

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 7/18 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410049255.3

[45] 授权公告日 2008年3月26日

[11] 授权公告号 CN 100376624C

[22] 申请日 2004.6.7

[21] 申请号 200410049255.3

[30] 优先权

[32] 2003.6.6 [33] FR [31] 0306844

[32] 2003.6.24 [33] FR [31] 0307597

[73] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国上塞纳省

[72] 发明人 安东尼·邦尼特 巴巴拉·兰菲尔

法布里斯·乔皮尼兹

卡林·特里巴利尔 迈克尔·沃思

蒂里·帕斯卡尔

[56] 参考文献

US5576106 1996.11.19

US4151225 1979.4.24

EP0650987A1 1995.5.3

审查员 苏玉峰

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书5页 说明书11页

[54] 发明名称

含氟聚合物的接枝方法及包含此接枝聚合物的多层结构

[57] 摘要

本发明涉及将不饱和单体接枝到含氟聚合物上的方法，包括：a) 将含氟聚合物与不饱和单体熔体共混；b) 将得自步骤 a) 的共混物制成薄膜、片、颗粒或粉末形式；c) 在没有空气下，将得自步骤 b) 的产物曝光于 1~15Mrad 剂量的光子( $\gamma$ )或电子( $\beta$ )辐射；及 d) 任选处理得自步骤 c) 的产物，以除去全部或部分没有接枝到含氟聚合物上的不饱和单体。本发明还涉及包含至少一层这些共混物和至少一层其它材料的结构。本发明还涉及这些结构在获得抗渗效果中的应用。这些结构对许多流体，特别是对汽油和空调流体是抗渗的。这些结构可以制成各种瓶子、容器、储器、管道、软管和器皿。它们也可以转化为用于包装的薄膜。本发明还涉及其中利用含氟聚合物保护基材的结构。

1. 将不饱和单体接枝到含氟聚合物上的方法，包括：
  - a) 将含氟聚合物与不饱和单体熔体共混；
  - b) 将得自步骤 a) 的共混物制成薄膜、片、颗粒或粉末形式；
  - c) 在没有空气下，将得自步骤 b) 的产物曝光于 1~15 Mrad 剂量的光子或电子辐射；及
  - d) 任选地处理得自步骤 c) 的产物，以除去全部或部分没有接枝到含氟聚合物上的不饱和单体，  
其中所述不饱和单体选自羧酸及其衍生物、酰基氯、异氰酸酯、噁唑啉、环氧化物、胺和氢氧化物，及  
其中所述含氟聚合物表示在其主链上具有至少一种单体的任何聚合物，该单体选自含有能够打开以便聚合的乙烯基的化合物，该聚合物含有直接连接在该乙烯基上的至少一个氟原子、至少一个氟烷基或至少一个氟烷氧基。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述含氟聚合物为聚偏二氟乙烯。
3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述聚偏二氟乙烯含有至少 85% 重量的偏二氟乙烯。
4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述不饱和单体为马来酸酐。
5. 根据权利要求 2 的方法，其中所述不饱和单体为马来酸酐。
6. 根据权利要求 3 的方法，其中所述不饱和单体为马来酸酐。
7. 根据权利要求 1~6 中任一项的方法，其中所述含氟聚合物和不饱和单体的重量百分比分别为 90~99.9% 和 0.1~10%。
8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述含氟聚合物和不饱和单体的重量百分比分别为 95~99.9% 和 0.1~5%。
9. 根据权利要求 1~6 中任一项的方法，其中所述辐射剂量为 2~6 Mrad。
10. 根据权利要求 7 的方法，其中所述辐射剂量为 2~6 Mrad。
11. 根据权利要求 8 的方法，其中所述辐射剂量为 2~6 Mrad。
12. 一种结构，其包含至少一层根据权利要求 1~11 中任一项的方法制备的接枝含氟聚合物和至少一层其它材料。
13. 用权利要求 12 的结构制成的瓶子、容器、储器、管道、软管、器皿、膜和包装。

14. 一种结构，其包含与要传输或储存的流体接触的内层和聚烯烃外层，其中所述内层是由根据权利要求 1~11 中任一项的方法制备的接枝含氟聚合物构成的，并直接附着在聚烯烃外层上。

15. 根据权利要求 14 的结构，其中在所述接枝含氟聚合物层之外还布置有聚偏二氟乙烯或聚(乙烯-四氟乙烯)层。

16. 根据权利要求 14 的结构，其中在所述接枝含氟聚合物层和所述聚烯烃层之间布置有官能化的聚合物层，所述官能化的聚合物具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团。

17. 根据权利要求 14~16 中任一项的结构，其中所述与要传输或储存的流体接触的内层包含碳黑、碳纳米管或任何能够使其导电的其它添加剂，以便防止静电累积。

18. 根据权利要求 14~16 中任一项的结构，其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物，或与另一种含氟聚合物，或与其它聚合物的共混物。

