

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00802093.0

[51] Int. Cl.

C08F 255/00 (2006.01)

C08J 9/40 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237083C

[22] 申请日 2000.7.24 [21] 申请号 00802093.0

[30] 优先权

[32] 1999. 7. 30 [33] US [31] 09/364,444

[86] 国际申请 PCT/IB2000/001022 2000.7.24

[87] 国际公布 WO2001/009209 英 2001.2.8

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.28

[71] 专利权人 克鲁普顿公司

地址 美国 康涅狄格

[72] 发明人 L·福马洛 S·G·尼约吉

A·J·小德尼科拉

审查员 寿建宏

[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 邓毅

权利要求书 8 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用氟化单体制成的聚烯烃接枝共聚物及其制备方法

[57] 摘要

由接枝聚合如下单体的烯烃聚合物材料主链制备含氟接枝共聚物：a) 至少一种气态氟化单体，如偏二氟乙烯，b) 至少一种氟化丙烯酸或其酯，c) (a) 和 (b) 的混合物，或 d) (a) 和/或 (b) 和非氟化单体(如甲基丙烯酸甲酯)的混合物。有机过氧化物或聚合过氧化物用作该接枝聚合方法的引发剂。该接枝共聚物具有更好的表面性质、不透氧性和热稳定性。

1. 一种含有接枝聚合了下列单体的烯烃聚合物材料主链的含氟接枝共聚物：(a)至少一种氟化气态单体，其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$ ，式中 $R_1=H、F$ 或 Cl ；
- 5 $R_2=H、F$ 或 Cl ； $R_3=H、F、CH_3、CF_3$ 或 Cl ；和 $R_4=H、F$ 或 Cl ，其中至少存在两个氟原子；任选地和(b)至少一种非氟化单体，它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物，(ii)不饱和脂族腈，和(iii)不饱和脂族一元羧酸或其酯，其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料 1-100 份，粒状烯烃聚合物材料的重均直径为 0.4-7 毫米，表面积至少为 0.1 米²/克，孔体积分数至少为
- 10 0.07，颗粒中 40%以上孔的直径大于 1 微米，所述的烯烃聚合物材料选自：
- (1)直链或支链 $C_{2-8}\alpha$ -烯烃的均聚物；
- (2)直链或支链 $C_{2-8}\alpha$ -烯烃与选自 $C_{2-10}\alpha$ -烯烃的不同烯烃的无规共聚物，条件是：当该不同烯烃是乙烯时，最大聚合乙烯含量为 10%重量；当该烯烃是丙烯，且该不同烯烃是 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃时，其最大聚合含量为 20%重量；和当该烯
- 15 烃是乙烯，且该不同烯烃是 $C_{3-10}\alpha$ -烯烃时，其最大聚合含量是 10%重量；
- (3)直链或支链 $C_{3-8}\alpha$ -烯烃和两种选自乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的不同烯烃的无规三元共聚物，条件是当该不同 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的最大聚合含量为 20%重量，且当乙烯是该不同烯烃之一时，最大聚合乙烯含量是 5%重量，和
- (4)含有乙烯和 0.5-35%至少一种 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃的共聚物的线型低密度聚
- 20 乙烯，其密度为 0.88-0.935 克/厘米³。
2. 一种在非氧化环境中制备权利要求 1 所述的含氟接枝共聚物的方法，它包含如下步骤：
- (1)在 10-70°C 的温度下用 0.1-6.0 份/100 份烯烃聚合物材料的有机化合物处理粒状烯烃聚合物材料，所述的有机化合物是化学自由基聚合引发剂，它
- 25 在步骤(2)所用的温度下的分解半衰期为 1-240 分钟，
- (2)将温度升高到 60-115°C，
- (3)加入(a)至少一种氟化气态单体，其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$ ，式中 $R_1=H、F$ 或 Cl ； $R_2=H、F$ 或 Cl ； $R_3=H、F、CH_3、CF_3$ 或 Cl ；和 $R_4=H、F$ 或 Cl ，其中至少存在两个氟原子；任选地和(b)至少一种非氟化单体，它选自(i)乙烯基取代的
- 30 芳族、杂环和脂环化合物，(ii)不饱和脂族腈，和(iii)不饱和脂族一元羧酸或其酯，其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料 1-100 份，产生并保

持为 200-900 psi 的压力,

(4) 在步骤(2)所述范围的温度下加热 1-6 小时,

(5) 冷却至室温, 和

(6) 释放压力, 除去未反应的单体,

5 其中粒状烯烃聚合物材料的重均直径为 0.4-7 毫米, 表面积至少为 0.1 米²/克, 孔体积分数至少为 0.07, 颗粒中 40%以上孔的直径大于 1 微米, 所述的烯烃聚合物材料选自:

(1) 直链或支链 C₂₋₈ α-烯烃的均聚物;

(2) 直链或支链 C₂₋₈ α-烯烃与选自 C₂₋₁₀ α-烯烃的不同烯烃的无规共聚物,
10 条件是: 当该不同烯烃是乙烯时, 最大聚合乙烯含量为 10%重量; 当该烯烃是丙烯, 且该不同烯烃是 C₄₋₁₀ α-烯烃时, 其最大聚合含量为 20%重量; 和当该烯烃是乙烯, 且该不同烯烃是 C₃₋₁₀ α-烯烃时, 其最大聚合含量是 10%重量;

(3) 直链或支链 C₃₋₈ α-烯烃和两种选自乙烯和 C₄₋₈ α-烯烃的不同烯烃的无规三元共聚物, 条件是该不同 C₄₋₈ α-烯烃的最大聚合含量为 20%重量, 且当乙
15 烯是该不同烯烃之一时, 最大聚合乙烯含量是 5%重量, 和 .

(4) 含有乙烯和 0.5-35%至少一种 C₃-C₁₂ α-烯烃的共聚物的线型低密度聚乙烯, 其密度为 0.88-0.935 克/厘米³.

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于还加入氟化溶剂。

4. 一种在非氧化环境中制备权利要求 1 所述的含氟接枝共聚物的方法,
20 它包含如下步骤:

(1) 将过氧化烯烃聚合物材料加热至 60-140°C 的温度,

(2) 加入 (a) 至少一种氟化气态单体, 其通式为 CR₁R₂=CR₃R₄, 式中 R₁=H、F 或 Cl; R₂= H、F 或 Cl; R₃=H、F、CH₃、CF₃或 Cl; 和 R₄=H、F 或 Cl, 其中至少存在两个氟原子; 任选地和 (b) 至少一种非氟化单体, 它选自 (i) 乙烯基取代的
25 芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和 (iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯, 其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料 1-100 份, 产生并保持为 200-900 psi 的压力,

(3) 在步骤(1)所述范围的温度下加热 1-6 小时,

(4) 冷却至室温, 和

30 (5) 释放压力, 除去未反应的单体,

所述的过氧化烯烃聚合物材料选自:

(1) 过氧化化的丙烯均聚物，其全同立构指数大于 80；

(2) 丙烯与选自乙烯和 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃的烯烃的过氧化共聚物，条件是：当该烯烃是乙烯时，最大聚合乙烯含量为 10%重量；且当该烯烃是 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃时，其最大聚合含量为 20%重量；该共聚物的全同立构指数大于 85；

5 (3) 丙烯和两种选自乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的烯烃的过氧化三元共聚物，条件是最大聚合 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃含量为 20%重量，且当乙烯是烯烃之一时，最大聚合乙烯含量是 5%重量，该三元共聚物的全同立构指数大于 85。

5. 一种含有接枝聚合了如下单体的烯烃聚合物材料的含氟接枝共聚物：(a)至少一种氟化单体，其通式为 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ ，式中 $R_1=H$ 、 CH_3 或
10 CF_3 ， R_2 是 H、部分或全部氟化的 C_1-C_{12} 烷基，任选地和 (b) 至少一种非氟化单体，它选自 (i) 乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物，(ii) 不饱和脂族腈，和 (iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯，其中单体的总加入量为 1-120 份/100 份烯烃聚合物材料，所述的烯烃聚合物材料选自：

(1) 丙烯均聚物，其全同立构指数大于 80；

15 (2) 丙烯与选自乙烯和 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃的烯烃的共聚物，条件是：当该烯烃是乙烯时，最大聚合乙烯含量为 10%重量；且当该烯烃是 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃时，其最大聚合含量为 20%重量；该共聚物的全同立构指数大于 85；

