

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02802697.7

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249112C

[22] 申请日 2002.8.5 [21] 申请号 02802697.7

[30] 优先权

[32] 2001.8.8 [33] US [31] 09/924,253

[86] 国际申请 PCT/IB2002/003082 2002.8.5

[87] 国际公布 WO2003/014175 英 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.21

[71] 专利权人 巴赛尔聚烯烃意大利股份公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 C·Q·宋

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

权利要求书 4 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

使用聚合链转移剂控制接枝共聚物的分子量

[57] 摘要

通过非氧化性的气氛中进行以下步骤来降低接枝共聚物的分子量：(1)用作为自由基聚合引发剂的有机化合物处理丙烯聚合物材料，(2)在约 0.5-5% 的烯丙醇衍生物的聚合链转移剂存在下，相对于 100 份丙烯聚合物材料，用约 2-240 份的至少一种乙烯基取代的接枝单体处理丙烯聚合物材料，以及(3)除去任何未反应的单体，分解任何未反应的引发剂，并且使材料中的任何残余自由基失活。

1. 一种降低接枝共聚物的分子量的方法，它包括，在基本上非氧化性的气氛中，
(a) 用作为自由基聚合引发剂的有机化合物处理丙烯聚合物材料，
5 (b) 在占单体总重量的 0.5—5% 的为烯丙醇的醚或酯的聚合链转移剂存在下，相对于 100 份丙烯聚合物材料，用 2—240 份的至少一种能用自由基聚合的乙烯基取代的接枝单体处理丙烯聚合物材料一段时间，此段时间与 (a) 同时或者在 (a) 之后，与 (a) 有或没有重叠，
(c) 从所得的接枝的丙烯聚合物材料中除去任何未反应的单体，分解任何
10 未反应的引发剂，并且使材料中的任何残余自由基失活。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述丙烯聚合物材料选自：
(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，条件是如果该
15 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%，所述共聚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，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：
20 (i) 10—60 重量% 的全同立构指数大于 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% 的乙烯与丙烯或者 4-8 个碳的 α -烯烃的在室温下不可溶解在
25 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—4.0 dl/g，

其中, (ii) 和 (iii) 的总量占总的烯烃聚合物组合物的 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; 或者

(e) 一种热塑性烯烃, 它包含:

5 (i) 10—60% 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, 所述共聚物的聚合的丙烯量大于 85%, 其全同立构指数大于 85;

10 (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% 的聚合的乙烯并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,

15 其中, 该组合物的挠性模量大于 150 但小于 1200MPa。

3. 根据权利要求 2 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。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述聚合链转移剂是烯丙醇的醚。

20 5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其特征在于: 所述醚是烯丙基丙氧基化物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述接枝单体是甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯。

7. 一种组合物, 它包含

(a) 含有活性接枝点的丙烯聚合物材料,

25 (b) 相对于 100 份丙烯聚合物材料, 2—240 份的至少一种乙烯基取代的接枝单体,

(c) 占单体总重量的 0.5—5% 的为烯丙醇的醚或酯的聚合链转移剂。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其特征在于: 所述丙烯聚合物材料选自:

30 (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, 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%, 所述共聚物的全同立构指数大于 85;

5 (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, 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:

10 (i) 10—60 重量%的全同立构指数大于 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

15 (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—4.0 dl/g,

20 其中, (ii) 和 (iii) 的总量占总的烯烃聚合物组合物的 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; 或者

(e) 一种热塑性烯烃, 它包含:

25 (i) 10—60%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, 所述共聚物的聚合的丙烯量大于 85%, 其全同立构指数大于 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

30 (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，该组合物的挠性模量大于 150 但小于 1200MPa。

9. 根据权利要求 8 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。

5 10. 根据权利要求 7 所述的组合物，其特征在于：所述聚合链转移剂是烯丙醇的醚。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物，其特征在于：所述醚是烯丙基丙氧基化物。