19. 根据权利要求 18 的结构，其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

20. 一种结构，其包含与要传输或储存的流体接触的内层、聚烯烃层和聚酰胺外层，其中所述内层是由根据权利要求 1~11 中任一项的方法制备的接枝含氟聚合物制成的，并直接附着在聚烯烃层和聚酰胺外层上。

21. 根据权利要求 20 的结构，其中在所述接枝含氟聚合物层之外还布置有聚偏二氟乙烯或聚(乙烯-四氟乙烯)层。

22. 根据权利要求 20 的结构，其中在所述接枝含氟聚合物层和所述聚烯烃层之间布置有官能化的聚合物层，所述官能化的聚合物具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团。

23. 根据权利要求 20~22 中任一项的结构，其中所述与要传输或储存的流体接触的内层包含碳黑、碳纳米管或任何能够使其导电的其它添加剂，以便防止静电累积。

24. 根据权利要求 20~22 中任一项的结构，其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物，或与另一种含氟聚合物，或与其它聚合物的共混物。

25. 根据权利要求 23 的结构，其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物，或与另一种含氟聚合物，或与其它聚合物的共混物。

26. 根据权利要求 24 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

27. 根据权利要求 25 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

28. 一种结构, 其是由置于两层聚烯烃层之间的接枝的含氟聚合物构成的, 所述接枝含氟聚合物是根据权利要求 1~11 中任一项的方法制备的。

29. 根据权利要求 28 的结构, 其中在所述接枝含氟聚合物层与一层或两层聚烯烃层之间布置有官能化的聚烯烃层, 所述官能化的聚烯烃具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团。

20. 根据权利要求 28 或 29 的结构, 其中所述与要传输或储存的流体接触的内层包含碳黑、碳纳米管或任何能够使其导电的其它添加剂, 以便防止静电累积。

31. 根据权利要求 28 或 29 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

32. 根据权利要求 30 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

33. 根据权利要求 31 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

34. 根据权利要求 32 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

35. 一种结构, 其包含与要传输或储存的流体接触的内层和聚酰胺外层, 其中所述内层是由根据权利要求 1~11 中任一项的方法制备的接枝含氟聚合物构成的, 并且直接附着在聚酰胺外层上。

36. 根据权利要求 35 的结构, 其中在所述接枝含氟聚合物层的外边还布置有聚偏二氟乙烯或聚(乙烯-四氟乙烯)层。

37. 根据权利要求 35 或 36 的结构, 其中在所述接枝含氟聚合物层与聚酰胺层之间, 布置有官能化的聚合物层, 所述官能化的聚合物具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团, 并与所述的聚酰胺相容。

38. 根据权利要求 35 或 36 的结构, 其中所述与要传输或储存的流体接触的内层包含碳黑、碳纳米管或任何能够使其导电的其它添加剂, 以便防止静电累积。

39. 根据权利要求 37 的结构, 其中所述与要传输或储存的流体接触的内层包含碳黑、碳纳米管或任何能够使其导电的其它添加剂, 以便防止静电累积。

40. 根据权利要求 35 或 36 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

41. 根据权利要求 37 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

42. 根据权利要求 38 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

43. 根据权利要求 39 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

44. 根据权利要求 40 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

45. 根据权利要求 41~43 中任一项的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

46. 一种结构, 其包含布置在两层聚酰胺层之间的根据权利要求 1~11 中任一项的方法制备的接枝含氟聚合物层。

47. 根据权利要求 46 的结构, 其中在所述接枝含氟聚合物层与聚酰胺层之间, 布置有官能化的聚合物层, 所述官能化的聚合物具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团, 并与所述的聚酰胺相容。

48. 根据权利要求 46 或 47 的结构, 其中所述与要传输或储存的流体接触的内层包含碳黑、碳纳米管或任何能够使其导电的其它添加剂, 以便防止静电累积。

49. 根据权利要求 46 或 47 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

50. 根据权利要求 48 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

51. 根据权利要求 49 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

52. 根据权利要求 50 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

53. 一种结构, 其包含根据权利要求 1~11 中任一项的方法制备的接枝含氟聚合外层和基材层, 其中所述接枝含氟聚合外层直接附着在基材层上。

54. 根据权利要求 53 的结构, 其中在所述接枝含氟聚合物层外边布置有聚偏二氟乙烯层。

55. 根据权利要求 53 或 54 的结构, 其中在所述接枝含氟聚合物层与基材层之间布置有官能化的聚合物层, 所述官能化的聚合物具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团, 并与所述基材相容。

56. 根据权利要求 53 或 54 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

57. 根据权利要求 55 的结构, 其中所述接枝含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与其它聚合物的共混物。