(3) 丙烯和两种选自乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的烯烃的三元共聚物，条件是最大聚合 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃含量为 20%重量，且当乙烯是烯烃之一时，最大聚合乙烯含量
20 是 5%重量，该三元共聚物的全同立构指数大于 85；和

(4) 含有如下组分的烯烃聚合物组合物：

(a) 10-60%重量全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及 (iii) 丙烯和
 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量，其全同立构指数大于 85；

25 (b) 5-25%重量的室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物；和

(c) 30-70%重量选自如下一组的单体的弹性共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及 (iii) 乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物任选地含有
30 0.5-10%重量聚合二烯，且含有少于 70%重量的聚合乙烯，并在室温下可溶解于二甲苯，135°C 的十氢化萘中测得的特性粘度为 1.5-4.0 dl/g，

按烯烃聚合物组合物的总量计，(b) 和 (c) 的总量为 50-90%，(b)/(c) 的重

量比小于 0.4, 该组合物用至少两步的聚合反应制得, 弯曲模量低于 150 MPa;
和

(5) 含有如下组分的热塑性烯烃:

(a) 10-60%重量全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的
5 的共聚物: (i) 丙烯和乙烯, (ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 以及 (iii) 丙烯和
 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量, 其全同立构指数大于 85;

(b) 20-60%重量选自如下一组的单体的非晶态共聚物: (i) 丙烯和乙烯, (ii)
丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 以及 (iii) 乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 该共聚物任选地含有
0.5-10%重量聚合二烯, 且含有少于 70%重量聚合乙烯, 并在室温下可溶解于二
10 甲苯中, 和

(c) 3-40%重量室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚
物;

其中热塑性烯烃的弯曲模量为 150-1200 MPa。

6. 一种在非氧化环境中制备权利要求 5 所述的含氟接枝共聚物的方法,
15 它包括如下步骤:

(1) 在 60-125°C 的温度下用 0.1-6.0 份/100 份烯烃聚合物材料的有机化
合物处理粒状烯烃聚合物材料, 所述的有机化合物是化学自由基聚合引发剂,
它在所用的温度下的分解半衰期为 1-240 分钟,

(2) 在所选的温度下在与 (1) 同时发生的时间里或在 (1) 以后, 其时间可
20 重合或不重合, 用下列单体对所述的烯烃聚合物材料处理: (a) 至少一种氟化
单体, 其通式为 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$, 式中 $R_1=H$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H、部分或全
部氟化的 C_1-C_{12} 烷基, 任选地和 (b) 至少一种非氟化单体, 它选自 (i) 乙烯基取
代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和 (iii) 不饱和脂族一元
羧酸或其酯, 其中总的单体加入量为 1-120 份/100 份烯烃聚合物材料, 所述的
25 单体在 5 分钟至 3-4 小时的时间内加入烯烃聚合物材料中, 提供在任何加入量
下小于 4.5 pph/分钟的加入速率; 然后

(3) 从形成的接枝粒状烯烃聚合物材料中同时或连续地按任何次序除去未
反应的单体, 分解未反应的引发剂和使材料中残余的自由基失活, 所述的烯烃
聚合物材料选自:

30 (1) 丙烯均聚物, 其全同立构指数大于 80;

(2) 丙烯与选自乙烯和 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃的烯烃的共聚物, 条件是: 当该烯烃是

乙烯时，最大聚合乙烯含量为 10%重量；且当该烯烃是 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃时，其最大聚合含量为 20%重量；该共聚物的全同立构指数大于 85；

- (3) 丙烯和两种选自乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的烯烃的三元共聚物，条件是最大聚合 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃含量为 20%重量，且当乙烯是烯烃之一时，最大聚合乙烯含量是 5%重量，该三元共聚物的全同立构指数大于 85；和

(4) 含有如下组分的烯烃聚合物组合物：

- (a) 10-60%重量全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii) 丙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量，其全同立构指数大于 85；
- 10 (b) 5-25%重量的室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物；和

- (c) 30-70%重量选自如下一组的单体的弹性共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii) 乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物任选地含有 0.5-10%重量聚合二烯，且含有少于 70%重量的聚合乙烯，并在室温下可溶解于二甲苯，135°C 的十氢化萘中测得的特性粘度为 1.5-4.0 dl/g，
- 15

按烯烃聚合物组合物的总量计，(b)和(c)的总量为 50-90%，(b)/(c)的重量比小于 0.4，该组合物用至少两步的聚合反应制得，弯曲模量低于 150 MPa；和

(5) 含有如下组分的热塑性烯烃：

- (a) 10-60%重量全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii) 丙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量，其全同立构指数大于 85；
- 20

- (b) 20-60%重量选自如下一组的单体的非晶态共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii) 乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物任选地含有 0.5-10%重量聚合二烯，且含有少于 70%重量聚合乙烯，并在室温下可溶解于二甲苯中，和
- 25

(c) 3-40%重量室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物；

其中热塑性烯烃的弯曲模量为 150-1200 MPa。

7. 一种含有接枝聚合了下述单体混合物的烯烃聚合物材料主链的含氟接枝共聚物：
- 30

(a) 至少一种氟化气态单体, 其通式为 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$, 式中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 F 或 Cl ; $\text{R}_2=\text{H}$ 、 F 或 Cl ; $\text{R}_3=\text{H}$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ; 和 $\text{R}_4=\text{H}$ 、 F 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子;

(b) 至少一种氟化单体, 其通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$, 式中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1-C_{12} 烷基, 任选地和

(c) 至少一种非氟化单体, 它选自 (i) 乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和 (iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯,

其中聚合单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料 1-100 份, 所述的烯烃聚合物材料选自:

10 (1) 丙烯均聚物, 其全同立构指数大于 80;

(2) 丙烯与选自乙烯和 $\text{C}_{4-10}\alpha$ -烯烃的烯烃的共聚物, 条件是: 当该烯烃是乙烯时, 最大聚合乙烯含量为 10%重量; 且当该烯烃是 $\text{C}_{4-10}\alpha$ -烯烃时, 其最大聚合含量为 20%重量; 该共聚物的全同立构指数大于 85;

(3) 丙烯和两种选自乙烯和 $\text{C}_{4-8}\alpha$ -烯烃的烯烃的三元共聚物, 条件是最大聚合 $\text{C}_{4-8}\alpha$ -烯烃含量为 20%重量, 且当乙烯是烯烃之一时, 最大聚合乙烯含量是 5%重量, 该三元共聚物的全同立构指数大于 85; 和

(4) 含有如下组分的烯烃聚合物组合物:

(a) 10-60%重量全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的共聚物: (i) 丙烯和乙烯, (ii) 丙烯、乙烯和 $\text{C}_{4-8}\alpha$ -烯烃, 以及 (iii) 丙烯和 $\text{C}_{4-8}\alpha$ -烯烃, 该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量, 其全同立构指数大于 85;

(b) 5-25%重量的室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $\text{C}_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物; 和

(c) 30-70%重量选自如下一组的单体的弹性共聚物: (i) 丙烯和乙烯, (ii) 丙烯、乙烯和 $\text{C}_{4-8}\alpha$ -烯烃, 以及 (iii) 乙烯和 $\text{C}_{4-8}\alpha$ -烯烃, 该共聚物任选地含有 0.5-10%重量聚合二烯, 且含有少于 70%重量的聚合乙烯, 并在室温下可溶解于二甲苯, 135°C 的十氢化萘中测得的特性粘度为 1.5-4.0 dl/g,

按烯烃聚合物组合物的总量计, (b) 和 (c) 的总量为 50-90%, (b)/(c) 的重量比小于 0.4, 该组合物用至少两步的聚合反应制得, 弯曲模量低于 150 MPa; 或

30 (5) 含有如下组分的热塑性烯烃:

(a) 10-60%重量全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体

的共聚物：(i)丙烯和乙烯，(ii)丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii)丙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量，其全同立构指数大于 85；

(b) 20-60%重量选自如下一组的单体的非晶态共聚物：(i)丙烯和乙烯，(ii)丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii)乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物任选地含有
5 0.5-10%重量聚合二烯，且含有少于 70%重量聚合乙烯，并在室温下可溶解于二甲苯中，和

