



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679699 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200880014358. 2

(22) 申请日 2008. 04. 03

(30) 优先权数据

60/922, 480 2007. 04. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/004352 2008. 04. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02008/124040 EN 2008. 10. 16

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 S·达塔 C·L·西姆斯 江培军

A·萨努内 D·W·瑟尔曼

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 夏正东

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006. 01)

C08L 23/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20070015877 A1, 2007. 01. 18, 说明书第 2 页第 20 段, 第 3 页第 25 段 - 第 5 页第 42 段, 第 8 页第 75 段.

WO 2006113132 A1, 2006. 10. 26, 说明书第 4 页第 13 段, 第 7 页第 21 段, 第 14 页第 42 段.

US 20060135699 A1, 2006. 06. 22, 说明书第 12 页第 152 段, 第 13 页第 164 段.

WO 2006065663 A1, 2006. 06. 22, 说明书第 10 页第 25 行, 第 13 页第 15 行, 第 23 页第 15 段, 第 24 页第 2 段.

US 20050106978 A1, 2005. 05. 19, 说明书第 7 页第 84 段 - 第 10 页第 113 段, 第 11 页第 118-123 段, 第 13 页第 143 段.

审查员 李颀

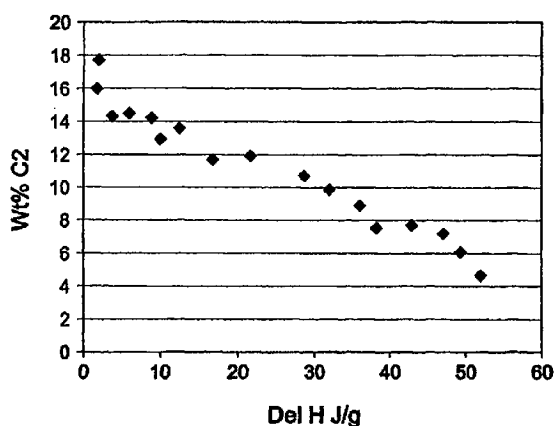
权利要求书 2 页 说明书 42 页 附图 6 页

(54) 发明名称

柔软的非均相全同立构聚丙烯组合物

(57) 摘要

本发明公开了非均相掺混物组合物, 包含 : a) 掺混物 1% 至 99% 重量的第一聚合物组分, 其包含 : 第一聚合物组分 5% 至 35% 重量的、主要是 α - 烯烃衍生单元和第一聚合物组分 65% 至 95% 重量的丙烯衍生单元的共聚物, 其具有基于全同立构聚丙烯序列的 0.1% 至大约 25% 的结晶度, 45°C 至 105°C 的熔点, 且其中第一聚合物组分的熔体流动速率 (MFR@230°C) 是在 300g/10min 至 5000g/10min 之间, b) 掺混物 1% 至 99% 重量的第二聚合物组分, 其包含全同立构聚丙烯和全同立构丙烯的无规共聚物, 其中共聚物中共聚合的 α - 烯烃的百分比在第二聚合物组分的 0.0% 和 9% 重量之间, 且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点, 其中第一聚合物组分具有低于 1000ppm 的反应产物, 该反应产物是由分子降解试剂的化学反应所产生的。



1. 非均相掺混物组合物,其包含:

a. 掺混物 1%至 99%重量的第一聚合物组分,其包含:第一聚合物组分 5%至 35%重量的乙烯衍生单元和第一聚合物组分 65%至 95%重量的丙烯衍生单元的共聚物,其中所述第一聚合物组分具有:i) 基于全同立构聚丙烯序列的 0.1%至 25%的结晶度,ii) 根据差示扫描量热法测定的 45°C至 105°C的熔点,iii) 根据 ASTM D-1238-04C 在 230°C测定的熔体流动速率在 300g/10min 至 5000g/10min 之间,和 iv) 小于 1000ppm 的反应产物,该反应产物由分子降解试剂的化学反应所产生;和

b. 掺混物 1%至 99%重量的第二聚合物组分,其包含:均聚丙烯和/或丙烯的无规共聚物,其中共聚物中共聚合的 α -烯烃的百分比为第二聚合物组分的 0 和 9%重量之间,且其中第二聚合物组分具有高于 110°C的熔点,其中第一聚合物组分以直径小于 10 μ m 的颗粒分散在第二聚合物组分之内;和

其中掺混物具有:

根据 ASTM D-1238-04C 在 230°C测定的大于 50g/10min 的熔体流动速率或根据 ASTM D-638 只不过以每分钟 508mm 来分开夹头所测定的大于 300%的伸长率,或它们两者,

根据 ASTM D-790-0310618-05 测定的小于 30 的以 kpsi 计的 1%正割弯曲模量,

根据 ASTM D-638 只不过以每分钟 508mm 来分开夹头所测定的大于 1200 以 psi 计的拉伸强度,

根据 Test ASTM D-624 测定的大于 250 的以 lbf/in 计的模头 C 撕裂。

2. 权利要求 1 的非均相掺混物组合物,其中第二聚合物组分具有小于 10g/10min 的熔体流动速率。

3. 权利要求 1 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分具有基于全同立构聚丙烯序列的 3%至 10%的结晶度。

4. 权利要求 1 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分进一步包含少于 10wt. % 的非共轭二烯。

5. 权利要求 1 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分采用形成全同立构聚丙烯的聚合催化剂制备,第二聚合物组分具有全同立构丙烯序列。

6. 权利要求 1 的非均相掺混物组合物,其中第二聚合物组分包含全同立构聚丙烯与橡胶和弹性体的非均相掺混物。

7. 权利要求 6 的非均相掺混物组合物,其中第二聚合物组分具有小于 10g/10min 的熔体流动速率。

8. 权利要求 6 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分具有基于全同立构聚丙烯序列的 3%至 10%的结晶度。

9. 权利要求 6 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分进一步包含少于 10wt. % 的非共轭二烯。

10. 权利要求 6 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分采用形成全同立构聚丙烯的聚合催化剂制备,第二聚合物组分具有全同立构丙烯序列。

11. 权利要求 1 的非均相的掺混物组合物,其中第一聚合物组分是以掺混物的 1%至 20%重量的量存在的,第二聚合物组分是以掺混物的 80%至 99%重量的量存在的。

12. 权利要求 11 的非均相掺混物组合物,其中共聚物中共聚合的 α -烯烃的百分比为

第二聚合物组分的 2.0%和 9%重量之间。

13. 权利要求 1 的非均相掺混物组合物,进一步包含增塑剂。

14. 权利要求 13 的非均相掺混物组合物,其中第二聚合物组分具有小于 10g/10min 的熔体流动速率。

15. 权利要求 13 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分具有基于全同立构聚丙烯序列的 3%至 10%的结晶度。

16. 权利要求 13 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分进一步包含少于 10wt. %的非共轭二烯。

17. 权利要求 13 的非均相掺混物组合物,其中第一聚合物组分采用形成全同立构聚丙烯的聚合催化剂制备,第二聚合物组分具有全同立构丙烯序列。

18. 权利要求 12 的非均相掺混物组合物,进一步包含增塑剂。

19. 一种制品,其包含权利要求 1 的组合物。

柔软的非均相全同立构聚丙烯组合物

优先权声明

[0001] 本申请要求 2007 年 4 月 9 日申请的 USSN 60/922, 480 的优先权和权益。

相关申请的交叉引用

[0002] 本发明涉及 2007 年 4 月 9 日申请的 USSN 60/922, 463。

发明领域

[0003] 本发明涉及至少两种聚合物的非均相的聚合物掺混物, 当与掺混之前的单一聚合物的性能相比时, 其具有令人惊讶的性能。更具体地说, 本发明涉及热塑性聚合物的掺混物, 例如, 按照一个实施方案, 聚丙烯和烯烃共聚物的掺混物。

发明背景

[0004] 尽管全同立构聚丙烯和烯烃共聚物的掺混物在现有技术中是众所周知的, 但现有技术系统不能产生与烯烃共聚物含量有关的弯曲模量、拉伸强度和弹性的良好平衡。因此, 还存在对于具有有利的加工性能、同时还可提供由其所形成制品的合适最终性能的聚合物材料的需求。已经开发了共聚物和聚合物的掺混物, 以尝试和满足上述需要。本发明显示了与 α -烯烃含量有关的弯曲模量、拉伸强度和弹性的令人惊讶和意想不到的平衡。此外, 相对于常规聚合物掺混物, 例如全同立构聚丙烯和丙烯 α -烯烃共聚物的掺混物, 共聚物的这些及其它性能显示了令人惊讶的不同。

[0005] 美国专利 4, 178, 272 描述了包含热降解晶体聚丙烯、丙烯 / 己烯共聚物和烃类树脂的热熔型粘合剂。

[0006] 美国专利 6, 747, 114 描述了粘合剂组合物, 其包含: 丙烯与至少一种选自下列共聚单体的半结晶的 (优选无规的) 共聚物: 乙烯和至少一种 C4 至 C20 α -烯烃。

[0007] 美国专利 6, 635, 715 描述了热塑性聚合物掺混组合物, 其包含: 全同立构聚丙烯组分和 α -烯烃 / 丙烯共聚物组分, 所述共聚物包含可结晶的 α -烯烃序列。

本发明概述

[0008] 我们发现, 包含全同立构丙烯结晶度的低分子量半结晶的丙烯-乙烯共聚物 (下文的第一聚合物组分), 当在单个稳定状态反应器中、在金属茂催化剂和活化剂的存在下制备时, 显示了令人惊讶的和意想不到的与 α -烯烃含量有关的弯曲模量、拉伸强度和弹性的平衡。此外, 相对于常规聚合物掺混物, 例如全同立构聚丙烯和丙烯 α -烯烃共聚物的掺混物, 共聚物的这些及其它性能显示了令人惊讶的不同。

[0009] 在一个实施方案中, 第一聚合物组分包含: 下限 5% 或 6% 或 8% 或 10% 重量至上限 20% 或 25% 重量的乙烯衍生单元, 和下限 75% 或 80% 重量至上限 95% 或 94% 或 92% 或 90% 重量的丙烯衍生单元, 重量百分比基于丙烯和乙烯衍生单元的总重量, 其中第一聚合物组分具有小于 1000ppm 的反应产物, 该反应产物由分子降解试剂的化学反应所产生。

α -烯烃可以与乙烯一起存在,只要共聚物的组成包含比 α -烯烃(重量)更多的乙烯即可。

[0010] 在另一个实施方案中,本发明包括制备上述半结晶的乙烯丙烯共聚物(第一聚合物组分)的溶液聚合方法,该方法使用特别的催化剂和活化剂的组合,可产生与先前所使用的催化剂和活化剂组合的聚合相似的分子量和更低的结晶度。

[0011] 本发明公开了非均相掺混物组合物,包含:a)掺混物1%至99%重量的第一聚合物组分,其包含:第一聚合物组分5%至35%重量的、主要是 α -烯烃衍生单元,和第一聚合物组分65%至95%重量的丙烯衍生单元的共聚物,具有基于全同立构聚丙烯序列的0.1%至大约25%的结晶度,45°C至105°C的熔点,且其中第一聚合物组分的熔体流动速率(MFR@230°C)是在300g/10min至5000g/10min之间,b)掺混物1%至99%重量的第二聚合物组分,其包含全同立构聚丙烯和全同立构丙烯的无规共聚物,其中共聚物中共聚合的 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的0.0%和9%重量之间,且其中第二聚合物组分具有高于大约110°C的熔点,其中第一聚合物组分具有低于1000ppm的反应产物,该反应产物是由分子降解试剂的化学反应所产生的。

附图说明

[0012] 图1是通过DSC测定的熔化热相对于本发明优选实施方案的第一聚合物组分的乙烯重量百分数的图。

[0013] 图2是本发明掺混物的1%正割弯曲模量与已知有竞争力产品以及现有技术的比较图。

[0014] 图3是本发明掺混物的电子显微照片。

[0015] 图4A是本发明掺混物的电子显微照片。

[0016] 图4B是本发明掺混物的电子显微照片。

[0017] 图4C是本发明掺混物的电子显微照片。

[0018] 图4D是本发明掺混物的电子显微照片。

本发明的详细说明

[0019] 现在提供详细说明。根据上下文,下面所有对“本发明”的提及在某些情况下仅仅指的是某些具体实施方案。在其它情况下,应该认识到,对“发明”的提及指的是一个或多个(但未必是所有的)权利要求中列举的主题。现在,将在下面更详细地描述每个发明,包括具体实施方案、方案和实施例,但本发明不局限于这些实施方案、方案或实施例,其被包括以使当该信息与可用信息和技术结合时,本领域普通技术人员能够操作和使用本发明。对本发明和其中的权利要求来说,认为乙烯是 α -烯烃。

[0020] 在优选实施方案中,本文描述的掺混物是非均相的掺混物。均相掺混物是指在相同状态下具有基本上一种形态学物相的组合物。例如,在一种聚合物可与另一种聚合物可混溶的情况下,认为两种聚合物的掺混物在固态下是均相的。这种形态可以使用扫描电子显微镜法来测定。可混溶的是指:两种或多种聚合物的掺混物的玻璃态转化温度显现单相状态,例如在DMTA痕迹上,T_g以单个锐转变温度的形态存在。相反,对于不混溶的掺混物,可观察到两个独立的转变温度,典型地相当于掺混物的每个单一组分的温度。由此,当在

DMTA 痕迹上显示一个 T_g 时, 聚合物掺混物是可混溶的。可混溶的掺混物是均相的, 而不混溶的掺混物是非均相的。相反, 非均相的掺混物是指在相同状态下具有两种或多种形态学物相的组合物。例如, 当一种聚合物形成分散的封包 (packets) 被分散在另一种聚合物的基质中时, 两种聚合物的掺混物被认为是在固态非均相的。也可将非均相的掺混物定义为在掺混物组分独立可见的情况下包括共同连续掺混物, 但它不清楚哪一个是连续相, 哪一个是不连续相。使用扫描电子显微镜法 (SEM) 或原子力显微术 (AFM) 测定这种形态, 如果 SEM 和 AFM 提供不同的数据, 那么应该使用 SEM。连续相是指非均相掺混物中的基质相。不连续相是指非均相掺混物中的分散相。

[0021] 本发明涉及: (1) 形成低分子量丙烯占优势的共聚物 (第一聚合物组分), 其包含小于 1000ppm 的衍生自分子降解试剂的残余物, (2) 这些第一聚合物组分与全同立构聚丙烯的掺混物, (3) 使用金属茂催化剂和活化剂, 在第一聚合物组分中乙烯的适度含量下、其可使第一聚合物组分达到低结晶度, 和 (4) 使用这些聚合物, 与全同立构聚丙烯形成柔软的、增塑的、非均相的高流动性掺混物。

[0022] 在一个实施方案中, 本发明涉及低分子量丙烯 α -烯烃共聚物的形成, 其具有一些或所有下面特征: (i) 上限小于 110°C 、或小于 90°C 、或小于 80°C 、或小于 70°C 至下限高于 25°C 、或高于 35°C 、或高于 40°C 、或高于 45°C 的熔点; 和 / 或 (ii) 通过碳-13 核磁共振 (^{13}C NMR) 测定的三单元组立构规整度高于 75%, 或高于 80%, 或高于 85%, 或高于 90%; 和 / 或 (iii) 弹性与 500% 拉伸模量的关系满足: 弹性 $\leq 0.935M+12$, 或或弹性 $\leq 0.935M+6$, 或或弹性 $\leq 0.935M$, 其中弹性是百分数形式, M 是 500% 拉伸模量 (兆帕); 和 / 或 (iv) 熔化热的下限高于 1.0 焦耳每克 (J/g), 或高于 1.5 J/g, 或高于 4.0 J/g, 或高于 6.0 J/g, 或高于 7.0 J/g, 上限小于 125 J/g, 或小于 100 J/g, 或小于 75 J/g, 或小于 60 J/g, 或小于 50 J/g, 或小于 40 J/g, 或小于 30 J/g; 和 / 或 (v) 立构规整度指数 m/r 在 4 或 6 的下限至 8 或 10 或 12 的上限的范围; 和 / 或 (vi) 以丙烯单体的 2,1 插入为基准, 总丙烯插入物中逆向插入的丙烯单元的比例 (通过 ^{13}C NMR 测定) 高于 0.5% 或高于 0.6%; 和 / 或 (vii) 以丙烯单体的 1,3 插入为基准, 在所有的丙烯插入物中, 逆向插入的丙烯单元的比例 (通过 ^{13}C NMR 测定) 高于 0.05%, 或高于 0.06%, 或高于 0.07%, 或高于 0.08%, 或高于 0.085%; 和 / 或 (viii) 分子间立构规整度满足使得至少 75% 重量的共聚物在热分级 (在己烷中、以 8°C 增量进行) 的两个相邻温度级分中是可溶解的, 其中 X 是 75, 或 80, 或 85, 或 90, 或 95, 或 97, 或 99; 和 / 或 (ix) 竞聚率乘积 $r_1 r_2$ 小于 1.5, 或小于 1.3, 或小于 1.0, 或小于 0.8; 和 / 或 (xi) 分子量分布 M_w/M_n 从 1.5 或 1.8 的下限至 40 或 20 或 10 或 5 或 3 的上限; 和 / 或 (xii) $\text{MFR}@230^{\circ}\text{C}$ 高于 250g/10min, 高于 300g/10min, 高于 400g/10min, 高于 500g/10min, 高于 600g/10min, 高于 750g/10min, 高于 1000g/10min, 高于 1300g/10min, 高于 1600g/10min, 高于 2000g/10min 和 / 或小于 7500g/10min, 小于 6500g/10min, 小于 5500g/10min, 小于 4500g/10min, 小于 3000g/10min 和小于 2500g/10min; (xiii) 500% 拉伸模量大于 0.5MPa, 或大于 0.8MPa, 或大于 1.0 MPa, 或大于 2.0MPa; 和 / 或 (xiv) 与聚合物的乙烯含量相关的熔化热使得乙烯含量小于 $17.112xe^{-(0.0203(\text{熔化热}))}+3$, 小于 $17.112xe^{-(0.0203(\text{熔化热}))}+2$ 或小于 $17.112xe^{-(0.0203(\text{熔化热}))}+1$; 和 / 或 (xv) 对于丙烯占优势的聚合物, 共聚物包含小于 10000ppm 分子降解试剂或它的反应产物, 或小于 5000ppm 或小于 3000ppm, 小于 2000ppm 或小于 1000ppm 或小于 500ppm 或小于 250ppm; 和 / 或 (xvi) 在单个稳定反应器中, 在桥联金属茂催化剂的存在下制备共

聚物。

[0023] 或者,上述共聚物可以具有 10,000 至 70,000 的重均分子量 (Mw),或更优选 20,000 至 50,000,分子量分布 (MWD) (有时还称为多分散指数 (PDI),用 Mw/Mn 计算) 在 1.5 或 1.8 的下限至 40、20、10、5 或 3 的上限之间 (通过 GPC 测定)。

[0024] 本发明还涉及制备具有一些或所有上述所列举特性的主要为 α -烯烃-丙烯共聚物的方法,该方法包括:使包含 α -烯烃和丙烯的单体的混合物在稳态反应器中、在反应性条件下和在桥联金属茂催化剂的存在下进行反应。