12. 根据权利要求 7 所述的组合物，其特征在于：所述接枝单体是甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯。
10

使用聚合链转移剂控制接枝共聚物的分子量

5

技术领域

本发明涉及控制聚烯烃接枝共聚物的分子量的方法。

背景技术

聚合物的分子量及其分布是影响接枝共聚物最终性能的重要参数。在自由基
10 聚合中，聚合物的分子量主要由反应温度、自由基引发剂浓度、以及单体浓度决定。

在气体混合反应器中，由于气相中的单体蒸气压较低，低聚合温度通常将减少气相污垢。与低反应温度有关的主要问题是该方法制备的接枝共聚物具有不太理想的高分子量。虽然增加引发剂浓度将有助于降低分子量，但是由于接枝聚合呈现的引发效率非常低，所以对依赖引发剂浓度的分子量的影响较小。另外，接枝共
15 聚使用纯单体进料来进行，因此对聚合物分子量的控制而言，单体浓度不是一个可以控制的参数。

在自由基聚合中使用链转移剂能通过聚合物的链断裂作用来降低其分子量。这导致了增长中的聚合物链的尺寸减小。链转移对聚合速率的影响取决于再引发速率是否与初始链增长自由基的再引发速率可以比拟。有机化合物如硫醇或烷基溴已经广泛应用于聚合过程中以控制聚合物的分子量。例如，美国专利 4,000,220 公开了
20 了在热塑性接枝共聚物树脂的制造中使用链转移剂，如硫醇、硫代丙酸、四氯化碳和二聚 α -甲基苯乙烯。美国专利 4,001,349 公开了用来制备苯乙烯和饱和聚烯烃弹性体的接枝产物的链转移剂如硫醇的使用。美国专利 4,308,354 公开了在引发剂和链转移剂如烷基硫醇存在下，通过从聚合聚丁二烯橡胶和甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、
25 以及丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯的混合物来生产透明的、耐冲击的聚合物。美国专利 4,427,826 公开了在没有自由基引发剂及存在硫醇链转移剂下，用或不用溶剂聚合 1,3-二烯橡胶和一种或多种的乙烯基单体。该链转移剂通常会在最终的产物中产生令人讨厌的臭味或颜色。而除去聚合物中的链转移剂残余物也是一项艰苦的工作。

因此，需要能有效地降低聚合物的分子量而不在最终产物中留下不需要的残

余物的链转移剂。

发明内容

本发明的降低接枝共聚物的分子量的方法包含，在基本上非氧化性的气氛中，

- 5 (1) 用作为自由基聚合引发剂的有机化合物处理丙烯聚合物材料，
- (2) 在占单体总重量的约 0.5—5% 的为烯丙醇衍生物的聚合链转移剂存在下，相对于 100 份丙烯聚合物材料，用约 2—240 份的至少一种能被自由基聚合的乙烯基取代的接枝单体处理丙烯聚合物材料一段时间，此段时间与 (1) 同时或者在 (1) 之后，与 (1) 有或没有重叠，
- 10 (3) 从所得的接枝的丙烯聚合物材料中除去任何未反应的单体，分解任何未反应的引发剂，并且使材料中的任何残余自由基失活。

在可被自由基引发剂聚合的烯丙醇的衍生物存在下，进行接枝聚合反应可有效地降低该接枝共聚物的分子量。在最终产物中链转移剂的残余物的浓度较低，因为链转移剂加入了聚合物的链中。

15

具体实施方式

“基本上非氧化性的环境”是在制备接枝共聚物过程中烯烃聚合物材料暴露的环境或气氛，它是指反应性氧的浓度（即，呈将与聚合物材料中的自由基反应的形式的氧浓度）小于 15 体积%，更好是小于 5 体积%，最好是小于 1 体积%。