(c) 3-40%重量室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物；

其中热塑性烯烃的弯曲模量为 150-1200 MPa。

10 8. 一种在非氧化环境中制备权利要求 7 所述的含氟接枝共聚物的方法，它包括如下步骤：

(1) 在 10-70°C 的温度下用 0.1-6.0 份/100 份烯烃聚合物材料的有机化合物处理粒状烯烃聚合物材料，所述的有机化合物是化学自由基聚合引发剂，它在步骤(2)所用的温度下的分解半衰期为 1-240 分钟，

15 (2) 将温度升高到 60-115°C，

(3) 加入下述单体的混合物：

(a) 至少一种氟化气态单体，其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$ ，式中 $R_1=H、F$ 或 Cl ； $R_2=H、F$ 或 Cl ； $R_3=H、F、CH_3、CF_3$ 或 Cl ；和 $R_4=H、F$ 或 Cl ，其中至少存在两个氟原子，产生并保持 200-900psi 的压力，

20 (b) 至少一种氟化单体，其通式为 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ ，式中 $R_1=H、CH_3$ 或 CF_3 ， R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1-C_{12} 烷基，任选地和

(c) 至少一种非氟化单体，它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物，(ii) 不饱和脂族腈，和(iii)不饱和脂族一元羧酸或其酯，

其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料 1-100 份，

25 (4) 在步骤(2)所述范围的温度下加热 1-6 小时，

(5) 冷却至室温，和

(6) 释放压力，除去未反应的单体，所述的烯烃聚合物材料选自：

(1) 丙烯均聚物，其全同立构指数大于 80；

(2) 丙烯与选自乙烯和 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃的烯烃的共聚物，条件是：当该烯烃是
30 乙烯时，最大聚合乙烯含量为 10%重量；且当该烯烃是 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃时，其最大聚合含量为 20%重量；该共聚物的全同立构指数大于 85；

(3) 丙烯和两种选自乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的烯烃的三元共聚物，条件是最大聚合 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃含量为 20%重量，且当乙烯是烯烃之一时，最大聚合乙烯含量是 5%重量，该三元共聚物的全同立构指数大于 85；和

(4) 含有如下组分的烯烃聚合物组合物：

- 5 (a) 10-60%重量全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii) 丙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量，其全同立构指数大于 85；

(b) 5-25%重量的室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物；和

- 10 (c) 30-70%重量选自如下一组的单体的弹性共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii) 乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物任选地含有 0.5-10%重量聚合二烯，且含有少于 70%重量的聚合乙烯，并在室温下可溶解于二甲苯，135°C 的十氢化萘中测得的特性粘度为 1.5-4.0 dl/g，

- 按烯烃聚合物组合物的总量计，(b)和(c)的总量为 50-90%，(b)/(c)的重量比小于 0.4，该组合物用至少两步的聚合反应制得，弯曲模量低于 150 MPa；
15 或

(5) 含有如下组分的热塑性烯烃：

- (a) 10-60%重量全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii) 丙烯和
20 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量，其全同立构指数大于 85；

(b) 20-60%重量选自如下一组的单体的非晶态共聚物：(i) 丙烯和乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，以及(iii) 乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃，该共聚物任选地含有 0.5-10%重量聚合二烯，且含有少于 70%重量聚合乙烯，并在室温下可溶解于二甲苯中，和

- 25 (c) 3-40%重量室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物；

其中热塑性烯烃的弯曲模量为 150-1200 MPa。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于还加入氟化溶剂。

用氟化单体制成的聚烯烃接枝共聚物及其制备方法

5 本发明涉及聚烯烃接枝共聚物。

聚烯烃是比较廉价的材料，且具有优良的加工性能、韧性、耐水性、耐有机溶剂性和耐化学性。然而，它们在氧化环境中缺乏稳定性，且没有足够的表面性能(如摩擦系数和耐刮擦性)和不透氧性。

氟化聚合物的特点是具有耐苛性(harsh)化学物质性以及对热、紫外线、
10 高能量辐射和氧化具有稳定性。聚偏二氟乙烯，这类氟化聚合物中的一种，是具有高介电常数的一种半结晶材料。它可容易地在常规模塑和挤出设备上加工。它也具有高的机械强度、冲击强度、抗蠕变性、耐疲劳性和耐磨性。用这种聚合物制成的薄膜具有优异的阻隔氧气和湿气性。

聚烯烃的接枝聚合物是令人感兴趣的，因为它们能兼有一些聚合接枝单体
15 和聚烯烃主链的性质。

美国专利 4,806,581 和 4,605,704 揭示了一种制备接枝共聚物的方法。在该方法中，将液体单体和引发剂吸收到固体聚烯烃颗粒中，然后使颗粒中的单体反应，在同一反应器中同时产生聚合物和接枝共聚物。接枝单体包括乙烯基一卤化物(如氯乙烯)和乙烯基二卤化物(偏二氟乙烯)。这些接枝单体可以与少
20 于 50%的另一种单体(如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)混合。形成的产物可模塑成透明或半透明模塑制品。

然而，仍然存在对制造含聚烯烃主链的接枝共聚物的改进方法的需求。上述的接枝共聚物可用于制造具有更好表面性能和不透氧性以及更高热稳定性的制品。

25 在本发明的一个实施方式中，一种含氟接枝共聚物含有接枝聚合了下列单体的烯烃聚合物材料的主链：(a)至少一种氟化气态单体，其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$ ，式中 $R_1=H、F$ 或 Cl ； $R_2=H、F$ 或 Cl ； $R_3=H、F、CH_3、CF_3$ 或 Cl ；和 $R_4=H、F$ 或 Cl ，其中至少存在两个氟原子；任选地和(b)至少一种非氟化单体，它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物，(ii)不饱和脂族腈，和(iii)
30 不饱和脂族一元羧酸或其酯，其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份，粒状烯烃聚合物材料的重均直径约为 0.4-7 毫米，表面积至少为

0.1 米³/克, 孔体积分数至少为 0.07, 颗粒中 40%以上孔的直径大于 1 微米。

该接枝共聚物用非氧化气氛中包含如下步骤的方法制备:

(1) 在约 10-70°C 的温度下用约 0.1-6.0 份/100 份烯烃聚合物材料的有机化合物处理粒状烯烃聚合物材料, 上述的有机化合物是化学自由基聚合引发剂, 它在步骤(2)所用的温度下的分解半衰期约为 1-240 分钟,

(2) 将温度升高到约 60-115°C,

(3) 加入 (a) 至少一种氟化气态单体, 其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$, 式中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ; $R_2=H$ 、 F 或 Cl ; $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ; 和 $R_4=H$ 、 F 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子; 任选地和 (b) 至少一种非氟化单体, 它选自 (i) 乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和 (iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯, 其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份, 产生并保持约为 200-900 psi 的压力,

(4) 在步骤(2)所述范围的温度下加热约 1-6 小时,

(5) 冷却至室温, 和

(6) 释放压力, 除去未反应的单体,

其中粒状烯烃聚合物材料的重均直径约为 0.4-7 毫米, 表面积至少为 0.1 米²/克, 孔体积分数至少为 0.07, 颗粒中 40%以上孔的直径大于 1 微米。

在另一个实施方式中, 在非氧化环境中按如下步骤制备含氟接枝共聚物:

(1) 将过氧化烯烃聚合物材料加热至约 60-140°C 的温度,

(2) 加入 (a) 至少一种氟化气态单体, 其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$, 式中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ; $R_2=H$ 、 F 或 Cl ; $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ; 和 $R_4=H$ 、 F 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子; 任选地和 (b) 至少一种非氟化单体, 它选自 (i) 乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和 (iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯, 其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份, 产生并保持约为 200-900 psi 的压力,

(3) 在步骤(2)所述范围的温度下加热约 1-6 小时,

(4) 冷却至室温, 和

(5) 释放压力, 除去未反应的单体。

本发明的另一个实施方式是一种含氟接枝共聚物, 在其烯烃聚合物主链上接枝聚合了约 1-120 份/100 份烯烃聚合物材料的 (a) 至少一种氟化单体, 其通式为 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$, 式中 $R_1=H$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1-C_{12}

烷基, 任选地和(b)至少一种非氟化单体, 它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和(iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯。

该接枝共聚物在非氧化气氛中用包括如下步骤的方法制备:

