醇,1,4-戊二烯-3-醇,1,4-己二烯-3-醇,3,5-己二烯-2-醇和2,4-己二烯-1-醇,

[0082] (5) 不饱和醇诸如3-丁烯-1,2-二醇,2,5-二甲基-3-己烯-2,5-二醇,1,5-己二烯-3,4-二醇和2,6-辛二烯-4,5-二醇,和

[0083] (6) 用氨基取代上述不饱和醇的羟基获得的不饱和胺。

[0084] 所述含烯属不饱和键的化合物(B)优选是不饱和羧酸和/或其衍生物,诸如马来酸酐,马来酸,富马酸,衣康酸酐,衣康酸,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,和甲基丙烯酸2-羟乙酯,且特别优选马来酸酐。

[0085] 基于100重量份的丙烯聚合物(A),含烯属不饱和键的化合物(B)的添加量为0.1至50重量份,优选0.1至20重量份,更优选0.1至10重量份,且最优选0.1至5重量份。如果添加量小于0.1重量份,得到的所获得的改性丙烯聚合物的接枝比可能降低。如果添加量超过50重量份,可能对生产率产生不良的影响,例如,在接枝反应期间挤出机将会腐蚀。

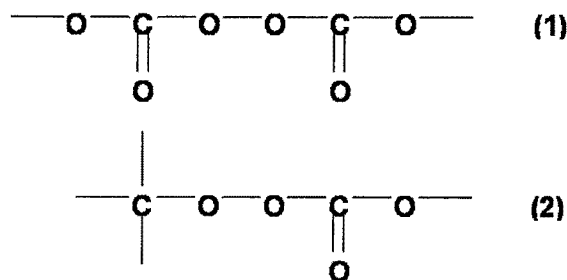
[0086] <有机过氧化物(C)>

[0087] 要在本发明中使用的有机过氧化物(C)是分解产生自由基,然后发挥作用以从丙烯聚合物(A)去除质子并且其在其半衰期成为1分钟时的分解温度低于120°C的有机过氧化物。鉴于在本发明的热处理温度去除质子的作用,有机过氧化物(C)优选是其在半衰期成为1分钟时的分解温度低于120°C,更优选低于100°C的有机过氧化物。

[0088] 从改性丙烯聚合物的流动性和接枝比之间的平衡的角度看,有机过氧化物(C)优选是选自下列各项组成的组的至少一种化合物:二酰基过氧化物化合物,具有由下面结构式(1)表示的结构的化合物(b1),和具有由下面结构式(2)表示的结构的化合物(b2):

[0089] [式1]

[0090]



[0091] 二酰基过氧化物化合物的实例包括过氧化二苯甲酰,过氧化二异丁酰物,过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)(di(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxide),过氧化二(4-甲基苯甲酰)(di(4-methylbenzoyl)peroxide),和过氧化二(十二酰)(didodecanoyl peroxide)。

[0092] 具有由下面结构式 (1) 表示的结构的化合物 (b1) 的实例包括过氧化二碳酸联十六烷酯, 过氧化二碳酸二-3-甲氧基丁酯, 过氧化二碳酸二-2-乙基己酯, 过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯, 过氧化二碳酸二异丙酯, 碳酸叔丁过氧化异丙基酯和过氧化碳酸二肉豆蔻酯。

[0093] 具有由下面结构式 (2) 表示的结构的化合物 (b2) 的实例包括新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁酯, 过氧化新癸酸 α -异丙苯酯和过氧化新癸酸叔丁酯。

[0094] 相对于 100 重量份丙烯聚合物 (A), 有机过氧化物 (C) 的添加量为 0.01 至 20 重量份, 优选 0.01 至 10 重量份, 且更优选 0.1 至 5 重量份。如果添加量小于 0.01 重量份, 得到的所获得的改性丙烯聚合物的接枝比可能降低。如果添加量超过 20 重量份, 改性丙烯聚合物的熔体流动速率与改性前的丙烯聚合物的熔体流动速率相比可能变化极大。

[0095] < 添加剂 >

[0096] 常规添加剂可以用于根据本发明的改性丙烯聚合物的制备。添加剂的实例包括中和剂、抗氧化剂、UV 吸收剂、润滑剂、抗静电剂、防粘连剂、加工助剂、着色剂、发泡剂、发泡成核剂 (foam nucleating agent)、增塑剂、阻燃剂、交联剂、交联助剂、增白剂、抗菌剂和光扩散剂。这些添加剂可以单独使用, 或它们中的两种或更多种可以组合使用。