- 20 反应性氧的最佳浓度是 0.004 体积%或更低。在这些限制条件内，非氧化性的气氛可以是对丙烯聚合物材料中的自由基具有氧化惰性的任何气体或者气体混合物，例如氮气、氩气、氦气和二氧化碳。

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；
- 25 (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，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%，该共聚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，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：

- 5 (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 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；
- 10 (ii) 约 5—25%、最好是约 5—20%的乙烯与丙烯或者 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%、更好是约 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，
- 15 其中，(ii) 和 (iii) 的总量占总的烯烃聚合物组合物的约 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
- 20 (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；
- 25 (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，在室温下可溶解于二甲苯中；以及
- (iii) 约 3—40%、最好是约 10—20%的乙烯与丙烯或者 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℃。

- 5 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) 10 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) 15 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。

- 20 该接枝共聚物通过用过氧化物或其它作为自由基聚合引发剂的化合物处理丙烯聚合物材料，在其上形成活性接枝点来制得。经化学处理该聚合物，在其中产生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的聚合。

- 该聚合引发剂是在此使用温度下的分解半衰期约为 1—240 分钟、更好是约 5—100 分钟、最好是约 10—40 分钟的聚合引发剂。有机过氧化物，尤其是那些产生烷氧自由基的有机过氧化物构成了较佳的一类引发剂。它们包括过氧化酰，如过 25 氧化苯甲酰和过氧化二苯甲酰；二烷基和芳烷基过氧化物，如二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、枯基丁基过氧化物、1,1-二叔丁基过氧-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷和二 (α -叔丁基过氧异丙基苯)；过氧酯，如新戊酸叔丁基过氧酯、过苯甲酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、2,5-二过苯甲酸 2,5-二甲基己

酯、二过邻苯二甲酸叔丁酯、己酸叔丁基过氧-2-乙酯和己酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基过氧-2-乙酯；以及碳酸过氧酯，如二碳酸二（2-乙基己基）过氧酯、二碳酸二正丙基过氧酯和二碳酸二（4-叔丁基环己基）过氧酯。优选过氧酯。

本发明使用的接枝单体可以是能被自由基聚合的任何单体乙烯基化合物，其中乙烯基 $H_2C=CR-$ （式中 R 为 H 或甲基）连接在直链或支链脂肪族链上或者连接在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、芳基和卤素基。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、甲基乙烯基吡啶和乙基乙烯基吡啶；（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；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；以及马来酸酐。可使用这些单体中的一种或多种。

使用的接枝单体的量约为 2—240 份/100 份丙烯聚合物材料，更好是约 5—100 份/100 份丙烯聚合物材料。

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。该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。

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，将其参考结合于此。

用来控制接枝共聚物分子量的聚合链转移剂是可通过自由基机制聚合的并且是烯丙醇的衍生物，如醚或酯。优选烯丙基丙氧基化醚。烯丙醇的其它适宜的衍生物包括，例如乙酸烯丙酯和丁酸烯丙酯。链转移剂可与接枝单体共聚并加入接枝共聚物链中。存在的链转移剂的量占单体总重量的约 0.5—5%、更好是约 0.5—2%。

向接枝共聚体系中加入聚合链转移剂提供了控制接枝共聚物的分子量和分子量分布的手段。聚合链转移剂可在较低的反应温度下制备具有所需分子量的接枝共聚物，这通常使反应器污垢减少。分子量可通过调节反应温度、单体与引发剂的比例、以及链转移剂浓度来控制。加入链转移剂时，观察到较低的接枝效率。在聚合中及聚合之后，没有测得来自链转移剂的臭味。

降低接枝共聚物的分子量的方法的最后一个步骤是从所得的接枝的丙烯聚合物材料中除去任何未反应的接枝单体，分解任何未反应的引发剂，并且使材料中的任何残余的自由基失活。

全同立构指数定义为不可溶解在二甲苯中的烯烃聚合物的百分数。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，并在搅拌下将其在 135°C 加热 20 分钟来确定。在持续搅拌下将该溶液冷却至 25°C，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°C 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沸腾的正庚烷来萃取测得的全同立构指数一致。