[0025] 在涉及上述共聚物和全同立构聚丙烯的掺混物的另一个实施方案中,本发明公开了非均相掺混物组合物,包含:a) 掺混物 1% 到 99% 重量的第一聚合物组分,b) 掺混物 1% 至 99% 重量的第二聚合物组分,其包含丙烯无规共聚物,其中共聚物中共聚合的乙烯和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 0.5 和 9% 重量之间,且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点。优选,这种第二聚合物组分是本领域已知的无规共聚物 (RCP)。

[0026] 在优选实施方案中,第一聚合物组分以直径小于 10 μ m,或者直径小于 7 μ m,或者直径小于 5 μ m 的颗粒分散在第二聚合物组分之内。任选进一步的,第一聚合物组分可以分散在第二聚合物组分之内,其颗粒大于 0.01 微米,或者大于 0.5 微米,或者大于 1 微米。

[0027] 在一个实施方案中,本发明公开了第一聚合物组分与第二聚合物组分的全同立构聚丙烯或聚丙烯的全同立构无规共聚物部分的非均相掺混组合物,其包含:a) 掺混物 1% 至 99% 重量的第一聚合物组分,b) 掺混物 1% 至 99% 重量的第二聚合物组分,其包含全同立构聚丙烯或丙烯的全同立构无规共聚物和分散在第二聚合物组分之内、颗粒小于直径 10 μ m 的弹性体,其中在全同立构聚丙烯或丙烯的全同立构无规共聚物中共聚合的乙烯和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 0.0% 和 9% 重量之间,且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点,并且其中第二聚合物组分包含全同立构聚丙烯与橡胶和弹性体的内在非均相的掺混物。这种组分掺混物,其被称作第二聚合物组分,在本领域通常是已知的,如热塑性烯烃 (TPO)、抗冲共聚物 (ICP) 和热塑性的硫化橡胶 (TPV)。这些可以以 Santoprene、Uniprene、Nexprene 和 Vegaprene 的名称商购,其是 TPV 的例子。它们可以以 Softell、Adflex 和 Catalloy 产品进行商购,其是 TPO 的例子。在该实施方案中第二聚合物组分的组成限制仅仅指的是掺混物的全同立构聚丙烯或丙烯的全同立构无规共聚物部分,其是该实施方案的第二聚合物组分。

[0028] 在另一个实施方案中,本发明公开了非均相掺混物组合物,包含:a) 掺混物 1% 至 20% 重量的第一聚合物组分,b) 掺混物 80% 至 99% 重量的第二聚合物组分,其包含全同立构聚丙烯和全同立构聚丙烯的无规共聚物,其中共聚物中共聚合乙烯和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 0.0% 和 9% 重量之间,且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点,其中第一聚合物组分具有低于 1000ppm 的反应产物,该反应产物是由分子降解试剂的化学反应所产生的。

[0029] 在一个实施方案中,本发明公开了第一聚合物组分与第二聚合物组分的全同立构聚丙烯或聚丙烯的全同立构无规共聚物部分的非均相掺混物组合物,其包含:a) 掺混物 1% 至 30% 重量的第一聚合物组分,b) 掺混物 80% 至 99% 重量的第二聚合物组分,其包含全同立构聚丙烯或丙烯的全同立构无规共聚物和分散在第二聚合物组分之内、颗粒小于直径 10 μ m 的弹性体,其中在全同立构聚丙烯或丙烯的全同立构无规共聚物中共聚合的乙烯

和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 0.0% 和 9% 重量之间, 且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点, 并且其中第二聚合物组分包含全同立构聚丙烯与橡胶和弹性体的内在非均相的掺混物。这种组分掺混物, 其被称作第二聚合物组分, 在本领域通常是已知的, 如热塑性烯烃 (TPO)、抗冲共聚物 (ICP) 和热塑性的硫化橡胶 (TPV)。这些可以以 Santoprene、Uniprene、Nexprene 和 Vegaprene 的名称商购, 其是 TPV 的例子。它们可以以 Softell、Adflex 和 Catalloy 产品进行商购, 其是 TPO 的例子。在该实施方案中第二聚合物组分的组成物限制的仅仅指的是掺混物的全同立构聚丙烯或丙烯的全同立构无规共聚物部分, 其是该实施方案的第二聚合物组分。

[0030] 在另一个实施方案中, 本发明公开了非均相掺混物组合物, 包含 :a) 掺混物 20% 至 99% 重量的第一聚合物组分, b) 掺混物 80% 至 1% 重量的第二聚合物组分, 其包含丙烯的无规共聚物, 其中共聚物中共聚合的乙烯和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 0.0% 和 9% 重量之间, 且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点。

[0031] 在另一个实施方案中, 本发明公开了非均相掺混物组合物, 包含 :a) 掺混物 20% 至 99% 重量的第一聚合物组分, b) 掺混物 80% 至 99% 重量的第二聚合物组分, 其包含丙烯的无规共聚物, 其中共聚物中共聚合的乙烯和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 2.0% 和 9% 重量之间, 且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点, 其中第一聚合物组分和第二聚合物组分的掺混物除了包含上述组分之外还包含增塑剂。

[0032] 在另一个实施方案中, 本发明公开了非均相掺混物组合物, 包含 :a) 掺混物 20% 至 99% 重量的第一聚合物组分, b) 掺混物 80% 至 99% 重量的第二聚合物组分, 其包含丙烯的无规共聚物, 其中共聚物中共聚合的乙烯和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 2.0% 和 9% 重量之间, 且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点, 其中第一聚合物组分和第二聚合物组分的掺混物除了包含上述组分之外还包含增塑剂, 且其中第一聚合物组分、第二聚合物组分和增塑剂的最终掺混物满足下列关系 :

[0033] $1\% \text{ 正割弯曲模量 (kpsi)} = -7.0963 \ln[(\text{MFRg}/10\text{min})^{2x} \text{ 拉伸强度 } 0.5] + 85.88$ 。
更优选, $1\% \text{ 正割弯曲模量 (kpsi)} = -7.0963 \ln[(\text{MFRg}/10\text{min})^{2x} \text{ 拉伸强度 } 0.5] + 83.88$ 。
更优选, $1\% \text{ 正割弯曲模量 (kpsi)} = -7.0963 \ln[(\text{MFRg}/10\text{min})^{2x} \text{ 拉伸强度 } 0.5] + 80.88$ 。

[0034] 在另一个实施方案中, 本发明公开了非均相掺混物组合物, 包含 :a) 掺混物 20% 至 99% 重量的第一聚合物组分, b) 掺混物 80% 至 99% 重量的第二聚合物组分, 其包含丙烯的无规共聚物, 其中共聚物中共聚合的乙烯和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 2.0% 和 9% 重量之间, 且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点, 其中第二聚合物组分的 MFR 小于 10g/10min, 其中第一聚合物组分和第二聚合物组分的掺混物除了包含上述组分之外还包含增塑剂, 其中第一聚合物组分、第二聚合物组分和增塑剂的最终掺混物满足下列关系 :

[0035] $1\% \text{ 正割弯曲模量 (kpsi)} = -7.0963 \ln[(\text{MFRg}/10\text{min})^{2x} \text{ 拉伸强度 } 0.5] + 85.88$ 。
更优选, $1\% \text{ 正割弯曲模量 (kpsi)} = -7.0963 \ln[(\text{MFRg}/10\text{min})^{2x} \text{ 拉伸强度 } 0.5] + 83.88$ 。
更优选, $1\% \text{ 正割弯曲模量 (kpsi)} = -7.0963 \ln[(\text{MFRg}/10\text{min})^{2x} \text{ 拉伸强度 } 0.5] + 80.88$ 。

[0036] 在另一个实施方案中, 本发明公开了非均相掺混物组合物, 包含 :a) 掺混物 1% 至 99% 重量的第一聚合物组分, b) 掺混物 1% 至 99% 重量的第二聚合物组分, 其包含丙烯的无规共聚物, 其中共聚物中共聚合的乙烯和 α -烯烃的百分比在第二聚合物组分的 0.0%

和 9%重量之间,且其中第二聚合物组分具有高于大约 110°C 的熔点,其中在最终掺混物中保持所述第一聚合物组分的玻璃态转化温度。

[0037] 可以理解,在任何或所有上述实施方案的范围内,第二聚合物组分的 MFR 小于 200g/10min,小于 150g/10min,小于 100g/10min,小于 75g/10min,小于 50g/10min,小于 30g/10min,小于 20g/10min 或优选小于 10g/10min 或小于 5g/10min 或小于 3g/10min 或小于 2g/10min。

[0038] 当然,在任何或所有上述实施方案的背景下,聚合物掺混物可以包含加入的工艺用油。工艺用油可以由下列组成:石蜡油,芳烃油,低聚酯和醚以及通常用于聚烯烃化合物的任何其它增塑剂。

[0039] 可以理解,在任何或所有上述实施方案的背景下,聚合物掺混物可以包含其它各种添加剂,这种添加剂因为提高特性的要求而存在,或可以由于单一组分的加工需求而存在。这些化合物可以包括填料和/或强化材料。这些包括碳黑,粘土,滑石粉,碳酸钙,云母,硅胶,硅酸盐,其组合等等。可以加入的添加剂包括例如阻燃剂,抗氧化剂,增塑剂,色素,硫化或固化剂,硫化或硬化促进剂,硫化迟延剂,加工助剂,阻燃剂,粘性树脂,等等。可以用于提高性能的其它添加剂包括防粘剂、着色剂。还可以使用润滑剂、脱模剂、成核剂、增强剂和填充剂(包括颗粒、纤维或粉末等等)。

[0040] 当然,任何或所有上述实施方案涉及制备包含第一和第二聚合物组分的热塑性掺混物的方法。该方法包括:(a) 在聚合催化剂的存在下,将丙烯或丙烯与一或多种选自 C_2 或 C_3-C_{20} α -烯烃的单体的混合物聚合,其中获得包含至少 90%重量聚合丙烯的基本上全同立构的丙烯聚合物;(b) 在手性金属茂催化剂的存在下,将乙烯和丙烯的混合物聚合,其中获得乙烯和丙烯的可结晶共聚物,其包含高达 35%重量的乙烯,优选高达 20%重量的乙烯,并且包含全同立构的可结晶丙烯序列;和(c) 将步骤(a)的丙烯聚合物与步骤(b)的可结晶共聚物掺混,形成掺混物。在掺混过程期间,可以加入增塑剂和无机填料。适合于制备晶体和半结晶的聚丙烯共聚物的前手性催化剂包括描述在下列中的那些:美国专利 US 5,145,819;5,304,614;5,243,001;5,239,022;5,329,033;5,296,434;5,276,208;5,672,668;5,304,614;和 5,374,752;和 EP 549 900 和 576 970,将所有的充分引入本文中作为参考。另外,金属茂例如描述在美国专利 US 5,510,502(充分引入本文中作为参考)中的那些适合于在本发明中使用。

[0041] 应该理解,任何或上述所有实施方案涉及由这些热塑性聚合物掺混物来制备热塑加工的制品的方法。该方法包括:(a) 形成热塑性掺混物(如上面刚刚所描述), (b) 通过本领域中描述的浇铸、吹胀、注塑、挤压、滚塑或压缩模塑来形成热塑制品, (c) 在温度不超出 170°C 的条件下,将得到的制品退火 20 天以内的时间,和 (d) 通过将制品延长不大于原始尺寸的 700%,将制品单向或双向地定向。退火和/或定向可以在一道工序中进行,或可以按照特殊的顺序操作来进行。

[0042] 应该理解,任何或所有上述实施方案,包括组合物和形成方法,除了包含 3 至 20 个碳原子之间的 α -烯烃例如丁烯、己烯或辛烯单体之外,第一聚合物组分还可以包含乙烯。这些物质在本公开内容中统称为 α -烯烃。优选,乙烯存在的数量(重量)超过 α -烯烃的存在数量,优选超过 α -烯烃的两倍重量,优选超过 α -烯烃的三倍重量,优选超过 α -烯烃的四倍重量。我们相信,以相比于 α -烯烃更多的重量加入乙烯,可以导致第一个和第二

聚合物组分的非均相掺混物的形成。

[0043] 本发明的效果可以用组合物的性能来举例说明。创造同时具有柔软和容易模压性能、并且还具有出色的拉伸、伸长率和撕裂强度的、基于 iPP 的组合物已经成为一种挑战。本发明的材料是韧性且柔软的,同时在模塑和成形所需要的温度下还容易成为流体。在本申请中,

[0044] ●柔软表明组合物具有小于 45kpsi 的弯曲模量 (1% 正割),优选小于 35kpsi,优选小于 25kpsi,且更优选小于 15kpsi。

[0045] ●容易模压是指同时具有:(1)MFR@230℃大于 50g/10min,优选大于 80g/10min,优选大于 100g/10min,最优选大于 150g/10min,和(2)结晶温度大于 60℃,优选大于 75℃,且更优选大于 90℃。

[0046] ●高拉伸强度是指极限拉伸强度大于 500psi,优选大于 700psi,且更优选大于 1000psi。

[0047] ●高伸长率是指毁坏伸长率应该大于 100%,优选大于 200%,且更优选大于 300%。

[0048] ●高模头 C 撕裂强度是指模头 C 撕裂强度大于 150lb/in,优选大于 225lb/in,且更优选大于 300lb/in。

[0049] 上述讨论中,上述数字限制是建议性的,而非关联性的。因此,一些缺乏某些参数的本发明组合物的构思是在本发明范围内的,尽管在所有或大部分其它时候是超过这些值的。

第一聚合物组分:

[0050] 本发明的聚合物掺混组合物的第一聚合物组分包含丙烯和乙烯的可结晶共聚物,任选带有少量 α -烯烃,具有下面的特性。与结晶聚合物不同,可结晶聚合物被定义为一种聚合物组分,其中该聚合物在室温下在 120 小时的等待阶段中通过单独或重复地机械膨胀样品或通过第二聚合物组分接触、所测定的结晶度至少增加至少 1.5 倍或至少 2 倍,聚合物的结晶度按照下面描述的方法利用 DSC 通过熔化热测定,下面将更详细地描述。在一个实施方案中,本发明涉及低分子量丙烯 α -烯烃共聚物的形成,其具有一些或所有下面特征。

组成:

[0051] 共聚物(第一聚合物组分)包含下限 5%或 6%或 8%或 10%重量的乙烯衍生单元至上限 20%或 25%重量的乙烯衍生单元。这些实施方案还包含存在于共聚物中的丙烯衍生单元,其在下限 75%或 80%重量至上限 95%或 94%或 92%或 90%重量的范围内。这些重量百分数基于丙烯和乙烯衍生单元的总重量;即,基于丙烯衍生单元的重量百分数和乙烯衍生单元的重量百分数的和是 100%。在这些范围内,这些共聚物适度结晶的(由差示扫描量热法(DSC)测定),并且特别柔软,同时还保持相当大的拉伸强度和弹性。本文下面详细定义的弹性是这些共聚物从伸长状态的尺寸恢复性能。在乙烯组成低于上述共聚物的限制时,这种聚合物一般是晶体,与结晶性全同立构聚丙烯类似,并且同时具有出色的拉伸强度,但它们不具有合适的柔软性和弹性。在乙烯组成高于共聚物组分的上述限制时,共聚

物基本上是非晶形的。尽管第一聚合物组分有这种组成限制,可以预料,除了丙烯和乙烯之外,其还可以包含少量的、一或多种高级 α -烯烃,只要第一和第二聚合物组分的最终掺混物在形态上是非均相的即可。高级 α -烯烃是具有 3 个或更多个碳原子的那些 α -烯烃,优选少于 20 个碳原子。人们认为,尽管不意味着由此加以限制,但为了本发明的有利效果,第一聚合物组分需要具有最佳数量的聚丙烯结晶度,以便与第二聚合物组分结晶。尽管这种高级乙烯组合物的材料是柔软的,但这些组合物拉伸强度很弱,并且缺乏弹性。总之,本发明实施方案的这种共聚物在没有硫化的情况下显现了硫化橡胶的柔软性、拉伸强度和弹性特征。

[0052] 我们打算,共聚物(第一聚合物组分)可以包含二烯衍生单元。二烯是非共轭的二烯,其可以结合进聚合物中,以促进化学交联反应。将“可以包含二烯”定义为:高于 1% 二烯,或高于 0.5% 二烯,或高于 0.1% 二烯。共聚物中的所有这些百分数按重量计算。通常可以用本领域技术人员熟知的红外技术来确定是否存在二烯。二烯的来源包括:加入到乙烯和丙烯的聚合中的二烯单体,或在催化剂中使用二烯。不管这种二烯的来源如何,应该考虑上面列出的对它们在共聚物中的含量的限制。已经提出,包含共轭二烯的金属茂催化剂可用于烯烃共聚物的形成。然而,与聚合中其它单体的引入相一致,用这种催化剂制备的聚合物将从催化剂中引入二烯。

共聚单体的序列

[0053] 优选,本发明的第一聚合物组分包含具有窄结晶度分布状态的无规共聚物。尽管不意味着由此加以限制,人们相信,第一个聚合物的窄结晶度分布状态是重要的。聚合物的分子间组成分布是通过溶剂中的热分级来测定的。典型的溶剂是饱和烃,例如己烷或庚烷。聚合物的热分级是如下进行的:在 50°C,使第一聚合物组分的样品与庚烷接触,同时轻微的间歇搅拌。如果 48 小时之后,不超过 25%、优选不超过 10%、更优选不超过 5% 的第一聚合物组分不能溶解,那么聚合物具有窄的结晶度分布状态。

[0054] 第一聚合物组分,有规立构丙烯序列的长度和分布与基本上无规统计共聚合一致。众所周知,序列长度和分布与共聚竞聚率有关。基本上无规的共聚物是竞聚率乘积为 2 或小于 2 的共聚物。在立构嵌段结构中,PP 序列的平均长度大于具有相似组成的基本上无规的共聚物。具有立构嵌段结构的现有技术聚合物,具有与这些嵌段结构一致的 PP 序列的分布状态,而不是统计上基本上无规的分布。聚合物的竞聚率和序列分布可以用 C-13 NMR 测定,其相对于相邻丙烯残基来定位共聚单体残基。为了制备具有所需的无规度和窄组成分布状态的共聚物,合乎需要的是,使用:(1) 单一位点催化剂,和 (2) 较好混合的连续流搅拌罐聚合反应器,其能提供使第二聚合物组分的基本上所有聚合物链增长的均匀聚合环境。

[0055] 为了结晶,第一聚合物组分具有足够长的有规立构的丙烯序列。第一聚合物组分的这些有规立构的丙烯序列可以与第二聚合物组分中丙烯的有规立构性相适应。例如,如果第二聚合物组分主要是全同立构聚丙烯,那么第一聚合物组分(如果使用的话)是具有全同立构丙烯序列的共聚物。例如,如果第二聚合物组分主要是间规聚丙烯,那么第一聚合物组分是具有间规序列的共聚物。人们相信,在聚合物掺混组合物中,有规立构的这种匹配性可提高组分的相容性,使不同结晶度的聚合物的溶解性和相容性得到改善。优选,通过用

