

公告本

申請日期	89.8.14
案 號	89116351
類 別	C08F ^{255/00} , C08J ^{9/40} 11(C08F ^{255/00} , 214:18)

A4
C4

550272

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以氟化單體製備之聚烯烴接枝共聚物
	英 文	POLYOLEFIN GRAFT COPOLYMERS MADE WITH FLUORINATED MONOMERS
二、發明 創作人	姓 名	1.里奧納多 福曼羅 2.蘇哈斯 G. 尼尤吉 3.安東尼 J. 迪尼寇拉 二世
	國 籍	1.美國及義大利 2. 3. 美國
	住、居所	1.美國紐約州萊奇蒙特市萊奇蒙特路164號 2.美國迪拉威爾州哈克斯市克萊克路24號 3.美國迪拉威爾州紐華克市葛瑞福克斯路16號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商蒙特科技公司
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海佛著市海克斯亭66號
	代 表 人 姓 名	艾恩利克 薩諾利

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權美國 1999年07月30日 09/364,444 ☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (2)

在本發明之一具體實例中，一種含氟接枝共聚物包含一種烯烴聚合物物質的主鏈，於該主鏈上接枝聚合(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約1至約100份數，且該顆粒烯烴聚合物物質有約0.4-7毫米的重量平均直徑，至少 $0.1\text{米}^2/\text{克}$ 的表面積，及至少約0.07的微孔體積分率，其中粒子內微孔有40%以上具有大於1微米的直徑。

這種接枝共聚物係在一種非氧化大氣中由包括下列步驟的方法製得：

(1)在約 10° 至約 70°C 的溫度，以每100份數烯烴聚合物物質約0.1至約6.0份數之有機化合物處理一種顆粒烯烴聚合物物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在步驟(2)所用之溫度有約1至約240分鐘的分解半生期，

(2)增加溫度到約 60° 至約 115°C ，

(3)添加(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

由下列各物中選出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約1至約100份數，用以產生並維持約200至約900 psi的壓力，

(4)在步驟(2)所指定之溫度範圍內加熱約1至約6小時，

(5)冷卻至室溫，以及

(6)釋放壓力以除去未反應之單體，

其中該顆粒烯烴聚合物物質有約0.4-7毫米的重量平均直徑，至少0.1米²/克的表面積及至少約0.07的微孔體積分率，且其中粒子內微孔有40%以上具有大於1微米的直徑。

在另一具體實例中，一種含氟接枝共聚物係在一非氧化環境中由下列步驟製得：

(1)將過氧化烯烴聚合物物質加熱到約60°至約140°C的溫度，

(2)添加(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約1至約100份數，用以產生並維持約200至約900 psi的壓力，

五、發明說明 (4)

(3)在步驟(1)所指定之溫度範圍內加熱約1至約6小時，

(4)冷卻至室溫，以及

(5)釋放壓力以除去未反應之單體。

本發明之另一具體實例包括一種含烯烴聚合物主鏈之含氟接枝共聚物，於該主鏈上接枝聚合約1至約120份數(每100份數烯烴聚合物物質)的(a)至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化氣態單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ， R_2 為H或一種部份或完全氟化的 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類。

這種接枝共聚物係在一種非氧化大氣中由包括下列步驟之方法製得：

(1)在約 60°C 至約 125°C 的溫度，以每100份數烯烴聚合物物質約0.1至約6.0份數之有機化合物處理顆粒烯烴聚合物物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在步驟(2)所用溫度下有約1至約240分鐘的分解半生期；

(2)以下列各物在所選擇溫度下處理烯烴聚合物物質一段與(1)一致或繼(1)(重疊或不重疊)之後的時間：(a)至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化氣態單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ， R_2 為H或一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜

五、發明說明 (5)

環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約1至約120份數，該單體係在5分鐘至3-4小時的一段時間內添加至烯烴聚合物物質，以得到在任何添加標準下皆小於每分鐘4.5 ppH的添加速率；及其後

(3)以任意順序同時或接續地從所得接枝顆粒烯烴聚合物物質中除去任何未反應之單體，並分解任何未反應之起始劑並鈍化物質中任何殘餘的自由基。

本發明之另一具體實例為一種含烯烴聚合物物質主鏈之含氟接枝共聚物，於該主鏈上接枝聚合下列各物之組合：

(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，

(b)至少一種分子式為 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 CH_3 或 CF_3 ， R_2 為 H 或一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之

(c)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：

(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，

其中經聚合之單體總量為每100份數烯烴聚合物物質約1至約100份數。

這種接枝共聚物係在一種非氧化大氣中由包括下列步驟

五、發明說明(6)

之方法製得：

(1) 在約 10°C 至約 70°C 的溫度，以每 100 份數丙烯聚合物物質約 0.1 至約 6.0 份數之有機化合物處理一種顆粒烯烴聚合物物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在步驟(2)所用溫度有約 1 至約 240 分鐘的分解半生期，

(2) 增加溫度到約 60° 至約 115°C ，

(3) 添加下列各物的組合：

(a) 至少一種分子式為 $\text{R}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ 之氟化氣態單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 F 或 Cl ； $\text{R}_2=\text{H}$ 、 F 或 Cl ； $\text{R}_3=\text{H}$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $\text{R}_4=\text{H}$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，用以產生並維持約 200 至約 900 psi 的壓力，

(b) 至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化氣態單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ， R_2 為 H 或一種部份或完全氟化之 C_1 - C_{12} 烷基，及視需要之

(c) 至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：(i) 經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii) 不飽和脂族腈，及(iii) 不飽和脂族單羧酸或其酯類，

其中每 100 份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約 1 至約 100 份數，

(4) 在步驟(2)所指定之溫度範圍內加熱約 1 至約 6 小時，

(5) 冷卻至室溫，以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

(6)釋放壓力以除去未反應之單體。

該接枝聚合含氟單體可發現在本發明接枝共聚物所製之物件表面以及該物件內部，因而降低摩擦係數並改良耐刮痕與損傷性能及阻氧性質。該聚合物之熱氧化穩定性亦因聚合氟化單體的存在而改良。

圖1是溫度(°C)對聚合物原始重量%所作的圖，其表示在空氣熱解重量分析法期間的重量損失，也就是表示聚合物的熱氧化穩定性。該接枝聚合物包含一種丙烯均聚物的主鏈，於該主鏈上接枝聚(1,1-二氟乙烯)或聚(1,1-二氟乙烯/甲基丙烯酸甲酯)。

在最先的一具體實例中，本發明之含氟接枝共聚物包含一種烯烴聚合物物質的主鏈，於該主鏈上接枝聚合(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：
(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類。可聚合單體係以每100份數烯烴聚合物物質約1至約100份數，較佳約5至約50份數的總量存在。

氣態單體為一種在0°C以上溫度、大氣壓下為氣體的單體。

當接枝單體為一種氣態單體時，無論單獨或結合非氟化單體，該用來作為接枝共聚物主鏈之烯烴聚合物物質係僅能由下列各物中選出：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

(1) 直鏈或支鏈 C_{2-8} α -烯烴的均聚物；

(2) 直鏈或支鏈 C_{2-8} α -烯烴與一種僅能選自於 C_{2-10} α -烯烴之不同烯烴無規共聚物，其限制條件為：當該不同烯烴為乙烯時，最大經聚合乙烯含量為約10重量%；當該烯烴為丙烯而不同烯烴為 C_{4-10} α -烯烴時，其最大經聚合含量為20重量%；而當該烯烴為乙烯而不同烯烴為 C_{3-10} α -烯烴時，其最大經聚合含量為10重量%；

(3) 直鏈或支鏈 C_{3-8} α -烯烴與兩種僅能選自於乙烯和 C_{4-8} α -烯烴之不同烯烴所成的無規三聚物，其限制條件為：該不同 C_{4-8} α -烯烴之最大經聚合聚合含量為20重量%，且當乙烯為該不同烯烴的一種時，最大經聚合乙烯含量為5重量%，以及

(4) 直鏈低密度聚乙烯，其包含一種乙烯共聚物及約0.5%至約35%，較佳約1%至約20%，且最佳約2%至約15%之至少一種 C_3-C_{12} α -烯烴，較佳一種 C_4-C_8 α -烯烴且最佳1-庚烯，此聚乙烯的密度約0.88克/公分³至約0.935克/公分³，較佳約0.90克/公分³至約0.925克/公分³。

