

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 10/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 91100402.5

[45]授权公告日 2001 年 10 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1072232C

[22]申请日 1991.1.19
[21]申请号 91100402.5
[30]优先权
 [32]1990.1.26 [33]US [31]07/471,149
 [32]1990.12.10 [33]US [31]07/625,287
[73]专利权人 蒙岱尔北美股份有限公司
 地址 美国特拉华州
[72]发明人 安东尼·J·丹尼古兰·Jr
 苏哈斯·古哈尼屋奇
审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
 代理人 吴惠中

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 生产烯烃聚合物接枝共聚物的方法

[57]摘要

本发明揭示一种稀烃聚合物的接枝共聚物的制备方法:通过一种颗粒烯烃聚合 物用自由基聚 合引发剂,如:一种过氧化物和一种乙烯基单体于自约 60℃ 至 125℃ 下接 触,而单体的添加速率不超过 4.5pph/min,以及最佳地不超过约 3.0pph /min。为了防止聚合物降解,在接枝共聚物曝露于空气前,使残留的自由基减 活以及分解未反应的引发剂,整个过程保持非氧化环境。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种制备聚烯烃接枝共聚物的方法，其特征在于在基本上非氧化环境中，

(a) 将一种颗粒烯烃聚合物材料于 60℃至 125℃的温度下，用 0.1 至 6.0pph 的有机化合物处理，该有机化合物是一种自由基聚合引发剂，该引发剂在所用的温度下具有 1 至 240 分钟的分解半衰期；

(b) 在步骤 (a) 同时的时间期间或在步骤 (a) 之后，交替或不交替地，用 5 至 240pph 的可通过自由基聚合的至少一种接枝单体处理该聚合物材料，所述单体在足以在任何加入水平下使加入速率不超过 4.5pph/min 的时间期间加入至所述聚合物材料中；以及然后，

(c) 从产生的接枝的颗粒烯烃聚合物材料中去除任何未反应的接枝单体，以及分解任何未反应的引发剂和减活任何在所述材料中的残留的游离基。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的接枝单体选自苯乙烯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及其混合物，所述甲基丙烯酸酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的烯烃聚合物材料，在所述的单体加入其中之后，于采用的温度下与所述的单体至少保持接触 10 分钟。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于 (c) 中所述的接枝的烯烃聚合物材料于至少 110℃下保持至少 5 分钟。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的有机化合物为一种有机过氧化物。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于大于 40pph 的所述的接枝单体以 0.3 至 3.0pph/min 的速率被加至所述的烯烃聚合物

材料中。

7. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述接枝单体与所述过氧化物同时加至所述的烯烃聚合物材料中。

8. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述接枝单体是在所述过氧化物加入之后再加入至烯烃聚合物材料中的。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述接枝单体是在所述过氧化物加入后 0.06-1.25 个引发剂半衰期之后加入至所述烯烃聚合材料中的。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的烯烃聚合物材料选自乙烯共聚物或丙烯聚合物材料。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述的烯烃聚合物材料具有(a) 孔体积部分至少 0.07，其中多于 40% 的孔具有大于 1 微米的直径；(b) 至少 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积；以及(c) 重量平均直径在 0.4 至 7mm 的范围。

12. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述的烯烃聚合物材料于自 80℃至 120℃的温度下被处理。

13. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述的过氧化物为过氧化酯或过氧化碳酸酯。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述的过氧化物于采用的温度下的半衰期为 4-230 分钟。

15. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于用于处理所述的烯烃聚合物材料的所述的过氧化物的量为 0.2 至 3pph。

16. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述的接枝单体选自苯乙烯、丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类、丙烯腈及其混合物，所述甲基丙烯酸酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。

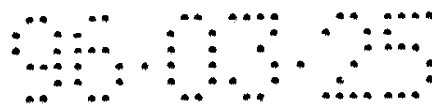
17. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述的接枝的单体选自苯乙烯、丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类及其混合物，所述甲基丙烯酸酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁

酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。

18. 如权利要求 6 所述的方法， 其特征在于在(c) 中所述的接枝的丙烯聚合物材料于至少 120 °C 的温度下保持至少 20 分钟。

19. 如权利要求 5 所述的方法， 其特征在于所述的接枝的单体为溶液。

20. 如权利要求 3 所述的方法， 其特征在于所述的自由基聚合引发剂于采用的温度下的分解半衰期为自 4-230 分钟。



说明书

生产烯烃聚合物接枝共聚物的方法

本发明涉及制造聚烯烃接枝共聚物的方法,以及更具体地,涉及通过聚合的化学自由基引发剂在烯烃聚合物骨架上于自由基位置接枝聚合单体的方法。

对聚丙烯的接枝共聚物的兴趣,人们已有了相当长的时期,因为它们能够具有通过单体或单体类的均聚或共聚分别地在聚丙烯骨架上产生接枝的聚合物的某些性能。例如,现已建议,这些接枝共聚物中有些被用作通常不配伍的聚合物系统和塑胶组合物中的配伍剂。

通过在主要聚合物链或骨架上产生活性位置,以及可聚合的单体于这些位置上引发接枝聚合,制备接枝共聚物,这是众所周知的。在聚合物链中导入这类活性位置所采用的方法包括用可以产生自由基的有机化合物处理和辐照处理。在化学方法中,可以产生自由基的有机化合物包括诸如:过氧化物或偶氮化合物以解离骨架形成带自由基的聚合物,它们在聚合物上形成活性接枝位置并引发单体在这些位置聚合。