[0097] 根据本发明的树脂组合物可以含有不同于上述丙烯聚合物 (A) 的树脂或橡胶。

[0098] 其实例包括 ABS (共聚的丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯) 树脂, AAS (共聚的特种丙烯酸类橡胶 / 丙烯腈 / 苯乙烯) 树脂, ACS (共聚的丙烯腈 / 氯化聚乙烯 / 苯乙烯) 树脂, 聚氯丁二烯, 氯化橡胶, 聚 (氯乙烯), 聚 (偏二氯乙烯), 氟树脂, 聚缩醛, 聚砜, 聚醚醚酮和聚醚砜。

[0099] [热处理步骤]

[0100] 热处理步骤是将通过上述混合步骤获得的混合物在预定的温度通过使用挤出机进行热处理的步骤。通过使用挤出机进行热处理, 混合物中的有机过氧化物 (C) 分解并且分解形成的自由基与丙烯聚合物 (A) 反应, 且丙烯聚合物 (A) 中生成的自由基与含烯属不饱和键的化合物 (B) 反应, 使得能够获得改性丙烯聚合物。

[0101] 热处理温度是低于有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度的温度, 并且优选为从丙烯聚合物 (A) 的玻璃化转变温度至有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度, 更优选从丙烯聚合物 (A) 的玻璃化转变温度至 100°C, 并且甚至更优选从 20 至 80°C。如果热处理温度超过有机过氧化物 (C) 在其半衰期成为 1 分钟时的分解温度, 则丙烯聚合物 (A) 将分解, 使得得到的改性丙烯聚合物的熔体流动速率将变高。施加至挤出机的负荷可以通过将热处理温度调节至 20°C 以上来降低。热处理温度当用于本发明中时是挤出机的料筒的温度 (捏合部件的温度)。

[0102] 热处理时间 (挤出机中树脂的停留时间) 为 0.1 至 30 分钟且优选 0.5 至 10 分钟。

[0103] 可以作为用于热处理步骤中的挤出机的挤出机实例包括: 单螺杆挤出机, 双螺杆挤出机, 多螺杆挤出机, 等, 和另外, 捏合机, 班伯里密炼机 (Banbury mixer), 布拉本德塑描绘仪 (Brabender plastograph) 等。此外, 可以使用具有固相剪切区的挤出机, 如 US 4607797 和 US 6494390 中公开的那些, 和除了固相剪切区以外还具有熔体捏合区的挤出机, 如 JP2005-281379 A 中公开的挤出机。

[0104] 此外, 可以使用装有内反馈螺杆的高剪切捏合机 (参见 JP 2005-313608A)。具体

地,优选使用由其可以连续进行制备的挤出机。选自上述那些的两种或更多种类型的挤出机可以一起使用。例如,允许采用相继配置(串联式,等)的两种类型的挤出机将捏合步骤和挤出步骤分开。可以使用具有两个或更多个原料进料口的挤出机。

[0105] 挤出机优选具有原料进料口、捏合部件、排气部件和挤出部件。从生产率的角度看,排气部件和挤出部件的料筒温度优选为 100 至 300℃,更优选 140 至 250℃。从移除由剪切生成的热的角度看,优选螺杆和料筒用制冷剂诸如水冷却。

[0106] 从模塑加工性的角度看,在 230℃在 2.16kg 的负荷下测量(根据 JISK7210 测量)的经由上述方法获得的改性丙烯聚合物的熔体流动速率优选为 0.1 至 400g/10 分钟,更优选 0.5 至 300g/10 分钟,并且甚至更优选 1 至 200g/10 分钟。

[0107] 改性丙烯聚合物的熔体流动速率(MFR1)与丙烯聚合物(A)的熔体流动速率(MFR2)的比率(MFR1/MFR2)优选大于 0 且小于 2,更优选大于 0.5 且小于 2,并且甚至更优选不小于 1 且小于 2。

[0108] 含烯属不饱和键的化合物(B)与丙烯聚合物(A)的接枝比,即,改性比,优选为 0.1 至 10 重量%,更优选 0.1 至 5 重量%,并且甚至更优选 0.1 至 1 重量%。

[0109] 改性丙烯聚合物的使用红外吸收光谱测定的值用作本发明中的改性比。

[0110] 使用根据本发明的方法所获得的改性丙烯聚合物可以单独使用,并且可以在多个领域如工业部件领域诸如汽车和家用电器、包装领域诸如薄膜和片材、容器领域和纤维领域中用于广泛的应用。

[0111] [实施例]

[0112] 下面参考实施例和比较例进一步说明本发明。实施例和比较例中使用的丙烯聚合物(A)、含烯属不饱和键的化合物(B)和有机过氧化物(C)在下面给出。

[0113] • 丙烯聚合物(A)

