



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102597029 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201080051352. X

C08L 51/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 14

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/242, 133 2009. 09. 14 US

CN 1246136 A, 2000. 03. 01, 说明书第 1 页第 1 段至第 8 页最后 1 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 14

审查员 郑凯

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2010/048821 2010. 09. 14

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/032174 EN 2011. 03. 17

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M. 德米罗尔斯 T. P. 卡杰拉

J. O. 奥斯比 O. J. 伯比

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08F 283/06 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书26页 附图6页

(54) 发明名称

包含源自乙烯和聚(烷氧基化物)的单元的
聚合物

(57) 摘要

包含源自乙烯和聚(烷氧基化物)的单元的
聚合物,所述聚合物通过 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 确定
每 1000 个碳原子具有至少 0.15 个戊基基团的单
元。

1. 包含源自乙烯和聚(烷氧基化物)的单元的聚合物,其中一部分所述乙烯键合于一个或多个所述聚(烷氧基化物)的主链碳原子,所述聚合物通过¹³C核磁共振(NMR)确定每1000个碳原子具有至少0.15个C₅戊基基团的单元,并且所述聚合物通过¹³C NMR确定不包含可评估的丙基分支。

2. 权利要求1的聚合物,其中所述聚合物包含至少一个键合于所述聚(烷氧基化物)的主链碳原子的基于乙烯的聚合物分支。

3. 前述权利要求中任一项的聚合物,其中所述聚合物通过¹³C NMR确定不包含可评估的甲基分支。

4. 权利要求1-2中任一项的聚合物,其密度为至少0.92g/cm³。

5. 权利要求1-2中任一项的聚合物,其中少于60wt%的所述聚(烷氧基化物)是可通过溶剂萃取而萃取的。

6. 权利要求1-2中任一项的聚合物,其以℃计的峰值熔融温度T_m和以g/cm³计的密度满足以下数学关系:

$$T_m < 771.5(^\circ\text{C} \cdot \text{cc/g}) \times (\text{密度}) - 604(^\circ\text{C})。$$

7. 权利要求1-2中任一项的聚合物,其以焦耳/克(J/g)计的熔化热(H_f)和以g/cm³计的密度满足以下数学关系:

$$H_f < 2333(\text{J} \cdot \text{cc/g}^2) \times (\text{密度}) - 2009(\text{J/g})。$$

8. 包含权利要求1-7中任一项的聚合物的组合物。

9. 包含至少一个由权利要求8的组合物形成的部件的制品。

10. 呈膜形式的权利要求9的制品。

包含源自乙烯和聚（烷氧基化物）的单元的聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 9 月 14 日提交的美国临时申请 61/242, 133 的优先权, 其通过参考完全并入本申请。

背景技术

[0003] 常规低密度聚乙烯 (LDPE) 表现出良好的加工性。聚（烷氧基化物）表现出良好的加工辅助性质。需要这些性质的组合, 但是这些聚合物的共混物由于它们倾向于相分离而难以使用。使用过氧化物 / 反应性挤出将一种接枝于另一种的方法是已知的, 但是该方法留下显著部分未接枝的 LDPE, 而它们由此容易与接枝的聚合物和未接枝的聚（烷氧基化物）相分离。因此, 需要聚（烷氧基化物）和 LDPE 的聚合物, 以及制备该聚合物的方法。

发明内容

[0004] 在一种实施方式中, 本发明是包含源自乙烯和聚（烷氧基化物）的单元的聚合物, 所述聚合物通过 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 确定每 1000 个碳原子具有至少 0.15 个戊基基团的单元。聚合包含具有基于乙烯的聚合物分支的聚（烷氧基化物）。0.15 个戊基基团 / 1000 个碳原子的量度是基于基于乙烯的聚合物分支的碳原子的数目 (排除形成聚（烷氧基化物）部分的碳原子)。

[0005] 在一种实施方式中, 本发明是形成包含源自乙烯和聚（烷氧基化物）的单元的聚合物的方法, 该方法包括:

[0006] A. 使至少一种聚（烷氧基化物）与乙烯在自由基引发剂的存在下在第一反应器或多部分反应器的第一部分中接触; 和

[0007] B. 在至少一个其它反应器或所述多部分反应器的后面部分中, 使所述聚（烷氧基化物）与另外的乙烯在自由基引发剂的存在下反应, 从而形成键合于所述聚（烷氧基化物）的基于乙烯的聚合物分支。

附图说明

[0008] 图 1 是显示不同分支类型的峰特征位置的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱。

[0009] 图 2 是显示量化 C5 分支数 / 1000 个碳原子的实例的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱。

[0010] 图 3 是包含 C1 分支的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱。

[0011] 图 4 是包含 C3 分支的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱。

[0012] 图 5 是显示聚（烷氧基化物）的特征峰的代表性本发明聚合物的 ^{13}C NMR 谱。

[0013] 图 6 是报告实施例和选择性对比例的分子量分布的曲线图。

[0014] 图 7 是报告可商购的 LDPE 和两种本发明聚合物的峰值熔融温度 (T_m) 和密度的关系图。

[0015] 图 8 是报告两个实施例、可商购的 LDPE 和对比的聚合物的熔化热和密度的关系图。

[0016] 图 9 是两个实施例和对比例的 DMS 覆盖图。

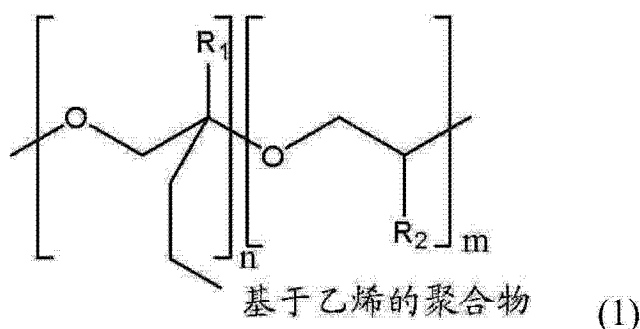
具体实施方式

[0017] 陈列以下讨论以使本领域技术人员能够制备和使用所公开的组合物和方法。在不背离公开的组合物和方法的精神和范围的情况下,描述的普遍原理可以适用于详述那些以外的实施方式和应用。公开的组合物和方法不意在限于所示的实施方式,而是符合与公开的原理和特征一致的最宽范围。

[0018] 本发明聚合物

[0019] 术语“基于乙烯的聚合物分支”是指包含聚合的乙烯并且键合于聚亚烷基的聚合物单元。在一种实施方式中,本发明聚合物(有时称为“乙烯类聚合物”)包含式 1 的结构式。

[0020]



[0021] 在式 1 中,基于乙烯的聚合物分支可以是均聚物例如 LDPE,或互聚物例如乙烯-丙烯共聚物分支。聚合物包含聚(烷氧基化物)单元与共价连接在主链碳原子的基于乙烯的聚合物分支。短语“源自聚(烷氧基化物)的单元”可以表示聚(烷氧基化物)的低聚物或聚合物单元。基于乙烯的聚合物分支直接在聚(烷氧基化物)上形成,即,乙烯单体或低聚物连接在聚(烷氧基化物)上然后聚合或进一步与其它乙烯单体聚合(或与一种或多种烯烃共聚单体共聚)形成基于乙烯的聚合物分支,或者基于乙烯的聚合物独立地形成然后接枝于聚(烷氧基化物)。聚(烷氧基化物)可以包含一个或多个基于乙烯的聚合物分支,任何聚(烷氧基化物)上分支的数目至少部分是聚(烷氧基化物)的大小和乙烯聚合或聚乙烯接枝于聚(烷氧基化物)的条件的函数。基于乙烯的聚合物分支的大小和结构可以变化,但是通常和优选地包含一个或多个长链分支(LCB,这是高压 LDPE 的特征)。如果产生基于乙烯的聚合物分支的基于乙烯的聚合物通过高压法制备和/或包含长链分支,那么有时该聚合物或源于该聚合物的分支称为高度支化的基于乙烯的聚合物。

[0022] 通常,当聚(烷氧基化物)与具有低结晶度的高度支化的基于乙烯的聚合物一起使用时,没有机械方法可以得到一种共混物,该共混物忠实地结合了聚(烷氧基化物)的全部物理性能优点与高度支化的基于乙烯的聚合物的全部有利的加工特性。本申请公开了解决该缺点的组合物和方法。公开的组合物和方法的益处是能够使用常规方法制得具有较高聚合物密度的树脂,该树脂具有高度支化的基于乙烯的聚合物的加工性以及具有类似于与聚(烷氧基化物)有关的物理性质的物理性质。

[0023] 两种组分 - 聚(烷氧基化物)和高度支化的基于乙烯的聚合物 - 的共价结合得到一种聚合物,其具有类似于或优于聚(烷氧基化物)组分的物理性质同时保持类似于高

度支化的基于乙烯的聚合物组分的加工特性。

[0024] 本发明公开的聚合物的物理性质和加工性质的组合在聚亚烷基与高度支化的基于乙烯的聚合物的纯粹的共混物中是观察不到的。本发明公开的聚合物的独特化学结构是有利的,因为聚(烷氧基化物)和高度支化的基于乙烯的聚合物取代基是共价连接的。

[0025] 本发明的聚合物可以包含未反应的聚(烷氧基化物)。本发明的聚合物也可以包含游离或未连接的基于乙烯的聚合物,该游离或未连接的基于乙烯的聚合物形成或添加到制备本发明聚合物的方法中但是并未键合于聚(烷氧基化物)。未键合于基于乙烯的聚合物的聚(烷氧基化物)和未键合于聚(烷氧基化物)的基于乙烯的聚合物通常以低含量存在,或者可以通过本领域技术人员已知的各种纯化或回收方法被移除至低含量。

[0026] 在一种实施方式中,聚合物包含源自乙烯和聚(烷氧基化物)的单元,该聚合物通过¹³C核磁共振(NMR)确定每1000个碳原子具有至少0.15个戊基基团的单元,通常为至少0.5个戊基基团的单元,更通常为至少0.8个戊基基团的单元。通常,聚合物具有以下性质中的一种或多种:(1)通过¹³C NMR确定每1000个碳原子具有1个、通常为至少1.2个和更通常为至少1.4个C6+分支的单元,(2)通过¹³C NMR确定每1000个碳原子不存在可评估的甲基分支;(3)通过¹³C NMR确定每1000个碳原子不存在可评估的丙基分支,和(4)通过¹³C NMR确定每1000个碳原子具有至多5个、通常为至多3个、更通常为至多2个戊基基团的单元。在一种实施方式中,聚合物、或聚合物的基于乙烯的聚合物分支具有这些性质中的两种、三种或全部四种。

[0027] 在一种实施方式中,聚合物通过ASTM D 792测定的密度大于0.90克每立方厘米(g/cc或g/cm³)或0.91g/cc或0.92g/cc,且小于0.95g/cc或0.945g/cc或0.94g/cc。在一种实施方式中,聚合物的密度为0.90至0.95g/cc,或0.91至0.945g/cc或0.92至0.94g/cc。

[0028] 在一种实施方式中,聚合物的熔体指数为0.01至100克每10分钟(g/10min),通常为0.05至50g/10min,更通常为0.1至20g/10min,通过ASTM1238-04(2.16kg/190℃)测量。

[0029] 在一种实施方式中,少于60wt%、50wt%、40wt%、30wt%、20wt%或10wt%的用于制备本发明聚合物的聚(烷氧基化物)是可通过从聚合物中进行溶剂萃取而萃取的。

[0030] 在一种实施方式中,本发明是组合物,其包括包含源自乙烯和聚(烷氧基化物)的单元的聚合物,该聚合物通过¹³C NMR确定每1000个碳原子具有至少0.15个戊基基团的单元。在一种实施方式中,本发明是包含这种组合物的制品,在一种实施方式中,本发明是包括含有这种组合物的部件的制品。在一种实施方式中,制品是膜。

[0031] 在一种实施方式中,聚合物包含主要重量百分比的聚合的乙烯,基于聚合物的重量。

[0032] 为在至少一种聚(烷氧基化物)与高度支化的基于乙烯的聚合物的纯物理共混物的基础上达到物理性质的改善,发现通过高度支化的基于乙烯的聚合物在聚(烷氧基化物)存在下的聚合反应形成的共价键合得到乙烯类聚合物材料,该材料具有类似于或优于至少一种基于聚(烷氧基化物)的聚合物组分的物理性质,同时保持类似于高度支化的基于乙烯的聚合物组分的加工特性。认为公开的乙烯类聚合物结构包括高度支化的基于乙烯的聚合物取代基,该取代基接枝于至少一种基于聚(烷氧基化物)的聚合物上的自由基化

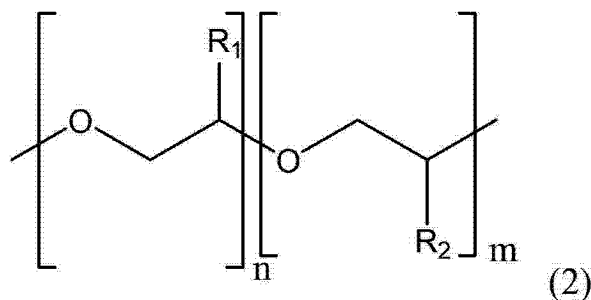
位点 (radicalized site)、或“自由基聚合产生的基于乙烯的长链聚合物分支”开始于该至少一种基于聚(烷氧基化物)的聚合物上的自由基化位点。公开的组合物是乙烯类聚合物,其包括至少一种具有高度支化的基于乙烯的聚合物的长链分支的基于聚(烷氧基化物)的聚合物。

[0033] 公开的乙烯类聚合物的熔体指数可以为约 0.01 至约 1000g/10 分钟,通过 ASTM 1238-04(2.16kg 和 190℃)测得。

[0034] 聚(烷氧基化物)

[0035] 适宜的基于聚(烷氧基化物)的聚合物包含式 2 中说明的重复单元

[0036]