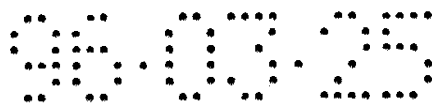
通过自由基产生的化学方法以制备聚烯烃接枝共聚物所采用的各种技术中,大多数的技术为将该聚合物颗粒直接与引发剂和单体接触,因而没有液体悬浮介质或溶剂的干扰,实施简单以及避免由于某些溶剂或悬浮介质如:水的存在引起的副反应是其优点。然而,它没考虑到被接枝的聚合物的物理状态,该接枝方法碰到诸如聚烯烃的降解,可能导致接枝共聚物具有一种不必要的高的熔体流动速率,以及过度形成接枝单体的均聚物(它以牺牲聚烯烃接枝共聚物的形成为代价)。

美国专利 4,595,726 揭示了以 3 — 100%(重量)的, 较佳地, 3 — 30%(重量)的甲基丙烯酸烷基酯接枝在聚丙烯骨架上的接枝共聚物, 于低于聚丙烯的软化点的温度下, 通过无溶剂反应制备的该接枝共聚物, 用作在聚丙烯层的粘结剂是有用的。据说在聚丙烯和甲基丙烯酸单体之间的蒸汽相对自由基形成起催化剂作用。较佳的引发剂为叔丁基-过氧苯甲酸酯, 声称在 135 °C 下具有 15 分钟的半衰期, 所揭示的反应器温度为 135 °C 和 140 °C。据报导由于所采用的反应条件引起聚丙烯的降解。一俟当过氧化物加至聚丙烯后, 加入单体的时间期间被过氧化物引发剂的半衰期所固定即: 1 — 2 半衰期。换言之, 根据美国专利 4, 595, 726 的技术, 对给定的引发剂半衰期, 必需采用较高的单体加入速率, 从而使被加入的单体总量增加。

在美国专利 3,240,843 中揭示了在单体中溶解一种有机过氧化物并添加该溶液至基体聚合物中, 尤其是聚氯乙烯的自由流动颗粒中制备的“接枝类型”共聚物。该“接枝类型”产物被描述为具有相对于聚合物的单体、支链连结至聚合物骨架上。同时也提及单体的均聚化。为了避免颗粒凝聚, 单体的加入量不能超过聚合物颗粒可吸收的最大量。在反应器中聚丙烯颗粒用包括含有苯乙烯、丁二烯、丙烯腈和过氧化苯甲酸的处理情况下, 被加入的单体的总量为被处理的聚丙烯量的 9%。

本发明提供一种制备聚烯烃接枝共聚物的方法, 其特征在于在颗粒烯烃聚合物材料中产生自由基位置系通过于约自 60 °C 至 125 °C 的温度用约自 0.1 至 6.0pph(基于每百份重量的烯烃聚合物材料的重量份数)的一种自由基聚合引发剂它于采用的温度下具有约自 1 至 240 分钟的分解半衰期的有机化合物处理该聚合物材料。

在引发剂处理的时间期间的同时或之后, 交替或不交替, 用约自 5 至 240pph 的可通过自由基聚合的至少一种接枝单体处理该聚合物材料, 单体处理期间所采用的温度为如上述引发剂处理的温度。该接枝的单



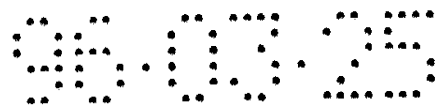
体被控制地加入至该聚合物材料中,使所有的加入水平自约 5 至 240pph,加入速率不超过约 4.5pph/min,较佳地不超过约 4.0pph/min,而最佳地不超过 3.0pph/min。

在接枝期间之后,即用接枝单体处理期间,以及随后在反应条件下任何持续期间,例如通过提高温度,使任何未反应的单体从产生的接枝的颗粒烯烃聚合物材料中除去,并促进分解任何未反应的引发剂和使任何残留的自由基减活。在整个工艺过程期间该聚合物材料保持在基本上非氧化环境中。

本发明的方法体现了步骤的结合不仅以高的转化(单体消耗)而且以高的接枝效率得到烯烃聚合物接枝共聚物。此外,该骨架烯烃聚合物的降解为最小,由此避免产生接枝共聚物具有基本上高于起始骨架烯烃聚合物的熔体流动速率,该条件反过来可以影响接枝共聚物的工艺行为。

本发明不希望受任何理论见解的束缚和限制,相信通过本发明提供的高效率是由接枝的单体与已有自由基位置的烯烃聚合物材料接触,和/或用于产生通过引发剂与加热的颗粒接触的方法实现的。单体加入的低速率,即,不超过约 4.5,较佳地不大于约 4.0 以及最佳地不大于约 3.0pph/min,创造了一种基本上“干”的条件,在热存在下(即,引发剂分解)单体液体和引发剂来到一起,代替了大体积的单体液体。业已发现,单体的均聚,以牺牲接枝聚合反应为代价,较流行的单体的加入速率导致在聚合物颗粒中和聚合物颗粒之间单体液体的累积。在后者的情况中,相信所述的“湿”状况应归因于单体液体累积可能适于或促进单体的自身聚合而不是与烯烃聚合物颗粒的接枝聚合。