手性金属茂催化剂聚合,获得第一聚合物组分的上述特性。在进一步实施方案中,本发明组合物的第一聚合物组分包含可结晶的丙烯序列。

[0056] 描述乙烯-丙烯共聚物的分子特征的一种方法是单体序列分布状态。从具有已知平均组成的聚合物开始,单体序列分布状态可以使用光谱分析来测定。碳 13 核磁共振谱 (^{13}C NMR) 可以用于这种目的,并且可通过光谱峰值的积分,用于建立二单元组和三单元组分布状态。(如果 ^{13}C NMR 不能用于这种分析,通常获得基本上低级的 r_1r_2 乘积)。竞聚率乘积更充分地描述在下列文献中:Textbook of Polymer Chemistry, F.W. Billmeyer, Jr., Interscience Publishers, 纽约, p. 221 et seq. (1957)。

[0057] 在 r_1 是乙烯的反应性、 r_2 是丙烯的反应性的情况下,可以使用下面的式子,由测定的二单元组分布状态(在这种命名中的 PP, EE, EP 和 PE) 计算竞聚率乘积 r_1r_2 : $r_1r_2 = 4(\text{EE})(\text{PP})/(\text{EP})^2$ $r_1 = K_{11}/K_{12} = [2(\text{EE})/\text{EP}]\text{Xr}_2 = K_{22}/K_{21} = [2(\text{PP})/(\text{EP})]\text{XP} = (\text{PP}) + (\text{EP}/2)\text{E} = (\text{EE}) + (\text{EP}/2)$ 其中 $\text{Mol \% E} = [(\text{E})/(\text{E}+\text{P})]*100\text{X} =$ 在反应器中的 E/P; K_{11} 和 K_{12} 是乙烯的动力学插入常数; K_{21} 和 K_{22} 是丙烯的动力学插入常数。

[0058] 正如本领域技术人员已知的那样,0 的竞聚率乘积 r_1r_2 可以定义“交替”共聚物,认为 1 的竞聚率乘积可以定义“统计上无规的”共聚物。换句话说,具有在 0.6 和 1.5 之间的竞聚率乘积 r_1r_2 的共聚物一般是无规共聚物(在严格理论术语中,通常只有具有竞聚率乘积 r_1r_2 大于 1.5 的共聚物包含相对长的均聚物序列,并且被认为是“嵌段”共聚物)。本发明的共聚物具有小于 1.5、或小于 1.3 或小于 1.0 或小于 0.8 的竞聚率乘积 r_1r_2 。在本发明实施方案的聚合物链中,共聚单体的基本上均匀分布通常可消除在本文所公开分子量(加权平均)的聚合物链内产生显著数量的丙烯单元或序列的可能性。

有规立构

[0059] 用聚合催化剂制备第一聚合物组分,当在第二个聚丙烯中的所有或基本上所有丙烯序列是全同立构的时,其主要或基本上形成全同立构聚丙烯。尽管如此,用于形成第一聚合物组分的聚合催化剂在丙烯的引入过程中将会引入立体和区域偏差。立体偏差是指那些,其中不是全同立构的立构规整度的链中的丙烯插入及相邻甲基的取向不是外消旋的。一种区域偏差是在丙烯被亚甲基或甲基二烯(methyldiene)基团插入情况下的区域偏差,其中亚甲基或甲基二烯基团与在它之前插入丙烯中的类似基团邻接。另一种区域偏差是在以 1,3 插入来代替较常见的 1,2 插入的丙烯插入情况下的偏差。在第一聚合物组分中引入共聚单体之后,这种偏差更普遍。由此,对于第一聚合物组分,在全同立构有规立构序列(例如三元组或五元组)中丙烯的分数小于 1,并且随着第一聚合物组分的共聚单体含量的增加而降低。尽管不想受这种理论束缚,在使用这些丙烯共聚物作为第一聚合物组分时,在丙烯引入过程中、尤其在共聚单体数量增加的情况下、引入这些偏差是重要的。尽管存在这些偏差,但第一聚合物组分在共聚单体的分布方面是统计上无规的。

三单元组立构规整度

[0060] 说明本发明实施方案的丙烯单元的立构规整度的辅助方法是使用三单元组立构规整度。聚合物的三单元组立构规整度是三个相邻丙烯单元的序列的相对立构规整度,该序列是由头尾相接的键组成的链,表示为 m 和 r 序列的二元组合。对于本发明的共聚物,其

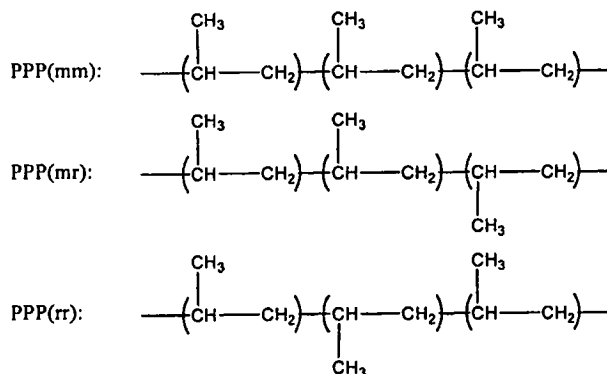
通常表示为：特定立构规整度的单元数目与共聚物中所有丙烯三单元组的比例。

[0061] 丙烯共聚物的三单元组立构规整度 (mm 分数) 可以用丙烯共聚物的 ^{13}C NMR 光谱 PPP(mm)

和下面的公式测定：
$$\text{mm 分数} = \frac{\text{PPP(mm)}}{\text{PPP(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPP(rr)}}$$
 其中 PPP(mm)、

PPP(mr) 和 PPP(rr) 表示峰面积, 该峰面积得自于下面三个丙烯单元链 (由头-尾接的键

组成) 的第二个单元的甲基:



按照美国专利

US 5,504,172 中描述的方法测定丙烯共聚物的 ^{13}C NMR 光谱。可以将与甲基碳区域有关的谱 (百万分之 (ppm) 19-23) 分成第一个区域 (21.2-21.9ppm)、第二个区域 (20.3-21.0ppm) 和第三个区域 (19.5-20.3ppm)。参考在期刊 Polymer, Volume 30(1989)1350 页中的文章来确定谱中每个峰的归属。

[0062] 在第一个区域中, 三个丙烯单元链 (由 PPP(mm) 代表) 中的第二个单元的甲基产生共振。

[0063] 在第二个区域中, 三个丙烯单元链 (由 PPP(mr) 代表) 中的第二个单元的甲基产生共振, 相邻单元是丙烯单元和乙烯单元的丙烯单元的甲基 (PPE-甲基) 产生共振 (在 20.7ppm 附近)。

[0064] 在第三个区域中, 三个丙烯单元链 (由 PPP(rr) 代表) 中的第二个单元的甲基产生共振, 相邻单元是乙烯单元的丙烯单元的甲基 (EPE-甲基) 产生共振 (在 19.8ppm 附近)。

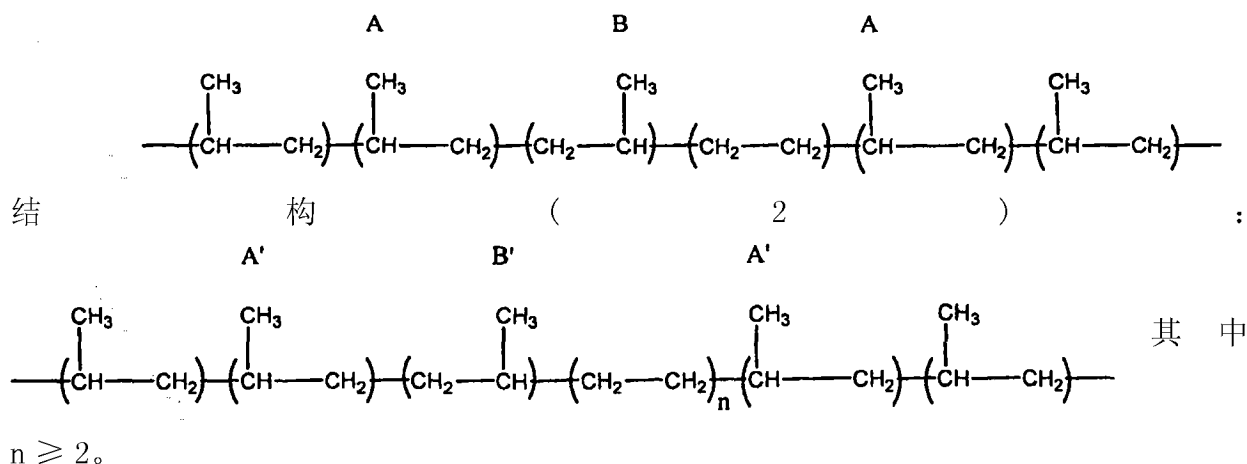
在丙烯插入过程中的三单元组立构规整度和偏差的计算

[0065] 三单元组立构规整度的计算列在美国专利 US 5,504,172 中所示的工艺中。从得自于第二个区域和第三个区域的总峰面积的峰面积中扣除丙烯插入 (2,1 和 1,3) 过程中偏差产生的峰面积, 可以获得基于 3 个丙烯单元链 (PPP(mr) 和 PPP(rr)) (由头-尾接的键组成) 的峰面积。由此, 可以评价 PPP(mm)、PPP(mr) 和 PPP(rr) 的峰面积, 由此, 可以测定丙烯单元链 (由头-尾接的键组成) 的三单元组立构规整度。

[0066] 本发明实施方案的丙烯共聚物具有大于 75% 或大于 80% 或大于 82% 或大于 85% 或大于 90% 的三个丙烯单元的三单元组立构规整度 (通过 ^{13}C NMR 测定)。

丙烯插入 (2,1 和 1,3 插入) 中的立体和区域偏差

[0067] 通过 2,1 (尾对尾) 或 1,3 (首尾相连) 插入, 可以较小程度地发生丙烯的插入。2,1 插入的例子示于下面的结构 1 和 2 中。结构 (1):



[0068] 碳 A 的峰和碳 A' 的峰出现在第二个区域。碳 B 的峰和碳 B' 的峰出现在上述第三个区域。在出现在第一个至第三个区域的峰之中,不是基于 3 个丙烯单元链(由头-尾接的键组成)的峰是基于 PPE- 甲基、EPE- 甲基、碳 A、碳 A'、碳 B 和碳 B' 的峰。

[0069] 通过 PPE- 次甲基(在 30.8ppm 附近共振)的峰面积,可以评价基于 PPE- 甲基的峰面积,通过 EPE- 次甲基(在 33.1ppm 附近共振)的峰面积,可以评价基于 EPE- 甲基的峰面积。通过碳 B 的甲基直接键合的次甲基碳(在 33.9ppm 附近共振)的两倍峰面积,可以评价基于碳 A 的峰面积;通过碳 B' 的甲基的相邻次甲基碳(在 33.6ppm 附近共振)的峰面积,可以评价基于碳 A' 的峰面积。通过相邻次甲基碳(在 33.9ppm 附近共振)的峰面积,可以评价基于碳 B 的峰面积;通过相邻次甲基碳(在 33.6ppm 附近共振),还可以评价基于碳 B' 的峰面积。

[0070] 从第二个区域和第三个区域的总峰面积中减去这些峰面积,可以获得基于三个丙烯单元链(PPP(mr) 和 PPP(rr))(由头-尾接的键组成)的峰面积。由此,可以评价 PPP(mm)、PPP(mr) 和 PPP(rr) 的峰面积,并且可以测定丙烯单元链(由头-尾接的键组成)的三单元组立构规整度。

[0071] 对于丙烯弹性体中所有的丙烯插入来说,参考期刊 Polymer, vol. 30(1989), p. 1350 中的文章,通过下面的式子计算 2,1- 插入的比例。基于 2,1 插入的逆向插入单元的比例(%) = $[0.25I_{\alpha\beta}(\text{结构(ii)}) + 0.5I_{\alpha\beta}(\text{结构(ii)})] \times 100 / [I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta}(\text{结构(ii)}) + 0.5(I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\beta}(\text{结构(i)}) + I_{\alpha\delta})]$

[0072] 上式中峰的命名是按照 Carman et.al.(在期刊 Rubber Chemistry and Technology, Vol. 44(1971), pg. 781 中)的方法制订的,其中 $I_{\alpha\delta}$ 表示 $\alpha\delta^+$ 仲碳原子峰的峰面积。由于峰的重叠,很难从 $I_{\alpha\beta}(\text{结构(ii)})$ 中分离 $I_{\alpha\beta}(\text{结构(i)})$ 的峰面积。因此,可以替代具有相应面积的碳峰。

[0073] 1,3 插入的测定需要测定 $\beta\gamma$ 峰。两个结构可归属于 $\beta\gamma$ 峰:(1) 丙烯单体的 1,3 插入;和 (2) 由丙烯单体的 2,1- 插入继之以两个乙烯单体。该峰被描述为 1.3 插入峰,并且我们使用美国专利 US5, 504, 172 中描述的方法,其描述了这种 $\beta\gamma$ 峰,并且应该理解,其表示四个亚甲基单元的序列。这些偏差量的比例(%)可以用 $\beta\gamma$ 峰(在 27.4ppm 附近共振)面积除以所有甲基峰和 $\beta\gamma$ 峰面积 1/2 的和,而后将得到的值乘以 100 来测定。如果使用烯烃聚合催化剂使三个或更多碳原子的 α - 烯烃聚合,则在所得到的烯烃聚合物分子中存在许多逆向插入的单体单元。在通过三个或更多碳原子的 α - 烯烃的聚合(在手性

金属茂催化剂的存在下)所制备的聚烯烃中,除了常见的 1,2-插入之外,还出现 2,1-插入或 1,3-插入,以使在烯烃聚合物分子中形成逆向插入单元例如 2,1-插入或 1,3-插入(参见, *Macromolecular Chemistry Rapid Communication*, Vol. 8, pg. 305 (1987), by K. Soga, T. Shiono, S. Takemura and W. Kaminski)。

[0074] 在所有丙烯插入中,基于丙烯单体的 2,1-插入,本发明实施方案逆向插入的丙烯单元的比例(用 ^{13}C NMR 测定)大于 0.5%,或大于 0.6%。

[0075] 基于丙烯单体的 1,3-插入,本发明实施方案的逆向插入丙烯单元的比例(用 ^{13}C NMR 测定)大于 0.05%,或大于 0.06%,或大于 0.07%,或大于 0.08%,或大于 0.085%。

分子间结构

均匀分布状态

[0076] 均匀分布状态定义为:在共聚物的组成和在聚合的丙烯的立构规整度两者中统计上可忽略的分子间差别。对于具有均质分布状态的共聚物,它必须满足两个独立的试验的要求:(i) 如下所述的立构规整度的分子间分布状态;和(ii) 组成的分子间分布状态。这些试验分别是测量聚合丙烯的立构规整度和共聚物组成的统计上可忽略的分子间差别的尺度。

立构规整度的分子间分布状态

[0077] 本发明实施方案的共聚物在不同链之间(分子间)的聚合丙烯的立构规整度具有统计上可忽略的分子间差别。这是通过热分级测定的,通常在慢慢地升高温度的条件下、在单一溶剂中进行可控的溶解。典型的溶剂是饱和烃,例如己烷或庚烷。这种可控的溶解法通常用于分离具有不同结晶度(由于全同立构丙烯序列中的差别)的相似聚合物,如 *Macromolecules*, Vol. 26, pg. 2064 (1993) 中的文章所示。对于本发明实施方案的共聚物,在丙烯单元的立构规整度测定结晶程度的情况下,我们期望这种分级方法可以根据所引入丙烯的立构规整度来分离分子。这种方法描述如下。

[0078] 在本发明的实施方案中,至少 75%重量、或至少 80%重量、或至少 85%重量、或至少 90%重量、或至少 95%重量、或至少 97%重量、或至少 99%重量的共聚物可溶于单一温度级分中,或可溶于两个相邻温度级分中,同时其余的共聚物可溶于紧接前面的温度级分或接着的后面温度级分中。这些百分数是例如在己烷中的馏分,从 23°C 开始,后续馏分是高于 23°C 大约 8°C 的馏分。满足这种分级需求意味着聚合物具有聚合丙烯的立构规整度的统计上可忽略的分子间差别。

[0079] 对于分级,使用沸腾的戊烷、己烷、庚烷和甚至二乙醚进行分级。在这种沸腾的溶剂分级中,本发明实施方案的聚合物可以完全溶于每个溶剂中,呈现不可解析的信息。为此,我们按照本文上面和详述的内容来选择进行分级,以便发现在这些传统分级中的点,以更充分地描述我们的聚合物,和聚合丙烯的立构规整度的令人惊讶和意想不到的可忽略的分子间差别。

分子间组成和立构规整度分布状态的测定

[0080] 共聚物的分子间组成分布状态按照如下所述进行测定。将标称 30 克的共聚物切成边长大约 1/8" (3mm) 的小立方体。将其与 50mg Irganox 1076 (一种抗氧化剂, 可从 Ciba-Geigy Corporation 商购) 一起加入到带有螺帽密封的厚壁玻璃瓶中。然后, 将 425mL 己烷 (正构和异构体的主要混合物) 加入到瓶中, 将密封的瓶在 23°C 保持 24 小时。在此阶段结束后, 倾析溶液, 用额外的己烷处理残余物 24 小时。在此阶段结束后, 将两个己烷溶液合并, 蒸发, 产生在 23°C 可溶解的聚合物残余物。向残余物中加入足够的己烷, 将体积调到 425mL, 将瓶在带盖的循环式水浴锅中、在 31°C 保持 24 小时。将可溶性聚合物倾析, 加入额外量的己烷, 在 31°C 另外保持 24 小时, 而后倾析。用这样的方式, 在阶段之间以大约 8°C 的温度增加, 获得可在 40°C、48°C、55°C 和 62°C 溶解的共聚物馏分。对于高于大约 60°C 的所有温度, 如果用庚烷代替己烷来作为溶剂, 温度可以提高至 95°C。将溶解的聚合物干燥, 称重并通过上述 IR 技术分析以 wt. % 乙烯含量形式的组成。在相邻温度级分中获得的溶解的馏分是上面说明书中的相邻馏分。

组成的分子间分布状态

[0081] 本发明实施方案的共聚物具有统计上可忽略的组成的分子间差别, 该分子间差别是不同链之间 (分子间) 的丙烯与乙烯的比例。这种组成分析是通过上述的受控热溶解法、利用所获得的聚合物馏分的红外光谱来分析的。

[0082] 统计上可忽略的组成的分子间差别的量度是, 这些级分中的每一个具有组成 (wt. % 乙烯容量), 其与全部共聚物该平均 wt. % 乙烯含量的差值小于 1.5wt. % (绝对值), 或小于 1.0wt. % (绝对值), 或小于 0.8wt. % (绝对值)。满足这种级分的要求, 意味着聚合物具有统计上可忽略的组成的分子间差别, 其是丙烯与乙烯的比例。

立构规整度的分子内分布状态

[0083] 本发明实施方案的共聚物具有立构规整度的统计上可忽略的分子内差别, 其是由于沿着相同链 (分子内部) 的片段的丙烯单元的全同立构取向造成的。这种组成分析是由差示扫描量热、电子显微镜检查和弛豫测定 ($T_{1\rho}$) 的详细分析来推断的。在立构规整度的显著分子内差别的情况下, 将形成 '立构嵌段' 结构, 其中彼此邻接的全同立构丙烯残基的数目远远大于统计上的数目。进一步的, 这些聚合物的熔点取决于结晶度, 这是由于更多的嵌段聚合物具有更高的熔点, 以及在室温溶剂中具有减低的溶解性。