特性粘数于 135°C 在十氢萘中测定。

分子量通过凝胶渗透色谱法来测定。

在实施例的接枝共聚物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 Hirshhorn, J.S. 著《粉末冶金术中先进的实验技术》中, Plenum 出版社, 纽约, 1970)。

容积密度使用 ASTM D-1895 来确定。

除非另有说明，说明书中所有的份和百分数都是重量的。

实施例 1

在本实施例和以下实施例中，用作接枝共聚物所用的主链聚合物的丙烯均聚物的孔隙率为 $0.51\text{cm}^3/\text{g}$ 、容积密度为 $0.37\text{g}/\text{cm}^3$ ，购自 Basell USA 公司。

接枝共聚物按以下方法制备。预先混合甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、引发

剂和表 1 所示量的 AP-1375 链转移剂 (CTA)，并以 1.0pph/min 的进料速率加入 2 加仑的含有丙烯均聚物的半分批反应器中。单体与引发剂的比例 (M/I) 和接枝温度示于表 1。每 100 份丙烯均聚物加入 95 重量份的单体 (90.9 份甲基丙烯酸甲酯和 4.1 份丙烯酸甲酯)。购自 Atofina 公司的 Lupersol 11—新戊酸叔丁基过氧酯用作聚合引发剂。AP-1375 链转移剂是烯丙基丙氧基化物，购自 Lyondell Chemical Worldwide 公司。在单体加入完成后，保持反应温度 30 分钟。然后在氮气吹扫下用 90 分钟将温度升高到 140℃。

表 1

试样 No.	反应温度 (°C)	M/I 比例 (摩尔)	CTA (重量%)
1	105	120	4.24
2	105	60	0
3	85	60	0
4	85	120	4.24
5	85	120	0
6	105	60	4.24
7	95	90	2.12
8	85	60	4.24
9	105	120	0
10	95	90	2.12
11	95	90	2.12

10

使用 BioRad FSS-7 分析仪通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析该接枝共聚物在各种反应条件下的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的总加入量。表 2 示出了每 100 份丙烯均聚物 (pph) 的 PMMA 加入量、反应温度、M/I 比例和加入的 CTA 的重量%。统计学分析显示，各可变因素和它们的相互作用在统计学上对聚合转化率的影响不显著。虽然聚合速率不同，但是聚合转化率在所有试验条件下都很高。

15

表 2

试样 No.	接枝温度 (°C)	M/I 比例 (摩尔)	CTA (重量%)	PMMA (pph)
1	105	120	4.24	87.7
2	105	60	0	88.5
3	85	60	0	83.7
4	85	120	4.24	87.7
5	85	120	0	86.8
6	105	60	4.24	88.6
7	95	90	2.12	89.2
8	85	60	4.24	91.8
9	105	120	0	90.9
10	95	90	2.12	87.7
11	95	90	2.12	84.8

表 3 示出了反应条件对接枝共聚物分子量的影响。统计学分析显示，所有这三个因素—反应温度、单体/引发剂的比例和链转移剂浓度，对聚合物的分子量有显著影响。

表 3

试样 No.	接枝温度 (°C)	M/I 比例 (摩尔)	CTA(重量%)	$M_w (10^3)$	$M_n (10^3)$
1	105	120	4.24	159	56
2	105	60	0	180	64
3	85	60	0	365	97
4	85	120	4.24	306	87
5	85	120	0	495	129
6	105	60	4.24	126	43
7	95	90	2.12	226	82
8	85	60	4.24	267	75
9	105	120	0	217	72
10	95	90	2.12	227	73
11	95	90	2.12	235	73