在本发明的方法中,单体的馈入速率可低至所需要的,而通常地最小数量将受达到均衡的容量和经济上考虑所决定。速率至少可采用约 0.1—0.2pph/min,较佳地实际最少量为约 0.3pph/min。在任



何颗粒情况中较佳的速率将取决于诸如：单体馈入水平、引发剂/单体加入模式以及采用的颗粒单体的反应性等因素。

单体以约自 0.1 至 4.5pph/min, 较佳地自约 0.3 至 4.0pph/min 以及最佳地自 0.3 至 3.0pph/min 加入, 使在整个单体馈入水平宽的范围内具有高单体转化的高接枝效率。列于上面的单体加入速率包括上述那些较佳的极大值, 适应于较低的单体馈入水平, 即, 直至约 40pph 的水平。同时, 最大的单体加入速率约为 4.0pph/min 较佳地提供单体馈入水平不超过约 40pph。采用馈入速率在约 40pph 以上, 采用约 0.3 至约 3.0pph/min 的加入速率以提供高的接枝效率。在本发明的方法中, 如此的速率是最佳的因为它们适用在整个单体馈入水平的较宽的范围。在本发明的方法中用该最佳的单体加入速率以及尤其是在直至约 3.0pph/min 的速率下, 不论其加入模式甚至于在 100pph 和以上的高的单体馈入水平下得到在高的单体转化下的高的接枝效率。

上述的单体加入速率必须是依赖于被加入的单体所有加入水平, 即, 约自 5 至 240pph 的加入水平, 以及在较高的加入水平下越加重要。反之, 由前述的美国专利 4,595,726 提出固定的加入时间, 于最高的加入水平下导致用最高的单体加入速率, 而根据本发明多种水平于低的加入速率下是最重要的。固定的加入时间, 即, 引发剂的 1—2 半衰期, 诸如: 叔丁基过氧化苯甲酸酯, 如在前述的专利所阐明的, 于较大的单体加入以及在低的加入速率下不再足以产生所需的具有高的效率程度的高接枝水平。

在本发明方法的一个具体实例中, 接着颗粒物料用引发剂处理周期后用接枝的单体处理烯烃聚合物颗粒物料的时间周期。在这种情况下, (在分开加入的模式) 引发剂首先加至加热到所采用的温度的颗粒中, 并且单体加至已产生自由基的烯烃聚合物材料中为较佳的。该单体的加入既可以在引发剂已被完全加入后立即也可以迟延



或在引发剂加入完成保持一段时间后加入。分开加入也可以是多阶段的,其中加入是递增的以及引发剂/单体加入是交替重复的。在其它具体实例中,引发剂和单体于同样的温度加至加热的聚合物颗粒中(同时加入模式),即,通过引发剂的组合物(纯的或其液体溶液)和单体(纯的或其液体溶液)于不适于引发剂发生分解的温度下加入。同时可以采用分开的引发剂和单体蒸汽同时加入,也可以接着引发剂加入周期交错单体加入的周期的分开加入和同时加入相结合的形式。无论引发剂和单体同时加入或接着引发剂再加入单体,或引发剂或单体,或两者可以连续地或间歇地加入。本发明的方法可以采用半批次、半连续或连续的方法。

在本发明的方法中,颗粒烯烃聚合物材料用引发剂以及于约自 60°C 至 125°C,较佳地约自 80°C 至 120°C 的接枝的单体处理。而采用低于约 60°C 的温度许多自由基引发剂的分解半衰期于这样的温度是不实用的,低于约 60°C 的具有足够短半衰期的引发剂操作常常是困难的。高于约 125°C,由于许多引发剂剧烈降低分解半衰期引起单体转化下降,尤其是在分开加入模式中。另外,在上述约 125°C 温度下具有较长半衰期的引发剂对烯烃聚合物和/或产生的接枝共聚物趋于相反的效果。

烯烃聚合物用上述温度下为约自 1 至 240 分钟半衰期的引发剂和单体处理。单体加入后,由此处理的聚合物材料可以保持在选定的温度下至少约 3 分钟,以及较佳至少 10 分钟。该保持周期可以延长至几个小时,尤其在较低温度下。较佳地,被选择的引发剂和温度将使接枝在约 2 至 10 引发剂半衰期内完成。而导致低于约 2 分钟的半衰期的条件是不优选的,尤其在分开加入模式中由于延迟的单体加入,如果在单体加入开始,引发剂迅速分解对转化可能是有害的影响。

为了保证高的转化和接枝效率和有效利用引发剂,引发剂半衰

期于选定的温度在引发剂加入周期和单体去除阶段的结束之间应经过时间至少约为 1 分钟,较佳地至少约为 2 分钟。自开始单体加入至接枝周期结束的时间取决于采用的单体和加入的速率。较长的时间即用于较低的温度和较高的单体馈入水平。用于本发明方法的单体加入速率,该固定的时间,即使用的话,通常地在单体加入完成后如上所说明的,较长的固定的时间较佳地用于单体加入后在较低的温度和较高的单体馈入水平。在分开加入模式中,较佳地不大于约 2.5 引发剂半衰期应分开引发剂和单体加入周期以保证一俟单体开始加入所需自由基的有效利用性。