58. 根据权利要求 56 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

59. 根据权利要求 57 的结构, 其中所述其它聚合物为丙烯酸聚合物。

60. 一种本体接枝的含氟聚合物, 其是根据权利要求 1~11 中任一项的方法制备的。

61. 根据权利要求 60 的聚合物, 其中所述含氟聚合物为聚偏二氟乙烯。

62. 根据权利要求 60 的聚合物, 其中所述聚偏二氟乙烯包含至少 85% 重量的偏二氟乙烯。

63. 根据权利要求 60 的聚合物, 其中所述不饱和单体为马来酸酐。

64. 根据权利要求 61 的聚合物, 其中所述不饱和单体为马来酸酐。

65. 根据权利要求 62 的聚合物, 其中所述不饱和单体为马来酸酐。

66. 根据权利要求 60~65 中任一项的聚合物, 其中所述含氟聚合物和所述不饱和单体的重量百分比分别为 90~99.9% 和 0.1~10%。

67. 根据权利要求 66 的聚合物, 其中所述含氟聚合物和所述不饱和单体的重量百分比分别为 95~99.9% 和 0.1~5%。

## 含氟聚合物的接枝方法及 包含此接枝聚合物的多层结构

### 技术领域

已知含氟聚合物，例如基于偏二氟乙烯  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (VDF)的那些含氟聚合物如 PVDF(聚偏二氟乙烯)，可提供优良机械稳定性、非常高的化学惰性及良好的抗老化性。这些品质适用于不同的应用领域。例如，可以提及用于化工工业或微电子领域的挤出或注塑部件的制造，以非渗透管道形式传输气体或烃类的应用，在建筑领域用于保护的薄膜或涂层的制造，及用于电气工程的保护性元件的制造。

但是，含氟聚合物的这种化学惰性意味着它们难于与其它材料粘结或结合。本发明公开了一种将反应性官能团固定在含氟聚合物上的方法。如此改性的含氟聚合物可以易于与其它材料粘结或结合。本发明的方法在于熔体共混(melt-blending)含氟聚合物与希望接枝到所述含氟聚合物上的官能单体，然后辐射所得的处于分离形式(如颗粒)的混合物，以便将官能单体接枝到含氟聚合物上。

### 背景技术

专利 EP 214880 公开了通过电离辐射，将单体接枝到聚偏二氟乙烯上，而制备聚偏二氟乙烯共聚物的方法，该方法包含下列步骤：

a) 将聚偏二氟乙烯粉末或薄膜浸于选自下列的单体的溶液中，以使用所述单体浸渍聚偏二氟乙烯粉末或薄膜：丙烯酰胺、苯乙烯、甲基苯乙烯、烯丙基缩水甘油醚、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基丙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丙基胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、酰氧基苯乙烯和羟基苯乙烯、乙烯基磺酸及其衍生物、丙烯酸和甲基丙烯酸；

b) 在没有氧的情况下，使用电离辐射照射所浸渍的粉末或薄膜；和

c) 然后使得到的接枝共聚物进行化学反应, 以便当接枝单体不具有离子特征时, 赋予该接枝共聚物以离子特征。

专利申请 **WO 00/17889** 公开了粉末电缆护套, 其顺序地包含形成自乙烯/丙烯酸烷基酯/马来酸酐三元共聚物的层, 和 VDF/HFP 含氟共聚物层。为促进这些层的粘结, 对组件进行电离辐射。

专利 **US 5576106** 公开了将不饱和官能单体接枝到粉状含氟聚合物表面的方法。粉状马来酸酐与含氟聚合物共混, 然后将它们放入聚乙烯袋中, 在袋中的空气排除后, 含有粉末共混物的袋子进行 3~6 Mrad 的辐射。根据变体, 马来酸酐溶解于丙酮中, 该溶液与粉状含氟聚合物混合, 然后挥发丙酮。然后如上辐射材料。然后以多层结构形式使用接枝的含氟聚合物。在所有的实施例中, 仅使用了含氟弹性体。

对许多应用特别是在包括聚烯烃的结构中, 在根据前面的现有技术接枝的含氟聚合物层和其它材料之间的剥离力(peel force)是不够的。

已经发现如果含氟聚合物和希望接枝到所述含氟聚合物上的官能单体熔体共混, 然后辐射以分离的形式例如颗粒或以薄膜或片的形式得到的共混物, 得到了穿过含氟聚合物聚集体的接枝。该以多层结构形式应用的接枝含氟聚合物使得能够得到非常高的剥离力。

### 发明内容

本发明涉及将不饱和单体接枝到含氟聚合物上的方法, 包括:

- a) 将含氟聚合物与不饱和单体熔体共混;
- b) 将得自步骤 a) 的共混物制成薄膜、片、颗粒或粉末形式;
- c) 在没有空气下, 将得自步骤 b) 的产物曝光于 1~15 Mrad 剂量的光子( $\gamma$ )或电子( $\beta$ )辐射; 及
- d) 任选处理得自步骤 c) 的产物, 以除去全部或部分没有接枝到含氟聚合物上的不饱和单体。

如此获得的接枝含氟聚合物可以就此使用, 或作为与同样但没有接枝的含氟聚合物, 或与另一种含氟聚合物, 或与另一种聚合物例如丙烯酸聚合物的共混物使用。作为丙烯酸聚合物的实例, 可以提及 PMMA 和核/壳型的抗冲改性剂。