均匀性

[0084] 将均匀性定义为共聚物的组成和聚合丙烯的立构规整度两者的统计上可忽略的分子内差别。为了使共聚物均匀, 它必须满足两个独立试验的要求: (i) 如下所述的立构规整度的分子内分布状态; 和 (ii) 组成的分子内分布状态。这些试验分别是测量聚合丙烯的立构规整度和共聚物组成的统计上可忽略的分子内差别的尺度。

组成的分子内分布状态

[0085] 本发明实施方案的共聚物具有统计上可忽略的组成的分子内差别, 其是沿着相同链 (分子内) 的片段的丙烯与乙烯的比例。对于在 15,000-5,000,000 或 20,000-1,000,000

范围内的分子量,这种组成分析是由合成这些共聚物所使用的方法以及共聚物的序列分布分析的结果来推断的。

熔点和结晶度

[0086] 第一聚合物组分具有单一熔点。熔点是用 DSC 测定的。第一聚合物组分具有上限小于 110℃、或小于 90℃、或小于 80℃、或小于 70℃至下限大于 25℃、或大于 35℃、或大于 40℃、或大于 45℃的熔点。通常,本发明的第一聚合物组分具有大约 105℃和 0℃之间的熔点。优选,熔点在大约 90℃和 20℃之间。最优选,第一聚合物组分具有下限大于 1.0 焦耳每克 (J/g)、或大于 1.5J/g、或大于 4.0J/g、或大于 6.0J/g、或大于 7.0J/ 至上限小于 125J/g、或小于 100J/g、或小于 75J/g、或小于 60J/g、或小于 50J/g、或小于 40J/g、或小于 30J/g 的熔化热。不希望被理论束缚,我们相信,本发明实施方案的共聚物具有通常的全同立构可结晶丙烯序列,并认为上述熔化热是由于这些晶体片段熔融造成的。

[0087] 在另一个实施方案中,本发明的共聚物具有可以用下式计算的熔化热: $H_f > 311 * (E - 18.5)^2 / T$ 其中: H_f = 如下所述测量的熔化热 E = 按照下述测量的共聚物的乙烯含量 (衍生自乙烯的平均单元);和是第一聚合物组分的聚合温度。

分子量和多分散指数

[0088] 分子量分布 (MWD) 是测定给定聚合物样品中的分子量范围。众所周知, MWD 的宽度的特点在于:各种平均分子量的比例,例如重均分子量与数均分子量的比例, M_w/M_n , 或 Z 均分子量与重均分子量的比例, M_z/M_w 。

[0089] M_z 、 M_w 和 M_n 可以使用凝胶渗透色谱法 (GPC) (亦称筛析色谱法 (SEC)) 测定。这种技术使用一种仪器,该仪器包括:装满多孔珠粒的柱、洗脱溶剂和检测器,以便分离不同大小的聚合物分子。在典型的测定中,使用的 GPC 仪器是配备有 ultrastyro 凝胶柱的 Waters 色谱,在 145℃下操作。使用的洗脱溶剂是三氯苯。使用十六个精确知道分子量的聚苯乙烯标准样品来校正柱。由标准样品获得的聚苯乙烯保留体积与试验的聚合物的保留体积的关系得到聚合物分子量。

[0090] 平均分子量 M 可以由下列表达式计算:
$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

[0091] 其中 N_i 是具有分子量 M_i 的分子的数目。当 $n = 0$ 时, M 是数均分子量 M_n 。当 $n = 1$ 时, M 是重均分子量 M_w 。当 $n = 2$ 时, M 是 Z 均分子量 M_z 。所想要的 MWD 函数 (例如 M_w/M_n 或 M_z/M_w) 是相应 M 值的比值。 M 和 MWD 的测定在本领域是众所周知的,并且在例如下列中进行了更详细的讨论:Slade, P. E. Ed., Polymer MolecularWeights Part II, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems 3rd ed, HemispherePub. Corp., NY, (1989) 155-160; U. S. Patent No. 4,540,753; Verstrate 等人, Macromolecules, Vol. 21, (1988) pg. 3360; 和其中引用的参考文献。

[0092] 在本发明的实施方案中,包括具有 10,000-50,000、或 20,000 至 1,000,000 的重均分子量 (M_w)、并且分子量分布 M_w/M_n [有时称为“多分散指数” (PDI)] 从 1.5 或 1.8 的下限至 40 或 20 或 10 或 5 或 3 的上限的共聚物。

在 230℃ 的熔体流动速率

[0093] 第一聚合物组分具有下列的 MFR@230℃ : 大于 250g/10min, 大于 300g/10min, 大于 400g/10min, 大于 500g/10min, 大于 600g/10min, 大于 750g/10min, 大于 1000g/10min, 大于 1300g/10min, 大于 1600g/10min, 大于 2000g/10min, 和 / 或 小于 7500g/10min, 小于 6500g/10min, 小于 5500g/10min, 小于 4500g/10min, 小于 3000g/10min 和 小于 2500g/10min。

制备方法

[0094] 聚合工艺是在较好混合的连续进料聚合反应器中进行的单级、稳定状态的聚合。聚合可以在溶液中进行, 不过也包括满足单级聚合和连续进料反应器要求的其它聚合方法, 例如气相或浆液聚合。

[0095] 可以将该方法描述为连续的、非间歇方法, 在稳态运行下, 可以作为其例证的是, 所除去的单位时间产生聚合物的数量基本上等于单位时间从反应容器中排出的聚合物数量。“基本上等于”是指单位时间产生的聚合物和单位时间排出的聚合物的这些数量彼此之间的比例是 0.9 : 1 ; 或 0.95 : 1 ; 或 0.97 : 1 ; 或 1 : 1。在这种反应器中, 具有基本上均质的单体分布状态。同时, 与多阶段或多反应器组 (两个或多个) 对比, 聚合基本上是在单步或阶段或在单反应器中完成的。对于制备共聚物的基本上所有的时间都存在这些条件。

[0096] 通常, 不以任何方式限制本发明的范围, 对于第一聚合物组分的制备, 进行本发明方法的一种手段如下 : (1) 将液体丙烯引进搅拌釜反应器中, 搅拌釜反应器中完全或部分充满液体, 该液体包含溶剂、第一聚合物组分以及溶解的未反应单体以及催化剂组分, (2) 以蒸汽或液相形式通过喷嘴引入催化剂体系, (3) 将原料乙烯气体和任选的高 α -烯烃引入到本领域众所周知的反应器的气相中, 或喷到液相中, (4) 反应器包含液相和气相, 液相基本上由丙烯以及溶解的乙烯组成, 气相所有单体的蒸汽, (5) 可以通过蒸发丙烯的回流 (自冷作用) 以及用冷却螺旋管、夹套等等来控制反应器温度与压力, (6) 用催化剂的浓度、温度来控制聚合速率, 和 (7) 通过反应器中乙烯与丙烯的比例 (通过操纵这些组分进入反应器的相对进料速度来控制), 测定聚合物产品的乙烯含量。

[0097] 例如, 典型的聚合工艺包括 : 在包含手性二 (环戊二烯基) 金属化合物和下列中任何一个的催化剂存在下的聚合 : 1) 非配位的相容性阴离子活化剂, 或 2) 铝氧烷活化剂。对美国实践来说, 示范性的催化剂体系描述在美国专利 US 5, 198, 401 中, 将其引入本文作为参考。优选使用铝氧烷活化剂, 要求其数量可以提供大约 1 : 1 至大约 20,000 : 1 或更大比例的铝与金属茂的摩尔比例。优选使用非配位的相容性阴离子活化剂, 要求其数量可以提供 10 : 1 至大约 2 : 3 的双环戊二烯基金属化合物与非配位阴离子的摩尔比。如下进行上述聚合反应 : 在这种催化剂体系的存在下, 在大约 -50℃ 至大约 200℃ 的温度下, 使这种单体反应大约 1 秒至大约 10 小时的时间, 产生共 (三) 聚物, 其具有 300g/10min 和 5000g/10min 之间的 MFR, 和大约 1.8 至大约 4.5 的通过 GPC 测定的 PDI (多分散指数)。

[0098] 尽管本发明方法包括在液相 (浆液、溶液、悬浮液或本体相或其组合) 中使用催化剂体系, 但还可以使用气相聚合。当在气相、浆液相或悬浮液相聚合中使用时, 优选, 催化剂体系是负载的催化剂体系。对美国实践来说, 参见例如美国专利 US 5, 057, 475, 将其引入本

文作为参考。这种催化剂体系还可以包含其它众所周知的添加剂,例如净化剂。对美国实践来说,参见例如美国专利 US 5, 153, 157, 将其引入本文作为参考。可以使用这些方法,不受反应容器类型和进行聚合的模式所限制。如上所述,尽管对于使用负载催化剂体系的系统来说也是成立的,液相方法包括如下步骤:在合适的聚合稀释剂中使乙烯和丙烯与催化剂体系接触,并且在催化剂体系的存在下使单体在足以产生目标分子量和组成的乙烯-丙烯共聚物的时间和温度下反应。

[0099] 按照本发明的另一个实施方案,第一聚合物组分可以包含少量的非共轭二烯,以帮助掺混物的硫化及其它化学改性。优选,二烯的量少于 10wt. %, 优选少于 5wt. %。二烯可以选自用于乙烯丙烯橡胶的硫化的一些二烯,优选亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯和二环戊二烯。较小数量的二烯,典型地少于 4wt. %, 还可以帮助聚合物的星形或支链结构的形成,预计这可以在本发明掺混物的形成和加工过程中具有有利的效果。

用于共聚物制备的催化剂和活化剂

催化剂

[0100] 典型的全同立构聚合方法包括:在包含二(环戊二烯基)金属化合物和下列中任何一个的催化剂存在下的聚合:(1) 非配位的相容性阴离子活化剂,或(2) 铝氧烷活化剂。按照本发明的一个实施方案,该方法包括:在合适的聚合稀释剂中,使乙烯和丙烯与催化剂逐步接触,在一个实施方案中,催化剂包含手性金属茂化合物例如,美国专利 US 5, 198, 401 中描述的二(环戊二烯基)金属化合物和活化剂。美国专利 US 5, 391, 629 还描述了用于制备本发明共聚物的催化剂。

[0101] 可用于制备本发明实施方案的共聚物的下述催化剂体系是具有非配位阴离子(NCA)活化剂和任选清净化化合物的金属茂。聚合是在溶液、浆液或气相中进行的。聚合可以在单反应器工艺中进行。浆液或溶液聚合工艺可以使用低于或高于大气压的压力和 -25°C 至 110°C 范围内的温度。在浆液聚合中,在液相聚合介质(向其中加入乙烯、丙烯、氢气和催化剂)中形成固体颗粒状聚合物的悬浮液。在溶液聚合中,液体介质充当聚合物的溶剂。用作聚合介质的液体可以是烷烃或环烷,例如丁烷,戊烷,己烷或环己烷,或芳烃,例如甲苯,乙苯或二甲苯。对于浆液聚合,还可以使用液体单体。使用的介质在聚合条件下应该是液体,并且应该是相对惰性的。己烷或甲苯可以用于溶液聚合。气相聚合工艺描述在例如美国专利 US 4, 543, 399 ; 4, 588, 790 ; 和 5, 028, 670 中。可以在任何合适的颗粒性物质或多孔载体上承载催化剂,例如聚合物载体或无机氧化物,例如硅胶、氧化铝或两者。负载金属茂催化剂的方法描述在美国专利 US 4, 808, 561 ; 4, 897, 455 ; 4, 937, 301 ; 4, 937, 217 ; 4, 912, 075 ; 5, 008, 228 ; 5, 086, 025 ; 5, 147, 949 ; 和 5, 238, 892 中。

[0102] 丙烯和乙烯是可用于制备本发明实施方案的共聚物的单体,但任选,可以用 C₄ 至 C₂₀ α -烯烃(例如,1-丁烯,4-甲基-1-戊烯,1-己烯或 1-辛烯)替代乙烯或加入到这种聚合物中。

金属茂

[0103] 术语“金属茂”和“金属茂催化剂前体”是本领域已知的术语,是指具有 4、5 或 6 族

过渡金属 M 的化合物,其具有环戊二烯基 (Cp) 配体或可以被取代的配体,至少一个非环戊二烯基衍生的配体 X,和包含零或一个杂原子的配体 Y,配体与 M 配位,并且与其化合价数目相对应。金属茂催化剂前体通常需要用合适的助催化剂(有时称为活化剂)活化,以便得到活性金属茂催化剂,即,具有可以使烯烃配位、插入和聚合的空配位点的有机金属络合物。

[0104] 优选的金属茂是具有两个 Cp 环系作为配体的环戊二烯基复合物。优选,Cp 配体与金属形成弯曲的夹心复合物,并且优选通过桥联基团固定到韧性结构中。环戊二烯基复合物具有通式: $(Cp^1R^1_m)R^3_n(Cp^2R^2_p)MX_q$ 其中优选 Cp^1 和 Cp^2 相同; R^1 和 R^2 各自独立地是卤素或烷基,卤代二价碳基,烷基取代的有机准金属或卤代二价碳基取代的有机准金属基团,包含至多 20 个碳原子; m 优选 1 至 5; p 优选 1 至 5;优选,在相关联的环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R^1 和 / 或 R^2 取代基可以连接在一起,形成包含 4 至 20 个碳原子的环; R^3 是桥联基团; n 是直链中的两个配体之间的原子数目,优选 1 至 8,最优选 1 至 3; M 是具有 3 至 6 的化合价的过渡金属,优选元素周期表的 4、5 或 6 族过渡金属,优选其最高氧化态;每个 X 是非环戊二烯基配体,并且独立地是烷基,氧基烷基,卤代烷基 (halocarbyl),烷基取代的有机准金属,氧基烷基取代的有机准金属或卤代烷基取代的有机准金属基团,包含至多 20 个碳原子; q 等于 M 的化合价减 2。在优选实施方案中, M 是 4 族金属,优选 Hf 或 Zr。在另一个优选实施方案中, $(Cp^1R^1_m)$ 和 $(Cp^2R^2_p)$ 各自独立地是取代的或未取代的茚基。

[0105] 本发明的上述双环戊二烯基金属茂的许多例子公开在美国专利 US 5,324,800; 5,198,401; 5,278,119; 5,387,568; 5,120,867; 5,017,714; 4,871,705; 4,542,199; 4,752,597; 5,132,262; 5,391,629; 5,243,001; 5,278,264; 5,296,434; 和 5,304,614 中。

[0106] 优选的上述类型双环戊二烯基金属茂的说明性的、但非限制性例子是下列的外消旋异构体: $\mu-(CH_3)_2Si(\text{茚基})_2M(Cl)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(\text{茚基})_2M(CH_3)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(\text{四氢茚基})_2M(Cl)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(\text{四氢茚基})_2M(CH_3)_2$, $\mu-(CH_3)_2Si(\text{茚基})_2M(CH_2CH_3)_2$, 和 $\mu-(C_6H_5)_2C(\text{茚基})_2M(CH_3)_2$, 其中 M 是 Zr、Hf 或 Ti, 优选 Hf 或 Zr。优选,在较高温度 (40°C 或更高, 优选 50°C 或更高, 优选 60°C 或更高, 优选 75°C 或更高, 优选 100°C 或更高) 下、在有或者没有氢气 (至多 5 体积%, 优选 0 至 1000ppm) 的条件下使用这些催化剂化合物来制备本文描述的低分子量 (例如 Mn 50,000g/mol 或更低) 的第一共聚物组分。

非配位阴离子

[0107] 正如所提及的那样,金属茂或前体是用非配位阴离子激活的。术语“非配位阴离子”是指不与过渡金属阳离子配位、或只能与阳离子弱配位的阴离子,由此保持可以被中性路易斯碱置换的足够的不稳定性。“相容性”非配位阴离子是当最初形成的复合物分解时而不会降解为中性的那些非配位阴离子。进一步的,阴离子不会将阴离子型取代基或片段转移至阳离子,因此导致它形成中性的四配位金属茂化合物和源于阴离子的中性副产物。按照本发明使用的非配位阴离子是相容的、可以稳定金属茂阳离子 (从平衡它的离子电荷的意义来说) 的那些非配位阴离子,但仍然保持足够的不稳定性,允许在聚合期间被乙烯化的或乙炔化的不饱和单体取代。另外,本发明中使用的阴离子可以是大的或庞大的 (从足够的分子大小的角度来说),从而基本上抑制或防止金属茂阳离子被非可聚合单体的路易斯碱 (其可以存在于聚合工艺中) 中和。典型地,阴离子具有大于或等于 4 埃的分子大小。

[0108] 配位聚合的离子催化剂 (包含被非配位阴离子激活的金属茂阳离子) 的说明出现

在早期工作 EP-A-0 277 003、EP-A-0 277 004、美国专利 US 5, 198, 401 和 5, 278, 119 和 WO 92/00333 中。这些参考文献提出了制备方法, 其中金属茂(二 Cp 和单 Cp) 被阴离子型前体质子化, 以使烷基 / 氢化物基团从过渡金属中提取出来, 使得它既是阳离子的和也非配位阴离子所电荷平衡。还已知的是, 使用不包含活性质子但能够产生活性金属茂阳离子和非配位阴离子两者的离子化的离子化合物。参见, EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 和美国专利 US5, 387, 568。能够将金属茂化合物离子化的反应性的非布朗斯台德酸的阳离子包括: 二茂铁、三苯基碳正离子和三乙基硅阳离子。可以使用能够形成配位复合物(其对水(或其它布朗斯台德或路易斯酸)的降解有抗性)的任何金属或准金属, 或使其包含在第二个活化剂化合物的阴离子中。合适的金属包括但不限于: 铝、金、铂等等。合适的准金属包括但不限于: 硼、磷、硅等等。

[0109] 制备离子催化剂的另外方法使用离子化的阴离子型前体, 其最初是中性路易斯酸, 但当与金属茂化合物进行离子化反应时, 形成阳离子和阴离子。例如三(五氟苯基)硼可以起到提取烷基、氢化物或甲硅烷基配体的作用, 得到金属茂阳离子和稳定化的非配位阴离子; 参见 EP-A-0 427 697 和 EP-A-0 520 732。还可以如下制备加成聚合的离子催化剂: 利用包含金属氧化基团以及阴离子基团的阴离子型前体将过渡金属化合物的金属核氧化; 参见 EP-A-0 495 375。

[0110] 能够将本发明的金属茂化合物阳离子化、并且用得到的非配位阴离子进行后续稳定的合适活化剂的说明性的、但非限制性的例子包括: 三烷基取代的铵盐, 例如: 三乙基铵四苯基硼酸盐; 三丙基铵四苯基硼酸盐; 三(正丁基)铵四苯基硼酸盐; 三甲基铵四(对甲苯基)硼酸盐; 三甲基铵四(邻甲苯基)硼酸盐; 三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐; 三丙基铵四(邻, 对二甲基苯基)硼酸盐; 三丁基铵四(间, 间二甲基苯基)硼酸盐; 三丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼酸盐; 三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐; 三(正丁基)铵四(邻甲苯基)硼酸盐, 等等; N, N-二烷基苯胺鎓盐, 例如: N, N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐; N, N-二甲基苯胺鎓四(七氟萘基)硼酸盐; N, N-二甲基苯胺鎓四(全氟4-联苯基)硼酸盐; N, N-二甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐; N, N-二乙基苯胺鎓四苯基硼酸盐; N, N-2, 4, 6-五甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐, 等等; 二烷基铵盐, 例如: 二-(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐; 二环己基铵四苯基硼酸盐, 等等; 和三芳基磷盐, 例如: 三苯基磷四苯基硼酸盐; 三(甲基苯基)磷四苯基硼酸盐; 三(二甲基苯基)磷四苯基硼酸盐, 等等。