用在本发明制备烯烃聚合物的接枝共聚物方法中的烯烃聚合物材料为(a)直链或支链的 C_2-C_8 1-烯烃均聚物,(b)直链或支链的 C_2-C_8 1-烯烃与不同烯烃选自包括乙烯和 C_2-C_{10} 1-烯烃的无规共聚物,其中,当不同的烯烃为乙烯时,最大的聚合的乙烯含量约为 10%,较佳地约为 4%重量,而当烯烃为丙烯和 C_4-C_{10} 1-烯烃时,其最高的聚合的含量约为 20%,较佳的约为 16%重量,而当烯烃为乙烯和不同的烯烃为 C_3-C_{10} 1-烯烃时,其最高的聚合的含量约为 10%,较佳地约为 5%重量;(c)直链或支链的 C_3-C_8 1-烯烃的三元聚合物和不同的烯烃选自包括乙烯和 C_4-C_8 1-烯烃的组,其中,当乙烯为不同烯烃的一种时,最高的聚合的乙烯量约为 5%,较佳地约为 4%重量,而当该烯烃为 C_4-C_8 1-烯烃时,不同的 C_4-C_8 1-烯烃的最大的聚合的含量约为 20%,较佳地为 16%重量;或者(d)为(a)的均聚物或(b)的无规共聚物(i)用自约 10 至 60%的具有乙烯含量为 7 至 70%,较佳地约 7 至 40%,最佳地具有乙烯含量约 10 至 40%的乙烯-丙烯橡胶冲击改性的(ii)具有乙烯含量自 30 至 70%的乙烯/丁烯-1 共聚物橡胶(EBR)冲击改性的(iii)具有丁烯-1 含量自 30 至 70%的丙烯/丁烯-1 共聚物橡胶(PBR),(iv)具有乙烯含量自 30 至 70%和二烯含量自 1 至 10%的乙烯/丙烯/非-共轭二烯单体橡胶

(EPDM)冲击改性的,(v)具有丙烯含量自 1 至 10%和丁烯含量自 30 至 70%或者丙烯含量自 30 至 70%而丁烯含量自 1 至 10%的乙烯/丙烯/丁烯三聚单体橡胶(EPBR)冲击改性的无规共聚。

可用在制备上述烯烃聚合物材料的 C_2-C_8 1-烯烃包括:乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、3-甲基-1-丁烯、3,4-二甲基-1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-己烯、1-庚烯以及诸如此类。

可用在制备所述的烯烃聚合物材料的 C_3-C_{10} 1-烯烃包括线型或支链的烯烃,诸如上述所列的至少为 3 个碳原子的 C_2-C_8 1-烯烃。

当烯烃聚合物为乙烯均聚物时,它具有 $0.91g/cm^3$ 或更大的比重,而当烯烃聚合物为乙烯和 $C_{3-10}\alpha$ -烯烃的共聚物时,它具有 $0.91g/cm^3$ 或更大的比重。合适的乙烯共聚物类包括乙烯/丁烯-1、乙烯/己烯-1 和乙烯/4-甲基-戊烯。该乙烯共聚物可以是 HDPE 或 LLDPE,以及该乙烯均聚物可以是 HDPE 或 LDPE。典型的 LLDPE 和 LDPE 具有 $0.91g/cm^3$ 或更大的比重而 HDPE 具有 $0.95d/cm^3$ 或更大的比重。

冲击改性的烯烃聚合物的制备可以首先通过聚合 C_2-C_8 1-烯烃以形成所述的烯烃均聚物,或通过一种烯烃与选自 C_2-C_{10} 1-烯烃的不同的烯烃共聚,以及然后在反应器或一系列反应器中相关的单体在所述均聚物的存在下聚合。另外,机械混和物可通过分别聚合 1)颗粒聚合物以形成均一或共聚物和 2)适当的单体以形成橡胶,然后,该均一或共聚物与橡胶物理地混合直至得到均相混和物。当采用冲击改性的烯烃聚合物时,反应混和物是优选的。

丁烯-1 的均聚物、HDPE 和 LLDPE 是较佳的,丙烯的均聚物、无规共聚物、无规三元共聚物以及冲击改性的丙烯均聚物和共聚物也是较佳的,而用在本发明方法中最佳的烯烃聚合物材料为丙烯聚合物材料,已逐个或总体地列于此处。

用于本发明方法的烯烃聚合物的合适的颗粒形状包括粉末、薄

片、颗粒、圆球、立方体以及诸如此类，圆粒形状为较佳的。颗粒孔体积部分可低至约 0.04，但是接枝在具有至少 0.07 孔体积部分的烯烃聚合物颗粒上效果是较佳的。最佳地，用在本发明中的烯烃聚合物至少具有约 0.12 的孔体积部分，以及最佳至少为 0.20，多于 40% 较佳地多于 50%，而多于 90% 的孔具有大于 1 微米的直径、表面积至少为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 、以及重量平均直径约自 0.4 至 7mm 的为最佳的。在较佳的聚合物中，接枝发生在颗粒材料的内部和其外部表面，使整个烯烃聚合物颗粒接枝聚合物的基本上均匀分布。