5 (1) 在约 60-125°C 的温度下用约 0.1-6.0 份/100 份烯烃聚合物材料的有机化合物处理粒状烯烃聚合物材料, 上述的有机化合物是化学自由基聚合引发剂, 它在所用的温度下的分解半衰期约为 1-240 分钟,

(2) 在所选的温度下在与(1)同时发生的时间里或在(1)以后, 其时间可重合或不重合, 用下列单体对上述烯烃聚合物材料处理: (a) 至少一种氟化单体, 其通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$, 式中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部
10 氟化的 C_1-C_{12} 烷基, 任选地和(b)至少一种非氟化单体, 它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和(iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯, 其中总的单体加入量约为 1-120 份/100 份烯烃聚合物材料, 上述的单体在 5 分钟至 3-4 小时的时间内加入烯烃聚合物材料中, 提供在任何加入量下小于 4.5 pph/分钟的加入速率; 然后

15 (3) 从形成的接枝粒状烯烃聚合物材料中同时或连续地按任何次序除去未反应的单体, 分解未反应的引发剂和使材料中残余的自由基失活。

本发明的另一个实施方式是含有接枝聚合了下述单体混合物的烯烃聚合物材料主链的含氟接枝共聚物:

(a) 至少一种氟化气态单体, 其通式为 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$, 式中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 F 或 Cl ;
20 $\text{R}_2=\text{H}$ 、 F 或 Cl ; $\text{R}_3=\text{H}$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ; 和 $\text{R}_4=\text{H}$ 、 F 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子;

(b) 至少一种氟化单体, 其通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$, 式中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1-C_{12} 烷基, 任选地和

(c) 至少一种非氟化单体, 它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物,
25 物, (ii) 不饱和脂族腈, 和(iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯,

其中聚合单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份。

该接枝共聚物在非氧化环境中用如下步骤制备:

(1) 在约 10-70°C 的温度下用约 0.1-6.0 份/100 份丙烯聚合物材料的有机化合物处理粒状烯烃聚合物材料, 上述的有机化合物是化学自由基聚合引发
30 剂, 它在步骤(2)所用的温度下的分解半衰期约为 1-240 分钟,

(2) 将温度升高到约 60-115°C,

(3)加入下述单体的混合物:

(a) 至少一种氟化气态单体, 其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$, 式中 $R_1=H、F$ 或 Cl ; $R_2=H、F$ 或 Cl ; $R_3=H、F、CH_3、CF_3$ 或 Cl ; 和 $R_4=H、F$ 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子, 产生并保持约为 200—900psi 的压力,

5 (b) 至少一种氟化单体, 其通式为 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$, 式中 $R_1=H、CH_3$ 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1-C_{12} 烷基, 任选地和

(c) 至少一种非氟化单体, 它选自 (i) 乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和 (iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯,

其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份,

10 (4) 在步骤(2)所述范围的温度下加热约 1-6 小时,

(5) 冷却至室温, 和

(6) 释放压力, 除去未反应的单体。

接枝聚合的含氟单体存在于用本发明接枝共聚物制成的制品的表面和内部, 从而降低了摩擦系数, 提高了耐刮擦性和不透氧性。由于存在聚合的含氟
15 单体, 也提高了该聚合物的热氧化稳定性。

图 1 是温度($^{\circ}C$)对聚合物原重量的%所作的图, 它表明在空气热重分析过程中的失重, 并由此表明该聚合物的热氧化稳定性。该接枝聚合物含有丙烯均聚物主链, 在该主链上接枝了聚偏二氟乙烯或聚偏二氟乙烯/甲基丙烯酸甲酯。

20 在第一实施方式中, 本发明的含氟接枝共聚物含有烯烃聚合物材料的主链, 在该主链上接枝聚合了下列单体: (a) 至少一种氟化气态单体, 其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$, 式中 $R_1=H、F$ 或 Cl ; $R_2=H、F$ 或 Cl ; $R_3=H、F、CH_3、CF_3$ 或 Cl ; 和 $R_4=H、F$ 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子; 任选地和 (b) 至少一种非氟化单体, 它选自 (i) 乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和 (iii)
25 不饱和脂族一元羧酸或其酯。可聚合单体的总量约为 1-100 份/100 份烯烃聚合物材料, 较好约为 5-50 份/100 份烯烃聚合物材料。

气态单体是 $0^{\circ}C$ 以上温度和大气压力下是气体的单体。

当接枝单体是气态单体, 单独或与非氟化单体混合时, 用作接枝共聚物主链的烯烃聚合物材料选自:

30 (1) 直链或支链 $C_{2-8}\alpha$ -烯烃的均聚物;

(2) 直链或支链 $C_{2-8}\alpha$ -烯烃与选自 $C_{2-10}\alpha$ -烯烃的不同烯烃的无规共聚物,

条件是：当该不同烯烃是乙烯时，最大聚合乙烯含量约为 10%重量；当该烯烃是丙烯，且该不同烯烃是 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃时，其最大聚合含量为 20%重量；和当该烯烃是乙烯，且该不同烯烃是 $C_{3-10}\alpha$ -烯烃时，其最大聚合含量是 10%重量；

- (3) 直链或支链 $C_{3-8}\alpha$ -烯烃和两种选自乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的不同烯烃的无规三元共聚物，条件是当该不同 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的最大聚合含量为 20%重量，且当乙烯是该不同烯烃之一时，最大聚合乙烯含量是 5%重量，和

(4) 含有乙烯和约 0.5-35%，较好约为 1-20%，最好约为 2-15%的至少一种 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃(较好 $C_4-C_8\alpha$ -烯烃，最好是 1-辛烯)的共聚物的线型低密度聚乙烯，其密度约为 0.88-0.935 克/厘米³，较好约为 0.90-0.925 克/厘米³。

- 10 用作接枝共聚物主链的烯烃聚合物材料是颗粒状的，它的重均直径约为 0.4-7 毫米，表面积至少为 0.1 米²/克，孔体积分数至少为 0.07，即 7%体积是孔，颗粒中 40%以上孔的直径大于 1 微米。较好颗粒中 50%以上孔隙的直径大于 1 微米。最好颗粒中 90%以上孔隙的直径大于 1 微米。孔隙体积分数较好至少为 0.12，最好至少为 0.20。

- 15 合适气态单体的实例包括偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、1-氯-1-氟乙烯和三氟氯乙烯。

- 除氟化气态单体以外还可加入的非氟化单体包括任何能用自由基聚合的单体乙烯基化合物，其中乙烯基 $H_2C=CR-$ (式中 $R=H$ 或甲基) 被连接到直链或支链脂族链或单环或多环化合物的取代或未取代的芳环、杂环或脂环上。常见的取代基可以是烷基、羟基烷基、芳基或卤素。上述的乙烯基单体通常是如下几类单体之一中的一员：乙烯基取代的芳族、杂环或脂环化合物，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，如 α -或对甲基苯乙烯、甲基氯代苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、甲基乙烯基吡啶和乙基乙烯基吡啶，和 (2) 不饱和的脂族腈、羧酸及其酯，包括丙烯腈；甲基丙烯腈；丙烯酸；丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯、乙酯、羟乙酯、2-乙基己酯和丁酯；甲基丙烯酸；乙基丙烯酸；甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、苄酯、苯基乙酯、苯氧基乙酯、环氧丙酯和羟丙酯。可以使用属于同类或不同类的多种单体。优选的非氟化单体是苯乙烯类和丙烯酸类单体。

- 使用至少一种气态氟化单体、或气态氟化单体和至少一种非氟化单体的混合物制备本发明接枝共聚物的方法包括在非氧化环境中，

(1) 在约 10-70°C 的温度下用约 0.1-6.0 份/100 份烯烃聚合物材料的有机

化合物处理粒状烯烃聚合物材料，上述的有机化合物是化学自由基聚合引发剂，它在步骤(2)所用的温度下的分解半衰期约为 1-240 分钟，

(2) 将温度升高到约 60-115°C，

(3) 加入 (a) 至少一种氟化气态单体，其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$ ，式中 $R_1=H$ 、F 或 Cl； $R_2=H$ 、F 或 Cl； $R_3=H$ 、F、 CH_3 、 CF_3 或 Cl；和 $R_4=H$ 、F 或 Cl，其中至少存在两个氟原子；任选地和 (b) 至少一种非氟化单体，它选自 (i) 乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物，(ii) 不饱和脂族腈，和 (iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯，其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份，较好约为 5-50 份，产生并保持约为 200-900 psi，较好约 250-400psi 的压力，