用來作為接枝共聚物主鏈之烯烴聚合物物質是顆粒的形式，並有約0.4-7毫米的重量平均直徑，至少0.1米²/克的表面積，及至少約0.07的微孔體積分率，亦即體積的7%是微孔，且其中粒子內微孔有40%以上具有大於1微米的直徑。較佳粒子內微孔有50%以上具有大於1微米的直徑，且最佳粒子內微孔有90%以上具有大於1微米的直徑。微孔體積分率較佳是至少0.12，最佳至少0.20。

五、發明說明 (9)

適合的氣態單體例子包括：1,1-二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、1-氟-1-氟乙烯及一氟三氟乙烯。

除了氟化氣態單體外，尚可存在的非氟化單體包括任何能夠藉由自由基聚合的單體性乙烯基化合物，其中乙烯自由基 $H_2C=CR-$ (其中 $R=H$ 或甲基) 係連接至脂肪直鏈或支鏈，或連接至單環或多環化合物中經取代或未經取代之芳香環、雜環或脂環。典型取代基可為烷基、羥烷基、芳基及鹵基。通常乙烯單體可為下列各類的一員：(1) 經乙烯取代之芳族、雜環族或脂環族化合物，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、及其類似物，例如： α -和對-甲基苯乙烯、甲基氯苯乙烯、對-第三丁基苯乙烯、甲基乙烯基吡啶、及乙基乙烯基吡啶，及(2) 不飽和脂族腈和羧酸及其酯類，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、羥基乙酯、2-乙基己酯、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、苯甲酯、苯基乙酯、苯氧基乙酯、環氧丙酯和羥基丙酯)。可使用來自相同或不同類之多種單體。偏好之非氟化單體為苯乙烯系和丙烯酸系單體。

在非氧化環境中，利用至少一種氣態氟化單體，或一種氣態氟化單體與至少一種非氟化單體的組合來製造本發明接枝共聚物的方法包括：

(1) 在約 10° 至約 $70^\circ C$ 的溫度，以每100份數烯烴聚合物物質約0.1至約6.0份數之有機化合物處理顆粒烯烴聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

物物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在步驟(2)所用溫度有約1至約240分鐘的分解半生期，

(2)增加溫度到約60°至約115°C，

(3)添加(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約1至約100份數，較佳約5至約50份數，用以產生並維持約200至約900 psi，較佳約250至400 psi的壓力，

(4)在步驟(2)所指定之溫度範圍內加熱約1至約6小時，

(5)冷卻至室溫，以及

(6)釋放壓力以除去未反應之單體，

其中該顆粒烯烴聚合物物質有約0.4-7毫米的重量平均直徑，至少0.1米²/克的表面積及至少約0.07的微孔體積分率，且其中粒子內微孔有40%以上，較佳50%以上，最佳90%以上具有大於1微米的直徑。

根據本發明之方法，自由基或活性部位係在顆粒烯烴聚合物物質內經由有機化合物處理聚合物物質而產生，該有機化合物為一種產生自由基之聚合反應起始劑，且在所用

五、發明說明 (11)

溫度下有約 1 至約 240，較佳約 5 至約 100，且最佳約 10 至 40 分鐘的分解半生期。有機過氧化物，尤其是可產生烷氧自由基者，組成較佳的起始劑種類。這些包括：醯基過氧化物(如苯甲醯基過氧化物和二苯甲醯基過氧化物)；二烷基和芳烷基過氧化(如二第三丁基過氧化物、二枯基過氧化物、枯基丁基過氧化物、1,1-二第三丁基過氧基-3,5,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基-2,5-二第三丁基過氧乙烷及雙(α -第三丁基過氧異丙基苯))；過酯，如第三丁基過新戊酸酯、過苯甲酸第三丁酯、過辛酸第三丁酯；2,5-二(過苯甲酸)2,5-二甲基己酯、二(過鄰苯二甲酸)第三丁酯、己酸第三丁基過氧基-2-乙酯；及己酸1,1-二甲基-3-羥基丁基過氧基-2-乙酯；及過碳酸酯，如二(2-乙基己基)過碳酸氫酯，二(2-正丙基)過碳酸氫酯、及二(4-第三丁基環己基)過碳酸氫酯。聚過氧化物(如過氧化丙烯均聚物、共聚物及三聚物)亦可用來作為起始劑。以過酯、過碳酸酯及聚過氧化物較佳。以過碳酸酯最佳。聚過氧化物作為起始劑的用途將在以下詳細說明。

“非氧化環境”是指烯烴聚合物物質在製備接枝共聚物期間暴露於其中的環境或大氣，而且係指其中活性氧濃度(亦即會與聚合物物質內自由基反應之形式的氧濃度)小於15%，較佳小於5%，且最佳小於1%體積的環境。最佳之活性氧濃度為0.004體積%或更低。在這些限制之內，非氧化大氣可為任意氣體或氣體混合物，也就是對烯烴聚合物物質內之自由基為氧化惰性者，例如：氮、氬、氦及二氧化碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

當氟化單體為一種氣體或一種氟化氣體單體與液態單體之混合物時，最好使用氟化溶劑，例如：2,2-二氟-1,1,1-三氟乙烷、甲基九氟丁基醚、或甲基九氟異丁基醚。該氟化溶劑可溶解單體，如此可使更多聚合單體混入接枝共聚物中。

在另一具體實例中，本發明之含氟接枝共聚物包含一種烯烴聚合物主鏈，於該主鏈上接枝聚合(a)至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化丙烯酸系或甲基丙烯酸系單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ， R_2 為 H 或一種部份或完全氟化之 C_{1-12} 烷基，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類。

該氟化丙烯酸系和甲基丙烯酸系單體在 0°C 以上溫度、大氣壓下為液態。該單體係以每100份數烯烴聚合物物質約1至約120份數，較佳約2至約60份數，最佳約5至約40份數的總量存在。

適用之氟化丙烯酸系和甲基丙烯酸系單體包括：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-酯；丙烯酸

五、發明說明 (13)

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸酯；
2-(三氟甲基)丙烯酸；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1,1,1,3,3,3-六氟異
丙酯及甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯。

當該接枝單體為一種上述之氟化丙烯酸系或甲基丙烯酸
系單體，或一種氟化氣態單體與氟化丙烯酸系或甲基丙
烯酸系單體的混合物(含或不含非氟化單體)時，用來作為接
枝共聚物主鏈之烯烴聚合物物質可為：

(1)等規指數(isotactic index)大於80，較佳約85至約99
之丙烯均聚物；

(2)丙烯與一種僅能選自於乙烯和4-10 C α -烯烴之烯烴
所成的共聚物，其限制條件為：當該烯烴為乙烯時，最
大經聚合乙烯含量為10重量%，較佳約4%，當該烯烴為
一種4-10 C α -烯烴時，其最大經聚合含量為20重量%，
較佳約16%，該共聚物有大於85的等規指數；

(3)丙烯與兩種僅能選自於乙烯和4-8 C α -烯烴之烯烴
所成的三聚物，其限制條件為：最大經聚合4-8 C α -烯烴
含量為20重量%，較佳約16%，且當乙烯為該烯烴的一
種時，最大經聚合乙烯含量為5重量%，較佳約4%，該
三聚物有大於85的等規指數；

(4)一種烯烴聚合物組合物，其包含：

(a)約10%至約60重量%，較佳約15%至約55%的丙
烯均聚物(其等規指數大於80，較佳約85至98)，或

五、發明說明（14）

一種共聚物，其單體係僅能由下列各組中選出：(i) 丙烯與乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 丙烯與一種4-8 C α -烯烴，該共聚物之經聚合丙烯含量大於85重量%，較佳約90%至約99%，且有大於85之等規指數；

(b) 約5%至約25重量%，較佳約5%至約20%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成的共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯；及