根据本发明的方法，通过用产生自由基聚合的引发剂的一种有机化合物处理在颗粒烯烃聚合材料中产生自由基或活性位置，而该引发剂具有在采用的温度下自约 1 至 240 的分解半衰期。组成引发剂较佳类别中，特别是那些产生烷氧基的有机过氧化物。它们包括酰基过氧化合物，诸如：苯甲酰和二苯甲酰过氧化物；二烷基和芳烷基过氧化物，诸如：二叔-丁基过氧化物，二异丙基过氧化物、异丙基丁基过氧化物，1,1-二甲基-2,5-二-叔-丁基过氧化己烷，以及双 α -叔丁基-过氧化异丙苯；过氧化酯类，诸如：叔丁基-过氧化新戊酸酯，叔丁基过氧化苯甲酸酯，2,5-二甲基己基-2,5-二(过氧化苯甲酸酯)，叔丁基二(过氧化苯二甲酸酯)，叔丁基(过氧化苯二甲酸酯，叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯)；以及 1,1-二甲基-3-羟基-丁基过氧化-2-乙基己酸酯；以及过氧化碳酸酯类，诸如：二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯，二(正-丙基)过氧化二碳酸酯，以及二(4-叔-丁基环己基)过氧化二碳酸酯。也可采用偶氮化合物，诸如：偶氮二异丁腈。也可采用具有相同或不同半衰期二种或多种引发剂。

如果于分解温度下所用的引发剂为液体时，可采用纯的(不掺杂的)或溶液。如果于分解温度下所用的引发剂为固体时，可将它溶解在适当的液体溶剂中。典型地，引发剂在溶液中的浓度应为自约 5% 至 98%(重量)。过氧化物引发剂可采用在烃的溶液中浓度自约 12.

5 至 75%(重量)。而纯的(不掺杂的)或溶液中的引发剂的活性物浓度, 本身应自约 0.1 至 6.0pph, 较佳地自约 0.2 至 3.0pph 以保证在烯烃聚合物上和其中产生足够数目的自由基位置。

用于本发明的接枝单体类, 可以为通过自由基被聚合的任何单体的乙烯基化合物, 其中乙烯基 $H_2C=CR-$, 式中 R 为 H 为或甲基, 被连结至直链或支链的脂肪链或者连结至取代的或非取代的芳香的、杂环的或脂环的环上, 成为单或多环化合物。典型的取代基可以为烷基、羟烷基、芳基和卤素。通常的乙烯基单体将是以下类别的一种: (1) 乙烯基取代的芳香的、杂环的、或脂环的化合物, 包括: 苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯酮、乙烯基呋唑以及其类似物, 即: α -甲基苯乙烯、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; (2) 芳香的和饱和的脂肪酸类包括乙烯基甲酯、乙烯乙酸酯、烯丙基乙酸酯、乙烯氯乙酸酯、乙烯氰基乙酸酯、乙烯丙酸酯以及乙烯苯甲酸酯; 和 (3) 不饱和的脂肪腈类羧酸类及其衍生物, 包括: 丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸, 丙烯酸酯类诸如: 丙烯酸的甲酯、乙酯、羟乙酯和丁酯, 甲基丙烯酸、乙基丙烯酸和甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、丁酯、苄酯、苯乙基酯、苯氧乙酯以及甲基丙烯酸羟丙基酯类和马来酸酐。可自由基聚合的二烯基化合物诸如在自由基聚合条件下并不趋于内部交联的丁二烯和异丙二烯也可使用。并可采用由相同或不同类别多种单体。

在可以采用的各种乙烯基单体中, 苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯、丙烯酸二乙基己酯及其混合物为较佳的。通过本方法二种或多种单体可被同时接枝在烯烃聚合物材料上, 以产生不同均聚物接枝的或共聚物接枝的或二者根据采用的单体的相对活性接枝在烯烃聚合物骨架上。 α -甲基苯乙烯和马来酸酐将接枝, 但并不容易均聚。于是, 它们必须用与诸如苯乙烯的其它乙烯基化合物的它

们共聚的组合物以及可通过自由基引发聚合的组合物。

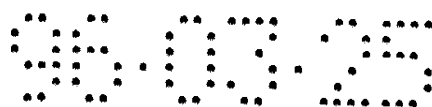
该接枝的单体,如果于室温下为液体时可以单用或用与对颗粒聚合物材料是惰性的和通过自由基不能聚合的溶剂或稀释剂的结合物。如果在室温为固体时,该乙烯基单体可用一种如上述所说的惰性的溶剂中的溶液。可以采用纯单体、稀释的单体和/或溶解的单体的溶液的混合物,尤其是采用二种或多种单体时。在所有情况下,无论有无溶剂或稀释剂存在,上面给出的接枝单体的量(即:每100份(重量)的烯烃聚合物材料5—240份(重量))是基于单体的实际含量。

用于单体的稀释剂,约为少于70%,较佳地约为50%而最佳地不大于25%的重量(基于单体和稀释剂的重量),以防止过份降低单体的转化。同样的理由应避免溶解单体所需用的溶剂的过量。

用在本发明方法操作中的溶剂和稀释剂为上述说明的惰性的化合物并具有小于 1×10^{-3} 的链转移常数。合适的溶剂和稀释剂包括酮类、诸如:丙酮、醇类,诸如:甲醇;芳香烃类,诸如:苯和二甲苯;以及脂环烃类,诸如:环己烷。