(4) 在步骤(2)所述范围的温度下加热 1-6 小时，

(5) 冷却至室温，和

(6) 释放压力，除去未反应的单体，

其中粒状烯烃聚合物材料的重均直径约为 0.4-7 毫米，表面积至少为 0.1 米²/克，孔体积分数至少为 0.07，颗粒中 40%以上，较好 50%以上，最好 90% 以上孔的直径大于 1 微米。

按照本发明方法，用下述有机化合物处理聚合物材料，在粒状烯烃聚合物材料上产生自由基即活性部位。上述的有机化合物是产生自由基的聚合引发剂，它在所用温度下的分解半衰期约为 1-240 分钟，较好约为 5-100 分钟，最好约为 10-40 分钟。有机过氧化物，特别是产生烷氧基自由基的有机过氧化物是优选的引发剂。这些有机过氧化物包括酰基过氧化物，如过氧化苯甲酰和过氧化二苯甲酰；二烷基和芳烷基过氧化物，如过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化枯基丁基、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷和二(α -叔丁基过氧基异丙基苯)；过氧酯；如过新戊酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯；2,5-二甲基己基-2,5-二(过苯甲酸酯)、叔丁基二(过邻苯二甲酸酯)、叔丁过氧基-2-乙基己酸酯；和 1,1-二甲基-3-羟基丁基过氧基-2-乙基己酸酯；过碳酸酯，如过二碳酸二(2-乙基己)酯、过二碳酸二正丙酯和过二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯。聚合过氧化物，如过氧化的丙烯均聚物、共聚物 and 三元共聚物，也可用作引发剂。过氧酯、过碳酸酯和聚合过氧化物是优选的。过碳酸酯是最优选的。以下将更详细地描述把聚合过氧化物用作引发剂。

“非氧化环境”是指接枝共聚物制备过程中烯烃聚合物材料接触的环境或

气氛,且指活性氧浓度(即能与聚合物材料中自由基反应形式的氧浓度)低于15%,较好低于5%,最好低于1%体积的环境。最优选的活性氧浓度为0.004%体积或更低。在这些限值内,非氧化气氛可以是对烯烃聚合物材料中自由基氧化惰性的任何气体或气体混合物,如氮气、氩气、氦气和二氧化碳。

- 5 当氟化单体是气体或氟化气态单体与液态单体的混合物时,较好使用氟化溶剂,如2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、甲基·九氟丁基醚或甲基·九氟异丁基醚。这种氟化溶剂溶解上述单体,从而使更多的聚合单体结合到接枝共聚物中。

- 10 在另一个实施方式中,本发明的含氟接枝共聚物含有接枝聚合了下述单体的烯烃聚合物主链:(a)至少一种氟化丙烯酸或甲基丙烯酸类单体,其通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$,式中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1-C_{12} 烷基,任选地和(b)至少一种非氟化单体,它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物,(ii)不饱和脂族腈,和(iii)不饱和脂族一元羧酸或其酯。

- 15 氟化的丙烯酸和甲基丙烯酸类单体在大气压力和 0°C 以上的温度下是液体。这些单体的总量约为1-120份,较好约为2-60份,最好约为5-40份/100份烯烃聚合物材料。

- 合适的氟化丙烯酸和甲基丙烯酸类单体包括甲基丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁酯;丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯;丙烯酸2,2,3,3,4,4-六氟丁酯;丙烯酸2,2,2-三氟乙酯;丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊酯;甲基丙烯酸20 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己酯;丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯;丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一氟己酯;丙烯酸1,1,1,2,2,2-六氟丙-2-基酯;丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸酯;丙烯酸2-三氟甲酯;丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯;甲基丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯;甲基丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯和甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯。

- 25 当接枝单体是上述的氟化丙烯酸或甲基丙烯酸类单体、或氟化气态单体和氟化丙烯酸或甲基丙烯酸类单体的混合物(有或没有非氟化的单体)时,用作接枝共聚物主链的烯烃聚合物材料可以是:

(1) 丙烯均聚物,其全同立构指数大于80,较好约为85-99;

- (2) 丙烯与选自乙烯和 $\text{C}_{4-10}\alpha$ -烯烃的烯烃的共聚物,条件是:当该烯烃是30 乙烯时,最大聚合乙烯含量约为10%重量,较好约为4%;且当该烯烃是 $\text{C}_{4-10}\alpha$ -烯烃时,其最大聚合含量为20%重量,较好约为16%;该共聚物的全同立构指

数大于 85;

(3) 丙烯和两种选自乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的烯烃的三元共聚物, 条件是最大聚合 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃含量为 20%重量, 较好约为 16%, 且当乙烯是烯烃之一时, 最大聚合乙烯含量是 5%重量, 较好约为 4%, 该三元共聚物的全同立构指数大于 5 85; 和

(4) 含有如下组分的烯烃聚合物组合物:

(a) 约 10-60%重量、较好约 15-55%全同立构指数大于 80 (较好约为 85-98) 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的共聚物: (i) 丙烯和乙烯, (ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 以及 (iii) 丙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 该共聚物的聚合丙烯含量大于 10 85%重量, 较好约为 90-99%, 其全同立构指数大于 85;

(b) 约 5-25%重量, 较好约 5-20%的室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物; 和

(c) 约 30-70%重量, 较好约 40-65%选自如下一组的单体的弹性共聚物: (i) 丙烯和乙烯, (ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 以及 (iii) 乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 该 15 共聚物任选地含有约 0.5-10%重量聚合二烯, 且含有少于 70%重量, 较好约为 10-60%, 最好约 12-55%重量的聚合乙烯, 并在室温下可溶解于二甲苯, 135°C 的十氢化萘中测得的特性粘度约为 1.5-4.0 dl/g,

按烯烃聚合物组合物的总量计, (b) 和 (c) 的总量约为 50-90%, (b)/(c) 的重量比小于 0.4, 较好为 0.1-0.3, 该组合物用至少两步的聚合反应制得, 弯 20 曲模量低于 150 MPa; 或

(5) 含有如下组分的热塑性烯烃:

(a) 约 10-60%重量、较好约 20-50%全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物或选自如下一组单体的共聚物: (i) 丙烯和乙烯, (ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 以及 (iii) 丙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量, 其全同 25 立构指数大于 85;

(b) 约 20-60%重量, 较好约 30-50%的选自如下一组的单体的非晶态共聚物: (i) 丙烯和乙烯, (ii) 丙烯、乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 以及 (iii) 乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃, 该共聚物任选地含有约 0.5-10%重量聚合二烯, 且含有少于 70%重量聚合乙烯, 并在室温下可溶解于二甲苯中, 和

30 (c) 约 3-40%重量, 较好约 10-20%室温下不溶于二甲苯中的乙烯和丙烯或 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的共聚物;

其中热塑性烯烃的弯曲模量为 150-1200 MPa, 较好约为 200-1100 MPa, 最好约为 200-1000MPa。

室温是指~25°C。

制备(4)和(5)时所用的 C₄₋₈α-烯烃例如包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-
5 甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

当存在二烯时, 它一般是丁二烯、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(4)和(5)可以用至少两步的聚合方法制备。在该方法的第一步中, 将丙烯; 丙烯和乙烯; 丙烯和α-烯烃; 或丙烯、乙烯和α-烯烃聚合形成(4)或(5)中的组分(a), 在以后的步骤中在(a)的存在下聚合乙烯和丙烯; 乙
10 烯和α-烯烃; 或乙烯、丙烯和α-烯烃, 以及任选的二烯的混合物, 形成(4)或(5)中的组分(b)和(c)。

聚合反应可用不同的反应器在液相、气相或气-液相中进行。所有这些反应都可以间歇地或连续地进行。例如, 可以将液态丙烯用作稀释剂进行组分(a)
15 的聚合, 然后在气相中进行组分(b)和(c)的聚合, 除了部分地脱丙烯以外没有中间步骤。所有气相是优选的方法。

丙烯聚合物材料(4)的制备方法更详细地描述于美国专利 5, 212, 246 和 5, 409, 992 中。该两个专利参考结合于本发明中。丙烯聚合物材料(5)的制备方法更详细地描述于美国专利 5, 302, 454 和 5, 409, 992 中。该两个专利参考结合
20 于本发明中。