(c) 約30%至約70重量%，較佳約40%至約65%的彈性共聚物，其單體係僅能由下列各組選出：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含約0.5%至約10重量%的聚合二烯且含小於70重量%，較佳約10%至約60%，最佳約12%至約55%的聚合乙烯，在周圍溫度下可溶於二甲苯並有約1.5至約4.0分升/克的特性黏度(於135°C在十氫化萘中測得)；

其中，以全部烯烴聚合物組合物為基準，(b)與(c)的總量為約50%至約90%，(b)/(c)之重量比小於0.4，較佳0.1至0.3，且該組合物係由至少2階段之聚合反應所製得，並有小於150百萬帕的彎曲模量；或

(5) 一種熱塑性烯烴，其包含：

(a) 約10%至約60%，較佳約20%至約50%等規指數大於80的丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係僅能由下列各組中選出：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯

五、發明說明 (15)

和一種 4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種 4-8 C α -烯烴，此共聚物有大於85重量%之聚合丙烯含量，且有大於85之等規指數；

(b) 約20%至約60%，較佳約30%至約50%的非晶態共聚物，其單體係僅能由下列各組中選出：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種 4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種 4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要含約0.5%至約10%之聚合二烯且含小於70重量%之聚合乙烯，且在周圍溫度下可溶於二甲苯；及

(c) 約3%至約40重量%，較佳約10%至約20%的乙烯與丙烯或一種 4-8 C α -烯烴所成的共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯，

其中該熱塑性烯烴具有大於150百萬帕但小於1200百萬帕，較佳約200至約1100百萬帕，且最佳約200至約1000百萬帕的彎曲模量。

室溫或周圍溫度為 $\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

適用於製備方法(4)和(5)的 4-8 C α -烯烴包括：例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯及1-辛烯。

當有二烯存在時，通常是丁二烯；1,4-己二烯；1,5-己二烯；或亞乙基降冰片烯。

丙烯聚合物物質(4)與(5)可經由至少兩階段之聚合反應製得，其中，在第一階段中，使丙烯；丙烯與乙烯；丙烯與一種 α -烯烴；或丙烯、乙烯與一種 α -烯烴聚合而生成(4)或(5)的成分(a)，在次一階段中，在(a)存在下使乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

與丙烯； 乙烯與 α -烯烴；或乙烯、丙烯與 α -烯烴及視需要之二烯聚合而生成(4)或(5)的成分(b)和(c)。

此聚合反應可利用分離的反應器在液相、氣相或液-氣相中進行，所有反應可批次或連續完成。例如：可利用液態丙烯作為稀釋劑來進行成分(a)的聚合反應，並在氣相中進行成分(b)與(c)的聚合反應，除了丙烷之部分脫氣外，沒有中間階段。所偏好的方法是皆為氣相。

丙烯聚合物物質(4)之製備方法在U.S.專利5,212,246和5,409,992中有更詳細的說明，在此以提及方式將其併入本文。丙烯聚合物物質(5)之製備方法在U.S.專利5,302,454和5,409,992中有更詳細的說明，在此以提及方式將其併入本文。

丙烯均聚物為較佳之丙烯聚合物主鏈物質。亦可使用諸如上述之多孔烯烴聚合物物質作為主鏈聚合物。

在非氧化環境中，利用至少一種氟化丙烯酸系或甲基丙烯酸系單體(含或不含非氟化單體)來製造本發明接枝共聚物的方法包括：

(1)在約60°C至約125°C，較佳約80°C-120°C的溫度，以每100份數烯烴聚合物物質約0.1至約6.0份數之有機化合物處理顆粒烯烴聚合物物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在所用溫度有約1至約240分鐘的分解半生期，

(2)以下列各物在所選擇溫度下處理烯烴聚合物物質一段與(1)一致或繼(1)(重疊或不重疊)之後的時間：(a)至少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CF_3 或 CH_3 ， R_2 為 H 或一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之 (b) 至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：(i) 經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii) 不飽和脂族腈，及 (iii) 不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每 100 份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約 1 至約 120 份數，較佳約 2 至約 60 份數，且最佳約 5 至約 40 份數，該單體係在 5 分鐘至 3-4 小時的一段時間內添加至烯烴聚合物物質，以得到在任何添加標準下皆小於每分鐘 4.5 ppH 的添加速率，及其後，

(3) 以任意順序同時或接續地從所得接枝顆粒烯烴聚合物物質中除去任何未反應之單體，並分解任何未反應之起始劑並鈍化物質中任何殘餘的自由基。

經由使烯烴聚合物物質與自由基聚合反應起始劑 (如有機過氧化物) 及一種乙烯單體接觸來製備接枝共聚物的方法在 U.S. 專利 5,140,074 中有更詳細的說明，在此以提及方式將其併入本文。

亦可使用一種過氧化丙烯聚合物物質來製造本發明之含氟接枝共聚物。製造該過氧化聚合物的起始物質可為：

- (1) 等規指數大於 80，較佳約 85 至約 99 之丙烯均聚物；
- (2) 丙烯與一種僅能選自於乙烯和 4-10 C α -烯烴之烯烴所成的共聚物，其限制條件為：當該烯烴為乙烯時，最大經聚合乙烯含量為 10 重量%，較佳約 4%，當該烯烴為一種 4-10 C α -烯烴時，其最大經聚合含量為 20 重量%，較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

佳約16%；此共聚物有大於85的等規指數；

(3) 丙烯與兩種僅能選自於乙烯和4-8 C α -烯烴之烯烴所成的三聚物，其限制條件為：最大經聚合4-8 C α -烯烴含量為20重量%，較佳約16%，且當乙烯為該烯烴的一種時，最大經聚合乙烯含量為5重量%，較佳約4%，此三聚物有大於85的等規指數；

亦可使用如上述的那些多孔丙烯均聚物、共聚物或三聚物作為主鏈聚合物。

起始聚合物係在惰性大氣中在電子束下以0.2-10百萬拉德之劑量率被照射。然後以濃度大於0.004%但小於15體積%，較佳小於8%且最佳小於3%的氧處理該經照射之聚合物，先在約40°至約110°C，較佳約80°C的溫度下進行，然後在至少110°C至高達聚合物軟化點(丙烯均聚物為140°C)的溫度下進行。總反應時間通常至高達3小時。在氧處理之後，在惰性大氣(如氮)中於140°C處理該聚合物1小時以中止任何活性自由基。

在非氧化環境中，利用過氧化烯烴聚合物物質來製造本發明接枝共聚物的方法包括：

(1) 將過氧化烯烴聚合物物質加熱到約60°至約140°C的溫度，

(2) 添加(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之(b)至少一種非氟化單體，其係僅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

能由下列各物中選出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約1至約100份數，較佳約5至約50份數，用以產生並維持約200至約900 psi，較佳約250至約400 psi的壓力，

(3)在步驟(1)所指定之溫度範圍內加熱約1至約6小時，

(4)冷卻至室溫，以及

(5)釋放壓力以除去未反應之單體。

當使用至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化單體(其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ， R_2 為 H 或一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基)或此單體與至少一種氟化氣態單體之混合物(含或不含非氟化單體)作為接枝單體時，亦可在製備本發明之接枝共聚物的方法中使用過氧化烯烴聚合物物質。

在另一具體實例中，本發明之含氟接枝共聚物包含一種烯烴聚合物的主鏈，於該主鏈上接枝聚合下列各物的組合：

(a)至少一種分子式為 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ 之氟化氣態單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 F 或 Cl ； $\text{R}_2=\text{H}$ 、 F 或 Cl ； $\text{R}_3=\text{H}$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $\text{R}_4=\text{H}$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，

(b)至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化氣態單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 CH_3 或 CF_3 ， R_2 為 H 或一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之

(c)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選出：

五、發明說明 (20)

(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類。

該聚合單體係以每100份數烯烴聚合物物質約1至約100份數，較佳約5至約50份數的總量存在。

用來作為這些接枝共聚物主鏈的烯烴聚合物物質，可為和以氟化丙烯酸系或甲基丙烯酸系單體所製接枝共聚物敘述有關物質的任何一種。亦可使用如上述之多孔烯烴聚合物物質作為主鏈聚合物。