[0037] 其中 R1 和 R2 各自独立地为氢或烷基,条件是 R1 和 R2 不能同时为氢,和 m 和 n 各自独立地为通常大于或等于 10、更通常大于或等于 50、甚至更通常大于或等于 100 的整数。m 和 n 值各自的最大值取决于成本和实际聚合考量。在一种实施方式中,R1 和 R2 各自独立地为氢或 C1-C6 烷基,优选为 C1-C3 烷基甚至更优选为甲基。端基通常独立地为羟基。

[0038] 可用于本发明的聚(烷氧基化物)包括聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)和混合的聚(环氧乙烷)/聚(环氧丙烷)化合物。聚(烷氧基化物)优选地具有下式: $\text{P}^r\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{O})_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{Q}$,其中 x、y 和 z 独立地为 0 或正整数,条件是 x、y 和 z 中的至少一个不为 0;R 为 H 或烷基,例如 C₁₋₄ 烷基,特别是甲基基团,P^r 是封端基团或标记基团,和 Q 是允许偶联的基团。当 x、y 或 z 不为 0 时,它们通常为至多 1000。在一些实施方式中,x 为 3 至 1000,例如为 100 至 500,和 y 和 z 都为 0。在其它实施方式中,x 和 y 独立地为 3 至 1000,例如为 100 至 500,和 z 为 0。再在其它实施方式中,x 和 z 独立地为 3 至 500,例如为 100 至 300,和 y 为 3 至 1000,例如为 100 至 500。优选地,聚(环氧烷烃)由例如 C₁₋₄ 烷基、特别是甲基基团封端。

[0039] 使用的聚(烷氧基化物)化合物通常由它们的近似平均分子量和缩写的化学名称(例如 PEG=聚(乙二醇);PPG=聚丙二醇)确定。聚(烷氧基化物)可以是直链或支化的,并且平均分子量通常为 0.2kD 至 60kD,例如为 2kD 至 40kD。当聚(烷氧基化物)是支化的时,允许偶联的基团 Q 可以携带两个或更多个聚(环氧烷烃)链。例如,Q 可以表示携带两个聚(氧化亚烷基)链的赖氨酸或等价部分,和活化酯,特别是 NHS 基团。优选地,聚(烷氧基化物)是 PEG。

[0040] 高度支化的基于乙烯的聚合物

[0041] 高度支化的基于乙烯的聚合物,例如低密度聚乙烯(LDPE),可以使用高压法使用自由基化学使乙烯单体聚合而制备。通常的聚合物的密度为 0.91 至 0.94g/cm³。低密度聚乙烯的熔体指数(I₂)可以为 0.01 至 150g/10 分钟。高度支化的基于乙烯的聚合物例如 LDPE 也可以称为“高压乙烯聚合物”,表示该聚合物是在高压釜或管式反应器

中在高于 13,000psig 的压力使用自由基引发剂例如过氧化物（参见，例如，美国专利 4,599,392 (McKinney 等人)）部分或全部均聚或共聚的。该方法得到除了单体 / 共聚单体物质之外具有显著分支包括长链分支的聚合物。

[0042] 高度支化的基于乙烯的聚合物通常是乙烯的均聚物；但是，只要在聚合物中存在至少 50 摩尔 % 的聚合的乙烯单体，那么该聚合物可以包含源自一种或多种 α -烯烃共聚物的单元。

[0043] 可用于形成高度支化的基于乙烯的聚合物的共聚单体包括但不限于， α -烯烃共聚单体，通常包含至多 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体。例如， α -烯烃共聚单体，例如，可以含有 3 至 10 个碳原子；或在可替换的实施方式中， α -烯烃共聚单体，例如，可以含有 3 至 8 个碳原子。示例性的 α -烯烃共聚单体包括但不限于，丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、和 4-甲基-1-戊烯。在可替换的实施方式中，示例性的共聚单体包括但不限于 α , β -不饱和的 C_3 - C_8 -羧酸，特别是 α , β -不饱和的 C_3 - C_8 -羧酸的马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸衍生物，例如不饱和 C_3 - C_{15} -羧酸酯，特别是 C_1 - C_6 -烷醇的酯或酐，特别是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸酐、马来酸酐、和衣康酸酐。在另一种可替换的实施方式中，示例性的共聚单体包括但不限于，羧酸乙烯基酯，例如乙酸乙烯基酯。在另一种可替换的实施方式中，示例性的共聚单体包括但不限于，丙烯酸正丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0044] 方法

[0045] 聚（烷氧基化物）可以在使用高度支化的基于乙烯的聚合物的反应工艺之前制备或与该反应工艺分开制备。在其它公开的方法中，聚（烷氧基化物）可以在高度支化的基于乙烯的聚合物的存在下在充分搅拌的反应器例如管式反应器或高压釜反应器内原位形成。高度支化的基于乙烯的聚合物在乙烯的存在下形成。

[0046] 乙烯类聚合物在乙烯的存在下形成。两个方法 - 高度支化的基于乙烯的聚合物分子自由基接枝到自由基化的聚（烷氧基化物）分子上和从自由基化的聚（烷氧基化物）位点形成长链分支的自由基乙烯聚合反应 - 是用于形成实施方式乙烯类聚合物所熟知的。可能存在使聚（烷氧基化物）、取代基高度支化的基于乙烯的聚合物、和它们的组合形成所公开的乙烯类聚合物的其它实施方式方法。

[0047] 在一种实施方式中，聚（烷氧基化物）进一步包含可提取的氢。聚（烷氧基化物）进入某区域，例如反应器，其中支持乙烯单体自由基聚合形成高度支化的基于乙烯的聚合物。

[0048] 在该步骤过程中的一些点，带自由基的分子例如过氧化物引发剂分解产物，或增长的高度支化的基于乙烯的聚合物链通过提取可提取的氢与聚（烷氧基化物）相互作用并将自由基转移至聚（烷氧基化物）。从聚（烷氧基化物）提取可提取的氢的方法包括但不限于，与通过使分子均裂（例如，含过氧化物的化合物或含偶氮的化合物）或通过外部辐射产生的自由基的反应。

[0049] 在一种实施方式中，在提取氢之后，聚（烷氧基化物）进一步包含自由基化的位点。在该方法中的这一点，和在乙烯的存在下，增长的高度支化的基于乙烯的聚合物链或乙烯单体与自由基化的位点相互作用以连接于长链分支（经封端）或形成长链分支（经过聚

合反应)。这些反应可以使用相同的聚(烷氧基化物)发生多次。本发明方法可以包括一种或多种本申请描述的实施方式。

[0050] 在一种实施方式中,高度支化的基于乙烯的聚合物和聚(烷氧基化物)在用于形成实施方式乙烯聚合物的反应工艺外部制备,在同一反应器中在乙烯的存在下在自由基聚合条件下混合,使两种聚合物经受工艺条件和反应物以形成实施方式乙烯聚合物。

[0051] 在另一种实施方式方法中,高度支化的基于乙烯的聚合物和聚(烷氧基化物)都在相同工艺的不同上游部分制备,然后在乙烯的存在下在自由基聚合条件下在工艺的共同下游部分混合在一起。聚(烷氧基化物)和取代基高度支化的基于乙烯的聚合物在单独的上游反应范围或区域例如单独的高压釜或管式反应器的上游部分制备。然后将来自这些上游反应范围或区域的产物运送至下游反应范围或区域并在下游反应范围或区域在乙烯的存在下在自由基聚合条件下混合以促进形成实施方式乙烯类聚合物。在一些方法中,将产生自由基的化合物添加到下游反应范围或区域以促进反应。在一些其它方法中,添加催化剂以促进下游反应范围或区域中的反应。在一些其它方法中,将另外新鲜的乙烯添加到前面的反应范围或区域的工艺下游以同时促进高度支化的基于乙烯的聚合物的形成和接枝于聚(烷氧基化物)以及乙烯单体与聚(烷氧基化物)直接反应形成公开的乙烯类聚合物。在一些其它方法中,在来自前面的反应范围或区域的至少一种产物流到达下游反应范围或区域之前对其进行处理从而中和可能抑制下游反应的任何剩余物或副产物。

[0052] 在原位方法中,聚(烷氧基化物)在第一或前面的反应范围或区域中产生,例如在第一高压釜或在管式反应器的上游部分产生。然后将所得产物流运送至下游反应范围或区域,其中存在在自由基聚合条件下的乙烯。这些条件同时支持高度支化的基于乙烯的聚合物的形成和其接枝于聚(烷氧基化物)的发生以及乙烯单体直接与聚(烷氧基化物)上的至少一个自由基化位点的反应,从而形成实施方式乙烯聚合物。在一些实施方式方法中,将产生自由基的化合物添加到下游反应范围或区域以促进接枝反应。在一些其它实施方式方法中,添加催化剂以促进下游反应范围或区域的接枝和反应。在一些其它实施方式方法中,将另外新鲜的乙烯添加到前面的反应范围或区域的工艺下游以同时促进高度支化的基于乙烯的聚合物的形成和接枝以及乙烯单体与聚(烷氧基化物)形成本公开的乙烯类聚合物的反应。在一些实施方式方法中,在来自前面的反应范围或区域的产物流到达下游反应范围或区域之前对其进行处理以中和来自之前反应的任何剩余物或副产物,这些剩余物或副产物可能抑制高度支化的基于乙烯的聚合物形成、高度支化的基于乙烯的聚合物接枝于聚(烷氧基化物)、或乙烯单体与聚(烷氧基化物)反应形成本公开的乙烯类聚合物。

[0053] 任何适宜的方法可以用于将聚(烷氧基化物)进料到反应器中,在那里其可以与高度支化的基于乙烯的聚合物反应。

[0054] 为生产高度支化的基于乙烯的聚合物,通常使用高压、自由基引发的聚合方法。已知两种不同的高压自由基引发的聚合方法类型。在第一种类型中,使用具有一个或多个反应区的搅拌的高压釜容器。高压釜反应器通常具有几个用于引发剂或单体进料、或二者的注入点。在第二种类型中,加夹套的管用作反应器,其具有一个或多个反应区。适宜但不受限制地,反应器长度可以为约 100 至约 3000 米,优选为约 1000 至约 2000 米。每种类型的反应器的反应区的开始处限定为反应的引发剂、乙烯、调聚物、共聚单体以及其任何组合中任一种的侧面注入处。高压法可以在具有至少两个反应区的高压釜反应器或管状反应器中

或在高压釜反应器和管状反应器的组合中进行,每种反应器都包括一个或多个反应区。

[0055] 在实施方式方法中,引发剂在其中诱发自由基聚合反应的反应区之前注入。在其它实施方式方法中,聚(烷氧基化物)可以在反应器系统的前端添加到反应器系统中并且不在系统本身内形成。

[0056] 实施方式方法可以包括工艺循环环管(recycle loop),从而改善转化率。在这样的实施方式方法中,下游反应范围或区域可以保持在低于高度支化的基于乙烯的聚合物将与聚(烷氧基化物)相分离的温度。其中发生共聚反应的反应器优选为具有高聚合物(“固体”)浓度的反应器例如环管反应器从而使反应器中的可聚合的高度支化的基于乙烯的聚合物的浓度最大化。在一些实施方式方法中,可以处理循环环管,从而中和来自之前的反应循环的剩余物或副产物,其可能抑制聚(烷氧基化物)或高度支化的基于乙烯的聚合物的聚合反应或抑制形成所公开的乙烯类聚合物的反应。在一些实施方式方法中,将新鲜单体添加到该流中。

[0057] 用于生产高度支化的基于乙烯的聚合物的乙烯可以是纯化的乙烯,其通过从环管循环流移除极性组分或通过使用反应系统构造使得仅新鲜乙烯用于制聚(烷氧基化物)而获得。通常无需纯化乙烯来制备高度支化的基于乙烯的聚合物。在这样的情况下可以使用来自循环环管的乙烯。

[0058] 实施方式方法可以用于乙烯在聚(烷氧基化物)存在下的均聚反应或乙烯与一种或多种共聚单体在聚(烷氧基化物)存在下的共聚反应,条件是这些单体与乙烯在自由基条件下在高压条件下共聚形成高度支化的基于乙烯的聚合物。

[0059] 链转移剂或调聚剂(CTA)通常用于控制自由基聚合法中的熔体指数。链转移包括终止增长的聚合物链,由此限制聚合物物质的最终分子量。链转移剂通常是氢原子给体,该给体将与增长的聚合物链反应并使链的聚合反应停止。对于高压自由基聚合反应,这些试剂可以是很多的不同类型,例如饱和烃,不饱和烃,醛,酮或醇。可使用的典型的CTA包括但不限于,丙烯、异丁烷、正丁烷、1-丁烯、甲基乙基酮、丙醛、ISOPAR(ExxonMobil Chemical Co.)、和异丙醇。用于该方法的CTA的含量为总反应混合物的约0.03至约10wt%。

[0060] 与分子量成反比的聚合物的熔体指数(MI或 I_2)通过处理链转移剂的浓度来控制。对于自由基聚合,在给予氢原子之后,CTA形成可以与单体反应或与已经形成的低聚物或聚合物反应的自由基从而引发新聚合链。这表明,链转移剂中存在的任何官能团将结合到聚合物链中。多种CTA,例如,具有烯键式不饱和键的丙烯和1-丁烯,也可以经共聚反应结合到聚合物链本身中。可以改性在链转移剂存在下制备的聚合物的多种物理性质例如加工性、光学性质例如雾度和透明度、密度、硬度、屈服点、膜拖曳和撕裂强度。

[0061] 氢气已经表现出可用作高压自由基聚合的链转移剂。控制公开方法的反应区中得到的分子量可以通过将氢气进料到其中注入催化剂或引发剂的反应区中。终产物熔体指数控制将通过将链转移剂进料到其中发生自由基聚合反应的反应区中完成。自由基链转移剂的进料可以通过直接注入到反应区中或通过将它们进料到反应器的前端完成。如果将氢气进料到反应器的前端,预期其可以用作链转移剂直至进入其中注入引发剂的反应区,在该点预期不饱和的链转移剂将与增长的聚合物链相互作用。在一些实施方式方法中,可能需要从循环流中移除过量的CTA或限制注入,从而防止在方法的前端积累过量的CTA。