本发明还涉及包含至少一层该接枝含氟聚合物和至少一层其它材料的

结构。

本发明也涉及这些结构在获得抗渗效果中的应用。

这些结构对许多流体，更具体地对汽油和空调流体是抗渗的。

这些结构可以制成各种瓶子、容器、储器、管道、软管和器皿。它们也可以转化成用于包装的薄膜。

对非极性流体不渗透的含氟聚合物和对极性流体不渗透的聚烯烃的结合使用特别有优势，因为其可以对含有液体例如 M15(按体积计，42.5%异辛烷、42.5%甲苯和 15%甲醇)或 TF1(45%甲苯，45%异辛烷和 10%乙醇)的汽油获得有效的抗渗。

本发明也涉及其中含氟聚合物用于保护基材的结构。

在上述结构中，可如上所述使用接枝含氟聚合物自身或作为共混物使用。

本发明也涉及本体接枝(bulk grafted)含氟聚合物。其涉及作为与同样但是未接枝的含氟聚合物、或与另一种含氟聚合物、或与另一种聚合物例如丙烯酸聚合物的共混物的本体接枝含氟聚合物。作为丙烯酸聚合物的实例，可以提及 PMMA 和核/壳型抗冲改性剂。

术语**含氟聚合物**表示在其主链上具有至少一种单体的任何聚合物，该单体选自含有能够打开以便聚合的乙烯基的化合物，该聚合物含有直接连接在该乙烯基上的至少一个氟原子、至少一个氟烷基或至少一个氟烷氧基。

作为单体的实例，可以提及氟乙烯；偏二氟乙烯(VDF)；三氟乙烯(VF3)；氯三氟乙烯(CTFE)；1,2-二氟乙烯；四氟乙烯(TFE)；六氟丙烯(HFP)；全氟(烷基乙烯基)醚，例如全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)，全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)和全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE)；全氟(1,3-间二氧杂环戊烯)；全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)(PDD)；化学式为  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$  的产品，其中 X 为  $\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{OCN}$  或  $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ；化学式为  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  的产品；化学式为  $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  的产品，其中 n 为 1、2、3、4 或 5；化学式为  $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  的产品，其中  $\text{R}_1$  为氢或  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ ，z 为 1、2、3 或 4；化学式为  $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$  的产品，其中  $\text{R}_3$  为  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ ，z 为 1、2、3 或 4；全氟丁基乙烯(PFBE)；3,3,3-三氟丙烯和 2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-丙烯。

含氟聚合物可以为均聚物或共聚物，其也可以含有非氟化的单体例如乙

烯。

举例来说，含氟聚合物选自：

▪ 偏二氟乙烯(VDF)的均聚物和共聚物，优选含有至少 50%重量 VDF，共聚单体选自氯三氟乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟乙烯(VF3)和四氟乙烯(TFE)；

▪ 三氟乙烯(VF3)的均聚物和共聚物；以及

▪ 结合氯三氟乙烯(CTFE)、四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)和/或乙烯单元和任选的 VDF 和/或 VF3 单元的残余的共聚物，特别是三元共聚物。

可以提及乙烯/四氟乙烯(ETFE)共聚物。

有利地，含氟聚合物是聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或共聚物。PVDF 优选含有至少 50%，更优选至少 75%，最优选至少 85%重量 VDF。共聚单体优选为 HFP。

优选地，PVDF 的粘度为 100~2000 Pa·s，该粘度是在温度为 230°C、剪切速率为 100 s<sup>-1</sup> 下，利用毛细管流变仪测量的。这些 PVDF 实际上非常适于挤出和注塑。优选 PVDF 的粘度为 300~1200 Pa·s，该粘度是在温度为 230°C，剪切速率为 100 s<sup>-1</sup> 下，利用毛细管流变仪测量的。

因此，以商标 KYNAR<sup>®</sup>710 或 720 销售的 PVDF 优选适用于该配方。

作为不饱和接枝单体的实例，可以提及羧酸及其衍生物、酰基氯、异氰酸酯、唑啉、环氧化物、胺和氢氧化物。

不饱和羧酸的实例为具有 2~20 个碳原子的羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。这些酸的官能衍生物包括例如不饱和羧酸的酐、酯衍生物、酰胺衍生物、二酰亚胺衍生物和金属盐(例如碱金属盐)。也可以提及十一烯酸。

特别优选的接枝单体为具有 4~10 个碳原子的不饱和二羧酸及其官能衍生物，具体地其为酸酐。

这些接枝单体包含例如马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、烯丙基琥珀酸、环己基-4-烯-1,2-二羧酸、4-甲基环己基-4-烯-1,2-二羧酸、双环[2.2.1]庚基-5-烯-2,3-二羧酸以及 x-甲基双环[2.2.1]庚基-5-烯-2,3-二羧酸和马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、烯丙基琥珀酸酐、环己基-4-烯-1,2-二羧酸酐、4-甲基环己基-4-烯-1,2-二羧酸酐、双环[2.2.1]庚基-5-烯-2,3-二羧酸酐以及 x-甲基双