丙烯均聚物是优选的丙烯聚合物主链材料。多孔性烯烃聚合物材料(如上述的材料)也可用作主链聚合物。

用至少一种氟化丙烯酸或甲基丙烯酸类单体且使用或不使用非氟化单体制备本发明接枝共聚物的方法包括在非氧化环境中:

25 (1)在约 60-125°C, 较好约 80-120°C 的温度下用约 0.1-6.0 份/100 份烯烃聚合物材料的有机化合物处理粒状烯烃聚合物材料, 上述的有机化合物是化学自由基聚合引发剂, 它在所用的温度下的分解半衰期约为 1-240 分钟,

(2) 在所选的温度下在与(1)同时发生的时间里或在(1)以后, 其时间可重合或不重合, 用下列单体处理上述烯烃聚合物材料: (a)至少一种氟化单体,
30 其通式为 CH₂=C(R₁)-(COOR₂), 式中 R₁=H、CH₃或 CF₃, R₂是 H、部分或全部氟化的 C₁-C₁₂烷基, 任选地和(b)至少一种非氟化单体, 它选自(i)乙烯基取代的芳

族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和(iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯, 其中总的单体加入量约为每 100 份烯烃聚合物材料 1-120 份, 较好约为 2-60 份, 最好约为 5-40 份, 上述的单体在 5 分钟至 3-4 小时的时间内加入所述烯烃聚合物材料中, 提供在任何加入量下小于 4.5 pph/分钟的加入速率; 然

5 后

(3) 从形成的接枝粒状烯烃聚合物材料中同时或连续地按任何次序除去未反应的单体, 分解未反应的引发剂和使所述材料中残余的自由基失活。

通过使烯烃聚合物材料与自由基聚合引发剂(如有机过氧化物)和乙烯基单体接触制备接枝共聚物的方法更详细地描述于美国专利 5, 140, 074 中。该专利参考结合于本发明中。

过氧化的丙烯聚合物材料也可用于制备本发明的含氟接枝共聚物。用于制备过氧化聚合物的原料可以是:

(1) 丙烯均聚物, 其全同立构指数大于 80, 较好约为 85-99;

(2) 丙烯与选自乙烯和 $C_{4-10}\alpha$ -烯烃的烯烃的共聚物, 条件是: 当该烯烃是
15 乙烯时, 最大聚合乙烯含量为 10%重量, 较好约为 4%; 且当该烯烃是 $C_{4-10}\alpha$ -
烯烃时, 其最大聚合含量为 20%重量, 较好约为 16%; 该共聚物的全同立构指
数大于 85;

(3) 丙烯和两种选自乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃的烯烃的三元共聚物, 条件是最大
聚合 $C_{4-8}\alpha$ -烯烃含量为 20%重量, 较好约为 16%, 且当乙烯是烯烃之一时, 最
20 大聚合乙烯含量是 5%重量, 较好约为 4%, 该三元共聚物的全同立构指数大于
85;

多孔性丙烯均聚物、共聚物或三元共聚物(如上述的)也可用作主链聚合物。

在惰性气氛中用剂量为 0.2-10 兆拉德的电子束辐射原料聚合物。然后在
25 约 40-110°C(较好约为 80°C)的温度下用浓度为 0.004-15%体积(较好小于 8%,
最好低于 3%)的氧气处理辐射后的聚合物, 再在至少 110°C 至聚合物的软化点
(丙烯均聚物的软化点为 140°C)之间的温度下进行处理。总反应时间一般高达 3
小时。用氧气处理后, 在惰性气氛中(如氮气)和在 140°C 下将聚合物处理 1 小
时, 以猝灭活性的自由基。

30 用过氧化烯烃聚合物材料制备本发明接枝共聚物的方法包括在非氧化环
境中:

(1)将过氧化烯烃聚合物材料加热至约 60-140°C 的温度,

(2)加入(a)至少一种氟化气态单体,其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$, 式中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ; $R_2=H$ 、 F 或 Cl ; $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ; 和 $R_4=H$ 、 F 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子; 任选地和(b)至少一个非氟化单体, 它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和(iii)不饱和脂族一元羧酸或其酯, 其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份, 较好约 5-50 份, 产生并保持约为 200-900 psi 的压力, 较好约 250-400 psi,

(3)在步骤(1)所述范围的温度下加热约 1-6 小时,

(4)冷却至室温, 和

(5)释放压力, 除去未反应的单体。

当至少一种通式为 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ (式中 $R_1=H$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1-C_{12} 烷基)的氟化单体或者该单体和至少一种氟化气态单体及含或不含非氟化单体的混合物用作接枝单体时, 过氧化的烯烃聚合物材料也可用于制备本发明的接枝共聚物。

在另一个实施方式中, 本发明的含氟接枝共聚物含有烯烃聚合物材料主链, 在该主链上接枝聚合了含如下单体的混合物:

(a) 至少一种氟化气态单体, 其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$, 式中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ; $R_2=H$ 、 F 或 Cl ; $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ; 和 $R_4=H$ 、 F 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子;

(b) 至少一种氟化单体, 其通式为 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$, 式中 $R_1=H$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1-C_{12} 烷基, 任选地和

(c)至少一个非氟化单体, 它选自(i)乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物, (ii) 不饱和脂族腈, 和(iii)不饱和脂族一元羧酸或其酯,

聚合单体的总量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份, 较好约为 5-50 份。

用作这些接枝共聚物主链的烯烃聚合物材料可以是与上述用氟化丙烯酸或甲基丙烯酸类单体制成的接枝共聚物有关材料之一。如上所述的多孔性烯烃聚合物材料也可用作主链聚合物。

该接枝共聚物的制备方法包括在非氧化环境中:

(1)在约 10-70°C 的温度下用约 0.1-6.0 份/100 份烯烃聚合物材料的有机化合物处理粒状烯烃聚合物材料, 上述的有机化合物是化学自由基聚合引发

剂,它在步骤(2)所用的温度下的分解半衰期约为 1-240 分钟,

(2) 将温度升高到约 60-115°C,

(3) 加入下述单体的混合物:

(a) 至少一种氟化气态单体,其通式为 $CR_1R_2=CR_3R_4$, 式中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ;
5 $R_2=H$ 、 F 或 Cl ; $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ; 和 $R_4=H$ 、 F 或 Cl , 其中至少存在两个氟原子,产生和保持约 200-900 psi (较好约为 250-400 psi) 的压力;

(b) 至少一种氟化单体,其通式为 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$, 式中 $R_1=H$ 、 CH_3 或 CF_3 , R_2 是 H 、部分或全部氟化的 C_1 - C_{12} 烷基,任选地和

(c) 至少一种非氟化单体,它选自 (i) 乙烯基取代的芳族、杂环和脂环化合物,
10 物, (ii) 不饱和脂族腈,和 (iii) 不饱和脂族一元羧酸或其酯,

其中单体的总加入量为每 100 份烯烃聚合物材料约 1-100 份,较好为 5-50 份,

(4) 在步骤(2)所述范围的温度下加热约 1-6 小时,

(5) 冷却至室温,和

15 (6) 释放压力,除去未反应的单体。

在该方法中,先加入自由基聚合引发剂,然后 (a) 按上述方法和按任何顺序聚合氟化丙烯酸或甲基丙烯酸类单体和氟化气态单体,或 (b) 按上述气态单体的方法同时聚合氟化丙烯酸或甲基丙烯酸类单体和氟化气态单体。然后释放反应器中的压力,然后用惰性气体(如氮气)吹扫反应器,除去未反应的单体。

20 当使用顺序聚合方法时,如果第一种单体的聚合时间超过引发剂的半衰期 10-15 倍,需在加入第二种单体之前加入第二份引发剂。如果先聚合气态单体,则在加入第二种单体之前释放反应器中的压力。

在上述组合物中也可加入其它添加剂,如颜料、成核剂、颜料分散助剂、滑爽剂、填料(如滑石、碳酸钙和硅灰石)。

25 本发明的接枝共聚物可以制成具有更好表面性能、不透氧性和更高热稳定性的有用制品,如薄膜和模塑制品。这种成形可用本领域中已知的方法进行,如热成型法、注塑法、片材挤出法、型材挤出法和吹塑法。