[0062] 用于所公开的方法的自由基引发剂的类型不是关键的。通常用于制备基于乙烯

的聚合物的自由基引发剂是氧,其可以以接近可聚合单体和过氧化物的重量的 0.0001 至 0.005wt. % 的常规量在管状反应器中使用。优选的引发剂是叔丁基过氧新戊酯,二叔丁基过氧化物,叔丁基过氧乙酸酯和叔丁基过氧-2-己酸酯或其混合物。这些有机过氧化物引发剂以可聚合单体重量的 0.005 至 0.2wt. % 的常规量使用。

[0063] 过氧化物引发剂可以是,例如,有机过氧化物。示例性的有机过氧化物包括但不限于,环状过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧基碳酸酯、过氧基重碳酸酯 (peroxydicarbonate)、过氧基酯、和过氧基缩酮。

[0064] 示例性的环状过氧化物包括但不限于,3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧烷 (triperoxonane)。这样的环状过氧化物,例如,可以商业名称 TRIGONOX 301 (Akzo Nobel ;Arnhem, The Netherlands) 商购。示例性的二酰基过氧化物包括但不限于,二(3,5,5-三甲基己醇基)过氧化物。这样的二酰基过氧化物,例如,可以商业名称 TRIGONOX 36 (Akzo Nobel) 商购。示例性的二烷基过氧化物包括但不限于,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3;二-叔戊基过氧化物;二-叔丁基过氧化物;和叔丁基枯基过氧化物。这样的二烷基过氧化物,例如,可以商业名称 TRIGONOX 101, TRIGONOX 145, TRIGONOX 201, TRIGONOX B, 和 TRIGONOX T (Akzo Nobel) 商购。示例性的氢过氧化物包括但不限于,叔戊基氢过氧化物;和 1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物。这样的氢过氧化物,例如,可以商业名称 TRIGONOX TAHP, 和 TRIGONOX TMBH (Akzo Nobel) 商购。示例性的过氧基碳酸酯包括但不限于,叔丁基过氧基-2-乙基己基碳酸酯;叔戊基过氧基-2-乙基己基碳酸酯;和叔丁基过氧基异丙基碳酸酯。这样的过氧基碳酸酯,例如,可以商业名称 TRIGONOX 117, TRIGONOX 131, 和 TRIGONOX BPIC (Akzo Nobel) 商购。示例性的过氧基重碳酸酯包括但不限于,二(2-乙基己基)过氧基重碳酸酯;和二-仲丁基过氧基重碳酸酯。这样的过氧基重碳酸酯,例如,可以商业名称 TRIGONOX EHP, 和 TRIGONOX SBP (Akzo Nobel) 商购。示例性的过氧基酯包括但不限于,叔戊基过氧基-2-乙基己酸酯;叔戊基过氧基新癸酸酯;叔戊基过氧基新戊酯;叔戊基过氧基苯甲酸酯;叔戊基过氧基乙酸酯;2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醇基过氧基)己烷;叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯;叔丁基过氧基新癸酸酯;叔丁基过氧基新庚酸酯;叔丁基过氧基新戊酯;叔丁基过氧基二乙基乙酸酯;叔丁基过氧基异丁酸酯;1,1,3,3-四甲基丁基过氧基-2-乙基己酸酯;1,1,3,3-四甲基丁基过氧基新癸酸酯;1,1,3,3-四甲基丁基过氧基新戊酯;叔丁基过氧基-3,5,5-三甲基己酸酯;枯基过氧基新癸酸酯;叔丁基过氧基苯甲酸酯;和叔丁基过氧基乙酸酯。这样的过氧基酯溶剂,例如,可以商业名称 TRIGONOX 121;TRIGONOX 123;TRIGONOX 125;TRIGONOX 127;TRIGONOX 133;TRIGONOX 141;TRIGONOX 21;TRIGONOX 23;TRIGONOX 257;TRIGONOX 25;TRIGONOX 27;TRIGONOX 41;TRIGONOX 421;TRIGONOX 423;TRIGONOX 425;TRIGONOX 42;TRIGONOX 99;TRIGONOX C;和 TRIGONOX F 商购 (Akzo Nobel)。示例性的过氧基缩酮包括但不限于,1,1-二(叔戊基过氧基)环己烷;1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷;1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;和 2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷。这样的过氧基缩酮,例如,可以商业名称 TRIGONOX 122, TRIGONOX 22, TRIGONOX 29, 和 TRIGONOX D 商购 (Akzo Nobel)。自由基引发剂系统可以,例如,包括任何前述过氧化物引发剂的混合物或组合。过氧化物引发剂可以占自由基引发剂系统的小于 60 重量 %。

[0065] 自由基引发剂系统还包括至少一种烃溶剂。烃溶剂可以,例如,为 C_5 至 C_{30} 烃溶剂。示例性的烃溶剂包括但不限于,矿物溶剂、正链烷烃类溶剂、异链烷烃类溶剂、环状溶剂等。烃溶剂可以,例如,选自正辛烷、异辛烷 (2, 2, 4- 三甲基戊烷)、正十二烷、异十二烷 (2, 2, 4, 6, 6- 五甲基庚烷)、和其它异链烷烃类溶剂。示例性的烃溶剂例如异链烷烃类溶剂,例如,可以商业名称 ISOPARC, ISOPAR E, 和 ISOPAR H 商购 (ExxonMobil Chemical Co.)。烃溶剂可以占自由基引发剂系统的小于 99 重量 %。

[0066] 在一些实施方式方法中,自由基引发剂系统可以进一步包括极性助溶剂。极性助溶剂可以是醇助溶剂,例如, C_1 至 C_{30} 醇。另外,醇助溶剂的醇官能团可以,例如,是单官能的或多官能的。作为极性助溶剂的示例性的醇包括但不限于,异丙醇 (2- 丙醇),烯丙醇 (1- 戊醇),甲醇,乙醇,丙醇,丁醇,1, 4- 丁二醇,其组合,其混合物等。极性助溶剂可以占自由基引发剂系统的小于 40 重量 %。

[0067] 极性助溶剂可以是醛。醛通常是本领域技术人员已知的;例如,丙醛可以用作极性助溶剂。但是,当使用这样的醛作为极性助溶剂时,应该考虑醛作为链转移剂的反应潜力。这样的反应潜力通常是本领域技术人员已知的。

[0068] 极性助溶剂可以是酮。酮通常是本领域技术人员已知的;例如,丙酮可以用作极性助溶剂。但是,当使用这样的酮作为极性助溶剂时,应该考虑酮作为链转移剂的反应潜力。这样的反应潜力通常是本领域技术人员已知的。

[0069] 在一些实施方式方法中,自由基引发剂系统还可以包括链转移剂作为同时注入的溶剂或共混物。如上讨论,链转移剂通常是本领域技术人员已知的,它们包括但不限于,丙烷,异丁烷,丙酮,丙烯,异丙醇,丁烯-1,丙醛,和甲基乙基酮。在其它公开的方法中,可以经过与引发剂系统不同的入口端将链转移剂装入到反应器中。在另一种实施方式方法中,可以将链转移剂与乙烯共混、加压、然后在其自己的注入系统中注入到反应器中。

[0070] 在一些实施方式方法中,过氧化物引发剂可以先溶解在或稀释在烃溶剂中,然后将极性助溶剂添加到过氧化物引发剂 / 烃溶剂混合物中,然后将自由基引发剂体系计量到聚合反应器中。在另一种实施方式方法中,过氧化物引发剂可以在极性助溶剂的存在下溶解在烃溶剂中。

[0071] 在一些实施方式方法中,用于方法的自由基引发剂可以通过从聚(烷氧基化物)提取可提取的氢引发在聚(烷氧基化物)上的接枝位点。自由基引发剂的实例包括之前讨论的那些自由基引发剂,例如过氧化物和偶氮化合物。在一些其它实施方式方法中,离子化辐射也可以用于释放可提取的氢并在聚(烷氧基化物)上产生自由基化的位点。有机引发剂是优选的提取可提取的氢的方法,例如使用二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基过苯甲酸酯、苯甲酰过氧化物、枯烯氢过氧化物、叔丁基过辛酸酯、甲基乙基酮过氧化物、2, 5- 二甲基 -2, 5- 二(叔丁基过氧基)己烷、月桂基过氧化物、和叔丁基过乙酸酯、叔丁基 α - 枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二叔戊基过氧化物、叔戊基过氧基苯甲酸酯、1, 1- 二(叔丁基过氧基)-3, 3, 5- 三甲基环己烷、 α , α' - 二(叔丁基过氧基)-1, 3- 二异丙苯、 α , α' - 二(叔丁基过氧基)-1, 4- 二异丙苯、2, 5- 二(叔丁基过氧基)-2, 5- 二甲基己烷、和 2, 5- 二(叔丁基过氧基)-2, 5- 二甲基 -3- 己炔。优选的偶氮化合物是偶氮双异丁腈 (azobisisobutyl nitrite)。

[0072] 在一些实施方式方法中,加工助剂例如增塑剂也可以包含在实施方式乙烯类聚

合物产物中。这些助剂包括但不限于,邻苯二甲酸酯例如邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异丁酯,天然油例如羊毛脂,和石蜡,得自石油精炼的脂环烃油和芳族油,和得自松香或石油原料的液体树脂。用作加工助剂的示例性类型的油包括白矿物油例如 KAYDOL 油 (Chemtura Corp. ;Middlebury, Conn.) 和 SHELLFLEX 371 脂环烃油 (Shell Lubricants ;Houston, Tex.)。另一种适宜的油是 TUFFLO 油 (Lyondell Lubricants ;Houston, Tex)。

[0073] 在一些实施方式方法中,实施方式乙烯类聚合物以一种或多种稳定剂,例如,抗氧化剂,例如 IRGANOX 1010 和 IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals ;Glattbrugg, Switzerland) 处理。通常,聚合物在挤出或其它熔融加工之前用一种或多种稳定剂处理。在其它实施方式方法中,其它聚合物添加剂包括但不限于,紫外光吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填料、增滑剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、消烟剂、粘度控制剂和抗粘连剂。实施方式乙烯类聚合物组合物可以,例如,包含小于 10 重量 % 的一种或多种添加剂的组合,基于实施方式乙烯类聚合物的重量。

[0074] 实施方式乙烯类聚合物(本发明聚合物)可以进一步与一种或多种其它聚合物或添加剂混配。在一些实施方式乙烯类聚合物组合物中,可以进一步将一种或多种抗氧化剂混配进聚合物中,并将混配的聚合物制成粒料。混配的乙烯类聚合物可以包含任何量的一种或多种抗氧化剂。例如,混配的乙烯类聚合物可以包含约 200 至约 600 份一种或多种酚类抗氧化剂每一百万份聚合物。而且,混配的乙烯类聚合物可以包含约 800 至约 1200 份亚磷酸酯基抗氧化剂每一百万份聚合物。混配的公开的乙烯类聚合物可以进一步包含约 300 至约 1250 份硬脂酸钙每一百万份聚合物。

[0075] 用途

[0076] 实施方式乙烯类聚合物可以用于多种常规热塑性制造法从而制备有用的制品,包括包含至少一个膜层的物体,例如单层膜,或通过流延、吹制、压延、或挤出涂布法制备的多层膜中的至少一层;模塑制品,例如吹塑、注塑、或滚塑的制品;挤出物;纤维;以及机织或非机织织物。包含实施方式乙烯类聚合物的热塑性组合物包括与其它天然或合成物质的共混物,聚合物,添加剂,增强剂,阻燃添加剂,抗氧化剂,稳定剂,着色剂,增量剂,交联剂,发泡剂,和增塑剂。

[0077] 实施方式乙烯类聚合物可以用于生产其它应用的纤维。可以由实施方式乙烯类聚合物或其共混物制备的纤维包括短纤维,丝束,多组分纤维,皮/芯纤维,捻丝,和单丝。适宜的纤维形成法包括纺粘技术和熔喷技术,如公开于美国专利 4,340,563 (Appel 等人), 4,663,220 (Wisneski 等人), 4,668,566 (Nohr 等人), 和 4,322,027 (Reba), 公开于美国专利 4,413,110 (Kavesh 等人) 的凝胶纺纤维,公开于美国专利 3,485,706 (May) 的机织或非机织织物,或由包括与其它纤维的共混物的这样的纤维制备的结构,所述其它纤维例如聚酯,尼龙或棉,热成型制品,挤出形体,包括型面挤出和共挤出物,压延制品,以及拉伸、加捻、或卷曲纱线或纤维。

[0078] 实施方式乙烯类聚合物可以用于多种膜,所述膜包括但不限于透明收缩膜 (clarity shrink film)、校勘收缩膜、流延拉伸膜、青贮饲料膜 (silage film),拉伸捆扎 (stretch hood)、密封剂、和尿片。

[0079] 实施方式乙烯类聚合物也可用于其它直接最终用途应用。实施方式乙烯类聚合物用于线材和缆线涂布操作,用于真空形成操作的片材挤出,和用于形成模塑制品,包括使用

注塑法、吹塑法、或滚塑法。包含实施方式乙烯类聚合物的组合物也可以通过使用常规聚烯烃加工技术形成制造制品。

[0080] 实施方式乙烯类聚合物的其它适宜的应用包括膜和纤维；软触感产品，例如牙刷柄和器具手柄；垫圈和型材；粘合剂（包括热熔融粘合剂和压敏粘合剂）；鞋类（包括鞋底和鞋衬（shoe liners））；汽车内部部件和型材；泡沫产品（开孔和闭孔的）；其它热塑性聚合物的抗冲改性剂，例如高密度聚乙烯、全同立构聚丙烯、或其它烯烃聚合物；涂布织物；软管；管材；挡风雨条；封口片；地板；和润滑剂的粘度指数改性剂，也称为倾点改性剂。

[0081] 可以对实施方式乙烯类聚合物进行进一步处理从而使实施方式乙烯类聚合物适用于其它最终用途。例如，分散体（含水和不含水的）也可以通过使用本发明聚合物或包含本发明聚合物的制剂形成。也可以形成包含实施方式乙烯类聚合物的发泡泡沫体，这公开于 PCT 公开 2005/021622 (Strandburg 等人)。实施方式乙烯类聚合物也可以通过任何已知方法交联，例如使用过氧化物、电子束、硅烷、叠氮化物、或其它交联技术。实施方式乙烯类聚合物也可以进行化学改性，例如通过接枝（例如通过使用马来酸酐 (MAH)、硅烷、或其它接枝剂）、卤化、氨化、磺化、或其它化学改性。