[0114] (A-1) 丙烯均聚物

[0115] 熔体流动速率(在 230℃在 2.16kg 的负荷下):18g/10 分钟

[0116] 特性粘度($[\eta]$):1.34dl/g

[0117] (A-2) 丙烯均聚物

[0118] 熔体流动速率(在 230℃在 2.16kg 的负荷下):105g/10 分钟

[0119] 特性粘度($[\eta]$):0.93dl/g

[0120] • 含烯属不饱和键的化合物(B)

[0121] 化合物名称:马来酸酐(MAH)

[0122] • 有机过氧化物(C)

[0123] 化合物名称:过氧化二碳酸联十六烷酯

[0124] 在半衰期成为 1 分钟时的分解温度:99℃

[0125] 原料成分和改性丙烯聚合物的物理性能根据下面给出的方法测量。

[0126] (1) 熔体流动速率(MFR;单位:g/10 分钟)

[0127] 原料成分和改性丙烯聚合物的熔体流动速率根据 JIS K7210 中提供的方法测量。测量在 230℃的温度在 2.16kg 的负荷下进行。

[0128] (2) 熔体流动速率比率(MFR 比)

[0129] 由通过上面(1)中公开的方法测量的改性丙烯聚合物的熔体流动速率除以丙烯

聚合物 (A) 的熔体流动速率获得的值用作改性丙烯聚合物的熔体流动速率与丙烯聚合物 (A) 的熔体流动速率的比率。

[0130] (3) 特性粘度 ($[\eta]$, 单位 :dl/g)

[0131] 原料成分的特性粘度在下面的程序中测量。首先,通过使用乌氏 (Ubbelohde) 粘度计在 0.1g/dl、0.2g/dl 和 0.5g/dl 三个浓度测量比浓粘度。然后如上所述通过外推法确定特性粘度,在所述外推法中比浓粘度针对浓度作图并且浓度被外推至 0。测量在 135℃ 的四氢化萘中进行。

[0132] (4) 与马来酸酐的改性比 (重量%)

[0133] 在每个实施例和比较例中获得的改性丙烯聚合物 (1.0g) 溶解在 100ml 二甲苯中。此溶液滴入在搅拌下的 1000ml 甲醇中,然后收集再沉淀的改性丙烯聚合物。将收集的改性丙烯聚合物真空干燥 (在 80℃ 干燥 8 小时),通过热压制备厚度为约 100 μ m 的膜。测量由此制备的膜的红外吸收光谱,且将得到的红外吸收光谱的特征吸收的吸光度用于测量的片材的厚度校正。然后,与马来酸酐的改性比通过校准曲线法基于校正的吸光度确定。使用 1780 cm^{-1} 的峰作为马来酸酐的特征吸收。

[0134] [实施例 1, 比较例 1]

[0135] 通过均匀地混合丙烯聚合物 (A) 和有机过氧化物 (C), 然后使用挤出机在表 1 中给出的条件下进行热处理获得改性丙烯聚合物。将单螺杆挤出机用作挤出机。料筒的设定温度为 80℃ 且设定的螺杆转速为 75rpm。丙烯聚合物 (A) 和有机过氧化物 (C) 的掺合比以及得到的改性丙烯聚合物的物理性能在表 1 中给出。

[0136] [实施例 2 至 5, 比较例 2]

[0137] 以与实施例 1 相同的方式获得改性丙烯聚合物, 不同之处在于在各个实施例中, 将料筒的设定温度设置为 40℃ 并且将螺杆转速设置为 65rpm。得到的改性丙烯聚合物的物理性能显示在表 1 中。

[0138] [比较例 3 至 8]

[0139] 以与实施例 1 相同的方式获得改性丙烯聚合物, 不同之处在于使用双螺杆挤出机 (型号 :TEX44 α II-49BW-3V, 由 The Japan Steel Works, Ltd. 制造) 作为挤出机。将挤出机的料筒温度调节至 200℃ 并且将螺杆转速调节至 200rpm。

[0140] [表 1]

	(A-1) 重量份	(A-2) 重量份	(B) 重量份	(C) 重量份	热处理 温度	MFR g/10分钟	MFR 比	改性比 重量%
实施例1	100		2	1	80	21.6	1.20	0.12
[0141] 实施例2	100		2	1	40	24.4	1.36	0.14
实施例3	100		2	2	40	21.5	1.19	0.24
实施例4		100	2	1	40	138	1.31	0.13
实施例5		100	2	2	40	153	1.46	0.25

[0142]

比较例 1	100		2		80	19.9	1.11	0.01
比较例 2	100		2		40	20.7	1.15	0.02
比较例 3	100				200	17.8	1.00	0.00
比较例 4	100		2	1	200	91.7	5.09	0.10
比较例 5	100		2	2	200	94.6	5.26	0.20
比较例 6	100		2	1	200	563	31.3	0.30
比较例 7		100	2	1	200	360	3.43	0.10
比较例 8		100	2	2	200	349	3.32	0.19