环[2.2.1]庚基-5-烯-2,3-二羧酸酐。

其它接枝单体的实例包含不饱和羧酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基酯或缩水甘油酯衍生物, 例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、马来酸一乙酯、马来酸二乙酯、富马酸一甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸一甲酯和衣康酸二乙酯; 不饱和羧酸的酰胺衍生物, 例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸一酰胺、马来酸二酰胺、马来酸 N-一乙酰胺、马来酸 N,N-二乙酰胺、马来酸 N-一丁基酰胺、马来酸 N,N-二丁基酰胺、富马酸一酰胺、富马酸二酰胺、富马酸 N-一乙酰胺、富马酸 N,N-二乙酰胺、富马酸 N-一丁酰胺和富马酸 N,N-二丁酰胺; 不饱和羧酸的二酰亚胺衍生物, 例如马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺和 N-苯基马来酰亚胺; 不饱和羧酸的金属盐, 例如丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、丙烯酸钾和甲基丙烯酸钾。

优选使用马来酸酐。

步骤 a) 在任何混合装置中进行, 例如热塑工业使用的挤出机或混合机。

关于含氟聚合物和不饱和单体的比例, 含氟聚合物和不饱和单体的重量比分别为 90~99.9% 和 0.1~10% 是有利的。优选含氟聚合物和不饱和单体的重量比分别为 95~99.9% 和 0.1~5%。

在步骤 a) 后, 观察到含氟聚合物/不饱和单体共混物已经失去了大约 10~50% 在步骤 a) 中开始引入的不饱和单体。该比例取决于不饱和单体的挥发性和本性。实际上, 单体在挤出机或混合机中排出, 并在排出回路中回收。

关于步骤 c), 优选将在步骤 b) 之后回收的产物装在聚乙烯袋中, 排出空气, 然后密封袋子。关于辐射的方法, 同样可以使用电子辐射(通称为  $\beta$  辐射), 及光辐射(通称为  $\gamma$  辐射)。优选剂量为 2~6 Mrad, 更优选为 3~5 Mrad。

关于步骤 d), 可以通过任何手段除去未接枝的单体。接枝的单体相对于步骤 c) 开始时存在的单体的比例为 50~100%。可以对含氟聚合物及接枝的官能团实施惰性溶剂洗涤的操作。例如当用马来酸酐接枝时, 可以使用氯苯进行洗涤。更简单地, 也可以对回收于步骤 c) 中的产物进行真空脱气。

本发明还涉及结构。可以提及的本发明的结构的实例依次包括:

- 与要传输或储存的流体相接触的内层, 以及聚烯烃外层或者聚烯烃层和聚酰胺外层, 其中所述内层是由根据本发明的接枝含氟聚合物构成的, 并直接附着在所述聚烯烃外层或者聚烯烃层和聚酰胺外层上。可以在聚烯烃层

和聚酰胺层间布置粘结层(tie)。该结构可用于汽车的汽油箱。根据一种变体,该结构包括熔敷在接枝含氟聚合物外边的含氟聚合物层,优选 PVDF(或 ETFE)层。换言之,该结构依次包括含氟聚合物层,优选 PVDF(或 ETFE)层;由本发明的接枝含氟聚合物构成的并直接附着在后面的聚烯烃外层或者聚烯烃层和聚酰胺外层上的层;及聚烯烃外层或者聚烯烃层和聚酰胺外层。接枝的含氟聚合物层为 PVDF(或 ETFE)层与聚烯烃层之间的粘结层。根据另一种变体,接枝的含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物的共混物,或者是与另一种含氟聚合物或其它聚合物如丙烯酸聚合物的共混物。作为丙烯酸聚合物的实例,可以提及 PMMA 及核/壳型抗冲击改性剂。

在上述的结构中,可以在接枝的含氟聚合物层与聚烯烃层之间放置官能化的聚烯烃层,该官能化的聚烯烃具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团。例如,如果马来酸酐接枝到含氟聚合物上,官能化的聚烯烃层由乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯及任选的丙烯酸烷基酯的共聚物构成,任选在与聚乙烯的共混物中。

在上述结构中,与要传输或储存的流体相接触的内层可以含有碳黑、碳纳米管或任何能够使其导电的其它添加剂,以便防止静电累积。

作为根据本发明的结构的另一实例,可以提及依次包括下列的实例:

- 由本发明的接枝含氟聚合物构成的层,其放置在两聚烯烃层之间。该结构可用于汽车的汽油箱。

在上述的结构中,可以在接枝的含氟聚合物层与一层或两层聚烯烃层之间布置官能化的聚烯烃层,该官能化的聚烯烃具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团。例如,如果马来酸酐接枝到含氟聚合物上,官能化的聚烯烃层由乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯及任选的丙烯酸烷基酯的共聚物构成,任选在与聚乙烯的共混物中。根据另一变体,接枝的含氟聚合物层为与相同但未接枝的含氟聚合物的共混物,或者为与另一种含氟聚合物或其它聚合物如丙烯酸聚合物的共混物。