[0082] 添加剂可以在后成型加工中添加到实施方式乙烯类聚合物中。适宜的添加剂包括填料，例如有机或无机颗粒，包括粘土、滑石、二氧化钛、沸石、粉末金属、有机或无机纤维（包括碳纤维、氮化硅纤维，钢丝或钢筋网，和尼龙或聚酯软线（cording））、纳米级颗粒、粘土等；增粘剂，增量油包括石蜡油或脂环烃油；和其它天然和合成聚合物，包括根据或可以根据实施方式方法制备的其它聚合物。

[0083] 可以制备实施方式乙烯类聚合物与其它聚烯烃的共混物和混合物。用于与实施方式乙烯类聚合物共混的适宜的聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物，包括天然和合成聚合物。用于共混的示例性聚合物包括聚丙烯（抗冲改性聚丙烯，全同立构聚丙烯，无规立构聚丙烯，和无规乙烯/丙烯共聚物）；各种类型的聚乙烯，包括高压自由基 LDPE，齐格勒-纳塔 LLDPE，茂金属 PE，包括多反应器 PE（齐格勒-纳塔 PE 和茂金属 PE 的“反应器内”共混物，例如公开于美国专利 6,545,088 (Kolthammer 等人)；6,538,070 (Cardwell 等人)；6,566,446 (Parikh 等人)；5,844,045 (Kolthammer 等人)；5,869,575 (Kolthammer 等人)；和 6,448,341 (Kolthammer 等人)) 的产物，乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物 (EVA)，乙烯/乙烯基醇共聚物，聚苯乙烯，抗冲改性聚苯乙烯，ABS，苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物和它们的氢化衍生物 (SBS 和 SEBS)，和热塑性聚氨酯。均匀聚合物例如烯烃塑性体和弹性体，基于乙烯和丙烯的共聚物（例如，以商业名称 VERSIFY™ Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) 和以 VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.) 商购的聚合物）也可以用作包含实施方式乙烯类聚合物的共混物中的组分。

[0084] 实施方式乙烯类聚合物的共混物和混合物可以包括热塑性聚烯烃共混物 (TPO)，热塑性弹性体共混物 (TPE)，热塑性硫化橡胶 (TPV) 和苯乙烯类聚合物共混物。TPE 和 TPV 共混物可以通过将实施方式乙烯类聚合物（包括它们的官能化或不饱和衍生物）与任选的橡胶（包括常规嵌段共聚物，特别是 SBS 嵌段共聚物），和任选的交联剂或硫化剂混合而制备。TPO 共混物通常通过将实施方式聚合物与聚烯烃、和任选的交联剂或硫化剂共混而制备。前述共混物可以用于形成模塑物体，和用于任选地使得到的模塑制品交联。使用不同组分的类似过程已经在之前公开于美国专利 6,797,779 (Abani 等人)。

[0085] 定义

[0086] 除非指出,从上下文暗示或现有技术惯例,所有的份和百分比均基于重量,而且所有的测试方法是与本申请的提交日期同步的。针对美国专利实践的目的,任何涉及的专利、专利申请或公开的内容在此全部引入作为参考(或其等价的 US 同族也引入作为参考),特别是关于本领域中的定义(不与本申请具体提供的任何定义不一致)和常识的披露。

[0087] 本申请中的数字范围是近似值,因此除非另有所指,否则其可以包括该范围以外的值。数值范围包括以 1 个单位增加的从下限值到上限值的所有数值,条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少 2 个单位的间隔。例如,如果记载组分、物理或其它性质,如分子量、粘度、熔体指数等是 100 至 1,000,意味着明确地列举了所有的单个数值,如 100、101、102 等,以及所有的子范围,如 100 至 144、155 至 170、197 至 200 等。对于包含小于 1 的数值或者包含大于 1 的分数(例如 1.1、1.5 等)的范围,适当时将 1 个单位看作 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于包含小于 10(例如 1 至 5)的个位数的范围,通常将 1 个单位看作 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为清楚记载在本申请中。本申请内的数字范围提供了密度、熔体指数、分子量、试剂含量和工艺条件等。

[0088] 本申请使用的术语“组合物”表示两种或更多种物质的组合。关于本发明聚合物,组合物是本发明聚合物与至少一种其它物质例如添加剂、填料、另一种聚合物、催化剂等的组合。在本发明的上下文中,本发明聚合物不因为存在未反应的聚(烷氧基化物)和/或基于乙烯的聚合物而是组合物,由于这些物质与通过式 1 描述的聚合物的结合是本发明聚合物定义的一部分。

[0089] 使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”是指两种或更多种聚合物的均质物理混合物(即,未发生反应)。共混物可以是或可以不是溶混的(在分子水平没有相分离)。共混物可以是或可以不是相分离的。共混物可以包含或不包含一种或多种微区构造,如由透射电子波谱法、光散射、x-射线散射、以及本领域已知的其它方法所确定的。共混物可以通过在宏观水平上(例如,熔融共混树脂或混配)或微观水平上(例如,在相同反应器内同时形成)物理混合两种或更多种聚合物而形成。

[0090] 术语“聚合物”是指通过使单体(不管是相同类型或不同类型)聚合制备的化合物。一般性术语聚合物因此包括术语均聚物(表示仅由一种类型单体制备的聚合物,理解痕量的杂质可以结合到聚合物结构中),和下文限定的术语“互聚物”。

[0091] 术语“互聚物”是指由至少两种不同类型的单体制备的聚合物。一般性术语互聚物包括共聚物(表示由两种不同单体制备的聚合物),以及由多于两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0092] 术语“基于乙烯的聚合物”表示包括主要量的聚合的乙烯并且任选地可以包括至少一种共聚单体的聚合物,基于聚合物的重量。

[0093] 术语“基于乙烯的互聚物”表示包括主要量的聚合的乙烯并且包括至少一种共聚单体的互聚物,基于互聚物的重量。

[0094] 在 ^{13}C NMR 分析中报告烷基分支的上下文中使用的术语“不可评估的”表示在给定的信噪比,分支是不可检测的。

[0095] 本申请使用的术语“多部分反应器”表示具有多个反应区域的反应器,其中反应区

域通常包括进料口和 / 或一个或多个物理屏障。

[0096] 其它实施方式

[0097] 在本发明的一种实施方式中, 聚合物包含源自乙烯和聚(烷氧基化物)的单元, 该聚合物通过 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 确定每 1000 个碳原子具有至少 0.15 个戊基基团的单元, 或至少 0.5 个戊基基团的单元, 或至少 0.8 个戊基基团的单元。

[0098] 在一种实施方式中, 本发明聚合物包含一部分键合于一个或多个链碳原子的乙烯。

[0099] 在一种实施方式中, 本发明聚合物包含至少一个键合于所述聚(烷氧基化物)的主链碳原子的基于乙烯的聚合物分支。

[0100] 在一种实施方式中, 在本发明聚合物的主碳原子键合于聚(烷氧基化物)的基于乙烯的聚合物分支包含长链支化。

[0101] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物通过 $^{13}\text{CNMR}$ 确定具有至少 1 个 C_6+ 分支的单元, 或至少 1.2 个 C_6+ 分支的单元, 或至少 1.4 个 C_6+ 分支的单元。

[0102] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物通过 $^{13}\text{CNMR}$ 确定每 1000 个碳原子具有至多 5 个戊基基团的单元, 或至多 3 个戊基基团的单元, 或至多 2 个戊基基团的单元。

[0103] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物的密度小于 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 或小于 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0104] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物的熔体指数 (I_2) 小于 $100\text{g}/10\text{min}$, 或小于 $50\text{g}/10\text{min}$, 或小于 $20\text{g}/10\text{min}$ 。

[0105] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物的熔体指数 (I_2) 大于 0.1, 或大于 0.5。

[0106] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物的熔体指数 (I_2) 大于 $1\text{g}/10\text{min}$, 或大于 $2\text{g}/10\text{min}$, 或大于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0107] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物的熔体流动比率 (I_{10}/I_2) 为至少 10 或为至少 15, 或为至少 18。

[0108] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物的 I_{10}/I_2 小于 50, 小于 45, 小于 30。

[0109] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的本发明聚合物的 I_2 小于 $50\text{g}/10\text{min}$ 、小于 $40\text{g}/10\text{min}$ 、小于 $30\text{g}/10\text{min}$, 和 I_{10}/I_2 大于 $10\text{g}/10\text{min}$ 、大于 $15\text{g}/10\text{min}$ 或大于 $18\text{g}/10\text{min}$ 。

[0110] 在一种实施方式中, 本发明聚合物的分子量分布 (MWD) 为 4 至 10, 或为 5 至 7。

[0111] 在一种实施方式中, 本发明聚合物包含 1 至 30wt% 或 4 至 20wt% 的聚(烷氧基化物), 基于聚合物的重量。

[0112] 在一种实施方式中, 本发明是包含前述聚合物实施方式中任一项的本发明聚合物的组合物。

[0113] 在一种实施方式中, 前述实施方式中任一项的组合物包含一种或多种添加剂。

[0114] 在一种实施方式中, 本发明是包含前述组合物实施方式中任一项的组合物制品。

[0115] 在一种实施方式中,本发明是制品,该制品包含至少一个由任何组合物实施方式的组合物形成的部件。

[0116] 在一种实施方式中,前述制品实施方式中任一项的制品呈膜的形式。

[0117] 在一种实施方式中,膜具有用于改善食品包装的高 β 比(氧比二氧化碳(CO_2)的相对扩散速率)。

[0118] 在一种实施方式中,本发明是形成包含源自乙烯和聚(烷氧基化物)的单元的聚合物的方法,该方法包括:

[0119] A. 使至少一种聚(烷氧基化物)与乙烯在自由基引发剂的存在下在第一反应器或多部分反应器的第一部分中接触;和

[0120] B. 在至少一个其它反应器或所述多部分反应器的后面部分中,使所述聚(烷氧基化物)与另外的乙烯在自由基引发剂的存在下反应,从而形成键合于所述聚(烷氧基化物)的基于乙烯的聚合物分支。

[0121] 在一种方法实施方式中,基于乙烯的聚合物分支通过以下步骤形成:乙烯单体与聚(烷氧基化物)键合形成乙烯-聚(烷氧基化物)部分,和所得部分与至少另外的乙烯单体聚合形成基于乙烯的聚合物分支。

[0122] 在一种方法实施方式中,基于乙烯的聚合物分支独立于聚(烷氧基化物),形成然后接枝于聚(烷氧基化物)。

[0123] 在一种实施方式中,本发明是通过方法实施方式中的任一种制备的聚合物。

[0124] 在一种实施方式中,本发明聚合物包含少于 60wt%、50wt%、40wt%、30wt%、20wt% 或 10wt% 的可通过溶剂萃取而萃取的聚(烷氧基化物)。

[0125] 在一种实施方式中,本发明组合物包含少于 60wt%、50wt%、40wt%、30wt%、20wt% 或 10wt% 的可通过溶剂萃取而萃取的聚(烷氧基化物)。

[0126] 在一种实施方式中,前述实施方式中任一项的本发明聚合物的以 $^{\circ}\text{C}$ 计的峰值熔融温度 T_m 和以 g/cm^3 计的密度满足以下数学关系:

[0127] $T_m < 771.5(^{\circ}\text{C} \cdot \text{cc}/\text{g}) \times (\text{密度}) - 604(^{\circ}\text{C})$ 。

[0128] 在一种实施方式中,前述实施方式中任一项的本发明聚合物的以 $^{\circ}\text{C}$ 计的峰值熔融温度 T_m 和以 g/cm^3 计的密度满足以下数学关系:

[0129] $T_m < 771.5(^{\circ}\text{C} \cdot \text{cc}/\text{g}) \times (\text{密度}) - 605.5(^{\circ}\text{C})$ 。

[0130] 在一种实施方式中,前述实施方式中任一项的本发明聚合物的以焦耳/克(J/g)计的熔化热(H_f)和以 g/cm^3 计的密度满足以下数学关系:

[0131] $H_f < 2333(\text{J} \cdot \text{cc}/\text{g}^2) \times (\text{密度}) - 2009(\text{J}/\text{g})$ 。

[0132] 在一种实施方式中,前述实施方式中任一项的本发明聚合物的以焦耳/克(J/g)计的熔化热(H_f)和以 g/cm^3 计的密度满足以下数学关系:

[0133] $H_f < 2333(\text{J} \cdot \text{cc}/\text{g}^2) \times (\text{密度}) - 2020(\text{J}/\text{g})$ 。

[0134] 在一种实施方式中,前述实施方式中任一项的本发明聚合物的密度为至少 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0135] 在一种实施方式中,本发明聚合物的粘度比 $V_{0.1}/V_{100}$ 为至少 8,优选为至少 10。

[0136] 在一种实施方式中,本发明聚合物的粘度比 $V_{0.1}/V_{100}$ 小于 30 或小于 20。

[0137] 在一种实施方式中,本发明聚合物在 0.1 弧度每秒的粘度大于 $1400\text{Pa} \cdot \text{s}$,优选为

大于 1800Pa · s。

[0138] 在一种实施方式中,前述实施方式中任一项的聚(烷氧基化物)是聚乙二醇或聚丙二醇中的至少一种。

[0139] 在一种实施方式中,膜具有高 β 比(氧比二氧化碳(CO₂)的相对扩散速率)。

[0140] 在一种实施方式中,前述实施方式的乙烯类聚合物通过包括以下步骤的方法制备:

[0141] A. 使至少一种聚(烷氧基化物)与乙烯在自由基引发剂的存在下在第一反应器或多部分反应器的第一部分中接触;和

[0142] B. 在至少一个其它反应器或所述多部分反应器的后面部分中,使所述聚(烷氧基化物)与另外的乙烯在自由基引发剂的存在下反应,

[0143] 从而形成乙烯类聚合物。

[0144] 在一种实施方式中,前述实施方式的步骤(B)通过接枝聚合反应进行。

[0145] 在一种实施方式中,聚(烷氧基化物)在 25℃ 的粘度为 200、500 或 1,000 厘斯(cSt)。

[0146] 在一种实施方式中,聚(烷氧基化物)在 25℃ 的粘度为小于 1 百万、500,000、100,000 或 50,000 厘斯(cSt)。

[0147] 实验

[0148] 参考树脂

[0149] 测试 30 种可商购的 LDPE 树脂(称为“可商购的树脂”或“CAR”)的密度、熔体指数(I₂)、熔化热、峰值熔融温度、g'、gpcBR、和 LCBf,这使用密度、熔体指数、DSC 结晶度、凝胶渗透色谱、通过 3D-GPC 测量 g'、和通过 3D-GPC 方法测量 gpcBR 支化指数,全部在下文描述。可商购树脂的性质列于表 1。

[0150] 表 1

[0151] CAR 性质

[0152]

可商购的树脂	熔体指数				gpcBR	
	密度 (g/cm ³)	(I ₂) (g/10 min)	熔化热 (J/g)	峰值 T _m (°C)	整体	LCBf
CAR1	0.920	0.15	147.2	110.9	1.26	2.05
CAR2	0.922	2.5	151.1	111.4	0.89	2.03
CAR3	0.919	0.39	146.8	110.4	1.19	2.39
CAR4	0.922	0.80	155.0	112.5	0.78	1.99
CAR5	0.916	28	139.3	106.6	1.27	3.59
CAR6	0.917	6.4	141.5	107.8	1.48	3.24
CAR7	0.924	1.8	155.1	112.2	0.77	1.84
CAR8	0.926	5.6	157.9	113.4	0.57	1.64
CAR9	0.923	0.26	151.4	110.3	1.13	2.06
CAR10	0.924	0.22	151.2	111.4	1.03	1.96
CAR11	0.924	0.81	154.1	112.3	0.95	2.48
CAR12	0.926	5.9	158.0	113.1	0.70	1.90
CAR13	0.924	2.0	155.2	111.8	0.84	2.03
CAR14	0.923	4.1	157.3	111.6	1.26	2.32
CAR15	0.922	33	153.5	111.8	0.46	1.95
CAR16	0.922	4.1	151.0	109.3	1.89	2.61
CAR17	0.918	0.46	141.2	107.4	3.09	3.33
CAR18	0.921	2.1	145.9	110.2	0.85	2.11
CAR19	0.918	8.2	143.2	106.4	2.27	3.20
CAR20	0.922	0.67	148.7	110.4	0.68	1.59
CAR21	0.924	0.79	154.2	111.8	0.74	1.96
CAR22	0.922	0.25	150.0	110.5	0.92	1.92
CAR23	0.924	3.4	153.6	111.3	0.65	1.94
CAR24	0.921	4.6	148.2	106.9	1.49	2.54
CAR25	0.923	20	150.9	108.9	NM	2.21
CAR26	0.925	1.8	157.5	112.4	0.82	1.86
CAR27	0.923	0.81	153.7	111.5	0.87	1.94
CAR28	0.919	6.8	145.1	105.7	1.72	2.75
CAR29	0.931	3.6	167.3	115.6	NM	NM
CAR30	0.931	2.3	169.3	115.8	NM	NM

[0153] “NM”表示未测量。

[0154] 测试方法

[0155] 密度

[0156] 测量密度的样品根据 ASTM D 1928 制备。样品在 374° F(190℃) 和 30,000psi 压制 3 分钟,然后在 70° F(21℃) 和 30,000psi 压制 1 分钟。密度在使用 ASTM D792,方法 B 对样品压制的 1 小时内进行测量。

[0157] 熔体指数

[0158] 熔体指数或 I₂ 根据 ASTM-D 1238,在条件 190℃ /2.16kg 测得,且以每 10 分钟洗脱的克数报告。I₁₀ 根据 ASTM-D 1238,在条件 190℃ /10kg 测得,且以每 10 分钟洗脱的克数报告。

[0159] 聚(烷氧基化物)的粘度确定

[0160] 至多 100,000 厘斯的粘度可以通过 ASTM D-445, IP 71(在 25℃,恒温水浴,平衡时间为至少 15 分钟)使用玻璃毛细管粘度计例如 Ubbelohde 粘度计测量。高于 100,000 厘斯的粘度可以使用旋转粘度计使用测试方法 ASTM D-1084 在 25℃(对于杯/轴粘度

计)和 ASTM D-4287 在 25℃ (对于芯/板粘度计)测量,所述粘度计例如 Brookfield Synchro-lectric 粘度计、或 Wells-Brookfield 芯/板粘度计,购自 Brookfield Engineering Laboratories。

[0161] 差示扫描量热法 (DSC)

[0162] 差式扫描量热法 (DSC) 可以用于测量样品在宽范围温度的给定温度下的结晶度。例如,装备有 RCS (冷冻冷却系统) 和自动进样器的 TA 型号 Q1000DSC (TA Instruments; New Castle, DE) 用于进行该分析。在试验过程中,使用 50 毫升/分钟的氮吹扫气体流。在 350℃ 在空气中在 1500psi 压机中保持 5 分钟将树脂压塑成 3mm 厚 × 1 英寸圆形试验样片。然后将样品从压机中取出并置于计数器顶部以冷却至室温 (~25℃)。将冷却材料的 3-10 毫克样品切割成 6mm 直径的圆盘,称重,置于轻铝锅内 (约 50 毫克),压接关闭 (crimped shut)。然后测试样品热性质。

[0163] 样品的热性质如下确定:将样品的温度升高和降低,从而建立热流和温度的关系曲线。首先,将样品快速加热至 180℃,并保持等温 3 分钟从而除去它的热历史。接下来,将样品以 10℃/分钟的冷却速率冷却至 -40℃,并在 -40℃ 保持等温 3 分钟。然后将样品以 10℃/分钟的加热速率加热至 150℃。记录冷却和第二加热曲线。测定的值是峰值熔融温度 (T_m),峰值结晶温度 (T_c),熔化热 (H_f) (以 J/g 计),并使用以下方程 1 计算聚乙烯样品的 % 结晶度:

[0164] % 结晶度 = $(H_f) / (292 \text{ J/g}) \times 100$ (方程 1)。

[0165] 从第二加热曲线中得出熔化热 (H_f) 和峰值熔融温度。峰值结晶温度从冷却曲线确定。

[0166] 凝胶渗透色谱 (GPC)

[0167] GPC 系统由装备有随机携带的差示折射仪 (RI) 的 Waters (Milford, MA) 150℃ 高温色谱仪 (其它适宜的高温 GPC 仪器包括 Polymer Laboratories (Shropshire, UK) 型号 210 和型号 220) 组成。另外的检测器可以包括购自 Polymer ChAR (Valencia, Spain) 的 IR4 红外检测器,精度检测器 (Amherst, MA) 2- 角度激光散射检测器型号 2040, 和 Viscotek (Houston, TX) 150R 4- 毛细管溶液粘度计。具有上述最后两个独立检测器和至少一个上述第一个检测器的 GPC 有时称为“3D-GPC”,而单独的术语“GPC”通常是指常规 GPC。根据样品,将光散射检测器的 15- 度角或 90- 度角中的任一种用于计算目的。数据收集使用 Viscotek TriSEC 软件,版本 3, 和 4- 通道 Viscotek 数据管理器 DM400 进行。该系统也装备有购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK) 的在线溶剂脱气装置。可以使用适宜的高温 GPC 柱,例如四个 30cm 长的 Shodex HT80313 微米柱或四个 20- 微米混合孔径填料 (MixA LS, Polymer Labs) 的 30cm Polymer Labs 柱。样品传送带隔室在 140℃ 运行,柱隔室在 150℃ 运行。将样品以 0.1 克聚合物在 50 毫升溶剂中的浓度制备。色谱溶剂和样品制备溶剂包含 200ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT)。两种溶剂都以氮气喷射。在 160℃ 轻微搅拌聚乙烯样品 4 小时。注入体积为 200 微升。在 GPC 内的流速设定为 1 毫升/分钟。

[0168] 在运行实施例之前,用 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行 GPC 柱组件的校正。标准物的分子量 (MW) 为 580 至 8,400,000 克每摩尔,该标准物包含在 6 种“鸡尾酒”混合物中。其中各个标准物混合物的单独分子量之间间隔为至少 10 倍 (decade)。标准物混合物购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000

克每摩尔以在 50 毫升溶剂中 0.025 克制备聚苯乙烯标准物,对于分子量小于 1,000,000 克每摩尔以在 50 毫升溶剂中 0.05 克制备聚苯乙烯标准物。在 80℃温和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物,并按最高分子量组分递减的顺序,以使降解最小化。使用方程 2 将聚苯乙烯标准物峰分子量转化成聚乙烯分子量(如以下文献中所述: Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

[0169] $M_{\text{聚乙烯}} = A x (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$ (方程 2),

[0170] 其中 M 是聚乙烯或聚苯乙烯的分子量(如所标出的),A 的值为 0.43,和 B 等于 1.0。使用这种聚乙烯校准方法获得分子量分布,相关的统计学按照 Williams 和 Ward 的方法定义。方程 3 中 A 和 B 的其它值可以源自对聚苯乙烯和聚乙烯的 Mark-Houwink K 和 a(有时称为 α) 值的不同选择且通常称为常规校准的 3D-GPC。

[0171] 以 3D-GPC,也可使用之前提及相同的条件独立地由适宜的窄聚乙烯标准物得到绝对重均分子量($M_{w, \text{Abs}}$)和特性粘度。这些窄线性聚乙烯标准物可以得自 Polymer Laboratories(Shropshire, UK; Part No.'s PL2650-0101 and PL2650-0102)。

[0172] 测定多检测器偏差(multi-detector offsets)的系统方法通过与 Balke, Mourey 等人(Mourey 和 Balke, Chromatography Polym. 第 12 章, (1992))(Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. 第 13 章, (1992))所公开的方式一致的方式实施,从而将来自 Dow 1683 宽聚苯乙烯(American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH)或其等价物的三检测器对数(triple detector log)(M_w 和特性粘度)结果优化成来自窄聚苯乙烯标准物校准曲线的窄标准柱校准结果。考虑检测器体积偏差测定,分子量数据用与 Zimm(Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948))和 Kratochvil(Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987))所公开的方式一致的方式得到。在分子量测定中使用的总的注入浓度得自质量检测器面积和质量检测器常数,所述质量检测器常数衍生自适合的线性聚乙烯均聚物或者一种聚乙烯标准物。使用源自一种或多种所述聚乙烯标准物的光散射常数和 0.104 的折射率浓度系数 dn/dc 得到计算的分子量。通常,质量检测器响应分子量超过约 50,000 道尔顿的线性标准物,并且光散射常数应从分子量超过约 50,000 道尔顿的线性标准物测定。粘度计校准可使用制造商所述的方法或者可选择地通过使用适合的线性标准物如标准参照材料(Standard Reference Materials) (SRM) 1475a、1482a、1483 或 1484a 的公开的值完成。假设色谱浓度足够低,以消除处理第二维里系数效应(分子量浓度效应)。

[0173] 通过 3D-GPC 测得的 gpcBR 支化指数

[0174] 在所述 3D-GPC 配置中,可使用聚乙烯和聚苯乙烯标样来测量 Mark-Houwink 常数, K 和 α , 对于两种聚合物类型(聚苯乙烯和聚乙烯)的每一种来说是独立的。这些可在以下方法的应用中用于精练 Williams 和 Ward 聚乙烯相当的分子量。

[0175] gpcBR 支化指数通过首先校正光散射、粘度和浓度检测器测定,如上所述。然后从光散射、粘度计和浓度色谱减去基线。然后设置积分窗口以保证对光散射和粘度计色谱中所有低分子量保留体积范围进行积分,所述低分子量保留体积范围指示源自折射指数色谱的可检测的聚合物的存在。线性聚乙烯标样然后用于建立聚乙烯和聚苯乙烯 Mark-Houwink 常数,如上所述。一旦获得常数,该两个值就用于构建用于聚乙烯分子量和聚乙烯特性粘度的两个线性参照常规校准物("cc"),作为洗脱体积的函数,如方程 3 和 4 中所示:

$$[0176] \quad M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{方程 3}), \text{和}$$

$$[0177] \quad [\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{方程 4}).$$

[0178] gpcBR 支化指数为用于表征长链分支的有用的方法,这描述于以下文献中:Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45。该指数避免了在测定 g' 值中常规使用的部分 - 与 - 部分 (slice-by-slice) 3D-GPC 计算和分支频率计算,有利于整个聚合物检测器面积 (polymer detector areas) 和面积点积 (area dot products)。根据 3D-GPC 数据,可通过光散射 (LS) 检测器使用峰面积方法获得样品本体 (bulk) M_w 。该方法避免了光散射检测器信号在浓度检测器信号上的部分 - 与 - 部分 (slice-by-slice) 的比例,这是 g' 测定中所需的。

$$[0179] \quad M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{ 面积}}{Conc. \text{ 面积}} \quad (\text{方程 5}).$$

[0180] 方程 5 中的面积计算给出更高的精度,因为作为整体样品面积,其对检测器噪声和在基线和积分限度上的 3D-GPC 设置引起的变化敏感度小得多。更重要的是,该峰面积计算不受检测器体积偏移量影响。类似的,该高精确样品特性粘度 (IV) 通过方程 6 中所示的面积方法获得:

$$[0181] \quad IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ 面积}}{Conc. \text{ 面积}} \quad (\text{方程 6}),$$

[0182] 其中 DP_i 表示直接从在线粘度计监测的压差信号。

[0183] 为测定 gpcBR 支化指数,样品聚合物的光散射洗脱面积用于测定样品的分子量。样品聚合物的粘度检测器洗脱面积用于测定样品的特性粘度 (IV 或 $[\eta]$)。

[0184] 首先,线性聚乙烯标准样品如 SRM1475a 或等价物的分子量和特性粘度,分别根据方程 7 和 8,使用对分子量和特性粘度二者 (作为洗脱体积的函数) 的常规校准测定:

$$[0185] \quad Mw_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i \quad (\text{方程 7}), \text{和}$$

$$[0186] \quad [\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i \quad (\text{方程 8}).$$