在本发明的方法中该颗粒烯烃聚合物材料在其中存在自由基时被保持在一种基本上非氧化气氛中,即在惰性气体中。同时在自由基形成期间该烯烃聚合物材料也保持在此气氛中。其理由在于暴露在氧化气氛时,如:空气中,该自由基被转化成过氧化基,它断裂或降解聚合物材料,于是引起分子量的基本上的降低,伴随着熔体流动速率的增加。另外,基本上对所有的单体,如:用单体接枝聚合处理期间,大量的空气的存在干扰接枝聚合本身。由此,聚合物用引发剂和接枝单体处理基本上在非氧化气氛中进行,本方法的以下步骤也是如此。

用在此处的“基本上非氧化”一词表示在自由基减活前的烯烃聚合物材料的环境或气氛,意味着环境中的活性氧浓度,即:在聚合物材料中的与自由基反应形式的氧的浓度,为小于约15%,较佳地约为5%以及更佳地约少于1%的体积,活性氧的最佳浓度为0.004%



(体积)或更低。在这些限制中,可用任何的气体 and 气体混合物,诸如:氮、氩、氦和二氧化碳对烯烃聚合物材料中的自由基氧化惰性的气体。

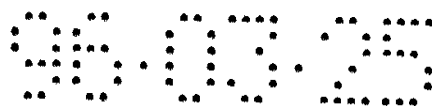
在烯烃聚合物材料用单体在选定的时间周期接触后,该产生的接枝共聚物,仍保持在基本上非氧化环境中,较佳地通过加热加以处理,以分解任何来反应的引发剂,使其中的所有残留的自由基,如果有的话,基本上完全减活,这样基本上消除接枝共聚物由于它暴露于空气中形成过氧化基的可能性,该过氧化基能导致聚合物的减粘裂化或降解。在大多数情况下,减活温度将至少为约 110°C 至少约 5 分钟,较佳地至少约为 120°C 至少约 20 分钟为足够。

任何未反应的接枝的单体可以在未反应的引发剂分解和残留自由基被减活前和后或者在较后的步骤同时从接枝共聚物中除去。如果除去在完成分解和/或减活前或期间进行,基本上保持非氧化环境。较佳地任何未反应的接枝的单体在任何未反应的引发剂已被分解或者任何的残留自由基已被减活后或在分解/减活期间除去。在一较佳的具体例子中,该单体于选定的引发剂分解温度,即,120°C 下在充氮气(或其它惰性气体)从接枝共聚物中除去。

以下实施例将说明本发明的目的以及本发明的多种具体实例,除了另有说明外,所有份数和百分数均以重量计,以及所有引发剂为基于活性基材的数量。产生的接枝共聚物的所有熔体流动速率(MFR)是对经挤塑和造粒的该共聚物进行测定。

实施例 1

将 400 克细分的多孔丙烯均聚物(LBD-406A,购自 HIMONT 意大利 S.r.l)置于装备有加热夹套和螺旋桨的 2 立升的玻璃反应器中。该聚合物通常为呈圆球颗粒形式具有如下的特性:标称的熔体流动速率为 8dg/min(ASTM 方法 D1238-82,条件 L),特性粘度为 2.4dl/g(J. Applied Polymer Sci, 14, 2947-2963 (1970), J. H.



Elliot 等的方法—聚合物溶解在四氢萘于 135 °C), 表面积为 0.34m²/g(B. E. T. 方法); 重量平均直径为 2.0mm; 以及孔体积部分(水银测孔法)为 0.33。在颗粒中多于 90% 的孔直径大于 1 微米。

该反应器于室温下充氮 15 分钟使活性氧含量小于 0.004%(体积)以及然后通过反应器夹套的循环热油加热至 100 °C, 充氮和于 225rpm 连续搅拌下使温度均衡。然后停止充氮, 将反应器的压力调节至 14kPa, 并将含有 4.0 克过氧化酯的叔-丁基过氧化-2-乙基己酸酯无氧的溶剂油的溶液喷到热的聚合物上。该过氧化酯于 100 °C 具有 26 分钟的半衰期。10 分钟后, 将 283 克苯乙烯于 5—10°C(已用氮气充过的)以每分钟 1.20pph(基于每百份聚丙烯的重量份数)的速率喷入该反应器中。总的加入时间为 60 分钟。将该反应器保持在 100 °C 连续搅拌 60 分钟, 所有苯乙烯加入后由于反应温升该已喷过的聚合物升高约 5—10°C 的温度。

在接枝周期结束, 反应器充氮气 15 分钟, 然后充加热的氮气将反应器内容物加热至 120 °C。将反应器的温度在 120 °C 保持 20 分钟, 期间任何未反应的苯乙烯单体在氮气流中带出反应器。在氮气夹层的冷却后, 将在反应器中的自由流动的固体产物从其中取出, 干燥和称重。其重量约为 677 克。产品分析表明 98% 的苯乙烯已转变成聚苯乙烯。在 80°C 用甲乙酮在 Soxhlet 萃取 2 小时后剩下的产物的不溶部分的分析表明聚苯乙烯接枝的聚丙烯的聚苯乙烯的含量为 37.5%, 即: 从苯乙烯馈入水平 70.8pph 中接枝水平为 60.0pph。接枝效率(接枝水平/总的聚苯乙烯)为 86%。接枝共聚物的 MFR 为 1.6dg/min。

实施例 2

采用实施例 1 的方法和成份, 除了丙烯均聚物用 350 克、过氧化化合物用 7 克、苯乙烯用 248 克、苯乙烯的馈入速率为 1.22pph/min 以及过氧化物和苯乙烯添加之间延迟 20 分钟外。其转化为 98%, 接