作为根据本发明的结构的又一实例,可以提及依次包括下列的实例:

- 与要传输或储存的流体相接触的内层,及聚酰胺外层,所述内层是由根据本发明的接枝含氟聚合物构成的,并直接附着在聚酰胺外层上。该结构可用于汽车的燃料管或燃料软管。

根据一种变体,该结构包括放置在接枝含氟聚合物外边的含氟聚合物

层, 优选 PVDF(或 ETFE)层。换言之, 该结构依次包括含氟聚合物层, 优选 PVDF(或 ETFE)层; 由根据本发明的接枝含氟聚合物构成的并直接附着在后面的聚酰胺外层上的层; 及聚酰胺外层。该接枝的含氟聚合物层是在 PVDF 或(ETFE)层和聚酰胺层之间的粘结层。根据另一变体, 接枝的含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物的共混物, 或者是与另一种含氟聚合物或其它聚合物如丙烯酸聚合物的共混物。作为丙烯酸聚合物的实例, 可以提及 PMMA 及核/壳型抗冲击改性剂。

根据另一实施方式。本发明的结构包括布置在两层聚酰胺层之间、由本发明的接枝含氟聚合物构成的层。该结构可用作汽油软管。根据优选的实施方式, 接枝的含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物的共混物, 或者是与另一种含氟聚合物或其它聚合物如丙烯酸聚合物的共混物。作为丙烯酸聚合物的实例, 可以提及 PMMA 及核/壳抗冲击改性剂。

在上述结构中, 可以在接枝的含氟聚合物层与聚酰胺层之间布置官能化的聚合物层, 该官能化的聚合物层具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团, 并与聚酰胺相容。

在上述结构中, 与要传输或储存的流体相接触的内层可以含有碳黑、碳纳米管或任何能够使其导电的其它添加剂, 以便防止静电累积。

作为根据本发明的结构的另一实例, 可以提及依次包括下列的实例:

- 本发明的接枝含氟聚合物外层及基材层, 所述接枝含氟聚合物外层直接附着在基材层上。接枝含氟聚合物层用作基材保护层。基材可以是汽车车身的部件或建筑部件。根据一种变体, 该结构包括布置在接枝含氟聚合物外边的含氟聚合物层, 优选 PVDF 层。换言之, 该结构依次包括含氟聚合物层, 优选 PVDF 层; 直接附着在后面的基材层上由根据本发明的接枝含氟聚合物构成的层; 及基材层。接枝的含氟聚合物层是 PVDF 层与基材层之间的粘结层。根据另一变体, 接枝的含氟聚合物层是与相同但未接枝的含氟聚合物的共混物, 或者是与另一种含氟聚合物或其它聚合物如丙烯酸聚合物的共混物。作为丙烯酸聚合物的实例, 可以提及 PMMA 及核/壳抗冲击改性剂。

在上述结构中, 可以在接枝的含氟聚合物层与基材层之间布置官能化的聚合物层, 该官能化的聚合物具有能够与接枝到含氟聚合物上的官能团发生反应的官能团, 并与基材相容。

用作基材保护层的接枝含氟聚合物或 PVDF 层可以包含通常的 UV 稳定

剂和/或辐射吸收填料。

这些结构可以通过标准技术如挤出、共挤出、共挤出吹塑、涂覆、挤压涂装等制造。

本发明还涉及本体接枝(bulk-grafted)的含氟聚合物。

### 具体实施方式

使用下列含氟聚合物:

**Kynar<sup>®</sup> 720:** 来自 Atofina 的 PVDF 均聚物, 其 MVI 熔体体积指数(melt volume index)为 10cm<sup>3</sup>/10 分钟(230°C/5kg)。

#### **实施例 1: (本发明)**

制备来自 Atofina 的 Kynar 720 PVDF 与 2%重量马来酸酐的共混物。使用双螺杆挤出机, 在 230°C 和 150rpm 下以产量 10 公斤/小时制备共混物。挤出步骤后, 1.8%的马来酸酐保留在产物中, 余下的在挤出步骤中失去了。如此制备的产物放入密封的铝袋中。然后辐射这些袋子至 3Mrad。确定接枝度 40% - 这在溶解/沉淀步骤后核对了。然后 MA-g-PVDF 产物(马来酸酐-接枝的 PVDF)在真空下, 在 130°C 放置一整夜, 以便除去残余的马来酸酐和在辐射中释放的氢氟酸。

在 220°C, 1 巴下使用压塑, 制备 MA-g-PVDF 层 A(厚度: 500μm)、与层 A 粘结的共混物的层 B 以及层 C 的三层结构, 共混物层 B 包含(i)50%重量 Lotader<sup>®</sup>8840 (得自 ARKEMA, 厚度: 100μm), 其是在 190°C/2.16kg 下 MFI 为 5g/10 分钟的乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(含有 92%重量乙烯和 8%重量甲基丙烯酸缩水甘油酯), 和(ii)50%Stamylex<sup>®</sup>1016 F 聚乙烯(得自 DEXPLASTOMERS, 190°C/2.16kg 下 MFI 为 1.1g/10 分钟的 LLDPE), 层 B 自身粘结到层 C 上, 层 C 包含 MS201 BN 高密度 PE(得自, TOTAL PETROCHEMECHALS, 密度 0.950, 190°C/2.16kg 下 MFI 为 8g/10 分钟)(厚度: 500μm)。