[0187] 方程 9 用来确定 gpcBR 支化指数:

$$[0188] \quad gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{方程 9}),$$

[0189] 其中 $[\eta]$ 是测得的特性粘度, $[\eta]_{cc}$ 是从常规校准获得的特性粘度, M_w 是测得的重均分子量,和 $M_{w,cc}$ 是常规校准的重均分子量。通过光散射 (LS) 使用方程 (5) 获得的 M_w

通常称为绝对 M_w ;而使用常规 GPC 分子量校准曲线从方程 (7) 得到的 $M_{w,cc}$ 常常称为聚合物链 M_w 。具有“cc”下标的所有统计值使用其各自的洗脱体积、如上所述对应的常规校准、和源自质量检测器响应的浓度 (C_i) 测定。无下标标注的值为基于质量检测器、LALLS、和粘度计面积的测量值。 K_{PE} 的值反复调整直到线性参考样品具有的 gpcBR 测量值为 0。例如,在该具体情况用于测定 gpcBR 的 α 和 Log K 的最终值对聚乙烯分别为 0.725 和 -3.355,对聚苯乙烯分别为 0.722 和 -3.993。

[0190] 一旦测定了 K 和 α 值,就使用分支的样品重复该过程。该分支的样品使用最终的 Mark-Houwink 常数作为最好的“cc”校准值和分别使用方程 5-9 分析。

[0191] gpcBR 的解释是直接的。对于线性聚合物,由方程 9 计算的 gpcBR 将接近 0,因为通过 LS 和粘度测定法测量的值将接近常规校准标准。对于支化的聚合物,gpcBR 将高于 0,尤其在高水平 LCB 情况下,因为测量的聚合物 M_w 将高于计算的 $M_{w,cc}$,且计算的 IV_{cc} 将高于测量的聚合物特性粘度 IV。事实上,gpcBR 值表示分级的 IV 变化,其是由于聚合物分支产生的分子大小收缩作用产生的。0.5 或 2.0 的 gpcBR 值意味着 IV 的分子大小收缩作用分别在 50% 和 200% 的水平,相比相等重量的线性聚合物分子。

[0192] 对于这些具体实例,相比 g' 指数和分支频率计算,使用 gpcBR 的优点是由于 gpcBR 更高的精度。gpcBR 指数测定中使用的所有参数以良好精确度获得,且不被来自浓度检测器的在分子量时的低 3D-GPC 检测器响应有害地影响。检测器体积调准中的误差也不影响 gpcBR 指数测定的精确度。在其它特定情况下,测定 M_w 力矩的其它方法可以优选于上述技术。

[0193] 核磁共振 (^{13}C NMR)

[0194] 样品通过添加约 2.7g 的包含 0.025M $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ (三(乙酰丙酮酸)-铬(III)) 的四氯乙烷- d_2 /邻二氯苯的 50/50 混合物到 NORELL 1001-710mm NMR 管中的 0.25g 样品中制备。通过使用加热器和热风器将管及其内容物加热至 150°C 使样品溶解和均化。用眼检查各样品,确保均化。

[0195] 数据使用装备有 Bruker Dual DUL 高温冷冻探针的 Bruker 400MHz 分光计收集。使用 320 瞬变 / 数据文件、6 秒脉冲重复延迟、90 度倾倒角、和样品温度为 120°C 的逆门控去偶采集数据。所有的测量均在锁定模式的非自旋样品上进行。使样品进行 7 分钟的热平衡,然后进行数据采集。 ^{13}C NMR 化学位移相对于在 30.0ppm 的 EEE 三元组内参。

[0196] LDPE 中各种分支类型的确定量化

[0197] 图 1 显示 LDPE (以下样品 C-3) 的 ^{13}C NMR 谱,并指出源自各种分支长度的特征峰。仅标记最重要的鉴定峰。剩余峰的指派在表 2 给出。C53 表示 5-碳分支中的第三个碳,其中甲基计算为碳 1。

[0198] 表 2

[0199] 聚乙烯中观察到的 1 至 6 或更多碳的分支的特征化学位移

[0200]

Br 长度	次甲基	α	β	Bx1 (甲基)	Bx2	Bx3	Bx4	Bx5	Bx6
1	33.3 $\pm$	37.6 $\pm$	27.5 $\pm$	20.0 $\pm$	-	-	-	-	-
2	39.8 $\pm$	34.1 $\pm$	27.3*	11.1 $\pm$	26.8 $\pm$	-	-	-	-
3	37.9 $\pm$	34.6*	27.3*	14.7 $\pm$	20.3 $\pm$	37.0 $\pm$	-	-	-
4	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	23.4 $\pm$	29.6	34.2	-	-
5	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	22.9*	32.7 $\pm$	26.9	34.6*	-
6 或更多	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	22.9*	32.2*	30.4 $\wedge$	27.3*	34.6*
PE 链 末端	-	-	-	14.1*	22.9*	32.3*	29.6 $\wedge$	-	-

[0201] $\pm$ 值是可用于 ID 和 / 或量化的独特峰。

[0202] * 值指出与其它支化的位移重叠。

[0203] $\wedge$ 值指出不与大 30ppm 峰分开 / 重叠的位移。

[0204] 确定 C5 (戊基) 支化

[0205] C5 (戊基) 分支由在 32.7ppm 的峰确定。每 1000 个总碳原子的 C5 分支的数目通过设定约 40 至 5ppm 的全部 LDPE 谱的积分为 1000 的值、并积分 32.7ppm 峰确定。然后 32.7ppm 峰积分为每 1000 个碳原子的 C5 分支数目的直接量度。图 2 中的实例包含 1.67 个 C5 分支 / 1000C。

[0206] 确定 C1 (甲基) 分支

[0207] C1 分支产生在约 20ppm、33.3ppm、37.6ppm、和 27.5ppm 的峰。图 3 显示样品 384561 的 ^{13}C NMR 谱, 该样品使用丙烯作为链转移剂 (CTA) 制备, 因此表现出显著水平的 C1 (甲基) 分支。这是因为丙烯同时用作 CTA 和共聚单体, 并引入 C1 分支, 这在乙烯 - 丙烯 LLDPE 中可观察到。

[0208] 确定 C3 (丙基) 分支

[0209] C3 分支产生在 37.9ppm、37.0ppm、20.3ppm 和 14.7ppm 的峰 (和在 LDPE 谱模糊的其它峰)。图 4 显示用戊烯共聚单体制备的 HDPE 的 ^{13}C NMR 谱, 因此其包含 C3 分支。该特定样品也包含极低水平的来自丁烯的 C2 分支。

[0210] 确定 C6+ 分支

[0211] C6 和更长支化 (C6+) 在 LDPE 谱中通过代数方法确定。这是由于得自 C4、C5、和 C6+ 分支的峰的重叠。C4 和 C5 可以独立确定, 从包含这些中的两种或更多种的贡献的峰减去它们的和。C6+ 分支通过直接测量 LDPE 中的 C6+ 分支确定, 其中长分支无法与“链末端”区分。表示来自具有 6 个或更多碳的全部链或分支的末端的第三个碳原子的 32.2ppm 峰用于确定 C6+。

[0212] 萃取聚 (烷氧基化物)

[0213] 向 100mL 广口瓶中添加 2.0 克重量精确到 0.0001 克的 LDPE 接枝的聚(烷氧基化物)。向该固体中添加 50+/-1 克 HPLC 级四氢呋喃,将混合物摇动 48 小时。使混合物过滤通过 #41 无灰过滤纸进入配衡 2oz 广口瓶。使溶剂在氮气流下蒸发至干燥过夜。在氮气流下也使未溶解的固体干燥过夜。按照称重干燥的未溶解固体的方式称重得自四氢呋喃溶液的剩余物。萃取的物质的百分比通过下式确定:((剩余物质量/(剩余物质量+未溶解的固体质量))*100。

[0214] 动态力学光谱 (DMS)

[0215] 在 350°C (177° C) 在空气中在 1500psi 保持 5 分钟将树脂压塑成 3mm 厚 ×1 英寸圆形试验样片。然后将样品从压机中取出并置于计数器上以。

[0216] 熔体流变学、恒温频率扫描使用装备有 25mm 平行板的 TA Instruments “高级流变性放大系统 (Advanced Rheometric Expansion System) (ARES)”在氮气吹扫下进行。将样品置于板上并使其在 190°C 熔融 5 分钟。使平行板接近到之间距离 2mm,修剪样品,然后开始测试。方法具有另外 5 分钟的延迟固定,从而使得进行温度平衡。在 190°C 在 0.1 至 100rad/s 的频率范围进行实验。应变振幅恒定在 10%。应力响应根据振幅和相分析,从应力响应可计算出储能模量 (G')、耗损模量 (G'')、动态粘度 η^* 、和 $\tan(\delta)$ 。

[0217] 样品(本发明聚合物)制备

[0218] 将 PEGPG(聚(乙二醇-无规-丙二醇),购自 Aldrich,平均 M_n 为 12,000,在 25°C 的粘度为 35,000cSt) 添加到反应器中。在关闭 100ml 高压不锈钢间歇反应器之后,将搅拌器调至 1000rpm(转每分钟)。通过在系统中抽真空使反应器去氧并用氮气加压。将这重复三次。然后在环境温度用乙烯使反应器加压到 2000 巴然后排空。将这重复三次。在最后一次从反应器排出乙烯时,使压力仅降至约 100 巴的压力,其中开始反应器加热循环。当达到约 225° C 的内部温度时,则用乙烯使反应器加压到开始压力。搅拌乙烯/PEGPG 混合物并在 225° C 保持至少 30 分钟。然后乙烯用于将 0.2395mmol/ml 作为链转移剂的丙醛、作为引发剂的 0.00599mmol/ml 二叔丁基过氧化物和 0.00239mmol/ml 叔丁基过氧基 2-乙基己酸酯在正庚烷中的 1.32ml 混合物扫进反应器。压力增加连同添加引发剂共同导致乙烯单体进行自由基聚合。聚合反应导致温度增加。在允许反应器继续混合 5 分钟和冷却至 225° C 之后,第二次注入的 0.00599mmol/ml 二叔丁基过氧化物和 0.00239mmol/ml 叔丁基过氧基 2-乙基己酸酯在正庚烷中的 1.32ml 混合物用乙烯扫进反应器。压力增加连同添加引发剂共同导致乙烯单体进行自由基聚合。第二聚合反应导致温度增加。第三次引发剂注入在与第二次相同的进料条件下进行。形成的聚合物用乙烯在 1600 巴吹扫 5 分钟吹扫出反应器。使用该过程 4 制备样品。将样品 PEGPG-1 和 -2 和样品 PEGPG-3 和 -4 合并形成两个较大的样品。工艺条件如表 3A3D 所示。13C NMR 图如图 5 所示。

[0219] 表 3A

[0220] PEGPG 的第一和第二引发剂注入的聚合条件

[0221]

实施例	试验编号	m(PEGPG)	$P_{\text{开始},1}$	$P_{\text{最大},1}$	$T_{\text{开始},1}$	$T_{\text{最大},1}$
	-	g	巴	bar	°C	°C

2	PEGPG-1	2. 34	1450	1750	225	275
2	PEGPG-2	2. 34	1450	1750	225	270
1	PEGPG-3	3. 11	1400	1700	225	270
1	PEGPG-4	3. 11	1400	1700	225	270

[0222] 表 3B

[0223] PEGPG 的第一和第二引发剂注入的聚合条件

[0224]

实施例	试验编号	P _{开始,2}	P _{最大,2}	T _{开始,2}	T _{最大,2}
	—	巴	bar	℃	℃
2	PEGPG-1	1500	1780	225	270
2	PEGPG-2	1500	1780	225	265
1	PEGPG-3	1480	1750	225	270
1	PEGPG-4	1480	1750	225	260

[0225] 表 3C

[0226] PEGPG 的第三引发剂注入的聚合条件

[0227]

实施例	试验编号	P _{开始,3}	P _{最大,3}	T _{开始,3}	T _{最大,3}	P _{结束}
	—	bar	bar	℃	℃	巴
2	PEGPG-1	1500	1780	225	270	1500
2	PEGPG-2	1500	1780	225	260	1500
1	PEGPG-3	1480	1750	225	265	1500
1	PEGPG-4	1500	1780	225	260	1500

[0228] 表 3D

[0229] PEGPG 的第三引发剂注入的聚合条件

实施例	试验编号	m(PEGPG-接枝-PE)	乙烯转化率	最终产物中 的%-PEGPG
	—	g		
2	PEGPG-1	17.14	12.2	13.7

[0230]

[0231]

2	PEGPG-2	15.24	10.3	15.4
1	PEGPG-3	16.39	9.8	19.0
1	PEGPG-4	14.94	8.4	20.8

[0232] 表 4

[0233] 聚(烷氧基化物)接枝结果

[0234]

样品	样品ID	总 wt% PEGPG (NMR)	wt% 游 离 PEGPG (可萃 取的)	wt/wt比 PEGPG/LDPE
1	201001120-47A	13.9 ±0.5	7.3	0.16

[0235] 熔体指数、熔体指数比 I_{10}/I_2 、和密度

[0236] 表 5A 显示与具有相当熔体指数的商业 LDPE 相比,各实施例的测量的熔体指数 (I_2)、熔体指数比 (I_{10}/I_2)、和密度。与对比例 ($I_{10}/I_2=9.7-9.9$ 和 $I_2=11.7-24.7$ 相比,各实施例显示远远较高的熔体指数比 (I_{10}/I_2) (19.1 和 22.0),甚至在 13.7 和 15.2 这些它们相对较高的熔体指数 (I_2) 时也是这样。各实施例的密度高 (0.9349 - 0.9353g/cc),这高于通常对商业 LDPE 可实现的密度。商业 LDPE 对比例的密度远远更低,达到 0.9181 - 0.9226g/cc。

[0237] 表 5A

[0238] PE-接枝 -PDMS 聚合物和三种对比 LDPE 聚合物的性质

[0239]