[0111] 合适阴离子型前体的进一步例子包括: 包含稳定正碳离子和相容性非配位阴离子的那些阴离子型前体。这些包括: 托品鎓(tropyllium)四(五氟苯基)硼酸盐; 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐; 苯(重氮鎓)四(五氟苯基)硼酸盐; 托品鎓(tropyllium)苯基三(五氟苯基)硼酸盐; 三苯基甲基苯基-(三(五氟苯基))硼酸盐; 苯(重氮鎓)苯基-三(五氟苯基)硼酸盐; 托品鎓(tropyllium)四(2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼酸盐; 三苯甲基四(2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼酸盐; 苯(重氮鎓)四(3, 4, 5-三氟苯基)硼酸盐; 托品鎓(tropyllium)四(3, 4, 5-三氟苯基)硼酸盐; 苯(重氮鎓)四(3, 4, 5-三氟苯基)硼酸盐; 托品鎓(tropyllium)四(3, 4, 5-三氟苯基)铝酸盐; 三苯甲基四(3, 4, 5-三氟苯基)铝酸盐; 苯(重氮鎓)四(3, 4, 5-三氟苯基)铝酸盐; 托品鎓(tropyllium)四(1, 2, 2-三氟乙烯基)硼酸盐; 三苯甲基四(1, 2, 2-三氟乙烯基)硼酸盐; 苯(重氮鎓)四(1, 2, 2-三氟乙烯基)硼酸盐; 托品鎓(tropyllium)四(2, 3, 4, 5-四氟苯基)硼酸盐; 三苯甲基四(2,

3,4,5- 四氟苯基) 硼酸盐; 苯(重氮鎓) 四(2,3,4,5- 四氟苯基) 硼酸盐, 等等。可以使用含有助催化剂 N,N- 二甲基苯胺鎓四(五氟苯基) 硼酸盐的 $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{茛基})_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ 的催化剂体系。

[0112] 在优选实施方案中, 活化的助催化剂、前体离子化合物包含阴离子型 13 族元素复合物, 其具有四个卤化的芳烃配体, 典型地比在确定的现有技术中举例说明的取代的四苯基硼化合物体积大。本发明的芳烃配体由多环芳香烃和芳香环组合体组成, 其中两个或多个环(或稠环系统) 彼此直接相连或一起相连。可以相同或不同的这些配体与茂准金属核(metaumetalloid center) 直接共价键合。在优选实施方案中, 所述卤代的四芳基 13 族元素络阴离子的芳基包含至少一个稠合的多环芳烃或侧挂的芳香环。茛基、萘基、蒽基、庚搭烯基和联苯基配体是示范性的配体。稠合芳香环的数目不是重要的, 只要环接合点、且特别是选用作 13 族元素核的连接点的原子可以容许主要的四面体结构即可。由此, 例如, 合适配体包括下面举例说明的那些配体, 打开的键是连接 13 族原子的键。对于其它配体选择的文献中的多环化合物的实例, 参见例如 *Nomenclature of Organic Compounds*, Chs. 4-5 (ACS, 1974)。

[0113] 配体连接点的选择是特别重要的。存在这种立体膨胀块(其呈基本上四面体的几何形状) 的、与配体连接点邻位连接的取代基或环连接点很大程度上被排除在外。下面描述了不合需要的连接点的例子。

[0114] 合适 13 族混合配体复合物可以包括具有邻位取代基的稠环或环组合体, 或环连接点, 只要那些配体总共不超出两个即可。由此, 具有一或两个位阻的稠环芳烃(具有三个或两个无位阻的配体) 的 13 族阴离子典型地是合适的, 其中位阻的芳烃是具有邻位取代基或环连接点(实例 II) 的那些芳烃, 无位阻的芳烃是没有邻位取代基或环连接点(实例 I) 的那些芳烃。三(全氟代苯基)(全氟代蒽基) 硼酸盐是举例说明的复合物。在这种复合物中, 蒽基配体是具有邻位取代基的位阻稠环, 但其与三个无位阻的苯基配体一起使用, 使复合物形成四面体结构。由此, 一般来说, 按照本发明使用的 13 族复合物典型地符合下面的式子: $[\text{M}(\text{A})_{4-n}(\text{B})_n]^+$ 其中, M 是 13 族元素, A 是上述无阻的配体, B 是上述位阻的配体, $n = 1, 2$ 。

[0115] 对于稠合芳香环和芳香环组合体来说, 卤化是高度优选的, 这样就可以使电荷分散增加, 与作为独立特征的立体位阻块一起有助于降低由于催化剂活化中形成的强路易斯酸性金属茂阳离子所造成的配体除去的可能性。另外, 卤化可以抑制钪阳离子与芳香环的任何剩余的碳-氢键进行反应, 全卤化可以消除这种潜在的不合需要的反应。由此, 优选, 芳基配体的碳原子上氢原子的至少三分之一可以被卤素原子取代, 且更优选, 芳基配体被全卤化。氟是最优选的卤素。

[0116] 制备包含钪化合物的催化活性阳离子和合适非配位阴离子的离子催化剂体系的方法通常是已知的, 参见例如美国专利 US5, 198, 401、WO 92/00333 和 WO 97/22639。典型地, 该方法包括: 从商品化的渠道获得, 或合成所选择的包含可提取配体例如氢化物、烷基或甲硅烷基基团的过渡金属化合物, 并使它们在合适溶剂中与非配位阴离子源或前体化合物接触。阴离子前体化合物可提取一价氢化物、烷基或甲硅烷基配体, 完成优选的钪金属茂化合物的化合价需求。提取可以使茂钪保持阳离子状态, 其由按照本发明的稳定的、相容的和体积大的非配位阴离子来平衡。

[0117] 优选,将非配位阴离子以具有实质上是阳离子复合物的离子化合物形式引入到催化剂制备步骤中,其提取非环戊二烯基、过渡金属化合物的不稳定的配体,当提取非环戊二烯基配体时,其以副产物形式保留非配位阴离子部分。在金属核上具有不稳定的氢化物、烷基或甲硅烷基配体的钪化合物是非常优选的本发明的离子催化剂体系,这是由于,在高温条件下,按照本发明的优选工艺实施方案,已知的原位烷基化过程可以导致倾向于妨碍总聚合效率的竞争反应和相互作用。

[0118] 对于能够提供本发明助催化剂的非配位阴离子的前体化合物来说,合适的阳离子包括本领域已知的那些阳离子。这种阳离子包括:含氮阳离子,例如,在美国专利 US 5,198,401 中的那些,美国专利 US 5,387,568 的碳、氧或铈阳离子,金属阳离子,例如 Ag^+ , WO 96/08519 的硅阳离子,和 WO 97/22635 的 1 或 2 族金属阳离子的水合盐类。对美国专利实践来说,引入该段落的每个文献作为参考。

[0119] 能够将本发明的金属茂化合物阳离子化、并且用得到的非配位阴离子进行后续稳定的非配位阴离子的优选前体盐的例子包括:三烷基取代的铵盐,例如,三乙基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三丙基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三(正丁基)铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三甲基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三甲基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三丁基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三丙基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)铵,三丁基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三丁基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三丁基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三(正丁基)铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼等等;N,N-二烷基苯胺鎓盐,例如,N,N-二甲基苯胺鎓四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼, N,N-二乙基苯胺鎓四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼, N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,等等;二烷基铵盐,例如,二-(异丙基)铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,二环己基铵四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼等等;和三芳基鎓盐,例如,三苯基鎓四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三(甲基苯基)鎓四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼,三(二甲基苯基)鎓四(全氟代萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼等等。

[0120] 合适阴离子型前体的进一步例子包括:包含稳定碳正离子和相容性非配位阴离子的那些阴离子型前体。这些包括:托品鎓(tropyllium)四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐,三苯基甲基四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐,苯(重氮鎓)四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐,托品鎓(tropyllium)四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐,三苯基甲基四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐,苯(重氮鎓)四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐,托品鎓(tropyllium)四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐,三苯基甲基四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐,苯(重氮鎓)四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼酸盐。主要结构上相当的硅阳离子硼酸盐或铝酸盐同样是合适的。

[0121] 在又一个实施方案中,NCA 部分包含乙炔基团,有时称为“乙酰基-芳基”部分。本发明 NCA 的特点是存在与 13 族原子结合的乙炔基官能团。13 族原子还连接至少一个氟化的环部分:单氟化至全氟化。除了第一个环部分之外,13 族原子具有两个还可以是环部分

的其它配体,后者与第一个环部分类似或不同,并且可以是单氟化至全氟化的。氟化的目标是减少可提取的氢的数目。当足够的氢是氟替代的时,将配体称为基本上氟化的,使得剩余的可提取的氢的量足够少,使它不会妨碍工业聚合。

[0122] 优选,按照该实施方案的活化剂的阳离子部分具有 R_3PnH 形式,其中 R 表示烷基或芳基部分;Pn 表示磷属元素化物:N、P 或 As;H 是氢。合适的 R 如下所示。该列表不会限制本发明的范围;使阳离子部分起到所描述作用的任何 R 在本发明范围之内。R 包括但不限于:甲基,苯基,乙基,丙基,丁基,己基,辛基,壬基,3-乙基壬基,异丙基,正丁基,环己基,苄基,三甲基甲硅烷基,三乙基甲硅烷基,三-正丙基甲硅烷基,三-异丙基甲硅烷基,甲基乙基己基甲硅烷基,二乙基壬基甲硅烷基,三乙基甲硅烷基丙基,2,2-二甲基辛基,三乙基甲硅烷基乙基,三-正丙基甲硅烷基己基,三-异丙基甲硅烷基辛基,和甲基二乙基甲硅烷基辛基。

[0123] 优选用于本发明的单一位点的金属茂催化剂可产生不是分子内和分子间组成和立构规整方面均匀的聚合物,但其还具有比至今所使用催化剂体系低的结晶度、低的乙烯含量,从而可制备本发明的聚合物。然而,不受理论限制,人们认为值得注意的是,通过掺混所描述的添加剂获得的一些合乎需要的性能,似乎源自于下面的原理。

[0124] 当将高分子量的全同立构聚丙烯与低分子量的共聚物进行掺混时,两种材料有部分分离的倾向,这是由于溶解性差别,并且部分归因于排除了较少结晶性的共聚物。这种倾向显示了所描述的非均质的分离,可以使用 TEM's 和 AFM's 来说明。因此,高度结晶性的区域在更少结晶性的海洋中或甚至是非晶形的海洋中分离成若干岛屿(或反之亦然)。总之,在我们对我们的掺混物情况的分析理由中,如果我们可以将一些第一聚合物组分分布到高分子量全同立构掺混物聚合物(其是第二聚合物组分)中,将对拉伸、韧性和柔软性能有一些益处。以这种方法,可以将一些柔韧性赋予给主要高分子量聚丙烯,并且通过使聚丙烯经过不含平均较高连续缺陷的操作,带有聚合物添加剂的低分子的一些结构完整性将被保持。本发明的一个实施方案是:产生适合于与第二聚合物组分(其包含较低数量的乙烯)掺混的柔软的第一聚合物组分,以便获得比先前已知的这些低分子量或高 MFR 聚合物更低的熔化热。我们注意到,这些第一聚合物组分聚合物在所引入丙烯的甲基残余物的分布状态方面不是无规的:通过设计,它们是高度全同立构的,因为占优势数量的丙烯残基是在全同立构方向上。由此,它们与第二聚合物组分接触时是可结晶的。我们相信,由于改善了互溶性,在第一聚合物组分中的较低数量共聚单体可以改善第一聚合物组分重新分配到第二聚合物组分中。第一个和第二聚合物组分的改善的互溶性,可以由第一聚合物组分中有限数量的共聚单体引起。本发明的一个实施方案是:产生可结晶的第一聚合物组分,其能够以全同序列结晶,然而,其在低水平共聚单体的条件下具有低熔化热。按照制备第一聚合物组分的本发明的这种优选模式,这些第一聚合物组分的熔化热的变化数据示于图 1 中。

共聚物的性能和分析

伸长率和拉伸强度

[0125] 如下所述,测定伸长率和拉伸强度。本发明的共聚物具有大于 500%、或大于 600%、或大于 900%的伸长。

[0126] 本发明的共聚物具有大于 300psi (2.1MPa)、或大于 500psi (3.5MPa) 或大于 1000psi (6.9MPa) 的拉伸强度。

[0127] 拉伸和伸长率性能是按照 ASTM 790 所描述的方法、在 20in/min (51cm/min) 的条件下测定的。用工程单位报道数据, 没有对由于拉伸伸长造成的样品中的横向收缩应力进行校正。使用哑铃型样品评价本发明实施方案的拉伸和伸长率性能。将样品在 180℃ 至 200℃、在 15 吨 (133kN) 的压力下模塑 15 分钟, 成为 6in x 6in (15cm x 15cm) 尺寸的片。将冷却的片除去, 将样品用模具移开。在 Instron 4465 (Instron Corporation of 100 Royall Street, Canton, Mass 制造) 上进行样品的弹性评价。将数字资料收集在档案中 (通过 Series IX Material Testing System (得自于 Instron Corporation) 收集), 并使用 Excel 5 (得自于 Microsoft Corporation of Redmond, Wash 的数据表程序) 分析。

[0128] 弹性

[0129] 本发明的实施方案是拉伸变形之后的弹性。按照一般方法 ASTM D-790 测定弹性, 其由样品长度的分数增加来表示, 表示为样品长度的百分数。在拉伸伸长期间, 将共聚物样品拉伸, 当取消拉伸力时, 聚合物试图恢复它的初始尺寸。这种恢复是不完全的, 松弛样品的最终长度比原始样品的长度稍微长一些。弹性用样品长度的分数增加来表示, 表示为初始无拉伸样品的长度的百分数。

[0130] 测定样品弹性的方案包括: 将哑铃 (按照上述伸长率和拉伸强度的测定的方法制作) 的变形带 (其是样品的窄部分) 预先拉伸至其初始长度的 200%, 以便将样品进行预拉伸。以每分钟 10 英寸 (25cm) 的变形速率进行。使样品以相同速度松弛, 形成分析样品, 其是原始样品的预拉伸样品。在室温下, 使这种稍微定向或预拉伸的样品松弛 48 小时, 而后测定弹性。测定样品的变形区的长度 d_1 。48 小时之后, 使其再次以每分钟 10 英寸的速度变形, 将样品的变形区延长 200%, 以相同速度使其松弛。移开样品, 弛豫 10 分钟之后, 测定样品具有 d_2 的变形区的新长度。百分数形式的样品弹性测定为: $100 * (d_2 - d_1) / d_1$ 。

[0131] 本发明的实施方案具有小于 30%、或小于 20%、或小于 10%、或小于 8% 或小于 5% 的弹性 (按照上述方法测定)。

[0132] 在共聚物的化学组成范围内的这些弹性值随样品的拉伸强度而变化, 其通过 500% 拉伸模量来测定。由此, 该共聚物家族的弹性用两种标准代表: (a) 具有可测模量、伸长至 500% 伸长的伸长性 (500% 拉伸模量), 和 (b) 在上述稍微定向的样品上由延长至 200% 伸长产生的弹性。首先, 本发明实施方案的共聚物在 500% 伸长条件下应该具有可测的拉伸强度 (亦称 500% 拉伸模量), 其大于 0.5MPa, 或大于 0.75MPa, 或大于 1.0MPa, 或大于 2.0MPa; 其次, 共聚物应该具有上述弹性。

[0133] 或者, 可以描述弹性与 500% 拉伸模量的关系。参照图 3, 将弹性相对于本发明共聚物的 500% 拉伸模量 (MPa) 作图。图中数据与本文实施例的表 6 中样品 5-14 对应。将数据进行线性回归拟合, 得到下列关系: 弹性 (%) = $0.9348M - 1.0625$ 其中 M 是 500% 拉伸模量 (MPa)。在本发明的实施方案中, 将与 500% 拉伸模量 (MPa) 有关的弹性定义为: 弹性 (%) $\leq 0.935M + 12$; 或弹性 (%) $\leq 0.935M + 6$; 或弹性 (%) $\leq 0.935M$

弯曲模量

[0134] 本发明实施方案的共聚物的柔软性可以通过弯曲模量来测定。弯曲模量按照 ASTM

D790 测定,使用 IV 型八字试块,十字头速度为 0.05in/min(1.3mm/min)。在共聚物的化学组成范围内的弯曲模量值随样品的拉伸强度(通过 500%拉伸模量来测定)而变化。由此,该共聚物家族的弯曲模量用两种标准代表:(a)伸长性至 500%伸长,具有可测模量(500%拉伸模量);和(b)弯曲模量。

[0135] 将数据进行单指数拟合,得到下列关系:弯曲模量(MPa) = $4.1864e^{0.269M}$ 其中 M 是 500%拉伸模量(MPa)。在本发明的实施方案中,与 500%拉伸模量(MPa)有关的弯曲模量定义为:弯曲模量 $\leq 4.2e^{0.27M}+50$;或弯曲模量 $\leq 4.2e^{0.27M}+30$;或弯曲模量 $\leq 4.2e^{0.27M}+10$;或弯曲模量 $\leq 4.2e^{0.27M}+2$ 。对于丙烯占优势的聚合物,共聚物包含小于 10000ppm 或小于 5000ppm 或小于 3000ppm、小于 2000ppm 或小于 1000ppm 或小于 500ppm 或小于 250ppm 的分子降解试剂或它的反应产品。

第二聚合物组分

[0136] 第二聚合物组分(聚丙烯组分)是丙烯的共聚物、共聚物的混合物或均聚物和共聚物的组合。第二聚合物组分还包含添加剂,例如流动改进剂、成核剂和抗氧化剂,通常将添加剂加入到全同立构聚丙烯中,以改善或保持性能。

[0137] 在一个实施方案中,本发明的聚丙烯主要是结晶的,即,其熔点通常高于大约 110°C,优选高于大约 115°C,最优选高于大约 130°C。优选,它具有高于 75J/g 的熔化热。

[0138] 在进一步实施方案中,聚丙烯的组成可以广泛地变化。例如,可以使用包含等于或小于大约 10wt.% 其它单体(即至少大约 90%重量的丙烯)的丙烯共聚物。进一步的,聚丙烯可以以接枝或嵌段共聚物形式存在,其中聚丙烯的嵌段具有与丙烯-乙烯共聚物基本上相同的立构规整度,只要接枝或嵌段共聚物具有高于大约 110°C 的熔点即可,优选高于 115°C,且更优选高于 130°C,这是有规立构丙烯序列的特征。丙烯聚合物组分可以是本文所描述的均聚丙烯和/或无规和/或嵌段共聚物的组合。当上述丙烯聚合物组分是无规共聚物时,通常,共聚物中的共聚合 α -烯烃的百分比是大约 0.5%至大约 9%重量,优选大约 2%至大约 8%重量,最优选大约 2%至大约 6%重量。优选的 α -烯烃包含 2 个或 4 至大约 12 个碳原子。最优选的 α -烯烃是乙烯。一或两种或多种 α -烯烃可以与丙烯共聚合。