在 t=0, 在 A/B 接触面上测得 30N/cm 的粘结强度, 而 B/C 接触面不能剥离。在 60°C 下, 该结构在 M15 燃料中浸泡。15 天后, 该结构没有分层, 并且在 A/B 接触面测得了 15N/cm 的强度。在 60°C 下 A/B/C 结构真空干燥一星期后, 再次测量 A 和 B 之间的剥离力, 结果为 30N/cm。

#### **实施例 2: (对比例)**

制备来自 Atofina 的 Kynar 720 PVDF 与 2%重量马来酸酐的共混物。使用双螺杆挤出机, 在 230°C 和 150rpm 下, 以产量 10 公斤/小时制备共混物。

挤出步骤后, 1.8%的马来酸酐保留在产物中, 余下的在挤出步骤中失去了。如此制备的产物放入密封的铝袋中。

在 220°C, 1 巴下使用压塑, 制备 MA + PVDF 层 A (厚度: 500 $\mu$ m)、与层 A 粘结的共混物的层 B 以及层 C 的三层结构, 共混物层 B 包含(i)50%重量 Lotader<sup>®</sup>8840 (厚度: 100 $\mu$ m), 其是在 190°C/2.16kg 下 MFI 为 5g/10 分钟的乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(92%重量乙烯和 8%重量甲基丙烯酸缩水甘油酯), 和(ii)50%Stamylex<sup>®</sup>1016 F 聚乙烯, 层 B 自身粘结到层 C 上, 层 C 包含 MS201N 高密度 PE(厚度: 500 $\mu$ m)。

在 t=0, 在 A/B 接触面上测得 1N/cm 的粘结强度, 而 B/C 接触面不能剥离。在 60°C 下, 该结构在 M15 燃料中浸泡。15 天后, 在 A/B 接触面表现出了分层。

### 实施例 3: (本发明)

制备来自 Atofina 的 Kynar 720 PVDF 与 0.5%重量马来酸酐的共混物。使用双螺杆挤出机, 在 230°C 和 150rpm 下以产量 10 公斤/小时制备共混物。挤出步骤后, 0.45%的马来酸酐保留在产物中, 余下的在挤出步骤中失去了。如此制备的产物放入密封的铝袋中。然后辐射这些袋子至 3 Mrad。确定接枝度 50%(这在溶解/沉淀步骤后核对了)。然后 MA-g-PVDF 产物在真空下, 在 130°C 放置一整夜, 以便除去残余的马来酸酐和在辐射中释放的氢氟酸。

在 220°C, 1 巴下使用压塑, 制备 MA-g-PVDF 层 A(厚度: 500 $\mu$ m)、与层 A 粘结的共混物的层 B 以及层 C 的三层结构, 共混物层 B 包含(i)50%重量 Lotader<sup>®</sup>8840(厚度: 100 $\mu$ m), 其是在 190°C/2.16kg 下 MFI 为 5g/10 分钟的乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(含有 92%重量乙烯和 8%重量甲基丙烯酸缩水甘油酯), 和(ii)50%Stamylex<sup>®</sup>1016 F 聚乙烯, 层 B 自身粘结到层 C 上, 层 C 包含 MS201N 高密度 PE (厚度: 500 $\mu$ m)。

在 t=0, 在 A/B 接触面上测得 25N/cm 的粘结强度, 而 B/C 接触面不能剥离。在 60°C 下, 该结构在 M15 燃料中浸泡。15 天后, 该结构没有分层, 并且在 A/B 接触面测得了 14N/cm 的强度。在 60°C 下 A/B/C 结构真空干燥一星期后, 再次测量 A 和 B 之间的剥离力, 结果为 25N/cm。

### 实施例 4: (本发明)

制备来自 Atofina 的 Kynar 720 PVDF 与 2%重量马来酸酐的共混物。使用双螺杆挤出机, 在 230°C 和 150rpm 下以产量 10 公斤/小时制备共混物。

挤出步骤后, 1.8%的马来酸酐保留在产物中, 余下的在挤出步骤中失去了。如此制备的产物放入密封的铝袋中。然后辐射这些袋子至 3Mrad。确定接枝度 40% - 这在溶解/沉淀步骤后核对了。然后 MA-g-PVDF 聚合物在真空下挤出, 以便使得未接枝的物种挥发。