实施例	MI (I_2) (g/10min)	I_{10}/I_2	密度 (g/cc)
1	13.7	22.0	0.9349
2	15.2	19.1	0.9353
C-1	11.7	9.7	0.9181
C-2	24.7	9.9	0.9226

[0240] 表 5B 报告了实施例和对比例的熔体指数 (作为参考) 和分子量性质,图 6 显示了分子量分布的图。对于给定的熔体指数 (MI),与对比例相比,各实施例显示较低的重均分子量 M_w 、较低的分子量分布 M_w/M_n 、和较低的长链支化水平,这通过 LCB_f 和 $gpcBR$ 指示。图 6 视觉上显示了该窄分子量分布。

[0241] 表 5B

[0242] PE-接枝 -PEGPG 聚合物和对比 LDPE 聚合物的性质

[0243]

实 施 例	MI (I_2) (g/10min)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	M_z (g/mol)	LCB_f	$gpcBR$
1	13.7	56,870	9,530	5.97	180,000	1.38	0.927
2	15.2	52,340	10,210	5.13	153,200	1.51	0.859

[0244]

C-1	11.7	118,660	10,940	10.85	540,900	3.38	2.93
C-2	24.7	80,550	7,510	10.73	418,700	2.35	1.79

[0245] 表 5C 报告了实施例和对比例的熔体指数和密度 (作为参考) 和 DSC 性质。与具

有较低密度的对比例相比,各实施例具有类似的熔点、较低的结晶度或熔化热、和类似于较低的结晶点。实施例、对比例、和商业 LDPE 的熔点和密度的关系以及熔化热和密度的关系分别如图 7 和 8 所示。在给定密度,与商业 LDPE 和对比例相比,本发明的样品具有较低的熔点和较低的熔化热。

[0246] 表 5C

[0247] PE-接枝-PEGPG 聚合物和对比 LDPE 聚合物的性质

实施例	MI (I ₂) (g/10min)	密度 (g/cc)	T _m (°C)	熔化热 Fusion (J/g)	%结晶度	T _c (°C)
[0248] 1	13.7	0.9349	107.2	129.8	44.5	94.4
2	15.2	0.9353	107.5	127.6	43.7	96.3
C-1	11.7	0.9181	106.0	137.6	47.1	94.4
C-2	24.7	0.9226	109.8	147.1	50.4	99.2

[0249] 熔融温度相对于密度的关系图如图 7 所示。熔化热相对于密度的关系图如图 8 所示。

[0250] 短链支化

[0251] 所有的数值以分支/1000 个总碳原子计,除了表 6 中所显示的。接枝的样品的支化值基于全部观察的碳计算,这包括接枝的聚合物 (PDMS) 的那些碳和仅基于 LDPE 碳。在任何样品中未观察到 C3(丙基)分支。

[0252] 表 6

[0253] 样品和对比样品的短链支化

样品	样品 ID	CI	C5(戊基)		
[0254] 1	201001120-42 A (PEG/PPG)	0	2.07	+/-	0.21
C-1	326231	0	2.41	+/-	0.24
C-2	384561	3.45	1.71	+/-	0.17
C-3	272553	0	1.67	+/-	0.17

[0255] 表 7 显示通过本发明实施例和对比例的动态力学光谱测量的频率和粘度数据,图 9 显示绘制成图的该数据。可以看出,与对比例 (3.29-6.06) 相比,各实施例具有较高的粘度比 (11.8-12.6),表明良好的剪切灵敏性(随剪切速率增加粘度降低)和加工性。图 9 显示,与具有类似熔体指数的对比例相比,各实施例具有较高的低剪切粘度和较低的高剪切粘度。

[0256] 表 7

[0257] PE-接枝-PEGPG 聚合物和对比例的 DMS 熔体流变学数据

[0258]

	以 Pa-s 计的 粘度	以 Pa-s 计的 粘度	以 Pa-s 计的 粘度	以 Pa-s 计的 粘度
频率(rad/s)	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2
0.100	1,861	3,035	1,280	526
0.158	1,666	2,762	1,258	526
0.251	1,479	2,483	1,214	525
0.398	1,306	2,214	1,154	520
0.631	1,145	1,954	1,078	509
1.000	996	1,707	992	493
1.585	860	1,478	899	471
2.512	735	1,268	803	444
3.981	622	1,076	708	411
6.310	521	903	616	376
10.000	432	751	530	338
15.849	355	617	450	299
25.119	289	503	378	261
39.811	233	405	315	224
63.096	186	324	259	191
100.000	147	257	211	160
粘度, 在 0.1 rad/s (Pa-s)	1,861	3,035	1,280	526
粘度, 在 100 rad/s (Pa-s)	147	257	211	160
粘度比(V 0.1/V 100)	12.6	11.8	6.06	3.29

[0259] 与与之相当的聚合物相比,本发明聚合物表现较高的粘度比,而这表示较好的加工性。该数据在图 9 中以图示说明。

[0260] 尽管已经通过优选实施方式的前述描述用一定细节描述了本发明,但是该细节主要针对说明的目的。在不背离所附权利要求所描述的本发明的精神和范围的情况下,本领域技术人员可以进行很多变型和修改。

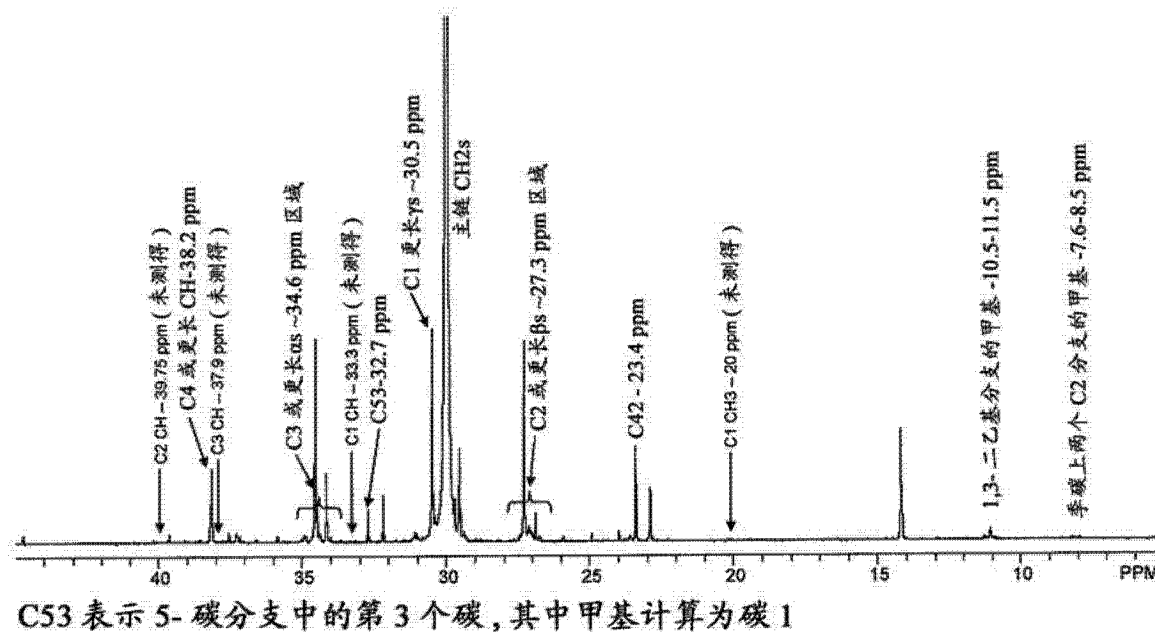
显示不同分支类型的峰值特征位置的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱

图 1

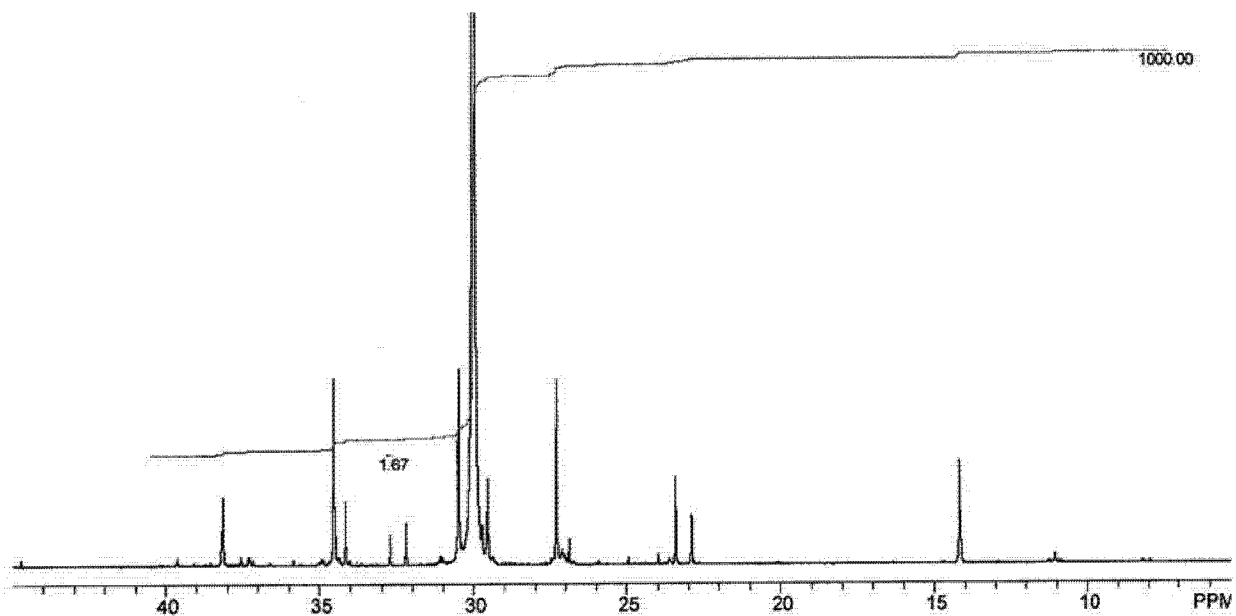
显示定量化 C5 分支数 /1000 个碳原子的实例的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱

图 2

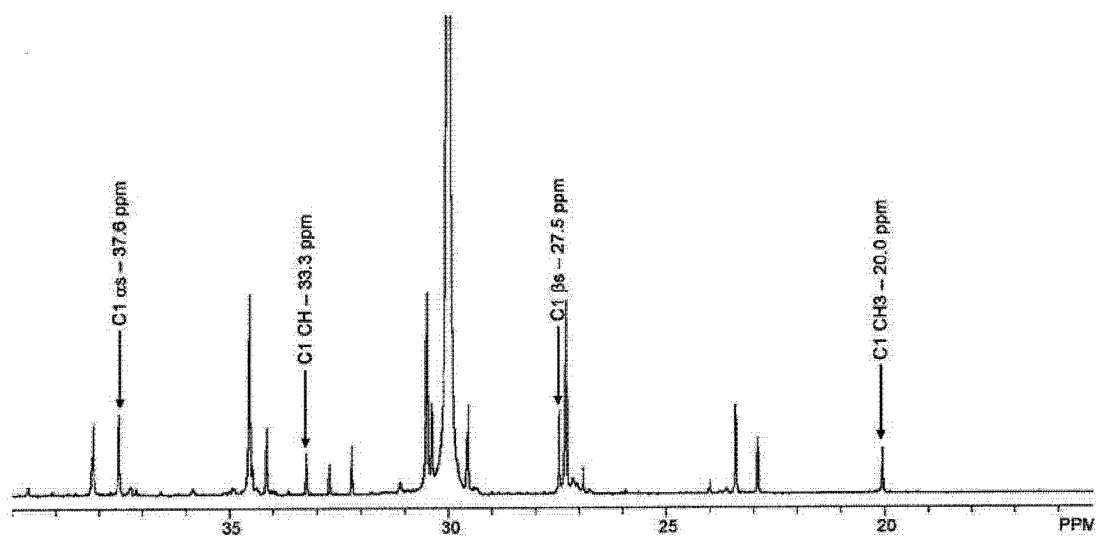
包含 C1 分支的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱

图 3

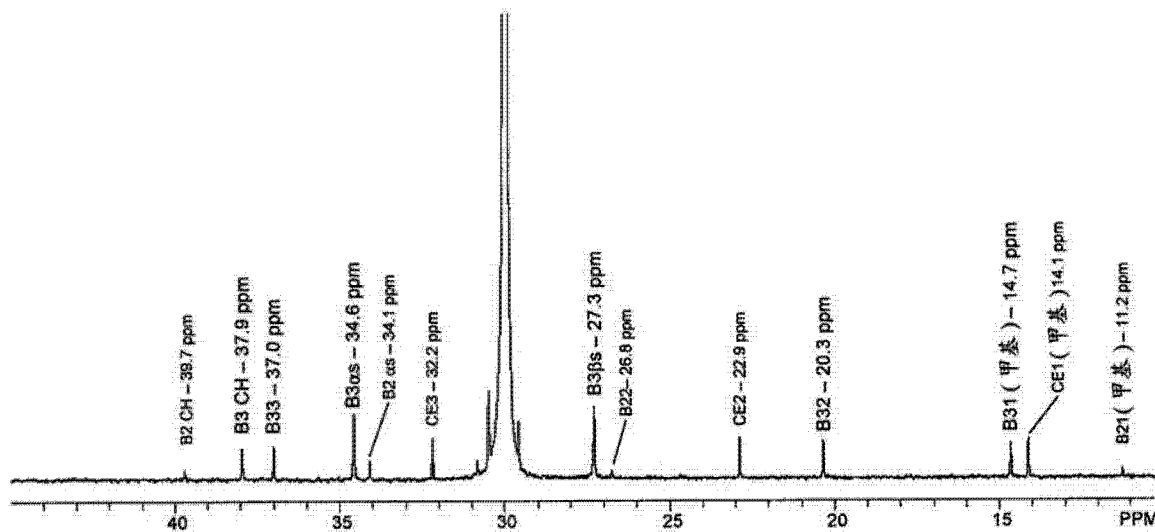
包含来自戊烯共聚单体的 C3(丙基)分支的 HDPE 的 ^{13}C NMR 谱