[0139] 示范性的 α -烯烃可以选自:乙烯;丁烯-1;戊烯-1,2-甲基戊烯-1,3-甲基丁烯-1;己烯-1,3-甲基戊烯-1,4-甲基戊烯-1,3,3-二甲基丁烯-1;庚烷-1;己烯-1,3-甲基己烯-1;二甲基戊烯-1;三甲基丁烯-1;乙基戊烯-1;辛烯-1;甲基戊烯-1;二甲基己烯-1;三甲基戊烯-1;乙基己烯-1;甲基乙基戊烯-1;二乙基丁烯-1;丙基戊烷-1;癸烯-1;甲基壬烯-1;壬烯-1;二甲基辛烯-1;三甲基庚烯-1;乙基辛烯-1;甲基乙基丁烯-1;二乙基己烯-1;十二烯-1 和十六烯-1。

[0140] 在进一步实施方案中,可以知道,在任何或所有上述实施方案的范围内,第二聚合物组分的 MFR 小于 200g/10min,小于 150g/10min,小于 100g/10min,小于 75g/10min,小于 50g/10min,小于 30g/10min,小于 20g/10min,或优选小于 10v,或小于 5g/10min 或小于 3g/10min 或小于 2g/10min。可以制备出具有任何上述 MFR 范围的实施方案中描述的掺混物。

[0141] 在进一步实施方案中,本发明的掺混组合物可以包含大约 1%至大约 95%重量的第二聚合物组分。按照优选实施方案,本发明的热塑性聚合物掺混组合物可以包含大约

20%至大约 70%重量的第二聚合物组分。按照最优选实施方案,本发明的组合物可以包含大约 25%至大约 60%重量的第二聚合物组分。

[0142] 对制备本发明的丙烯聚合物组分的方法没有特别限制。然而,通常,共聚物可以如下获得:丙烯和具有 2 或 4 至大约 20 个碳原子的 α -烯烃(优选乙烯)在单级或多级式反应器中共聚合。聚合方法包括:高压、浆液、气体、本体或液相聚合或其组合形式,使用传统的齐格勒-纳塔催化剂或单位点金属茂催化剂体系。所使用的催化剂优选具有高度同种特异性的催化剂。聚合可以通过连续或间歇法进行,并且可以包括使用链转移剂、净化剂或认为适合的其它这种添加剂。

[0143] 对本发明来说,优选,选择第二聚合物组分,以使它具有最低可能的合适弯曲模量,同时还具有高于所标明标准的熔点。关于这一点,丙烯和另一种烯烃例如乙烯的无规共聚物(例如 Escorene PP9302,得自于 ExxonMobil Chemical Co. of Houston, TX)将被认为是优选实施方案。

[0144] 对于获得所提供共聚物掺混物的合乎需要特性的机理还没有被充分地了解。然而,人们认为,这是由于在各种聚合物组分中的相似有规立构的丙烯序列之间包含共同析晶现象,这导致掺混物组分的结晶温度的差别变窄。合并的组分具有掺混物熔点,合起来与单独的单一组分的性能相对比,比所期望的更接近。由于本领域技术人员将预期两种结晶聚合物的掺混将导致反映两种聚合物组分的双结晶温度以及双熔点,意外的是,一些掺混组合物具有单一结晶温度和单一熔点。然而,将具有所需结晶特性的聚合物进行紧密掺混,显然可以导致结晶现象,其可以改变丙烯/乙烯共聚物的其它物理性能,由此显著地增加其工业应用性和应用范围。

[0145] 就仅仅具有组分一和二而论,尽管上述讨论局限于本发明的说明书,但本领域技术人员可以理解,本发明的聚合物掺混组合物可以包含其它添加剂。可以存在各种添加剂,以增强特性,或可以作为单一组分的加工结果存在。可以引入的添加剂包括,例如阻燃剂,抗氧化剂,增塑剂,色素,硫化或固化剂,硫化或硬化促进剂,硫化迟延剂,加工助剂,阻燃剂,粘性树脂,等等。这些化合物可以包括填料和/或强化材料。这些包括碳黑,粘土,滑石粉,碳酸钙,云母,硅胶,硅酸盐,其组合,等等。可以用于增强性能的其他添加剂包括防粘剂、着色剂。还可以使用润滑剂、脱模剂、成核剂、增强剂和填料(包括颗粒、纤维或粉末,等等)。成核剂和填料可以提高制品的韧性。本文所描述的目录没有打算包括本发明可以使用的所有类型的添加剂。当阅读本公开时,本领域技术人员可以理解,可以使用其它添加剂,以增强组合物的性能。正如本领域技术人员所理解的那样,可以改性本发明的聚合物掺混组合物,从而依照要求来调节掺混物的特性。

[0146] 可以利用确保组分紧密混合的任何方法制备本发明的掺混物。例如,可以如下混合组分:在 Carver press 上将组分一起熔融挤压至大约 0.5 毫米(20 密耳)的厚度,温度大约 180°C,将得到的片卷起,将端部折叠在一起,重复挤压、卷起和折叠操作大约 10 次。密炼机可特别用于溶液或熔体掺混。已经发现,在大约 180°C 至 240°C 的温度下、在 Brabender 塑性计中掺混大约 1 至 20 分钟是令人满意的。可以用于混合组分的另一种方法包括:在 Banbury 密炼机(高于所有组分的塑化温度,例如 180°C)中将聚合物进行掺混大约 5 分钟。通过混合物组分的分散形态的均匀性,可以表明聚合物组分的完全混合。还可以使用连续混合。这些方法在本领域是众所周知的,并且包括:单和双螺杆混合挤塑机,用于混合低粘

度的熔融聚合物物流的静态混合器,冲击式混合器,以及设计成可以使密切接触的第一聚合物组分和第二聚合物组分分散的其它机械和工艺。本发明的聚合物掺混物显示了显著的所希望物理特性的组合。在其它组分中,仅仅引入5%的第二聚合物组分可以提高掺混物的熔点。另外,引入按照本发明的第二聚合物组分,几乎可以消除单独的丙烯/乙烯共聚物的粘性特征。

第一聚合物组分、第二聚合物组分和增塑剂的掺混物

[0147] 在进一步实施方案中,最好将增塑剂加入到所有本发明的聚合物掺混组合物中。

[0148] 在一个实施方案中,增塑剂是工艺用油。加入中等数量的工艺用油,在接近和低于0℃的温度下,可以降低掺混物的粘度和柔韧性,同时提高掺混物的性能。人们相信,通过降低掺混物(包含第一聚合物组分和第二聚合物组分的混合物)的 T_g ,可以出现这些益处。将增塑剂加入到第一聚合物组分和第二聚合物组分的掺混物中的其它益处包括改善加工性,并且预期可较好地平衡弹性和拉伸强度。

[0149] 在橡胶应用实践中,典型地将工艺用油称为增量油。工艺油可以包括:(a)主要由碳和氢组成的烃,含有痕量的杂原子,例如氧,或(b)主要由碳、氢和至少一个杂原子组成的烃,例如二辛基(dactyl)邻苯二甲酸酯、醚和聚醚。工艺油具有在200℃基本上不挥发的沸点。这些工艺油通常是纯的固体或液体形式,或物理吸收在惰性载体(例如粘土,硅胶)上的这些材料的混合物形式,形成易流动性粉末。

[0150] 工艺油通常包括许多化合物的混合物,这些化合物可以由直链、非环形支链、环状和芳烃结构组成。工艺油的另一个家族是某些低至中等分子量(分子量(Mn) < 10,000)的有机酯和烷基醚酯。工艺油的例子是:**Sunpar®** 150和220,得自于The Sun Manufacturing Company of Marcus Hook, Pa., USA,和**Hyprene®** V750和Hyprene V1200,得自于Ergon, Post Office Box 1639, Jackson, Miss. 39215-1639, USA,和IRM 903,得自于Calumet Lubricants Co., 10234 Highway 157, Princeton, La. 71067-9172, USA。还期望的是,上述每个工艺油的组合可以用于本发明的实践。重要的是,在熔融过程中,选择的工艺油应该与本发明的聚合物掺混组合物相容或互溶,从而形成均匀的单相掺混物。

[0151] 可以用本领域已知的任何常规方法,向包含第一聚合物组分和第二聚合物组分的混合物中加入工艺油。这些包括:在回收聚合物之前,加入所有或部分工艺油,以及将工艺用油以全部或一部分加入到聚合物中,该聚合物作为第一聚合物组分和第二聚合物组分的相互掺混的化学混合的一部分。化学混合步骤可以在分批混合器例如碾磨或密炼机例如班伯里密炼机(Banbury mixer)中进行。化学混合操作还可以用连续方法进行,例如用双螺杆挤压机。

[0152] 加入某些工艺油,从而降低全同立构聚丙烯和三元乙丙橡胶的掺混物的玻璃态转化温度,这些在本领域已经在美国专利US5,290,886和5,397,832中进行了描述。这些方法容易应用于本发明。

[0153] 在进一步实施方案中,增塑剂是合成的烷烃润滑剂。本发明的合成润滑剂是包含碳和氢的化合物,并且不包含明显程度的选自下列的官能团:氢氧化物,芳基和取代的芳基,卤素,烷氧基,羧酸酯,酯,碳不饱和物,丙烯酸酯,氧,氮和羧基。“明显程度”是指,不有意地加入这些基团和包含这些基团的化合物,如果原来存在的话,在一个实施方案中,存在

数量小于 5% 重量。在一个实施方案中,它包括 C_6 至 C_{200} 石蜡烃,在另一个实施方案中,它包括 C_8 至 C_{100} 石蜡烃。在另一个实施方案中,它主要由 C_6 至 C_{200} 石蜡烃组成,在另一个实施方案中,主要由 C_8 至 C_{100} 石蜡烃组成。对本发明和本文说明书来说,术语“石蜡烃”包括所有的异构体,例如正链烷烃,支链烃,异链烷烃,并且可以包括环状脂肪族物种和其掺混物,可以用本领域已知的方法来合成得到,或按照满足本文所描述需求的那样的方法,由精炼的粗品油得到。应该了解,所使用的本文所描述的材料种类,可以单独或混合使用,以便获得目标性能。

[0154] 本发明进一步涉及增塑的聚烯烃组合物,其包含一或多种聚烯烃和一或多种非官能化的增塑剂,其中非官能化的增塑剂在 100℃ 具有 2cSt 或更小的运动粘度 (“KV”),优选 1.5cSt 或更小,优选 1.0cSt 或更小,优选 0.5cSt 或更小(按照 ASTM D 445 进行测定)。在另一个实施方案中,在 100℃ 具有 2cSt 或更小 KV 的增塑剂还具有不能按照 ASTM E-1356 测定的玻璃态转化温度 (T_g),如果它可以测定,那么按照 ASTM E-1356 的 T_g 小于 30℃,优选小于 20℃,更优选小于 10℃,更优选小于 0℃,更优选小于 -5℃,更优选小于 -10℃,更优选小于 -15℃。

[0155] 合适的异链烷烃是可商购的,其商品名称是 ISOPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston Tex.), 并且描述在例如美国专利 US 6,197,285、3,818,105 和 3,439,088 中,商业上以异链烷烃的 ISOPAR 系列销售,其中一些被称作 ISOPARE, ISOPARG, ISOPAR H, ISOPAR K, ISOPAR L, ISOPAR M 和 ISOPAR V。

[0156] 其它合适的异链烷烃也是能买到的,其商品名是 SHELLSOL (Shell), SOLTRIL (Chevron Phillips) 和 SASOL (Sasol Limited)。SHELLSOL 是 Royal Dutch/Shell Group of Companies 的产品。SOLTRIL 是 Chevron Phillips Chemical Co. LP 的产品,例如 SOLTRIL 220 (沸点 = 233℃ -280℃)。SASOL 是 Sasol Limited (约翰内斯堡,南非) 的产品,例如, SASOL LPA-210, SASOL-47 (沸点 = 238℃ -274℃)。

[0157] 合适的正链烷烃是可商购的,其商品名称是 NORPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX), 商业上以正链烷烃的 NORPAR 系列销售,其中一些概括在下面的表中。

[0158] 合适的脱芳香烃的脂肪族烃是可商购的,其商品名称是 EXXSOL (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX), 商业上以脱芳香烃的脂肪族烃的 EXXSOL 系列销售。

[0159] 在进一步实施方案中,增塑剂是包括无规立构聚丙烯的聚 α -烯烃。聚 α -烯烃 (PAO) 包括具有 3 至 14 个碳原子的直链烯烃的寡聚物,更优选 8 至 12 个碳原子,更优选 10 个碳原子,具有 10 或更大的运动粘度(按照 ASTM D-445 测定);优选具有 100 或更大的粘度指数 (“VI”) (按照 ASTM D-2270 测定),优选 110 或更大,更优选 120 或更大,更优选 130 或更大,更优选 140 或更大;和 / 或具有 -5℃ 或更小的倾点(按照 ASTM D-97 测定),更优选 -10℃ 或更小,更优选 -20℃ 或更小。优选的 PAO 更特别在例如美国专利 US 5,171,908 和 5,783,531 和在 SYNTHETIC LUBRICANTS AND HIGH PERFORMANCE FUNCTIONAL FLUIDS 1-52 (Leslie R. Rudnick & Ronald L. Shubkin, ed. Marcel Dekker, Inc. 1999) 中进行了描述。在一个实施方案中,本发明中使用的 PAO 典型地具有 100 至 21,000 的数均分子量,在另一个实施方案中,具有 200 至 10,000 的数均分子量,在又一个实施方案中,具有 200 至 7,000 的数均分子量,在又一个实施方案中,具有 200 至 2,000 的数均分子量,在又一个实

实施方案中,具有 200 至 500 的数均分子量。优选的 PAO 在 100℃ 具有 0.1 至 150cSt 范围内的粘度,在另一个实施方案中,在 100℃ 具有 0.1 至 3000cSt 的粘度 (ASTM D-445)。在一个实施方案中,在本发明中使用的 PAO 典型地具有小于 0℃ 的倾点,在另一个实施方案中,小于 -10℃,在又一个实施方案中,小于 -20℃,在又一个实施方案中,小于 -40℃。合乎需要的 PAO 可以以 SHF 和 SuperSyn PAO (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) 的形式商购,其中一些是 SHF-200, SHF-210, SHF-230, SHF-410, SHF-61/630, SHF-82/830, SHF-1010, SHF-403, SHF-100, SuperSyn 215, SuperSyn230, SuperSyn 210, SuperSyn230。

[0160] 其它使用的 PAO 包括以下列商品名称销售的那些: **Synfluid®**,得自于 ChevronPhillips Chemical Co., Pasadena Tex., **Durasyn®**,得自于 BP Amoco Chemicals, 伦敦, 英格兰, **Nexbase®**,得自于 Fortum Oil and Gas, 芬兰, **Synton®**,得自于 CromptonCorporation, Middlebury Conn., USA, **EMERY®**,得自于 CognisCorporation, Ohio, USA。

[0161] 使用的聚丁烯的商业例子包括:工艺油的 **PARAPOL®**系列 (Infineum, Linden, N. J.), 例如 **PARAPOL®** 450, 700, 950, 1300, 2400 和 2500, 和聚丁烯的 Infineum “C” 系列, 包括 C9945, C9900, C9907, C9913, C9922, C9925, 如下所列。可商购的聚丁烯工艺油的 **PARAPOL®**和 Infineum 系列是合成的液体聚丁烯, 每个独立的配方具有某一分子量, 其所有配方可以用于本发明的组合物。 **PARAPOL®**油的分子量是 420Mn (**PARAPOL®** 450) 至 2700Mn (**PARAPOL®** 2500), 用凝胶渗透色谱法测定。在一个实施方案中, **PARAPOL®**油的 MWD 在 1.8 至 3 的范围, 在另一个实施方案中, 2 至 2.8; 在一个实施方案中, 这些聚丁烯的倾点小于 25℃, 在另一个实施方案中, 小于 0℃, 在又一个实施方案中, 小于 -10℃, 在又一个实施方案中, 在 -80℃ 和 25℃ 之间; 在 0.79 至 0.92g/cm³ 范围的密度 (在 20℃, IP 190/86), 在另一个实施方案中, 密度是 0.81 至 0.90g/cm³。

[0162] 在另一个实施方案中, 增塑剂可以是高 T_g 增塑剂。在对 温度变化的响应方面, 使用高 T_g 增塑剂对掺混物的性能具有独特的效果, 用这样方法, 可以使掺混物具有特征性的皮质感觉, 这与低 T_g 组分用作增塑剂时所形成的具有弹性感觉的掺混物相反。

[0163] 选择本发明的该实施方案的增塑剂, 使其与聚合物可互溶。如果树脂满足下面的标准, 树脂是可互溶的。在差示扫描量热 (DSC) 实验中, 包含聚合物及其它组分例如工艺油的聚合物组合物显示了在 20℃ 和 -50℃ 之间的单一玻璃态转化温度 (T_{g1}); 包含聚合物组合物 (含有加入的烃类树脂) 的相应的聚合物掺混物也显示了单一玻璃态转化温度 (T_{g2}); 并且 T_{g2} 比 T_{g1} 至少高 1℃。优选, 本发明的树脂具有高于 20℃ 的玻璃态转化温度 (用 DSC 测定)。

[0164] 在本发明实施方案中使用的树脂具有下列范围内的软化点: 上限 180℃、150℃ 或 140℃, 下限 80℃、120℃ 或 125℃。按照 ASTM E-28 (Revision 1996), 以环球式软化点形式测定软化点 (℃)。

[0165] 树脂存在于本发明的掺混组合物中, 其数量为: 下限 1%、5% 或 10% 重量 (基于组合物的总重量) 至上限 30% 或 25% 或 20% 或 18% 或 15% 重量 (基于组合物的总重量)。

[0166] 各种型式的天然和合成树脂, 单独或互相混合, 可以在制备本文所描述组合物的过程中使用, 只要它们满足本文所描述的互溶性标准即可。合适的树脂包括但不限于: 天然松香和松香酯, 氢化松香和氢化松香酯, 香豆酮-茛树脂, 石油树脂, 多萜树脂, 和萜-酚

醛树脂。合适石油树脂的具体例子包括但不限于：脂肪烃树脂，氢化脂肪烃树脂，混合的脂肪族和芳烃树脂，氢化混合的脂肪族和芳烃树脂，环脂族烃类树脂，氢化环脂族树脂，混合的环脂族和芳烃树脂，氢化混合的环脂族和芳烃树脂，芳烃树脂，取代的芳香烃和氢化芳烃树脂。本文使用的“氢化”包括全部、基本上和至少部分氢化的树脂。合适的芳烃树脂包括芳烃改性的脂族树脂，芳烃改性的环脂族树脂和氢化的芳烃树脂。任何上述树脂可以用不饱和酯或酸酐接枝，以便给树脂提供增强的性能。接枝树脂的例子和它们的制备描述在 PCT 申请 PCT/EP02/10794、PCT/EP02/10795、PCT/EP02/10796 和 PCT/EP02/10686 中，将其充分地引入本文中作为参考（对于美国目的）。对于树脂的其它说明，可以参考技术文献，例如，Hydrocarbon Resins, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版. Vol. 13, pp. 717-743 (J. Wiley & Sons, 1995)。