在非氧化環境製造本接枝共聚物的方法包括：

- (1)在約10°至約70°的溫度，以每100份數烯烴聚合物物質約0.1至約6.0份數之有機化合物處理顆粒烯烴聚合物物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在步驟(2)所用溫度有約1至約240分鐘的分解半生期，
- (2)增加溫度到約60°至約115°C，
- (3)添加下列組合：

(a)至少一種分子式為 $R_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，用以產生並維持約200至約900 psi，較佳約250至約400 psi的壓力，

(b)至少一種分子式為 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 CH_3 或 CF_3 ， R_2 為 H 或一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之

(c)至少一種非氟化單體，其係僅能由下列各物中選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（21）

出：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，

其中每100份數烯烴聚合物物質所添加之單體總量為約1至約100份數，較佳約5至約50份數，

(4)在步驟(2)所指定之溫度範圍內加熱約1至約6小時，

(5)冷卻至室溫，以及

(6)釋放壓力以除去未反應之單體。

在本方法中，先添加自由基聚合反應起始劑，然後可能是(a)氟化丙烯酸系或甲基丙烯酸系單體與氟化氣態單體根據上述方法以任意順序依序聚合，或是(b)氟化丙烯酸系或甲基丙烯酸系單體與氟化氣態單體根據上述用於氣態單體之方法同時聚合。然後釋放反應器內壓力，用惰性氣體(如氮)清洗反應器以除去未反應之單體。

當用到依序型聚合方法時，如果第一單體之聚合反應時間超過起始劑半生期的10-15倍，則在添加第二單體之前，先添加第二部分的起始劑。如果是氣態單體先聚合，則在添加第二單體之前先釋放反應器內的壓力。

其它添加劑如顏料、泡核劑，顏料分散助劑、增滑劑及填充劑如滑石、碳酸鈣及矽灰石亦可存在於本組合物內。

本發明之接枝共聚物可形成有用的物件(如薄膜和模塑物件)，其具有改良的表面性質和阻氧性質，以及改良熱穩定性。該形成作用可藉由此技藝中已知方法來進行，包括：例如熱成型、注射模塑、壓片、壓型及吹塑。

五、發明說明 (22)

等規指數係定義為不溶於二甲苯之烯烴聚合物的百分比。室溫下烯烴聚合物溶於二甲苯之重量%的測定如下：於室溫在一配備攪拌器的容器中，將2.5克聚合物溶於250毫升二甲苯，在135°C加熱攪拌20分鐘。繼續攪拌的同時使溶液冷卻至25°C，然後停止攪拌靜置30分鐘，如此固體可沈澱下來。用濾紙過濾固體，用氮氣流處理剩餘溶液使其蒸發，然後於80°C真空乾燥固體殘餘物，直到達固定重量為止。室溫下不溶於二甲苯之聚合物重量%即為該聚合物的等規指數。以本方式得到之數值實質上相當於經由沸騰正庚烷萃取所測定的等規指數，就定義其構成該聚合物的等規指數。

特性黏度係於135°C在十氫化萘中測量。

熔體流速係根據ASTM D 1238以230°C和2.16公斤測量。

微孔體積分率值則係由汞孔度計技術來測定，其中測量的是被粒子吸收的汞體積。被吸收的汞體積相當於微孔的體積。本方法係說明於Winslow, N. M.與Shapiro, J. J.,所著之“用於汞滲透測量微孔大小分佈的儀器(An Instrument for the Measurement of Pore-Size Distribution by Mercury Penetration)”ASTM Bull., TP 49, 39-44 (Feb. 1959)，及Rootare, H. M.,所著之“汞孔度計之回顧(A Review of Mercury Porosimetry)”225-252 (在Hirshhom, J. S. and Roll, K. H.,編輯之“粉劑冶金學之進階實驗技巧(Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy)”，Plenum Press, New York, 1970)。

五、發明說明 (23)

表面積的測量係經由 JACS 60, 309 (1938) 中所敘述的 B.E.T. 方法來進行。

在本專利申請書中，除非另外註明，否則所有份數和百分比皆係以重量表示。

實例 1

本實例說明利用一種氣態氟化單體與一種氟化溶劑來製備氟化接枝共聚物的方法。

將市售 Montell USA Inc. 之聚丙烯 (500 克) (其具有 9 分克 / 分之熔體流速 (MFR)，0.28 之微孔體積分率，0.3 米²/克之表面積且其微孔有 40% 有大於 1 微米之直徑) 裝填至一個 1 加侖高壓不鏽鋼反應器中。該反應器裝配有氮入口與出口、一個真空出口、兩個額外的氣門及一個由壓縮空氣驅動的螺旋葉輪。該反應器配備一個套管，熱或冷油可經其循環。藉由重複抽真空與用氮清洗來建立惰性大氣。本體溫度維持在 23°C。在最後的抽真空之後，在惰性大氣下將二-(4-第三丁基環己基)過碳酸氫酯 (10 克) 於 100 克去離子水所成的懸浮液加至聚丙烯中。攪拌 10 分鐘之後，將 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (200 毫升) 送入反應器。以 1,1-二氟乙烯在 420 psi 增壓反應器。經由反應器套管循環熱油以使主體溫度升高到 73°C 並維持此溫度。反應器壓力增加到 520 psi 左右，需要時送入 1,1-二氟乙烯以維持此壓力。在約 2 小時後，溫度上升到 100°C 並維持在此溫度 30 分鐘。釋放壓力、冷卻反應器，排出聚合物並在烘箱中於 150°F 乾燥 4 小時。混入接枝共聚物的聚偏氟乙烯量為 9.4%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

實例 2

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚偏氟乙烯)之接枝共聚物的方法。未使用氟化溶劑。

將實例 1 所用之相同聚丙烯(500克)裝填至反應器，並在 $\sim 15^{\circ}\text{C}$ 藉由重複抽真空與用氮清洗來建立惰性大氣。在最後的抽真空之後，將過辛酸第三丁酯(12克)和去離子水(50克)隨攪拌送入反應器中。約10分鐘的攪拌之後，再次將反應器抽真空，在400 psi將1,1-二氟乙烯送入反應器中。在30分鐘的時間加熱反應器至 114°C 並維持在此溫度1小時。反應器壓力為880 psi。使反應器冷卻至室溫(23°C)，釋放壓力，打開反應器。混入接枝共聚物的聚偏氟乙烯量為3.4重量%。

實例 3

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚偏氟乙烯)之接枝共聚物的方法。

重複實例 1，除了2,2-二氟-1,1,1-三氟乙烷係在添加二(4-第三丁基環己基)過碳酸氫酯懸浮液30分鐘後才添加，還有反應器係以1,1-二氟乙烯增壓至260 psi。混入接枝共聚物的聚偏氟乙烯量為10.1重量%。

對本接枝共聚物所模塑之飾板進行的ATR紅外線分析證實在該飾板表面及內部發現了該接枝聚合之含氟單體。

實例 4

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚偏氟乙烯)之接枝共聚物的方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

在建立了如實例1所說明之惰性大氣之後，於 $\sim 20^{\circ}\text{C}$ 將過新戊酸第三丁酯溶液(6克/100毫升戊烷)隨攪拌加至550克實例1所用之相同聚丙烯中，並繼續攪拌10分鐘。加熱反應器至 25°C ，將反應器抽真空以除去戊烷。加熱反應器，在 28°C 將2,2,-二氯-1,1,1-三氟乙烷(200毫升)送入。在 35°C 以1,1-二氟乙烯增壓反應器至240 psi。隨著溫度在30分鐘時間增加到 90°C ，壓力也增加到250 psi。維持此溫度和壓力2小時。然後將反應器溫度升高到 100°C 。到達此溫度時，釋放壓力，並冷卻反應器到 30°C 。混入接枝共聚物的聚偏氟乙烯量為17.5重量%。

實例 5

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚偏氟乙烯)之接枝共聚物的方法。

利用實例1所說明之丙烯均聚物進行實例1的步驟。於 $\sim 19^{\circ}\text{C}$ 送入過氧化物，繼續混合30分鐘。將反應器抽真空並送入2,2,-二氯-1,1,1-三氟乙烷。反應器壓力為20 psi。於400 psi將1,1-二氟乙烯供入反應器，於30分鐘時間加熱反應器至 85°C ，在這段時間壓力增加到630 psi。這些條件維持2小時。升高溫度到 90°C 並保持1小時。冷卻反應器至 30°C 並降壓之，回收聚合物。混入接枝共聚物的聚偏氟乙烯量為17.5重量%。