图 4

显示 PEGPG 的特征峰的代表性本发明 PEGPG-LDPE 聚合物的 ^{13}C NMR 谱

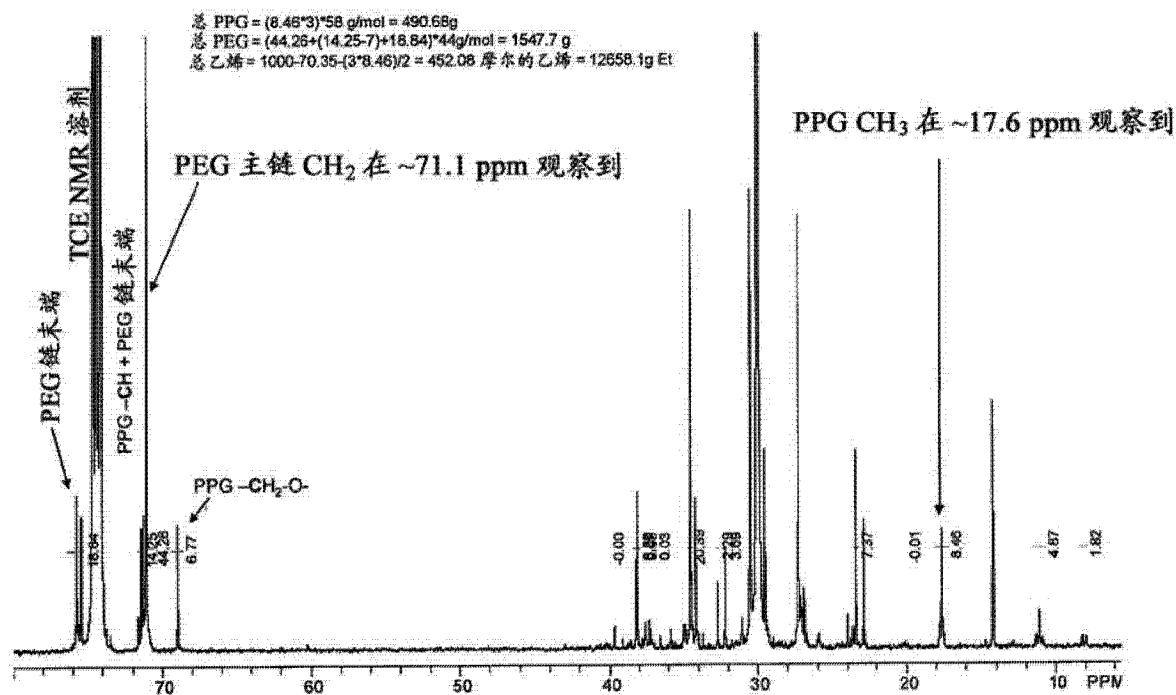


图 5

实施例和对比例的分子量分布

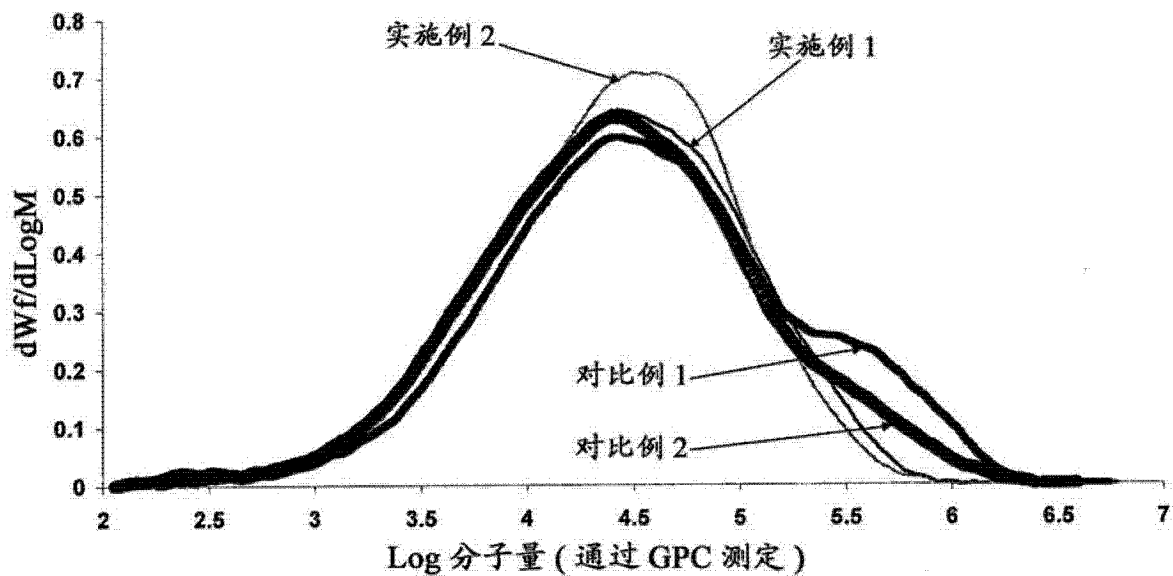


图 6

实施例、可商购 LDPE 和对比聚合物的峰值熔融温度 T_m 和密度的关系

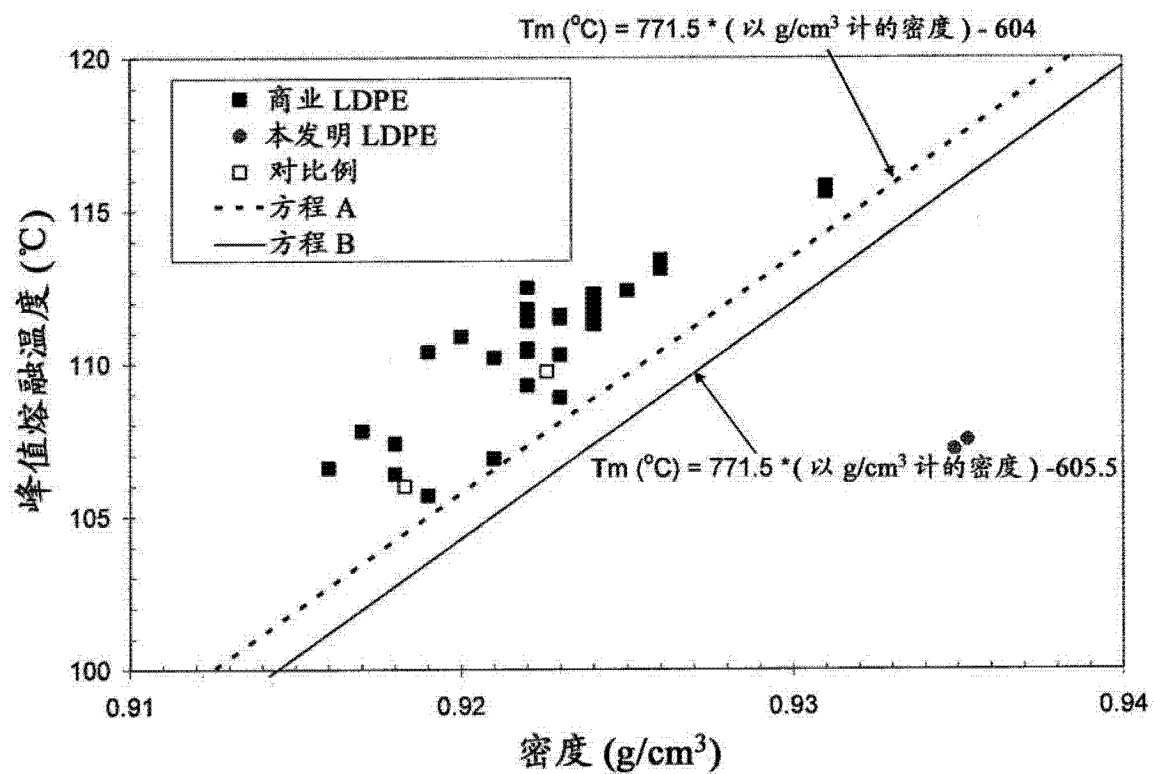


图 7

实施例、可商购 LDPE 和对比聚合物的熔化热和密度的关系

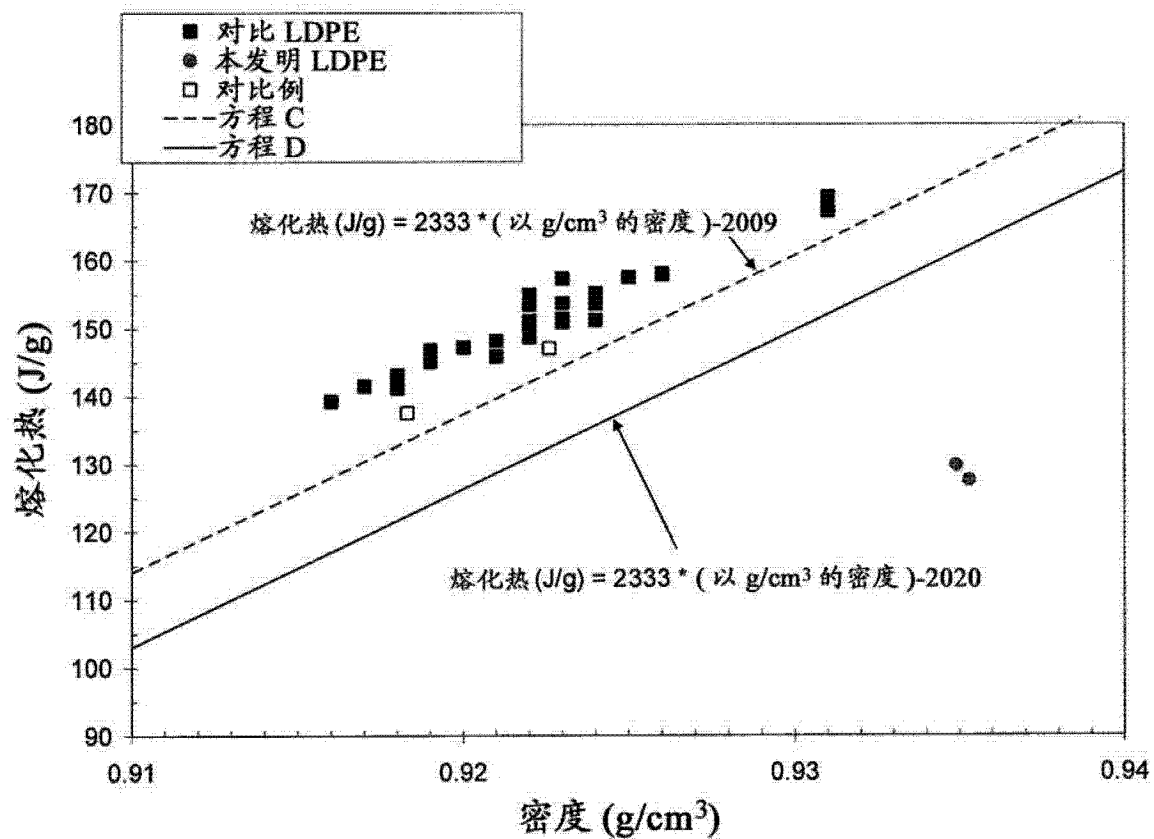


图 8

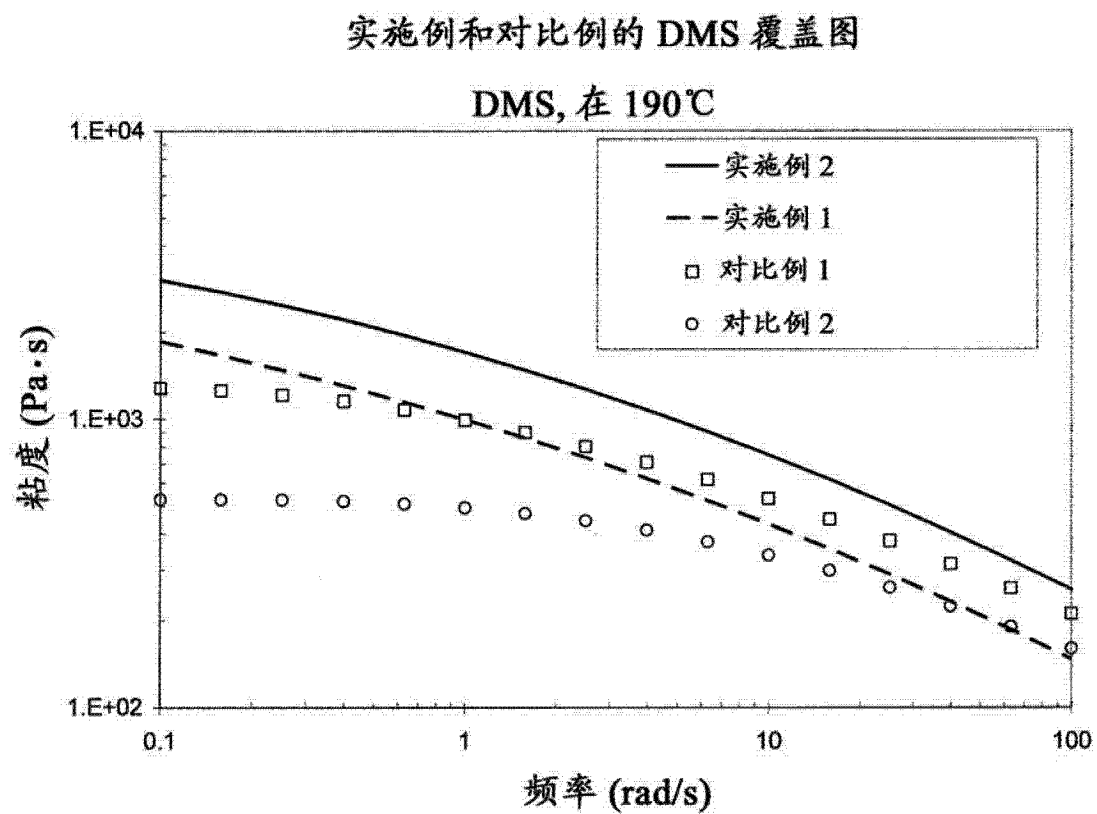


图 9