枝水平为 56.1pph, 接枝效率为 81% 以及 MFR 为 0.2dg/min。

实施例 3

采用实施例 1 的方法和成份, 除了苯乙烯和过氧化酯于 5 — 10℃在带盖的玻璃烧瓶中一起混合, 以及充氮气约 15 分钟后, 产生的均匀溶液以 1.28pph/min(加入时间:55 分钟) 喷在热的聚合物上外。其转化为 100%, 接枝水平 58.8pph, 以及接枝效率为 83%。MFR 为 2.1dg/min。

实施例 4

采用实施例 3 的方法和成份, 除了丙烯均聚物用 350 克, 过氧化物用 3.5 克、苯乙烯用 248 克, 以及苯乙烯/ 引发剂馈入速率为 0.35pph/min(加入时间:3.4 小时) 外。其转化为 98%, 接枝水平 61.8pph, 接枝效率为 88% 以及 MFR 为 2.1dg/min。

实施例 5 —11

采用实施例 1 或 3 的方法和成份, 用各种不同的如列于表 1 的苯乙烯馈入水平和/ 或馈入速率。其结果示于表 1 中。

表 1

实施 例	采用的 方法	苯乙烯馈入 (pph)	馈入速率 pph/min	转化 %	接枝水平 pph	接枝效率 Eff%	MFR (dg/min)
5	Ex. 1	70.8	2.36	98	59.3	86	0.8
6	Ex. 3	70.8	2.42	98	57.8	83	2.2
7(a)	Ex. 1	101.1	1.37	96	85.0	87	0.8
8(a)	Ex. 3	101.1	1.37	100	95.3	94	1.0
9(b)	Ex. 1	40.4	1.01	97	35.8	91	4.4
10(c)	Ex. 1	30.3	4.04	87	23.1	87	5.0
11(d)	Ex. 3	20.2	4.04	98	17.8	90	5.6

(a) 350 克聚丙烯、3.5 克过氧化化合物、354 克苯乙烯

(b) 反应器温度: 80°C ; 过氧化物半衰期: 230 分钟; 在过氧化物和苯乙烯添加之间推迟 15 分钟。450 克聚丙烯、4.5 克过氧化合物、182 克苯乙烯

(c) 反应器温度: 120°C ; 过氧化物半衰期: 4 分钟; 在过氧化物和苯乙烯添加之间推迟 5 分钟。450 克聚丙烯、4.5 克过氧化合物、136 克苯乙烯

(d) 450 克聚丙烯、4.5 克过氧化物、91 克苯乙烯

对比实施例 1—3

对比实施例 1 采用实施例 1 的方法和成份, 除了用丙烯均聚物为 350 克、过氧化合物为 3.5 克以及苯乙烯用 248 克外, 并将苯乙烯以 4.5pph/min 的速率(总的加入时间: 16 分钟)喷入反应器中。其转化为 95%, 以及其接枝效率为 62%, MFR 为 3.1dg/min。

对比实施例 2 采用实施例 3 的方法和成份, 除了用丙烯均聚物为 350 克, 过氧化合物为 3.5 克以及苯乙烯用 248 克外, 并将苯乙烯以 4.5pph/min(总的加入时间: 16 分钟)喷入反应器中。其转化为 96%, 以及其接枝效率为 40%。MFR 为 2.9dg/min。

对比实施例 3 采用实施例 9 的方法和成份, 除了反应器温度为 130°C , 过氧化物半衰期于 130°C 为 1 分钟以及苯乙烯的馈入速率为 0.95pph/min 外。其接枝效率为 91%, 而其转化仅为 44% MFR 为 6.5dg/min。

实施例 12—13

采用实施例 9 的方法和成份, 除了实施例 12 中用 4.5 克叔一丁基过氧化新戊酸酯以及实施例 13 中用 2.25 克叔一丁基过氧化 2-乙基己酸酯和 2.25 克 1,1-二甲基-3-羟丁基过氧化-2-乙基己酸酯的混合物代替用在实施例 9 中的过氧化酯外。

在实施例 12 中, 该引发剂的半衰期为 32 分钟以及苯乙烯的馈

入速率为 0.95pph/min。其转化为 93%，接枝水平为 33.6pph，接枝效率为 89% 以及 MFR 为 3.4dg/min。

在实施例 13 中，该反应器温度为 90℃，二种引发剂的半衰期分别为 80 分钟和 20 分钟，苯乙烯馈入速率为 1.01pph/min，以及在过氧化物和苯乙烯加入之间的延迟为 10 分钟。其转化为 98%，接枝水平为 35.1pph，接枝效率为 88% 以及 MFR 为 7.5dg/min。

实施例 14

采用实施例 3 的方法和成份，除了苯乙烯的馈入水平 40.4pph (加入 162 克)，苯乙烯的加入速率为 1.14pph/min 而聚丙烯采用具有 IV 为 2.5dl/g、MFR 为 4.0dg/min，表面积(B. E. T) 为 2.0m²/g，孔体积部分(水银测孔法) 为 0.15，重量平均直径为 0.2mm，堆积密度为 0.53g/ml，以及在二氯甲烷中溶解度为 1.3%(重量)、在颗粒中的孔直径没有大于 1 微米的 pro fax 6501 外。其转化为 93%，接枝水平为 31.0pph，而接枝效率为 82%。