實例 6

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚偏氟乙烯)之接枝共聚物的方法。

五、發明說明 (26)

在加熱至70°C的同時用氮清洗實例1中所說明之丙烯均聚物。將反應器抽真空。將二-(4-第三丁基環己基)過碳酸氫酯溶於100克去離子水所成之懸浮液送入並混合2分鐘。再次將反應器抽真空，同時維持70°C的溫度。將2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(200毫升)送入反應器，同時於480 psi以1,1-二氟乙烯增壓。溫度降至~53°C，在此之後升高溫度到85°C並維持2小時。在這段時間，壓力增加到550 psi。釋放壓力並加熱反應器到90°C，保持在此溫度1小時。然後冷卻反應器至30°C，回收聚合物。混入接枝共聚物的聚偏氟乙烯量為15.7重量%。

實例7

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚偏氟乙烯)之接枝共聚物的方法。起始物質為過氧化丙烯均聚物。

過氧化丙烯均聚物之製備如下：在惰性大氣下，使市售Montell USA Inc的丙烯均聚物薄片(具有0.4分克/分之MFR、0.02的微孔體積分率及0.03米²/克表面積)在電子束下以0.5百萬拉得之劑量受照射。以2.2體積%氧在80°C處理該經照射聚合物90分鐘，然後在140°C處理60分鐘。在氧處理之後，於氮大氣中在140°C處理該聚合物1小時，然後冷卻之。產物有67毫莫耳/公斤聚合物之過氧化物濃度及890的MFR。

將過氧化丙烯均聚物(800克)裝填至反應器中，並在加熱的同時用氮清洗之。在85°C，添加2,2-二氯-1,1,1-三氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

乙烷(300毫升)，用1,1-二氟乙烯增壓至450 psi。升高反應器溫度到120°C並維持2小時。於此溫度下，反應器壓力係620 psi。釋放壓力並在用氮清洗的同時經由套管冷油循環來冷卻反應器。混入接枝共聚物的聚偏氟乙烯量為20重量%。

實例 8

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚偏氟乙烯與甲基丙烯酸甲酯(MMA))之接枝共聚物的方法。使用過氧化丙烯均聚物作為起始物質。

將實例7所說明之過氧化丙烯均聚物(800克)裝填至反應器，並於室溫用氮清洗30分鐘，接著在加熱至90°C的同時清洗之。將MMA(70克)裝填至反應器並攪拌混合物5分鐘。將2,2-二氟-1,1,1-三氟乙烷(300毫升)添加至反應器，接著用1,1-二氟乙烯加熱至220 psi。升高反應器溫度至115°-120°C並維持此溫度3小時。需要時送入1,1-二氟乙烯以維持反應器壓力在260 psi。釋放壓力並冷卻反應器至30°C。混入接枝共聚物的聚偏氟乙烯量為9.5重量%且混入之聚(甲基丙烯酸甲酯)量為4.7重量%。

實例 9

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚偏氟乙烯與MMA)之接枝共聚物的方法。

在惰性條件下，將經100毫升去離子水稀釋之二-(4-第三丁基環己基)過碳酸氫酯(10克如同40%分散體/水)加至500克實例1所說明之丙烯均聚物中，並在室溫充分混合。將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(300毫升)和90克MMA送入反應器中。在320 psi送入1,1-二氟乙烯。於約30分鐘時間升高反應器溫度至90°C並維持此溫度4小時。反應器壓力增加至560 psi。釋放壓力並冷卻反應器至30°C。此聚合物產物包含12重量%聚(甲基丙烯酸甲酯)及3.6%聚偏氟乙烯。

實例10

本實例說明製備一種含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝聚合甲基丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)之接枝共聚物的方法。

在惰性條件下，將實例1所說明之丙烯(400克)加熱至110°C。以50克無臭礦油精稀釋過辛酸第三丁酯(3.5克，50%溶液/無臭礦油精)並以1克/分之速率將其添加至反應器中。以50克無臭礦油精稀釋甲基丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁酯(100克)並作為一種分離液流與過氧化物以2.24克/分之速率連續加入。聚合反應在110°-115°C進行2小時。然後加熱反應器至125°C並抽真空以除去任何未反應之單體和無臭礦油精。混入接枝共聚物之聚合單體量為20重量%。

實例11

本實例說明含丙烯均聚物主鏈(於其上接枝表1所示聚合反應條件下所產生之聚偏氟乙烯(PVF2)或聚(1,1-二氟乙烯/甲基丙烯酸甲酯)(PMMA/PVF2))之接枝共聚物的熱氧化穩定性。

在各例子中，起始劑為如實例7所述製備之過氧化丙烯均聚物(過氧化PP)。當有溶劑存在時，其為2,2,二氯-1,1,1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

三氟乙烷。在表1中，VF2為1,1-二氟乙烯，MMA為甲基丙烯酸甲酯。關於接枝單體為VF2/MMA的例子，需要時送入1,1-二氟乙烯以維持壓力，且單體係同時聚合。MMA/VF2(A)和MMA/VF2(B)的起始物質相同，唯獨以氟化溶劑來製備MMA/VF2(B)而非MMA/VF2(A)。

表1						
單體	起始劑	聚合反應 溫度(°C)	溶劑	聚合反應 時間(小時)	壓力 (psi)	聚合單體量 (重量%)
MMA/VF2(A)	過氧化PP	115	無	5	380	9.5%PVF ₂ 4.7%PMMA
MMA/VF2(B)	過氧化PP	115	有	3	260	9.5%PVF ₂ 4.7%PMMA
VF2	過氧化PP	120	有	2	400	20%

樣品之熱氧化穩定性係利用一種Perkin-Elmer TGA-7分析器所做之熱解重量分析來評估。在從30°C至900°C空氣中以10°/分來掃描15毫克的樣品並監測重量損失。結果示於圖1。

數據顯示以氟化單體所製之接枝共聚物比單獨丙烯均聚物更具熱穩定性。當用到氟化溶劑時，可利用比無溶劑存在時較低的壓力和較短的反應時間將等量之聚合聚合氟化單體混入接枝共聚物中。

在閱讀前述揭示之後，略諳此技藝者可輕易明白本文所

五、發明說明 (30)

揭示之本發明的其他特色、優點和具體實例。關於這點，雖然已經相當詳細地說明本發明之特定具體實例，仍可對這些具體實例做變化和修正而無違背所說明及申請的本發明之精神與範疇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 以氟化單體製備之聚烯烴接枝共聚物)

一種含氟接枝共聚物，其係由一種烯烴聚合物物質之主鏈製得，於該主鏈上接枝聚合(a)至少一種氣態氟化單體(如1,1-二氟乙烯)，(b)至少一種氟化丙烯酸或酯，(c)一種(a)與(b)的混合物，或(d)一種(a)及/或(b)與一種非氟化單體(如甲基丙烯酸甲酯)的混合物。使用一種有機過氧化物或聚過氧化物作為接枝聚合反應程序的起始劑。此接枝共聚物有改良的表面性質和阻氧性質，以及改良的熱穩定性。

英文發明摘要 (發明之名稱： **POLYOLEFIN GRAFT COPOLYMERS
MADE WITH FLUORINATED MONOMERS**)

A fluorine-containing graft copolymer is made from a backbone of an olefin polymer material to which is graft polymerized (a) at least one gaseous fluorinated monomer such as vinylidene fluoride, (b) at least one fluorinated acrylic acid or ester, (c) a mixture of (a) and (b), or (d) a mixture of (a) and/or (b) and a non-fluorinated monomer such as methyl methacrylate. An organic peroxide or a polymeric peroxide is used as the initiator for the graft polymerization process. The graft copolymers have improved surface properties and oxygen barrier properties, and improved thermal stability.