[0167] 氢化的石油树脂通常如下制备：将热聚合的蒸汽裂化石油蒸馏馏分进行催化氢化，特别是具有 20℃ 和 280℃ 之间沸点的馏分。这些馏分通常是分子中具有一个或多个不饱和环的化合物，例如环二烯、环烯和茚。也可以将不饱和烃的催化聚合所产生的树脂氢化。在氢化发生之前，通常将聚合的树脂溶于饱和烃溶剂例如庚烷中。可以使用的加氢催化剂包括镍、还原镍或硫化钼。氢化可以在单级中、在 200℃ 至 330℃ 的温度下、在 20.26 至 121.56 bar (20 至 120 大气压力) 下进行 5 至 7 小时。滤出催化剂之后，蒸馏除去溶剂，并回收用于再循环。在 EP 0 082 726 中描述了改进的氢化工艺，其可以提高高质量氢化烃类树脂的产率。

[0168] 适于按照本文所描述方式使用的树脂包括：EMPR 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 116, 117 和 118 树脂，**OPPERA®** 树脂，和 EMFR 树脂，得自于 ExxonMobil Chemical Company，**ARKON®** P140, P125, P115, M115 和 M135 和 **SUPER ESTER®** 松香酯，得自于 Arakawa Chemical Company of Japan，**SYLVARES®** 多萜树脂，苯乙烯化的萜烯树脂和萜酚醛树脂，得自于 Arizona Chemical Company，**SYLVATAC®** 和 **SYLVALITE®** 松香酯，得自于 Arizona Chemical Company，**NORSOLENE®** 脂肪族芳烃的树脂，得自于 Cray Valley of France，**DERTOPHENE®** 萜酚醛树脂和 **DERCOLYTE®** 多萜树脂，得自于 DRT Chemical Company of France，**EASTOTAC®** 树脂，**PICCOTAC®** 树脂，**REGALITE®** 和 **REGALREZ®** 氢化环脂族 / 芳烃的树脂，得自于 Eastman Chemical Company of Kingsport, Tenn.，**WINGTACK®** 树脂，得自于 Goodyear Chemical Company，**PICCOLYTE®** 和 **PERMALYN®** 多萜树脂，松香和松香酯，得自于 Hercules (现在的 Eastman Chemical Company)，香豆酮 (coumerone) / 茚树脂，得自于 Neville Chemical Company，**QUINTONE®** 酸改性的 C₅ 树脂，C₅/C₉ 树脂，和酸改性的 C₅/C₉ 树脂，得自于 Nippon Zeon of Japan，**CLEARON®** 氢化萜烯树脂，得自于 Yasuhara。前述实例仅仅是说明性的，不是限制性的。

[0169] 在一个实施方案中，烃类树脂具有在上限 5000 或 2000 或 1000 和下限 200 或 400 或 500 范围内的数均分子量 (Mn)，范围从 500 至 5000 的重均分子量 (Mw)，范围从 500 至 10,000 的 Z 均分子量 (Mz)，和 1.5 至 3.5 的多分散性 (PD) (用 Mw/Mn 来测定)，其中 Mn、Mw 和 Mz 是用尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定的。在另一个实施方案中，烃类树脂具有比聚合物低的分子量。

[0170] 可以利用确保组分紧密混合的任何方法来制备包含增塑剂及其它组分的掺混物。

例如,可以如下混合组分:在 Carver press 上将组分一起熔融挤压至大约 0.5 毫米(20 密耳)的厚度,温度大约 180℃,将得到的片卷起,将端部折叠在一起,重复挤压、卷起和折叠操作大约 10 次。密炼机可特别用于溶液或熔体掺混。已经发现,在大约 180℃至 240℃的温度下、在 Brabender 塑性计中掺混大约 1 至 20 分钟是令人满意的。可以用于混合组分的另一种方法包括:在 Banbury 密炼机(高于所有组分的塑化温度,例如 180℃)中将聚合物进行掺混大约 5 分钟。通过混合物组分的分散形态的均匀性,可以表明聚合物组分的完全混合。还可以使用连续混合。这些方法在本领域是众所周知的,并且包括:单和双螺杆混合挤塑机,用于混合低粘度的熔融聚合物物流的静态混合器,冲击式混合器,以及设计成可以使密切接触的第一聚合物组分和第二聚合物组分分散的其它机械和工艺。本发明发明的聚合物掺混物显示了显著的所希望物理特性的组合。在其它组分中,仅仅引入 5%的第二聚合物组分可以提高掺混物的熔点。另外,引入按照本发明的第二聚合物组分,几乎可以消除单独的丙烯/乙烯共聚物的粘性特征。

[0171] 一个优选实施方案是:将第一聚合物组分与第二聚合物组分掺混,第一聚合物组分具有小于 105℃的峰值熔点(用 DSC 测定)、具有大约 4wt.%至大约 35wt.%的乙烯(第一聚合物组分的 wt.%)和具有小于 15J/g 的熔化热;第二聚合物组分具有大约 0.5wt.%至大约 9wt.%乙烯(第二聚合物组分的 wt.%)且 MFR 小于 15g/10min。第一和第二聚合物组分两者都可以具有足够长的全同立构丙烯序列,从而可以结晶。这些掺混物也可以包含工艺油,其中工艺油以少于掺混物的 20wt.%的数量存在。

[0172] 上述两个实施方案的优选掺混物包含 25wt.%至 35wt.%第一聚合物组分和 30wt.%至 50wt.%第二聚合物组分,其余的是工艺油。

[0173] 按照热塑性聚合物掺混物的另一个优选实施方案,上述第二聚合物组分选自全同立构聚丙烯、反应器共聚物或抗冲共聚物,并且其存在数量是掺混物总重量的大约 1%至大约 95%重量,且更优选 2%至 70%重量。

[0174] 按照进一步的优选实施方案,本发明涉及制备热塑性聚合物掺混组合物的方法。该方法包括:(a) 在手性金属茂催化剂的存在下,使乙烯和丙烯的混合物聚合,其中获得丙烯和乙烯的共聚物,其包含高于大约 65%重量丙烯和高于 80%重量丙烯,和包含全同立构可结晶的丙烯序列,并且具有高于 500g/10min 的 MFR;(b) 在聚合催化剂的存在下,使丙烯和一或多种选自乙烯或 C3-C20 α -烯烃的单体的混合物聚合,其中基本上全同立构的丙烯聚合物包含大约 91%至大约 99.5%重量的聚合丙烯,具有大于 100℃的熔点(用 DSC 测定),MFR 小于 50g/10min;和(c) 在任选数量的增塑剂的存在下,将步骤(a)的丙烯聚合物与步骤(b)的共聚物进行掺混,形成掺混物。

[0175] 按照又一个优选实施方案,增塑剂是丙烯的无定形聚合物或丙烯与另一种 α -烯烃的共聚物,并且通过向制备无规立构和非晶形共聚物的聚合过程中加入第二种催化剂而与第一聚合物组分同时形成。

[0176] 在另一个实施方案中,本发明涉及形成上述组分的掺混物,其具有由不同结晶度的区域组成的物相形态。这些区域非常小。分散相的区域很小,具有小于 5 μ m 的平均最大轴心。

[0177] 本发明的益处是形成组合物,其同时具有韧性和弹性,并且容易加工。可参考图 1 中的图形说明其这些性能。在非本发明的组合物中,结晶性、流动性和分子量(由 M_z 代表)

对组合物的性能具有正交效果。在本发明中,选择组分的分子量和结晶性可以产生具有将这些表面上矛盾的性能合并在一起的性能的材料。

无机填料

[0178] 本发明的实施方案可以包含无机颗粒状填料。无机颗粒填料用于提高本发明化合物的机械性能和耐磨性能。典型地,在这些配方中使用少于 40wt. %、更优选少于 30wt. % 的无机填料。颗粒填料包括直径小于 1mm 的颗粒、长度小于 1cm 的棒条和表面积小于 0.2sq. cm. 的片状体。示范性的颗粒填料包括碳黑、粘土、氧化钛和氧化镁和硅胶。另外,还可以使用其它颗粒填料例如碳酸钙、氧化锌、白垩粉和氧化镁。棒条状填料的例子是玻璃纤维。片状填料的例子是云母。本发明还包括加入微细颗粒填料,通常称为纳米纤维增强塑料。

[0179] 在优选实施方案中,按照本发明形成的掺混组合物包含 1% 重量或更多的颗粒填料,更优选 2% 重量或更多,更加优选 3% 重量或更多,最优选 4% 重量或更多。

[0180] 典型地,本发明的组合物包含 40% 重量或更少的颗粒填料,更优选 35% 重量或更少,更加优选 30% 重量或更少,最优选 25% 重量或更少。

[0181] 加入填料可以确实改变本发明化合物的性能。尤其是,含无机填料的化合物的热稳定性和耐磨性提高。另外,加入白色填料可以改善烃聚合物暴露于阳光时的温度的改变。然而,当加入的填料超过某一含量时,可以显著地增大粘度,并且加工性也相应降低。这种阈值水平是逾渗阈值。除了粘度 η 增大之外,逾渗阈值还伴有弹性的改善,并且当填料含量比逾渗阈值稍微高时,掺混物的弹性回复性能降低。根据所使用填料的类型,在加入不同含量的填料的条件下,可以获得逾渗阈值。对于任一系列的填料(例如碳黑),逾渗阈值可在对于具有较小尺寸的填料来说比具有较大尺寸的填料含量低的情况下获得。为了将本发明的掺混物进行化学混合,重要的是达到比逾渗阈值稍微低一些的填料含量,从而既保持加入填料的有利性能,又能避免超过逾渗阈值时的填料加入对掺混物的加工性和弹性的影响。在本发明的该实施方案中,我们在实施例给出了逾渗阈值的数据和各种通常所使用填料的粘度升高数据。

[0182] 迄今为止,形成具有容易模压和柔软性能、同时具有高拉伸、伸长和撕裂强度和良好成型性的烃聚合组合物是很难的。容易成型取决于低粘度、高结晶温度和结晶的高速率。拉伸强度取决于大量结晶性材料的存在,结晶性材料可以赋予组合物强度和韧性。柔软性取决于低水平的结晶性和存在显著的非晶形物质馏分。高水平的伸长和撕裂强度同样取决于大量高分子量的非晶形物质的存在。在下表中,给出了表示一些本发明的不同实施方案的物理性能(如上所述)。表 2:本发明组合物的性能的范围和数值

性质	方法 / 单位	优选	更优选	最优选
流动性	熔体流动速率, dg/min	大于 20	大于 50	大于 80
柔软性	弯曲模量 (1% 正割), kpsi	小于 50	小于 30	小于 20
韧性	拉伸强度, psi	大于 800	大于 1200	大于 1500
抗撕裂性	模头 C 撕裂, lbf/in	大于 150	大于 250	大于 300
伸长性	伸长, %	大于 350	大于 650	大于 800
结晶	结晶 T, °C	大于 65	大于 75	大于 85
表面粘度	手指接触	未检测	未检测	未检测

[0183] 选择低分子量可结晶的聚丙烯和高分子量基本上全同立构的 PP 可以产生掺混组合物,其具有下列组合性能:增强的成型性、增强的拉伸强度以及柔软性,和具有卓越的拉

伸伸长数量和撕裂强度。在该选择的优选实施方案中,向上述掺混物中加入工艺油可以导致聚合物组合物变软,并且增加流动性,同时对性能例如拉伸和撕裂性能仅仅具有很小的影响。

成形

[0184] 利用本领域众所周知的方法,可以将本发明的掺混物加工成注塑物品、薄片、铸塑和吹塑薄膜和滚塑或凝塑制品。

[0185] 使用一组数字上限和一组数字下限,描述了某些实施方案和特征。应该理解,除非另有陈述,否则包括任何下限至任何上限之间的范围。某些下限、上限和范围在下面的一个或多个权利要求中出现。所有的数字值是用“大约”或“大致”表明的值,并且应该考虑本领域普通技术人员可预料的实验误差和变化。

[0186] 上面定义了各种术语。在权利要求中所使用的术语没有在上面进行定义的情况下,应对于该术语给予相关领域人员在至少一种印刷出版物或颁发的专利中所给出的最宽的定义。此外,本申请中引证的所有的专利、试验方法及其它文献(包括优先权文件)将全部地引入作为参考,达到这种公开不会与本申请不一致、而且对于所有司法机构这种引入都是被容许的程度。

[0187] 尽管前述事项涉及本发明的实施方案,但在不背离本发明基本范围的条件下,可以设计本发明的其它实施方案,并且其范围是由下述的权利要求确定的。

实施例

试验方法

本发明的组合物:样品制备:垫片和元件。

[0188] 压缩模塑:在热压条件下,在400华氏度,将大约90g的样品放在8" x8" x125/1000"厚度的金属框架(在两个Mylar薄片之间)中。在两个大约1/2"厚度的金属板之间,使样品受压加热。将样品预热15分钟,然后在15,000psi下压缩3分钟。将样品剥离,并在23°C、在2000至5000psi的压力下冷却4分钟。

[0189] 除去垫片,并在控制温度和湿度条件(50%相对湿度,室温)下老化48小时,而后使样品成为试验用的几何形状,作为在下面试验中用模具移开的特定几何形状。

[0190] MFR:按照ASTM D-1238-04C,在230°C测定熔体流动速率,并以g/10min来报道。

[0191] 弯曲模量:按照D-790-0310618-05,测定1%正割弯曲模量,并以psi来报道。

[0192] 按照ASTM D-3236,使用Brookfield Thermosel粘度计,在19°C测定布氏粘度(还称为熔体粘度),并以cps来报道。

[0193] DSC T_c、T_m、ΔH_f 半结晶期 t_{1/2}、%结晶度:使用下面的方法,测定峰值熔点(T_m)(°C)、熔化热(ΔH_f,J/g)和峰值结晶点(T_c)(°C)。使用TA Instruments model 2920机械,获得差示扫描量热(DSC)数据。将重大约7-10mg的样品模塑,并密封在铝样品罐中。在室温(21°C至25°C)下48小时之后,将反应进行分析。通过首先将样品冷却至-50°C、而后以10°C/分钟的速度逐步将其加热至200°C来记录DSC数据。该操作顺序是第一个热循

环。将样品在 200℃ 保持 5 分钟,而后以 10℃ / 分钟的速度施加冷却循环至 -50℃。这是第二个冷却循环。将样品以 10℃ / 分钟的速度再次加热至 200℃。这是第二个热循环。由第二个热循环获得峰值熔点和熔化热。由第二个冷却循环测定峰值结晶点。半结晶期 ($t_{1/2}$) 是如下测定的:将样品在 200℃ 保持 10 分钟,而后以 150℃ / 分钟的速度匀速冷却至 148℃,而后以 40℃ / 分钟的速度二次匀速冷却至等温结晶温度 T_x (例如 128℃)。将样品在 T_x 下保持 45 分钟,或直到结晶完成为止。 $t_{1/2}$ 是放出 50% 的总热流量 (在等温结晶期间记录的) 所需要的时间。使用下式计算丙烯聚合物的百分比结晶度 ($X\%$): [曲线下的面积 (J/g) / 189 J/g] * 100。

[0194] 抗撕裂性:按照 Test ASTM D-624,以模头 C 撕裂的形式测定抗撕裂性,并以峰值力 Ib 压力 /in 来报道。

[0195] 表面粘度是如下测定的:在环境温度下退火 24 小时之后,用右食指接触模塑组合物。非粘性样品是不立刻粘附手指、并且也不脱离手指、在样品表面上保留可见的标记或膨胀的样品。

[0196] 拉伸强度和应力应变值:按照 ASTM D-638 试验本发明组合物的样品,只不过以每分钟 20 英寸来分开夹头。夹头延长,并由此使用与试验装置连接的伸长计来独立地测定样品。以 psi 报道拉伸强度数据,以样品 (其是在伸长计的狭口之间的样品部分) 膨胀区域的 % 伸长率来报道伸长率。

[0197] 在实验的开始阶段,由拉伸伸长数据的斜率测定杨氏模量。拉伸伸长数据是按照上述 ASTM D-638 的方法获得的,并通过 Instron 伸长计所使用的软件来计算和表明杨氏模量。

[0198] 第一聚合物组分的组成:Wt. % 乙烯

[0199] 可以如下测定聚合物中的乙烯含量。设计该方法,以测定 5wt. % 和 40wt. % 乙烯之间的乙烯含量。按照 ASTM D-3900 的下位方法 A,挤压薄的均匀薄膜。然后将其装配在 Perkin Elmer Spectrum 2000 红外分光光度计上。使用下面的参数记录全部谱:分辨率:4.0 cm^{-1} ,光谱范围:4500 至 450 cm^{-1} 。如下测定乙烯含量:获取丙烯谱带面积 (在 1155 cm^{-1} 处) 与乙烯谱带面积 (在 732 cm^{-1} 处) 的比例 ($C_3/C_2 = AR$),并将其应用于下面的方程式:

[0200] 乙烯 wt. % = $82.585 - 111.987X + 30.045X^2$, 其中 X 是 1155 cm^{-1} 处的峰值高度与 722 cm^{-1} 或 732 cm^{-1} 处的峰值高度 (按两者中较高的计算) 的比例。

[0201] 第一聚合物组分的组成:Wt. % 非乙烯或丙烯的 α -烯烃

[0202] 测定丙烯 / 己烯共聚物中的己烯含量的 CNMR 技术描述在 Macromol. Chem. Phys., 201, 401, (2000) 中。该方法包括:收集聚合物样品 (已经溶于溶剂 (四氯乙烷 -d2) 中) 的 CNMR 谱,并将光谱强度积分。通过对应于己烯摩尔数的峰值积分与样品中所有单体的摩尔总数的比值,可以测定己烯的摩尔百分数。

[0203] 第一聚合物组分的分子量:利用 GPC

[0204] 使用配备有差示折光检测器 (DRI)、在线低角度光散射 (LALLS) 检测器和粘度计 (VIS) 的 Waters 150 排阻色谱 (SEC),测定分子量 (重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n))。在其它地方描述了详细的检测器标准 [参考文献:T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 和 W. W. Graessley, Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820, (2001)]; 下面附上的是组分的简要说明。

[0205] 具有三个 Polymer Laboratories PLgel 10mm 混合 -B 柱、额定流速 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$ 和额定注射体积 $300\text{ }\mu\text{L}$ 的 SEC 为两个检测器结构所共有。将各种输送管线、柱和差示折光计 (DRI 检测器, 主要用于测定洗脱溶液浓度) 贮存在烘箱 (保持在 135°C) 中。LALLS 检测器是型号 2040 双角度散射光度计 (Precision Detector Inc.)。它的流动池 (位于 SEC 烘箱中) 使用 690nm 二极管激光器光源, 并在两个角度 (15°C 和 90°C) 收集散射光。只有 15°C 输出用于这些实验。将它的信号发送给数据采集板 (National Instruments), 其以每秒 16 的速度积累读数。将最低四个读数平均, 而后将相称的信号发送给 SEC-LALLS-VIS 电脑。在 SEC 柱之后、但在粘度计之前放置 LALLS 检测器。

[0206] 粘度计是高温型号 150R (Viscotek Corporation)。它由四个毛细管组成, 四个毛细管布置在惠斯通电桥结构 (带有压力传感器) 中。一个传感器测定跨过检测器的总压降, 另一个 (配置在桥的两面之间) 测定分压。由它们的输出信号计算流过粘度计的溶液的比粘度。粘度计在 SEC 烘箱内部, 配置在 LALLS 检测器之后、但在 DRI 检测器之前。