在 220°C, 1 巴下使用压塑, 制备 MA-g-PVDF 层 A (厚度: 500 $\mu$ m)、与层 A 粘结的共混物的层 B 以及层 C 的三层结构, 共混物层 B 包含(i)50%重量 Lotader<sup>®</sup>8840 (厚度: 100 $\mu$ m), 其是在 190°C/2.16kg 下 MFI 为 5g/10 分钟的乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(含有 92%重量乙烯和 8%重量甲基丙烯酸缩水甘油酯), 和(ii)50%Stamylex<sup>®</sup>1016 F 聚乙烯(190°C/2.16kg 下 MFI 为 1.1g/10 分钟的 LLDPE), 层 B 自身粘结到层 C 上, 层 C 包含 MS201N 高密度 PE(厚度: 500 $\mu$ m)。

在 t=0, 在 A/B 接触面上测得了 30N/cm 的粘结强度, 而 B/C 接触面不能剥离。在 60°C 下, 该结构在 M15 燃料中浸泡。15 天后, 该结构没有分层, 并且在 A/B 接触面测得了 15N/cm 的强度。在 60°C 下 A/B/C 结构真空干燥一星期后, 再次测量 A 和 B 之间的剥离力, 结果为 30N/cm。

#### 实施例 5: (对比例)

制备包含 Kynar 720 PVDF(2000g)与马来酸酐(20g)的共混物粉末。该共混在 turbolator 中进行 10 分钟。将共混物放入密封的袋子中。注意尽可能地排出袋内的空气, 来密封袋子。检查袋子的密封, 空气和灰尘都必须不能从袋子中出去。对后者进行  $\beta$  辐射至 6 Mrad (10MeV  $\beta$ )。在烘箱中 130°C 加热一整夜后, 红外分析该粉末, 其接枝度低于测量极限 <0.05%。马来酸酐没有接枝到 PVDF 粉末的最外表面。

#### 实施例 6: (本发明)

制备来自 Atofina 的 Kynar 720 PVDF 与 0.5%重量马来酸酐的共混物。使用双螺杆挤出机, 在 230°C 和 150rpm 下以产量 10 公斤/小时制备共混物。挤出步骤后, 0.45%的马来酸酐保留在产物中, 余下的在挤出步骤中失去了。如此制备的产物放入密封的铝袋中。然后辐射这些袋子至 3Mrad。确定接枝度 50% - 这在溶解/沉淀步骤后核对了。然后 MA-g-PVDF 产物在 130°C 放置一整夜, 以便除去残余的马来酸酐和在辐射中释放的氢氟酸。

在 220°C 和 1 巴下, 使用压塑制备 C/B/A/B/C 的五层结构, 层 A 包含 MA-g-PVDF(厚度: 200 $\mu$ m), 层 B 包含(i)50%重量 Lotader<sup>®</sup>8840(厚度: 100 $\mu$ m),

其是在 190°C/2.16kg 下 MFI 为 5g/10 分钟的乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(92%重量乙烯和 8%重量甲基丙烯酸缩水甘油酯),和(ii)50%Stamylex® 1016 F 聚乙烯的共混物,层 C 包含 MS201N 高密度 PE(厚度: 1000 $\mu$ m)。

在 t=0, 在 A/B 接触面上测得 70N/cm 的粘结强度, 而 B/C 接触面不能剥离。在 60°C 下, 该结构在 M15 燃料中浸泡。22 天后, 该结构没有分层, 并且在 A/B 接触面测得了 20N/cm 的强度。在 60°C 下 C/B/A/B/C 的结构真空干燥一星期后, 再次测量 A 和 B 之间的剥离力, 结果为 70N/cm。

### 实施例 7: (本发明)

制备来自 Atofina 的 Kynar 720 PVDF 与 2%重量马来酸酐的共混物。使用双螺杆挤出机, 在 230°C 和 150rpm 下以产量 10 公斤/小时制备共混物。挤出步骤后, 1.8%的马来酸酐保留在产物中, 余下的在挤出步骤中失去了。如此制备的产物放入密封的铝袋中。然后辐射这些袋子至 3Mrad。确定接枝度 40% - 这在溶解/沉淀步骤后核对了。然后 MA-g-PVDF 产物在真空下挤出, 以便使得未接枝的物种挥发。

然后, 三层结构被共挤出, 其包含 MA-g-PVDF 层 A(厚度: 150 $\mu$ m)、与层 A 粘结的共混物层 B, 层 B 包含(i)50%重量 Lotader®8840(厚度: 50 $\mu$ m), 其是在 190°C/2.16kg 下 MFI 为 5g/10 分钟的乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(92%重量乙烯和 8%重量甲基丙烯酸缩水甘油酯),和(ii)50%Stamylex® 1016 F 聚乙烯, 层 B 自身粘结到层 C 上, 层 C 包含 MS201N 高密度 PE(厚度: 800 $\mu$ m)。

在 t=0, 在 A/B 接触面上测得了 30N/cm 的粘结强度, 而 B/C 接触面不能剥离。在 60°C 下, 该结构在 M15 燃料中浸泡。15 天后, 该结构没有分层, 并且在 A/B 接触面测得了 15N/cm 的强度。在 60°C 下 A/B/C 结构真空干燥一星期后, 再次测量 A 和 B 之间的剥离力, 结果为 30N/cm。