五、發明說明 (1)

本發明係關於聚烯烴接枝共聚物。

聚烯烴相當便宜，而且在加工性、韌性、防水性、耐有機溶劑性及耐藥品性方面都很出色。然而，它們對於氧化環境卻缺乏穩定性，而且在表面性質(如摩擦係數及耐刮痕與損傷性能)及阻氧性質方面則嫌不足。

氟化聚合物之特徵為對強烈刺激化學品的耐藥性，以及對熱、紫外光、高能量輻射及氧化作用的穩定性。聚偏氟乙烯是氟化聚合物類的一員，其為一種具有高介電常數之半晶體物質，可容易在傳統的模塑及擠壓設備上加工。其亦具有高機械及衝擊強度，並且對蠕變、疲勞及磨耗有高抵抗力。由這種聚合物製造的薄膜具有優異的阻氧和防潮性質。

之所以討論聚烯烴接枝共聚物乃因為它們能夠具備聚合接枝單體以及聚烯烴主鏈的一些性質。

U.S. 4,806,581和4,605,704揭示一種製造接枝共聚物的方法，其中先將液態單體與起始劑吸收至固態聚烯烴粒子中，接著藉由粒子內單體的反應，在同一反應器內同時製備聚合物與接枝共聚物。該接枝單體包括一鹵代乙烯(vinyl monohalides)(如氯乙烯)及二鹵代乙烯(如1,1-二氯乙烯)，其可與少於50%之其它單體(如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)混合。可將所得產物模塑成透明或半透明的模塑物件。

現在仍需要經改良之製備含聚烯烴主鏈之接枝共聚物的方法，該共聚物可用來形成具有經改良之表面與阻隔性質及經改良之熱穩定性的粒子。

圖式簡單說明

圖1是溫度(°C)對聚合物原始重量%所作的圖，其表示在空氣熱解重量分析法期間的重量損失，也就是表示聚合物的熱氧化穩定性。

六、申請專利範圍

1. 一種含氟接枝共聚物，其包含一種聚丙烯物質之主鏈，於該主鏈上接枝聚合(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之(b)至少一種聚(甲基)丙烯酸酯，其係選自包括下列之群：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數聚丙烯物質所添加之單體總量為1至100份數，且其中該顆粒聚丙烯物質有0.4-7毫米的重量平均直徑，至少 $0.1\text{米}^2/\text{克}$ 的表面積及至少0.07的微孔體積分率，且其中粒子內微孔有40%以上具有大於1微米的直徑。
2. 一種在非氧化環境中製備含氟接枝共聚物的方法，其包括：
 - (1)在 10° 至 70°C 的溫度，以每100份數聚丙烯物質0.1至6.0份數之有機化合物處理顆粒聚丙烯物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在步驟(2)所用溫度有1至240分鐘的分解半生期，
 - (2)增加溫度到 60° 至 115°C ，
 - (3)添加(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之(b)至少一種聚(甲基)丙烯酸

六、申請專利範圍

酯，其係選自包括下列之群：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中相對於每100份數聚丙烯物質，所添加之單體總量為1至100份數，以產生並維持200至900 psi壓力，係在一種氟化溶劑存在下，

(4)在步驟(2)所指定之溫度範圍內加熱1至6小時，

(5)冷卻至室溫，以及

(6)釋放壓力以除去未反應之單體，

其中該顆粒聚丙烯物質有0.4-7毫米的重量平均直徑，至少0.1米²/克的表面積及至少0.07的微孔體積分率，且其中粒子內微孔有40%以上具有大於1微米的直徑。

3. 如申請專利範圍第1項之共聚物，其中該聚丙烯物質係選自包括下列之群：

(1)直鏈或支鏈C₂₋₈ α-烯烴的均聚物；

(2)直鏈或支鏈C₂₋₈ α-烯烴與一種選自包括C₂₋₁₀ α-烯烴之不同烯烴所成的無規共聚物，其限制條件為：當該不同烯烴為乙烯時，最大經聚合乙烯含量為10重量%；當該烯烴為丙烯而不同烯烴為C₄₋₁₀ α-烯烴時，其最大經聚合含量為20重量%；而當該烯烴為乙烯而不同烯烴為C₃₋₁₀ α-烯烴時，其最大經聚合含量為10重量%；

(3)直鏈或支鏈C₃₋₈ α-烯烴與兩種僅能選自於C₄₋₈ α-烯烴之不同烯烴所成的無規三聚物，其限制條件為：該不同C₄₋₈ α-烯烴之最大經聚合含量為20重量%，且當乙烯為不同烯烴的一種時，最大經聚合乙烯含量為5重

六、申請專利範圍

量%；以及

(4)直鏈低密度聚乙炔，其包含一種乙炔共聚物及0.5%至35%之至少一種 C_3-C_{12} α -烯烴，其密度0.88克/公分³至0.935克/公分³。

4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該聚丙炔物質係選自包括下列之群：

(1)直鏈或支鏈 C_{2-8} α -烯烴的均聚物；

(2)直鏈或支鏈 C_{2-8} α -烯烴與一種選自包括 C_{2-10} α -烯烴之不同烯烴所成的無規共聚物，其限制條件為：當該不同烯烴為乙炔時，最大經聚合乙炔含量為10重量%；當該烯烴為丙炔而不同烯烴為 C_{4-10} α -烯烴時，其最大經聚合含量為20重量%；而當該烯烴為乙炔而不同烯烴為 C_{3-10} α -烯烴時，其最大經聚合含量為10重量%；

(3)直鏈或支鏈 C_{3-8} α -烯烴與兩種僅能選自於 C_{4-8} α -烯烴之不同烯烴所成的無規三聚物，其限制條件為：該不同 C_{4-8} α -烯烴之最大經聚合含量為20重量%，且當乙炔為不同烯烴的一種時，最大經聚合乙炔含量為5重量%；以及

(4)直鏈低密度聚乙炔，其包含一種乙炔共聚物及0.5%至35%之至少一種 C_3-C_{12} α -烯烴，其密度0.88克/公分³至0.935克/公分³。

5. 一種在非氧化環境中製備含氟接枝共聚物的方法，其包括：

(1)將過氧化聚丙炔物質加熱到60°至140°C的溫度，

六、申請專利範圍

- (2) 添加 (a) 至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，及視需要之 (b) 至少一種聚(甲基)丙烯酸酯，其係選自包括下列之群：(i) 經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii) 不飽和脂族腈，及 (iii) 不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每 100 份數聚丙烯物質所添加之單體總量為 1 至 100 份數，用以產生並維持 200 至 900 psi 的壓力，
- (3) 在步驟 (1) 所指定之溫度範圍內加熱 1 至 6 小時，
- (4) 冷卻至室溫，以及
- (5) 釋放壓力以除去未反應之單體。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該過氧化聚丙烯物質係選自包括下列之群：
- (1) 等規指數大於 80 之丙烯均聚物；
- (2) 丙烯與一種選自包括乙烯和 4-10 C α -烯烴之烯烴所成的過氧化共聚物，其限制條件為：當該烯烴為乙烯時，最大經聚合乙烯含量為 10 重量%，而當該烯烴為一種 4-10 C α -烯烴時，其最大聚合含量為 20 重量%，此共聚物有大於 85 的等規指數；
- (3) 丙烯與兩種選自包括乙烯和 4-8 C α -烯烴之烯烴所成的三聚物，其限制條件為：最大經聚合 4-8 C α -烯烴含量為 20 重量%，且當乙烯為該烯烴的一種時，最大聚合乙烯含量為 5 重量%，此三聚物有大於 85 的等規指數。

六、申請專利範圍

7. 一種含氟接枝共聚物，其包含一種聚丙烯物質，於其上接枝聚合(a)至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 或 CH_3 ， R_2 為一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之(b)至少一種聚(甲基)丙烯酸酯，其係選自包括下列之群：(i)經乙基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數聚丙烯物質所添加之單體總量為1至120份數。
8. 一種在非氧化環境中製備含氟接枝共聚物的方法，其包括：
 - (1)在 60°C 至 125°C 的溫度，以每100份數聚丙烯物質0.1至6.0份數之有機化合物處理顆粒聚丙烯物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在所用溫度下有1至240分鐘的分解半生期；
 - (2)以下列各物在所選擇溫度下處理該聚丙烯物質一段與(1)一致或繼(1)(重疊或不重疊)之後的時間：(a)至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 或 CH_3 ， R_2 為一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之(b)至少一種聚(甲基)丙烯酸酯，其係選自包括下列之群：(i)經乙基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，其中每100份數聚丙烯物質所添加之單體總量為1至120份數，該單體係在5分鐘至3-4小時的一段時間內添加至聚丙烯物質，以得到在任何添加