全同立构指数定义为不溶解于二甲苯中的烯烃聚合物的百分数。按如下方法测量室温下可溶解于二甲苯中的烯烃聚合物的重量百分数,即室温下将 2.5
30 克聚合物溶解于装在有搅拌器的容器中的 250 毫升二甲苯中,然后在搅拌下在 135°C 加热 20 分钟。继续搅拌下将该溶液冷却至 25°C,然后停止搅拌让其静

置 30 分钟, 让固体沉淀下来。用滤纸过滤固体, 其余的溶液用氮气流处理进行蒸发, 然后在 80°C 将固体残余物真空干燥, 直到达到恒重为止。室温下不溶解于二甲苯的聚合物的重量百分数就是该聚合物的全同立构指数。按这种方法测得的值基本上等于通过用煮沸正庚烷的萃取测得的全同立构指数。按定义

5 它是该聚合物的全同立构指数。

特性粘度在 135°C 和十氢化萘中进行测量。

熔体流动速率在 230°C 和 2.16 千克的条件下按 ASTM D 1238 进行测量。

孔体积分数值用水银孔率法技术测量。在该方法中测量被颗粒吸收的汞体积。该方法描述于 Winslow, N.M. 和 Shapiro, J.J. 的“用汞渗透法测量孔径
10 分布的仪器” ASTM Bull., TP 49, 39-44(1959 年 2 月)和 Rootare, H.M. 的“水银孔隙法的评论” 225-252(在 Hirshhom, J.S. 和 Roll, K.H. 编辑的粉末冶金技术中的先进实验技术, Plenum Press, New York, 1970)中。

表面积测量按 JACS 60, 309(1938)所述的 B. E. T 方法进行。

在本说明书, 如果没有另作说明, 所有的份数和百分数按重量计。

15

实施例 1

本实施例说明用气态氟化单体和氟化溶剂制备氟化接枝共聚物的方法。

在一个 1 加仑高压不锈钢反应器中加入 500 克聚丙烯。它的熔体流动速率 (MFR) 为 9dg/min, 孔隙体积分数为 0.28, 表面积为 0.3 米²/克, 直径大于 1
20 微米的孔超过 40%, 购自 Montell USA Inc.。该反应器配有氮气入口和出口、真空出口、两个加料口和一个用压缩空气驱动的螺旋形叶轮。该反应器装有一个可循环热油或冷油的夹套。通过重复抽真空和充入氮气, 形成惰性气氛。整体温度保持在 23°C。最后抽真空后, 在惰性气氛下向该聚丙烯中加入过二碳酸二(4-叔丁基环己)酯(10 克)在 100 克去离子水中的悬浮液。搅拌 10 分钟后向
25 该反应器中加入 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(200 毫升)。反应器用偏二氟乙烯加压至 420 psi。让热油循环通过反应器夹套, 将整体温度升高至 73°C, 并保持该温度。反应器的压力增加到 520 psi 左右, 按需要通入偏二氟乙烯, 保持该压力。约 2 小时后, 将温度升高至 100°C, 并在该温度下保持 30 分钟。释放压力, 将反应器冷却下来, 然后排出聚合物, 放在 150°F 的热空气烘箱中干燥
30 4 小时。结合到接枝共聚物中的聚偏二氟乙烯的量为 9.4%。

实施例 2

本实施例说明含有接枝了聚偏二氟乙烯的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的制备方法。没有使用氟化溶剂。

将实施例 1 中所用的相同聚丙烯(500 克)加入反应器中, 在~15℃通过重复抽真空和充入氮气, 形成惰性气氛。最后一次抽真空后, 在搅拌下向反应器中加入过辛酸叔丁酯(12 克)和去离子水(50 克)。搅拌约 10 分钟后, 再将该反应器抽真空, 向反应器中通入偏二氟乙烯至 400 psi。将反应器加热至 114℃, 历时 30 分钟。然后在该温度下保持 1 小时。该反应器的压力为 880 psi。将反应器冷却至室温(23℃), 释放压力, 然后打开反应器。结合到接枝共聚物中的聚偏二氟乙烯的量为 3.4%重量。

实施例 3

本实施例说明含有接枝了聚偏二氟乙烯的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的制备方法。

重复实施例 1, 所不同的是在加入过二碳酸二(4-叔丁基环己)酯悬浮液后 30 分钟时加入 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷, 并用偏二氟乙烯将反应器加压至 260 psi。结合到该接枝共聚物中的聚偏二氟乙烯的量为 10.1%重量。

对由该接枝共聚物模塑而成的小片(plaque)进行 ATR 红外分析证实在该小片的表面和内部都发现了接枝聚合的含氟单体。

实施例 4

本实施例说明含有接枝了聚偏二氟乙烯的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的制备方法。

在形成了实施例 1 所述的气氛后, 在搅拌和~20℃下向 550 克实施例 1 中所用的相同聚丙烯中加入过新戊酸叔丁酯(6 克溶解于 100 戊烷中)。然后继续搅拌 10 分钟。将反应器加热至 25℃, 通过对该反应器抽真空除去戊烷。将该反应器加热, 并在 28℃加入 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(200 毫升)。在 35℃, 用偏二氟乙烯将反应器加压至 240 psi。当温度在 30 分钟内升高到 90℃时, 压力增加 250 psi。将此温度和压力保持 2 小时。然后将反应器的温度升高至 100℃。当达到该温度时, 卸压并将反应器冷却至 30℃。结合到接枝共聚物中聚偏二氟乙烯的量为 17.5%。

实施例 5

本实施例说明含有接枝了聚偏二氟乙烯的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的制备方法。

用实施例 1 所述的丙烯均聚物重复实施例 1 的步骤。在 19°C 左右加入过
5 氧化物,然后继续混合 30 分钟。对该反应器抽真空,然后加入 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷。反应器压力为 20 psi。向反应器中通入偏二氟乙烯至 400 psi,然后将反应器加热至 85°C,历时 30 分钟。在这期间,压力升高至 630 psi。将这些条件保持 2 小时。将温度升高至 90°C,并保持 1 小时。将反应器冷却至 30°C,并解压,回收聚合物。结合到接枝共聚物中的聚偏二氟乙烯的量为
10 17.5%。

实施例 6

本实施例说明含有接枝了聚偏二氟乙烯的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的制备方法。

15 用氮气吹洗实施例 1 所述的丙烯均聚物,同时加热至 70°C。将反应器抽真空。加入过二碳酸二(4-叔丁基环己)酯在 100 克去离子水中的悬浮液。然后混合 2 分钟。再将反应器抽真空,并保持 70°C 的温度。向该反应器中加入 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(200 毫升),同时用偏二氟乙烯加压至 480 psi。温度降至~53°C,然后将温度升至 85°C,并保持 2 小时。在这期间,压力增加至 550psi。
20 释放压力,然后把反应器加热至 90°C,在此温度下保持 1 小时。然后将反应器冷却至 30°C,回收聚合物。结合到接枝共聚物中的聚偏二氟乙烯的量为 15.7%。

实施例 7

本实施例说明含有接枝了聚偏二氟乙烯的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的
25 制备方法。该原料是过氧化丙烯均聚物。

上述的过氧化丙烯均聚物是通过在惰性气氛中用剂量为 0.5 兆拉德的电子束辐射 MFR 为 0.4 dg/min、孔体积分数为 0.02 和表面积为 0.03 米²/克的丙烯均聚物薄片(购自 Montell USA Inc.)制得。辐射后的聚合物在 80°C 用 2.2% 体积的氧气处理 90 分钟,然后用 140°C 处理 60 分钟。氧气处理后,该聚合物
30 在 140°C 和氮气中处理 1 小时,然后冷却。产物的过氧化物浓度为 67 毫摩尔/千克聚合物, MFR 为 890。

- 把过氧化丙烯均聚物(800 克)装入反应器中,加热下用氮气吹扫。85°C 时,加入 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(300 毫升),然后用偏二氟乙烯将反应器加压至 450psi。将反应器的温度升高至 120°C,并保持 2 小时。在该温度下,反应器的压力为 620 psi。释放压力,用循环通过夹套的冷油将反应器冷却,同时
- 5 用氮气吹扫。结合到接枝共聚物的聚偏二氟乙烯的量为 20%重量。

实施例 8

本实施例说明含有接枝了聚偏二氟乙烯和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的制备方法。过氧化丙烯均聚物用作原料。