实施例 15

采用实施例 3 的方法和成份，除了用甲基丙烯酸甲酯(29pph) 代替苯乙烯，该单体/ 引发剂混合物以 1.01pph/min 的速率加入以及反应器温度为 85℃外，丙烯均聚物用 450 克、过氧化合物用 4.5 克以及甲基丙烯酸甲酯用 135 克的数量。其转化率为 86%，接枝水平为 23.5pph，而接枝效率为 90%。

实施例 16

采用实施例 1 的方法和成份，除了用甲基丙烯酸甲酯(31.3pph) 代替苯乙烯，二(4-叔丁基环己基过氧化二碳酸酯代替过氧化酯(0.49pph 代替过氧化酯) 外，丙烯均聚物用 450 克的数量，反应器温度为 70℃，以及单体以 1.4pph/min 的速率加入。其转化为 98%，接枝水平为 26.7pph，接枝效率为 85%，以及 MFR 为 3.2dg/min。

实施例 17

采用实施例 1 的方法和成份，除了用丙烯酸丁酯(17.6pph)代替苯乙烯并以 1.17pph/min 的速率(整个 15 分钟)加入，以及 0.63pph 的过氧化物外，并采用较大的反应器。在所有单体加入后，反应器于 105 °C 保持 3 小时。然后于 104 °C 抽真空 1 小时，接着于 120 °C 充氮气 4 小时。其转化水平约为 16.0pph，转化为 91% 以及 MFR 为 10.4dg/min。

实施例 18

采用实施例 17 的方法和成份，除了用具有乙烯含量约 4.0 的乙烯/丙烯无规共聚物代替丙烯共聚物外，以及用苯乙烯(4.42pph)和丙烯酸丁酯(13.24pph)的混合物代替丙烯酸丁酯并以 1.18pph/min(整个 15 分钟)的速率加入。过氧化物加入水平为 0.5pph，以及反应器温度为 100 °C。于 100 °C 充氮气 4 小时。单体两者的转化水平为 17.6pph，转化为 100%，以及 MFR 为 9.7dg/min。

实施例 19

采用实施例 17 的方法和成份，除了用具有 MFR 为 4.89dg/min，聚丙烯含量约 88% 以及 EPR 含量约 12% 与乙烯含量约 8% 的化学上混和的 EPR 改性的丙烯均聚物代替丙烯均聚物外，用苯乙烯(53.8pph)代替丙烯酸丁酯。苯乙烯加入速率为 1.79pph/min (30 分钟加入周期)。反应器温度为 101 °C，而过氧化物加入水平为 0.25pph。于 100 °C 充氮气 5 小时。其转化水平为 45.5pph，其转化为 85%，以及 MFR 为 2.2dg/min。

实施例 20

采用实施例 19 的方法和成份，用具有聚丙烯含量为 40% 和 EPR 含量为 60%，具有乙烯含量 39% 的 EPR-改性的丙烯均聚物以及其 MFR 为 16dg/min。其转化水平为 53.8pph，转化为 100% 以

及其 MFR 为 2.1dg/min。

对比实施例 4

除了采用如下的方法和成份外，采用实施例 17 的方法和成份：用具有 MFR 为 12.0dg/min、孔体积部分为 0.15 以及重量平均直径为 0.2mm 的 Pro-fax 6301 聚丙烯代替 LBD-460A，其颗粒中的孔直径没有大于 1 微米的孔。接枝单体为甲基丙烯酸正-丁酯(17.1pph)以 0.56pph/min 的速率在整个 30 分钟周期加入。引发剂为叔-丁基-2-乙基己基过氧化二碳酸酯(1.3pph)，反应器温度为 135℃，以及产物于 135℃真空干燥 5 小时，其转化为 77% 以及 MFR 为 152dg/min。

实施例 21

采用实施例 1 的方法和成份，除了用 1952 克代替 400 克的丙烯共聚物，用 10 立升钢反应器代替 2 立升玻璃反应器外，并以下列的方法处理：

将反应器于室温充氮气直至活性氧水平达到 20ppm 以及然后通过反应器夹套循环热油加热至 120℃(+/-1.5℃)，在充氮气和连续地以 190rpm 转速搅拌下均衡该温度。将苯乙烯(1280 克)、丙烯腈(408.6 克)和叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯的无氧溶剂油溶液(78 克溶液，50% 重量的溶剂油)加至钢压力圆筒反应器并充氮气。单体/过氧化物混合物以每分钟 1.02pph (基于每百份聚丙烯的重量份数)馈入到反应器内容物，而反应器内容物的温度保持在 120℃(+/-1.5℃)。总的加入时间为 85 分钟。将反应器于 120℃搅拌加的 30 分钟，接着单体完全加入。在接枝反应结束阶段后，反应内容物抽真空并将温度提高到 140℃。在真空下总的加热时间为 22.8 分钟。一当温度达到 140℃时，用氮气破坏真空并对内容物充氮气 30 分钟。在氮气夹层的冷却以后，取出留在反应器中的自由流动的固体产物，干燥并称重。产物的最后重量为 3597.7 克，表示转

95.03.25

化为 97.3% 。

在阅读了上述说明后，本领域的技术人员将易于发现本发明所揭示的其它特点和优点以及具体实施。在不脱离本发明所揭示的具体例子前提下可以作更具体的各种改进，而本发明的范围在说明书和权利要求书中体现。