六、申請專利範圍

標準下皆小於每分鐘4.5 pph的添加速率；及其後，

(3)以任意順序同時或接續地從所得接枝顆粒聚丙烯物質中除去任何未反應之單體，且分解任何未反應之起始劑並鈍化物質中任何殘餘的自由基。

9. 如申請專利範圍第7項之共聚物，其中該聚丙烯物質係選自包括下列之群：

(1)等規指數大於80之丙烯均聚物；

(2)丙烯與一種選自包括乙烯和4-10 C α -烯烴之烯烴所成的共聚物，其限制條件為：當該烯烴為乙烯時，最大經聚合乙烯含量為10重量%，當該烯烴為一種4-10 C α -烯烴時，其最大聚合含量為20重量%，此共聚物有大於85的等規指數；

(3)丙烯與兩種選自包括乙烯和4-8 C α -烯烴之烯烴所成的三聚物，其限制條件為：最大經聚合4-8 C α -烯烴含量為20重量%，且當乙烯為該烯烴的一種時，最大聚合乙烯含量為5重量%，此三聚物有大於85的等規指數；

(4)一種聚丙烯組合物，其包含：

(a)10%至60重量%等規指數大於80之丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i)丙烯與乙烯，(ii)丙烯、乙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii)丙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物有大於85重量%之聚合丙烯含量，且有大於85之等規指數；

六、申請專利範圍

(b) 5%至25重量%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成之共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯；
及

(c) 30%至70重量%的彈性共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含0.5%至10重量%之聚合二烯且包含小於70重量%之聚合乙烯，在周圍溫度下可溶於二甲苯且有並有1.5至4.0分升/克的特性黏度(於135°C在十氫化萘中測得)；

其中，以全部聚丙烯組合物為基準，(b)與(c)總量為50%至90%，(b)/(c)之重量比小於0.4，且該組合物係由至少2階段之聚合反應製得並有小於150百萬帕的彎曲模量；及

(5) 一種熱塑性烯烴，其包含：

(a) 10%至60%等規指數大於80之丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物有大於85重量%之聚合丙烯含量，且有大於85之等規指數；

(b) 20%至60%的非晶態共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含0.5%至10%之聚合二烯且含小

六、申請專利範圍

於70重量%之聚合乙烯，並在周圍溫度下可溶於二甲苯；及

(c)3%至40重量%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成之共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯，其中該熱塑性烯烴具有大於150但小於1200百萬帕的彎曲模量。

10. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該聚丙烯物質係選自包括下列之群：

(1)等規指數大於80之丙烯均聚物；

(2)丙烯與一種選自包括乙烯和4-10 C α -烯烴之烯烴所成的共聚物，其限制條件為：當該烯烴為乙烯時，最大經聚合乙烯含量為10重量%，當該烯烴為一種4-10 C α -烯烴時，其最大聚合含量為20重量%，此共聚物有大於85的等規指數；

(3)丙烯與兩種選自包括乙烯和4-8 C α -烯烴之烯烴所成的三聚物，其限制條件為：最大經聚合4-8 C α -烯烴含量為20重量%，且當乙烯為該烯烴的一種時，最大聚合乙烯含量為5重量%，此三聚物有大於85的等規指數；

(4)一種聚丙烯組合物，其包含：

(a)10%至60重量%等規指數大於80之丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i)丙烯與乙烯，(ii)丙烯、乙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii)丙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物有大於

六、申請專利範圍

85重量%之聚合丙烯含量，且有大於85之等規指數；

(b) 5%至25重量%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成之共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯；及

(c) 30%至70重量%的彈性共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含0.5%至10重量%之聚合二烯且包含小於70重量%之聚合乙烯，在周圍溫度下可溶於二甲苯且有並有1.5至4.0分升/克的特性黏度(於135°C在十氫化萘中測得)；

其中，以全部聚丙烯組合物為基準，(b)與(c)總量為50%至90%，(b)/(c)之重量比小於0.4，且該組合物係由至少2階段之聚合反應製得並有小於150百萬帕的彎曲模量；及

(5) 一種熱塑性烯烴，其包含：

(a) 10%至60%等規指數大於80之丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物有大於85重量%之聚合丙烯含量，且有大於85之等規指數；

(b) 20%至60%的非晶態共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一

六、申請專利範圍

種4-8 C α -烯烴，及(iii)乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含0.5%至10%之聚合二烯且含小於70重量%之聚合乙烯，並在周圍溫度下可溶於二甲苯；及

(c)3%至40重量%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成之共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯，其中該熱塑性烯烴具有大於150但小於1200百萬帕的彎曲模量。

11. 一種含氟接枝共聚物，其包含一種聚丙烯物質之主鏈，於該主鏈上接枝聚合一種下列的組合：

(a)至少一種分子式為 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 、 F 或 Cl ； $R_2=H$ 、 F 或 Cl ； $R_3=H$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $R_4=H$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，

(b)至少一種分子式為 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ 之氟化氣態單體，其中 $R_1=H$ 或 CH_3 ， R_2 為一種部份或完全氟化之 C_1-C_{12} 烷基，及視需要之

(c)至少一種聚(甲基)丙烯酸酯，其係選自包括下列之群：(i)經乙烯基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii)不飽和脂族腈，及(iii)不飽和脂族單羧酸或其酯類，

其中每100份數聚丙烯物質所添加之聚合單體總量為1至100份數。

12. 一種在非氧化環境中製備含氟接枝共聚物的方法，其包

六、申請專利範圍

括：

(1) 在 10° 至 70°C 的溫度，以每 100 份數聚丙烯物質 0.1 至 6.0 份數之有機化合物處理顆粒聚丙烯物質，該有機化合物為一種化學自由基聚合反應起始劑，且在步驟

(2) 所用溫度有 1 至 240 分鐘的分解半生期，

(2) 增加溫度到 60° 至 115°C ，

(3) 添加下列組合：

(a) 至少一種分子式為 $\text{R}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ 之氟化氣態單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、 F 或 Cl ； $\text{R}_2=\text{H}$ 、 F 或 Cl ； $\text{R}_3=\text{H}$ 、 F 、 CH_3 、 CF_3 或 Cl ，及 $\text{R}_4=\text{H}$ 、 F 或 Cl ，其中至少有兩個氟原子存在，用以產生並維持 200 至 900 psi 的壓力，

(b) 至少一種分子式為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ 之氟化氣態單體，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 或 CH_3 ， R_2 為一種部份或完全氟化之 C_1 - C_{12} 烷基，及視需要之，

(c) 至少一種聚(甲基)丙烯酸酯，其係僅能由下列各物中選出：(i) 經乙烷基取代之芳族、雜環族及脂環族化合物，(ii) 不飽和脂族腈，及 (iii) 不飽和脂族單羧酸或其酯類，

其中每 100 份數聚丙烯物質所添加之單體總量為 1 至 100 份數，係在一種氟化溶劑存在下，

(4) 在步驟(2)所指定之溫度範圍內加熱 1 至 6 小時，

(5) 冷卻至室溫，以及

(6) 釋放壓力以除去未反應之單體。

六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第11項之共聚物，其中該聚丙烯物質係選自包括下列之群：

(1)等規指數大於80之丙烯均聚物；

(2)丙烯與一種選自包括乙烯和4-10 C α -烯烴之烯烴所成的共聚物，其限制條件為：當該烯烴為乙烯時，最大經聚合乙烯含量為10重量%，當該烯烴為一種4-10 C α -烯烴時，其最大聚合含量為20重量%，此共聚物有大於85的等規指數；

(3)丙烯與兩種選自包括乙烯和4-8 C α -烯烴之烯烴所成的三聚物，其限制條件為：最大經聚合4-8 C α -烯烴含量為20重量%，且當乙烯為該烯烴的一種時，最大經聚合乙烯含量為5重量%，此三聚物有大於85的等規指數；