与引发剂浓度比较，接枝共聚物的分子量是反应温度和 CTA 浓度的强函数。

10 随着反应温度或 CTA 浓度增加，该分子量下降。

表 4 示出了在各种条件下接枝共聚物的分子量分布 (MWD)。统计学分析显示，只有反应温度对 MWD 具有显著的影响。随着接枝温度的增加，MWD 变得更窄。

表 4

试样 No.	接枝温度 (°C)	M/I 比例 (摩尔)	CTA (重量%)	MWD
1	105	120	4.24	2.84
2	105	60	0	2.81
3	85	60	0	3.76
4	85	120	4.24	3.52
5	85	120	0	3.84
6	105	60	4.24	2.93
7	95	90	2.12	2.76
8	85	60	4.24	3.56
9	105	120	0	3.01
10	95	90	2.12	3.11
11	95	90	2.12	3.22

实施例 2

- 5 除了购自 Atofina 公司的 Lupersol PMS (在无味溶剂油中的 50% 己酸叔丁基过氧-2-乙酯) 用作过氧化物引发剂, 并且链转移剂是购自 Lyondell Chemical Worldwide 公司的 ARCAL AP 1.6—烯丙基丙氧基化物之外, 在聚合链转移剂存在下, 按实施例 1 所述制备接枝共聚物。由于接枝温度高于实施例 1, 所以使用热稳定性更高的过氧化物引发剂。

- 10 表 1 示出了各个试样的接枝温度、M/I 的比例和 CTA 的量。

表 1

试样 No.	反应温度 (°C)	M/I 比例 (摩尔)	CTA (重量%)
1	130	140	4.24
2	130	100	0
3	100	100	0
4	100	140	4.24
5	100	140	0
6	130	100	4.24
7	115	120	2.12
8	100	100	4.24
9	130	140	0
10	115	120	2.12
11	115	120	2.12

表 2 示出了在各种反应条件下通过 FTIR 分析的 PMMA 的加入量。各可变因素和它们的相互作用在统计学上对聚合转化率的影响不显著。虽然聚合速率不同，但是聚合转化率在所有试验条件下都很高。

5

表 2

试样 No.	接枝温度 (°C)	M/I 比例 (摩尔)	CTA (重量%)	PMMA (pph)
1	130	140	4.24	89.3
2	130	100	0	91.1
3	100	100	0	95.0
4	100	140	4.24	95.5
5	100	140	0	92.7
6	130	100	4.24	90.2
7	115	120	2.12	92.8
8	100	100	4.24	95.4
9	130	140	0	91.0
10	115	120	2.12	95.1
11	115	120	2.12	96.6

表 3 示出了反应条件对接枝共聚物分子量的影响。统计学分析显示，反应温度对分子量的影响最显著，其次是链转移剂浓度。

10

表 3

试样 No.	接枝温度 (°C)	M/I 比例 (摩尔)	CTA(重量%)	$M_w (10^3)$	$M_n (10^3)$
1	130	140	4.24	69	26
2	130	100	0	64	25
3	100	100	0	250	63
4	100	140	4.24	196	53
5	100	140	0	271	74
6	130	100	4.24	59	23
7	115	120	2.12	107	32
8	100	100	4.24	178	51
9	130	140	0	73	29
10	115	120	2.12	112	37
11	115	120	2.12	113	37

表 4 示出了接枝共聚物的分子量分布 (MWD)。统计学分析的结果显示，只有反应温度对 MWD 具有显著的影响。随着接枝温度的增加，MWD 变得更窄。

表 4

试样 No.	接枝温度 (°C)	M/I 比例 (摩尔)	CTA (重量%)	MWD
1	130	140	4.24	2.65
2	130	100	0	2.56
3	100	100	0	3.97
4	100	140	4.24	3.70
5	100	140	0	3.66
6	130	100	4.24	2.57
7	115	120	2.12	3.34
8	100	100	4.24	3.49
9	130	140	0	2.52
10	115	120	2.12	3.03
11	115	120	2.12	3.05

- 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
- 5 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。