- 10 将实施例 7 所述的过氧化丙烯均聚物(800 克)加入反应器,然后在室温下用氮气吹扫 30 分钟,然后在氮气吹扫下加热至 90°C。向该反应器中加入 MMA(70 克),然后将该混合物搅拌 5 分钟。向该反应器中加入 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(300 毫升),然后用偏二氟乙烯加压至 220 psi。将反应器的温度升高至 115-120°C,然后将此温度保持三个小时。按需加入偏二氟乙烯,使反应器的
- 15 压力保持在 260 psi。释放压力,把反应器冷却至 30°C。结合到接枝共聚物中的聚偏二氟乙烯的量为 9.5%。结合的聚甲基丙烯酸甲酯的量为 4.7%。

实施例 9

- 本实施例说明含有接枝了聚偏二氟乙烯和 MMA 的丙烯均聚物主链的接枝
- 20 共聚物的制备方法。

- 在惰性条件下将用 100 毫升去离子水稀释的过二碳酸二(叔丁基环己)酯(10 克, 40%水分散体)加入 500 克实施例 1 所述的丙烯均聚物中,然后在室温下混合均匀。向该反应器中加入 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(300 毫升)和 90 克 MMA。加入偏二氟乙烯至 320 psi。在 30 分钟左右的时间内将反应器的温度升
- 25 高至 90°C,然后将此温度保持 4 小时。反应器的压力升高至 560 psi。释放压力,将反应器冷却至 30°C。该聚合物产物含有 12%重量聚甲基丙烯酸甲酯和 3.6%聚偏二氟乙烯。

实施例 10

- 30 本实施例描述了含有接枝聚合了甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的制备方法。

- 在惰性条件下将实施例 1 所述的聚丙烯(400 克)加热至 110°C。用 50 克无气味溶剂油(mineral spirit)稀释过辛酸叔丁酯(3.5 克, 50%无气味溶剂油溶液), 然后以 1 克/分钟的速度将其加入反应器中。用 50 克无气味溶剂油稀释甲基丙烯酸 2, 2, 3, 4, 4, 4-六氟丁酯(100 克), 然后以 2.24 克/分钟的速度在加入上述过氧化物的同时单独连续地加入。聚合反应在 110-115°C 进行 2 小时。然后将反应器加热至 125°C, 并抽真空, 除去未反应的单体和无气味的溶剂油。结合到接枝共聚物中的聚合单体的量为 20%重量。

实施例 11

- 本实施例说明接枝共聚物的热氧化稳定性。该接枝共聚物含有在表 1 所示的聚合条件下制得的接枝了聚偏二氟乙烯(PVF2)或聚偏二氟乙烯/甲基丙烯酸甲酯(PMMA/PVF2)的丙烯均聚物主链。

- 在每种情况下, 引发剂是按实施例 7 中所述方法制得的过氧化丙烯均聚物(过氧化 PP)。如加入溶剂, 该溶剂是 2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷。表 1 中, VF2 是偏二氟乙烯, MMA 是甲基丙烯酸甲酯。对于接枝单体是 VF2/MMA 的情况, 按需要加入偏二氟乙烯, 以维持压力, 同时将单体聚合。MMA/VF2(A)和 MMA/VF2(B)的原料相同, 所不同的是氟化溶剂用于制备 MMA/VF2(B), 而不用于制备 MMA/VF2(A)。

表 1						
单体	引发剂	聚合温度 (°C)	溶 剂	聚合时间 (小时)	压力 (psi)	聚合单体量 (%重量)
MMA/VF2 (A)	过氧化 PP	115	无	5	380	9.5%PVF2/ 4.7%PMMA
MMA/VF2 (B)	过氧化 PP	115	有	3	260	9.5%PVF2/ 4.7%PMMA
VF2	过氧化 PP	120	有	2	400	20

试样的热氧化稳定性由使用 Perkin-Elmer TGA-7 分析仪的热重分析法进行评价。在 30-900°C 的温度范围内以 10°C/分钟的速度在空气中对 15 毫克左右的试样进行扫描, 并监测重量损失。结果列于图 1 中。

这些数据表明，用氟化单体制成的接枝共聚物比丙烯均聚物本身的热稳定性更好。当使用氟化溶剂时，可以比不用这种溶剂时在更低的压力和更短的反应时间内将等量的聚合氟化单体结合到接枝共聚物中。

- 5 本领域中的熟练技术人员阅读了上述公开内容后，就会明白本发明的其它特征、优点和实施方式。因此，虽然已相当详细地描述了本发明的具体实施方式，但可以对这些实施方式作各种变化和改进，而不偏离所述和要求保护的本发明精神和范围。

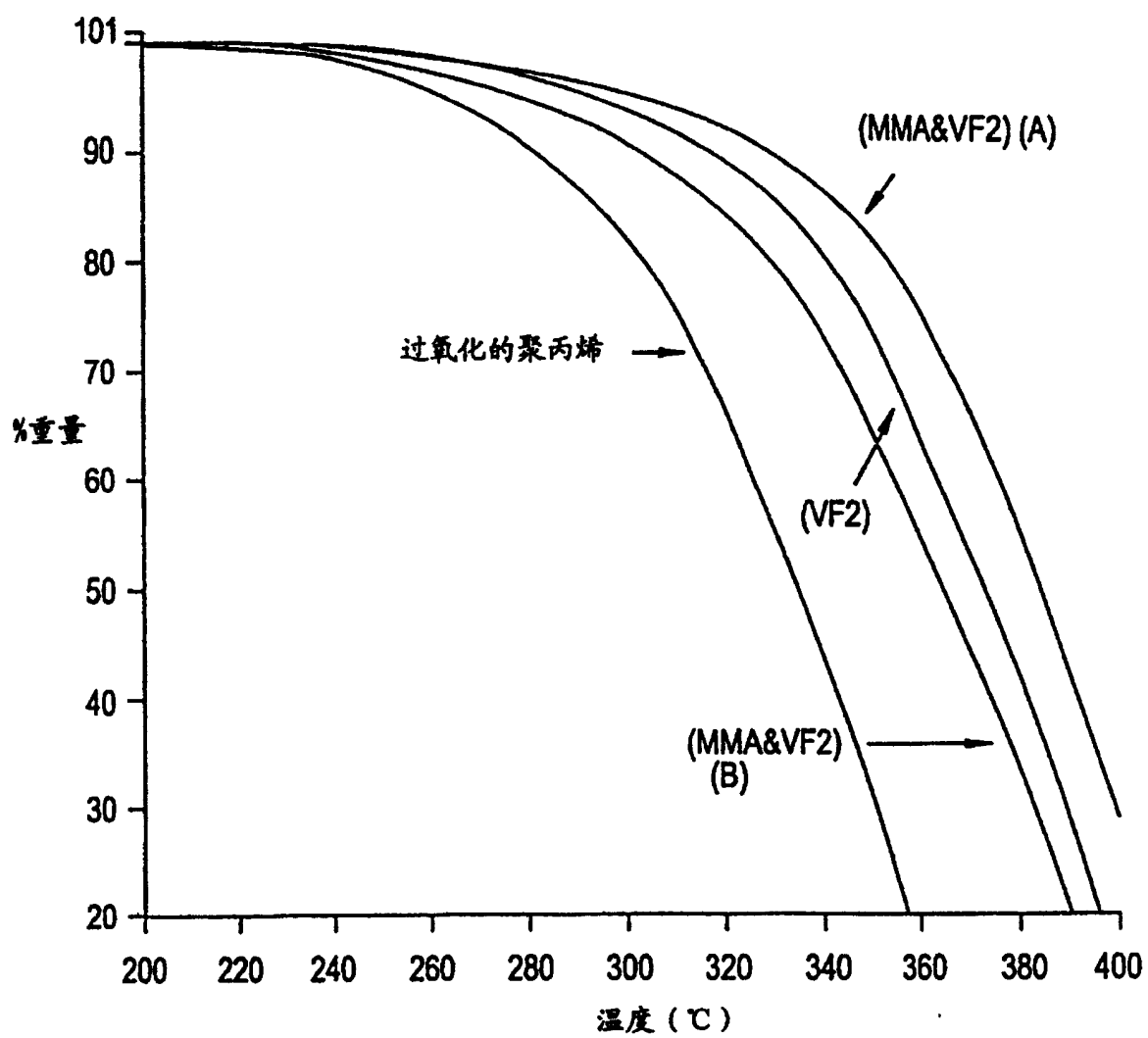


图 1