(4)一種聚丙烯組合物，其包含：

(a)10%至60重量%之等規指數大於80的丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係選自包括下列之群：

(i)丙烯與乙烯，(ii)丙烯、乙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii)丙烯與一種4-8 C α -烯烴，該共聚物有大於85重量%之聚合丙烯含量，且有大於85之等規指數；

(b)5%至25重量%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成之共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯；
及

(c)30%至70重量%的彈性共聚物，其單體係選自

六、申請專利範圍

包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含0.5%至10重量%之聚合二烯且含小於70重量%之聚合乙烯，在周圍溫度下可溶於二甲苯且有1.5至4.0分升/克的特性黏度(於135°C在十氫化萘中測得)；

其中，以全部聚丙烯組合物為基準，(b)與(c)之總量為50%至90%，(b)/(c)之重量比小於0.4，且該組合物係由至少2階段之聚合反應製得並有小於150百萬帕的彎曲模量；及

(5) 一種熱塑性烯烴，其包含：

(a) 10%至60%等規指數大於80的丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物有大於85重量%之聚合丙烯含量且有大於85之等規指數；

(b) 20%至60%的非晶態共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i) 乙烯與丙烯，(ii) 乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含0.5%至10%之聚合二烯且含小於70重量%之聚合乙烯，在周圍溫度下可溶於二甲苯；及

(c) 3%至40重量%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成之共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯，

六、申請專利範圍

其中該熱塑性烯烴有大於150百萬帕但小於1200百萬帕的彎曲模量。

14. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該聚丙烯物質係選自包括下列之群：

(1) 等規指數大於80之丙烯均聚物；

(2) 丙烯與一種選自包括乙烯和4-10 C α -烯烴之烯烴所成的共聚物，其限制條件為：當該烯烴為乙烯時，最大經聚合乙烯含量為10重量%，當該烯烴為一種4-10 C α -烯烴時，其最大聚合含量為20重量%，此共聚物有大於85的等規指數；

(3) 丙烯與兩種選自包括乙烯和4-8 C α -烯烴之烯烴所成的三聚物，其限制條件為：最大經聚合4-8 C α -烯烴含量為20重量%，且當乙烯為該烯烴的一種時，最大經聚合乙烯含量為5重量%，此三聚物有大於85的等規指數；

(4) 一種聚丙烯組合物，其包含：

(a) 10%至60重量%之等規指數大於80的丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係選自包括下列之群：

(i) 丙烯與乙烯，(ii) 丙烯、乙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii) 丙烯與一種4-8 C α -烯烴，該共聚物有大於85重量%之聚合丙烯含量，且有大於85之等規指數；

(b) 5%至25重量%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成之共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯；

六、申請專利範圍

及

(c)30%至70重量%的彈性共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i)乙烯與丙烯，(ii)乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii)乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含0.5%至10重量%之聚合二烯且含小於70重量%之聚合乙烯，在周圍溫度下可溶於二甲苯且有1.5至4.0分升/克的特性黏度(於135°C在十氫化萘中測得)；

其中，以全部聚丙烯組合物為基準，(b)與(c)之總量為50%至90%，(b)/(c)之重量比小於0.4，且該組合物係由至少2階段之聚合反應製得並有小於150百萬帕的彎曲模量；及

(5) 一種熱塑性烯烴，其包含：

(a)10%至60%等規指數大於80的丙烯均聚物，或一種共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i)乙烯與丙烯，(ii)乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii)乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物有大於85重量%之聚合丙烯含量且有大於85之等規指數；

(b)20%至60%的非晶態共聚物，其單體係選自包括下列之群：(i)乙烯與丙烯，(ii)乙烯、丙烯和一種4-8 C α -烯烴，及(iii)乙烯與一種4-8 C α -烯烴，此共聚物視需要包含0.5%至10%之聚合二烯且含小於70重量%之聚合乙烯，在周圍溫度下可溶於二甲苯；及

六、申請專利範圍

(c) 3%至40重量%的乙烯與丙烯或一種4-8 C α -烯烴所成之共聚物，其在周圍溫度下不溶於二甲苯，其中該熱塑性烯烴有大於150百萬帕但小於1200百萬帕的彎曲模量。

裝

訂

公告本

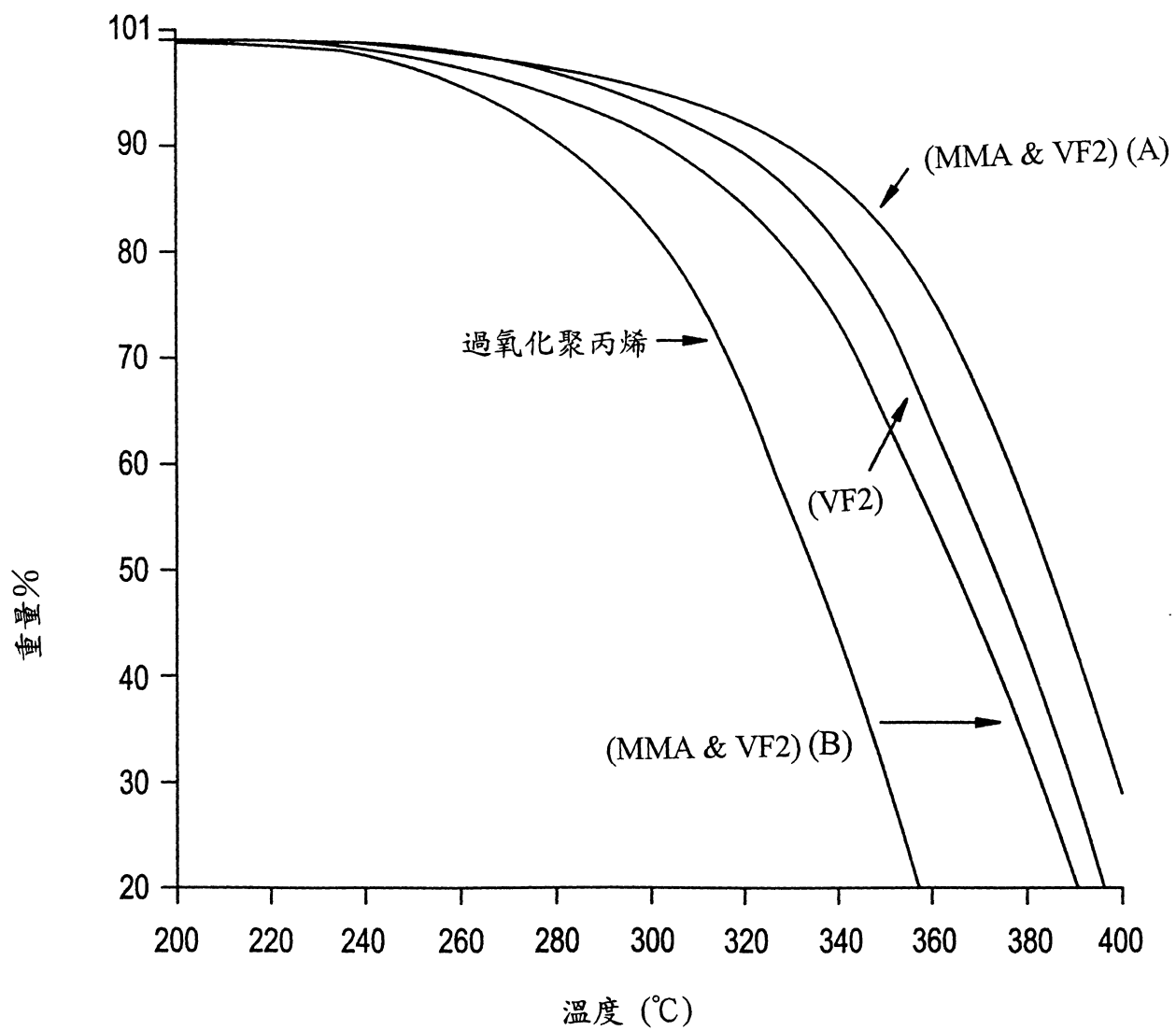
第 089116351 號專利申請案
中文圖式修正頁 (91 年 9 月) 91.9.20

圖 1