[0207] 如下制备 SEC 实验的溶剂: 将 6 克二丁基羟基甲苯 (BHT) (作为抗氧化剂) 加入到装有 1,2,4 三氯苯 (TCB) (Aldrich 试剂等级) 的 4 升瓶中, 等待 BHT 溶解。然后通过 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃前置过滤器过滤 TCB 混合物, 随后通过 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ Teflon 过滤器进行过滤。在高压泵和 SEC 柱之间有另外的在线 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃前置过滤器 / $0.22\text{ }\mu\text{m}$ Teflon 过滤组合件。然后用在线脱气装置 (Phenomenex, Model DG-4000) 将 TCB 脱气, 而后进入 SEC。

[0208] 如下制备聚合物溶液: 在玻璃容器中放入干燥聚合物, 加入所需要数量的上述 TCB, 然后将混合物在 160°C 加热大约 2 小时, 同时连续搅动。所有的数量是以重量测定的。在室温下, 用于表示聚合物浓度的 TCB 密度 (质量 / 体积单位) 是 1.463g/ml , 在 135°C 是 1.324g/ml 。注射浓度范围从 1.0 至 2.0mg/ml , 较低浓度用于较高分子量的样品。

[0209] 在操作每个样品之前, 将 DRI 检测器和注射器净化。然后将装置的流速升至 0.5ml/分钟 , 使 DRI 稳定 8-9 小时, 而后注射第一个样品。在运行样品之前 1 至 1.5 小时, 打开氩离子激光器 (在空载模式下运行 20-30 分钟, 而后转换到全功率的光调节模式)。

[0210] 使用带有在线粘度计的 SEC (SEC-VIS), 测定支化指数, 并在 SEC 扫描中、在每个分子量处以 g' 报道。支化指数 g' 定义如下: 其中 η_b 是支化聚合物的特性粘度, η_l 是与支化聚合物的粘均分子量 (M_v) 相同的线性聚合物的特性粘度, $\eta_l = K M_v^\alpha$, K 和 α 是线性聚合物的测定值, 并且应该在与测定支化指数所使用的相同的 SEC-DRI-LS-VIS 仪器上获得。对于本发明提供的聚丙烯样品, 使用 $K = 0.0002288$ 和 $\alpha = 0.705$ 。SEC-DRI-LS-VIS 方法可避免校正多分散性的需要, 这是由于特性粘度和分子量是在独立洗脱体积条件下测定的, 其可以包含窄分散的聚合物。选择作为标准样品的线性聚合物 (用于对比) 应该是相同粘均分子量和共聚单体含量的线性聚合物。包含 C2 至 C10 单体的聚合物的线性特征, 可以用碳-13 NMR 确定, 其是 Randall 的方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2 & 3), p. 285-297)。

聚合物组分

第一聚合物组分

[0211] 第一聚合物组分是以各种低分子量、不同结晶程度的丙烯 占优势的聚合物形式

获得的。

[0212] 组分 F. 1 (只是对比): 通过较高分子量的相似聚合物的热裂解来制备这些聚合物的一个方法描述在美国专利 US 6, 747, 114 中, 本文将其充分地引入作为参考。在该合成中, 使 2000g Vistamaxx6200 (得自于 Exxon Mobil Chemical Co, Houston, TX) 与 20.05g Lupersol 101 [2, 5-二(叔丁基过氧)-2, 5-二甲基-己烷] (得自于 AkzoNobel) 密切地混合, 并通过具有 50 的 L/D 的 500mm 双螺杆挤压机进行挤压。将双螺杆挤压机分成六个热部分, 每个保持 250℃ 的温度。使双螺杆挤压机保持在 65rpm, 以大约 17g/min 来计量 Vistamaxx 6200 和过氧化物的混合物。在挤塑机中的平均停留时间是大约 120 秒钟, 并且基于过氧化物的裂解寿命动力学的分析, 认为在实验温度下的这个时间数量可导致还存在于聚合物中的过氧化物含量最低。将反应产物 (组分 F. 1) 收集在硅氧烷系列的纸盘中, 使其冷却, 而后分成较小的片, 用于进一步评价。

[0213] 组分 F. 2 (本发明): 所有的聚合是在液体填充的单级连续式反应器中进行的, 使用混合的金属茂催化剂体系。反应器是 0.5 升不锈钢高压釜反应器, 并且安装有搅拌器、水冷/蒸汽加热元件 (带有温度控制器和压力控制器)。首先, 使溶剂、丙烯和共聚单体 (例如己烯) 通过三个柱净化系统, 将它们纯化。净化系统由 Oxiclear 柱 (Model# RGP-R1-500, 得自于 Labclear) 组成, 后面是 5A 和 3A 分子筛柱。只要有证据说明聚合的活性降低, 就可以周期性地使净化柱再生。在氮气氛围中, 分别在 260℃ 和 315℃ 的设定温度下, 将 3A 和 5A 分子筛柱进行内部再生。分子筛材料是从 Aldrich 购买的。在初始制备过程中将 Oxiclear 柱再生。然后使纯化的溶剂和单体通过冷却器, 冷却至大约 -15℃, 而后通过支管输入反应器中。将溶剂和单体在支管中混合, 并通过单管输入反应器中。使用 Brookfield 质量流量计或 Micro-Motion Coriolis 型流量计, 测定所有的液体流速度。

[0214] 催化剂是 rac-二甲基甲硅烷基二茛基铝二甲基 (M1) (从 Albemarle 获得), 用 N, N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐 (D4) 或 N, N-二甲基苯胺鎓四(七氟萘基)硼酸盐 (D9) (从 Albemarle 获得) (以大约 1 : 1 的摩尔比, 在甲苯中) 预先激活。将催化剂溶液在惰性气氛中保持, 水含量 < 1.5ppm, 并利用计量泵、通过独立管线输入到反应器中。在反应器中发生催化剂和单体的接触。

[0215] 作为杂质清除剂, 将 250ml 三-正辛基铝 (TNOA) (25wt. %, 在己烷中, Sigma Aldrich) 稀释在 22.83 千克己烷中。在氮气氛围中, 将 TNOA 溶液保存在 37.9 升圆筒中。该溶液用于所有的聚合操作, 直到消耗大约 90% 为止, 而后制备新批料。泵送 TNOA 溶液的速度根据聚合反应而变化, 在每分钟 0 (没有清除剂) 至 4ml 的范围。

[0216] 首先, 在最大允许温度 (大约 150℃) 下, 连续地泵送溶剂 (例如己烷) 和清除剂通过反应器系统至少一个小时, 将反应器洗净。洗净之后, 使用水/蒸汽混合物 (流过反应器夹套, 控制在设定压力下, 同时控制溶剂流量) 将反应器加热/冷却至要求的温度。然后, 当达到操作的稳定状态时, 将单体和催化剂溶液输入到反应器中。自动调温装置用于控制和保持反应器在设定温度下。通过观察粘稠产物和水-蒸汽混合物的温度降低, 确定聚合活动的起始。一旦形成聚合并且系统达到平衡, 通过在建立的条件持续操作系统, 将反应器按装置的制度操作至少 5 倍于平均停留时间的时间周期, 而后收集样品。在系统达到稳态运行之后, 将得到的混合物 (包含大部分溶剂、聚合物和未反应的单体) 收集在收集箱中。将收集的样品首先在防护罩中进行空气干燥, 蒸发大部分溶剂, 而后在真空烘箱中、在

大约 90℃ 的温度下干燥大约 12 小时。将真空烘箱干燥的样品称重, 获得产率。所有的反应是在大约 2.41MPa-g 的压力下进行的。

[0217] 组分 F. 2 (本发明): 组分 F. 2 是本发明的丙烯乙烯共聚物, 其具有全同立构丙烯结晶度, 是通过在溶液聚合中的共聚单体的共聚合来制备的。在这些标准中, 通过这种 F. 2 的最后数目, 将不同型式的 F. 2 进行区分, 其在它们的分子量 (和由此造成的粘度) 和己烯含量 (和由此的结晶度) 方面不同。因此, 不同的聚合物在表 3 中表示为 F. 2. 1、F. 2. 2, 等等。表 3 : 由丙烯和乙烯组成的组分 F. 2

样品	Rxr Temp	C 3 (g/min)	C 2 (SLPM)	I # 催化剂	产率 (克 /min)	Tc (C)	Tm (C)	Tg(C)	delta H (J/g)	粘 度 @190℃ (cp)	乙 烯 (wt. %)
F. 2. 1	85	14	0.5	M1/ D4	10.93	27.43	78.39	-20.81	44.99	2791	4.6
F. 2. 2	70	14	0.7	M1/ D4	14.30	37.34	81.86	-23.26	38.22	80500	7.5
F. 2. 3	70	14	0.8	M1/ D4	14.78	29.01	76.38	-26.70	43.96	76600	7.7
F. 2. 4	80	14	0.7	M1/ D4	15.00	31.77	79.30	-25.65	47.08	15450	7.2
F. 2. 5	75	14	0.7	M1/ D4	13.80	35.32	82.47	-19.81	36.01	36000	8.9
F. 2. 6	75	14	0.8	M1/ D4	13.90	27.75	77.01	-21.85	31.97	30800	9.84
F. 2. 7	80	14	1.2	M1/ D4	15.15	17.73	59.38	-26.94	10.04	27260	12.9
F. 2. 8	80	14	1.5	M1/ D4	15.33	-	-	-27.89	Na	34000	16
F. 2. 9	70	14	1	M1/ D4	11.85	10.02	62.16	-25.20	21.71	74400	11.9
F. 2. 10	70	14	1.2	M1/ D4	12.65	21.32	57.94	-27.40	12.57	107000	13.6
F. 2. 11	70	14	1.5	M1/ D4	10.50	-	-	-30.68	-	175000	17.7
F. 2. 12	80	14	1	M1/ D4	13.75	52.24	98.63	-25.61	31.98	18600	10.7
F. 2. 13	90	14	1.2	M1/ D4	10.58	-	-	-28.84	Na	43550	11.7
F. 2. 14	90	14	1.4	M1/ D4	10.00	-	-	-31.75	-	67600	14.2
F. 2. 15	80	14	0.6	M1/ D9	11.83	43.43	88.37	-22.94	49.25	na	6.1
F. 2. 16	85	14	1.2	M1/ D4	12.0	26.2	59.7	-28.7	6	41000	14.5
F. 2. 17	80	14	1.2	M1/ D4	11.28	Na	59.19	-28.73	6.19	111000	14.3
F. 2. 18							53			250000	

[0218] 还用组分 F. 3 (对比聚合物) (其是 Vistamaxx 6100, 得自于 ExxonMobil Chemical Co, Houston, TX) 操作与掺混物的比较实验。组分 F. 3 具有 16.4% 乙烯含量和 221,000 的 Mw (加权平均) (用 GPC 测定)。

[0219] F. 4 是无规丙烯-己烯共聚物的对比聚合物样品, 其包含 6wt. % 己烯, 并且在 190°C 具有 12,000cps 的布氏粘度。它是按照 W02005/108442A1 中列出的方法制备的, 使用 [二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基] (环戊二烯基) (3,8-二-叔丁基芴基) 钪二甲基 (按照 US6,528,670 中的实施例制备) (用上述 D4 活化)。

第二聚合物组分

[0220] 第二聚合物组分 (下文的组分 S) 是从 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX 获得的, 是各种分子量和结晶度的聚丙烯, 如下所示。

[0221] 组分 S. 1 是 Escorene PP4712, 是具有 3.1g/10min 的 MFR 的齐格勒-纳塔高全同立构 iPP。

[0222] 组分 S. 2 是 Escorene PP3155, 是具有 35g/10min 的 MFR 的齐格勒-纳塔均聚 iPP。

[0223] 组分 S. 3 是 Escorene PP2252, 是具有 3g/10min 的 MFR 的齐格勒-纳塔均聚 iPP。

[0224] 组分 S. 4 是 Escorene PP9302E1, 是 3g/10min MFR 的丙烯和乙烯的齐格勒-纳塔共聚物, 含有大约 4wt. % 乙烯。

[0225] 组分 S. 5 是 Escorene PP 共聚物 9122, 是 2g/10min MFR 的丙烯和乙烯的齐格勒-纳塔共聚物, 含有大约 2wt. % 乙烯。

[0226] 组分 S. 6 是 Escorene PP 8244, 其是包含大约 30% 乙烯丙烯橡胶 (加上塑料) 的抗冲共聚物。

下文的增塑剂组分 P

[0227] 组分 P 是 Sunpar 150 油类增塑剂, 可从 Sun Chemical Co, Marcus Hook, PA 获得。

[0228] 组分 P. 1 是 Tufflo 6056, 油类增塑剂。

[0229] 组分 P. 2 是增粘剂 PR100A, 环状烯烃寡聚物, 得自于 ExxonMobil Chemical Co, Houston TX。

[0230] 组分 P. 3 是极低分子量的无规立构聚丙烯, 相当于油类增塑剂。它在 19°C 具有 1800cps 的布氏粘度, 相当于 4600 的 Mn。它是按照 W02005/108442 A1 中列出的方法制备的, 使用 [二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基] (环戊二烯基) (3,8-二-叔丁基芴基) 钪二甲基 (按照 US 6,528,670 中的实施例制备) (用上述 D4 激活)。

[0231] 在所有后续实施例中, 掺混物的组成用掺混在一起的每个组分的克数来表示。实施例 1:

实施例 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
组合物										
F.3	0.0	12.5	25.0	50.0	75.0	100.0	125.0	137.5	150.0	162.5
S.1	250.0	237.5	225.0	200.0	175.0	150.0	125.0	112.5	100	87.5
性能										
弯曲模量 (1% sec), 10 ³ psi	224	177	1717	1287	93	55	31	20		
杨氏模量, (MPa)	1581.5	1239	1226	1696	655.3	391.4	234			
拉伸伸长率 @ 20''/min, 在 23°C (psi)										
50%伸长率时的模量	*	*	*	2529.1	2351.4	1956.2	1293.6	1117.4	889.7	650.5
100%伸长率时的模量	*	*	*	2016.0	2145.3	1960.9	1410.3	1208	1003.6	760.7
200%伸长率时的模量	*	*	*	*	*	1858.1	1548.3	1329.5	1174.8	957.1
500%伸长率时的模量	*	*	*	*	*	*	1734.6	1643	1544.9	1401.1
极限伸长率 (%)	*	*	*	125.0	110.0	400.0	729.6	749.2	842.9	787.0
极限拉伸 (psi)	5067.0	5059.2	4428.2	3735.7	2638.5	1970.7	2005.0	2098.3	2157.7	1981.7

实施例 2:

实施例 2	1	2	3	4	5	6	7	8
组合物								
F.1	200	300	400	500	300	600	680	770
S.2	1000	1000	1000	950	1000	900	800	730
C	200	200	200	200	400	200	200	200
性能								
屈服伸长率 %	3	8.9	11.2	14.3	4.8	18.09	30.4	25.7
屈服抗拉强度, (psi)	1439	2149	2149	1723	1167	1661	1482	1055
伸长率 (断裂), %	2.9	8.9	11.2	14.3	4.8	22.7	100.3	97.0
拉伸强度 (断裂), psi	1439	2149	2149	1723	1167	1703	1482	1055
模头 C 撕裂 lb/in	110	206	214	225	82	270.1	333	296
1%正割模量 (10 ³ psi)	71.6	63.2	62.1	48.8	42.8	36.9	25	16.6

[0232] 实施例 3:

实施例 3	1	2	3	4	5	6	7	8
组合物								
F.1	43	60	75	91	106	121	136	60
S.3	214	200	188	173	159	143	129	159
C	43	40	38	36	35	36	35	35
性能								
屈服伸长率 %			22.8	23.6	32.5	37.5	39.2	29.8
屈服抗拉强度, (psi)			2065	2038	1735	1420	1236	1748
伸长率 (断裂), %			32.7	59.0	261.3	343.6	403.0	32.7
拉伸强度 (断裂), psi			2065	2038	1735	1420	1199	1748
模头 C 撕裂 lb/in			296	405	423	329	329	259
杨氏模量 (MPa)			255	303	247	182	117	219
1%正割模量 (10 ³ psi)			36.8	42.6	34.7	25.3	16.9	30.8

[0233]

实施例 3(续)	9	10	11	12	13	14	15
组合物							
F. 1	75	91	90	82	74	68	68
S. 3	159	159	100	100	100	119	110
C	35	35	36	44	52	38	50
性能							
屈服伸长率%	29.1	35.8	45.2	48.8	34.2	33.7	32.8
屈服抗拉强度, (psi)	1738	1622	1232	1203	1389	1662	1398
伸长率(断裂), %	43.0	117.7	420.0	316.7	44.3	51.7	56.0
拉伸强度(断裂), psi	1738	1738	1235	1203	1369	1662	1398
模头 C 撕裂 lb/in	302	386	352	357	377	440	353
杨氏模量 (MPa)	218	211	134	116	174	198	166
1%正割模量 (10^3 psi)	31.3	29.7	19.1	16.8	25.2	28.3	23.9

[0234] 实施例 4:

实施例 4	1	2	3	4	5
组合物					
F. 4	69	68	68	69	69
A3	130	119	110	140	156
C	27	38	50	16	0
性能					
屈服伸长率%	30	38.7		38	23.2
屈服抗拉强度, (psi)	1660	1272		1780	2286
伸长率(断裂), %	390	38.7		689	617
拉伸强度(断裂), psi	1651	1272		2360	2158
模头 C 撕裂 lb/in	397	236		472	578
杨氏模量 (MPa)	176	141		228	361
1%正割模量 (10^3 psi)	25.3	20		32.5	51.8

[0235] 所有上述实施例 4 中的组合物对于表面接触是粘性的, 并且在 Mylar 薄片之间的压缩期间保留聚合物的粘附层。 实施例 5:

实施例 5	1	2	3	4	5	6	7	8
组合物								
F. 2. 18	69	68	68	69				
F. 2. 1					69	68		
F. 2. 2							69	68
F. 2. 3								
F. 2. 4								
F. 2. 5								
F. 2. 6								
A3	130	119	110	156	156	119	156	119
C	27	38	50	0	0	38	0	38
性能								
屈服伸长率%	37	47	50	25	28		30	59
屈服抗拉强度, (psi)	2914	2571	2058	4237	3661		3781	2058
伸长率(断裂), %	758	736	595	396	75	24	279	87
拉伸强度(断裂), psi	2345	2058	1976	2470	1837	1623	2007	1755
模头 C 撕裂, lb/in	614	550	461	684	502		683	389
杨氏模量 (MPa)	607	479	391	1038	822		823	323
1%正割模量 (10^3 psi)	85	66	54	144	113		114	44
MFR @ 230°C, g/10min	23	30	40	10	32	179	16	71
结晶时间 (min)								

[0236]

实施例 5(续)	9	10	11	12	13	14	15	16
组合物								
F. 2. 18								
F. 2. 1								
F. 2. 2								
F. 2. 3	69	68						
F. 2. 4			69	68				
F. 2. 5					69	68		
F. 2. 6							69	68
A3	156	119	156	119	156	119	156	119
C	0	38	0	38	0	38	0	38
性能								
屈服伸长率%	28	58	31	56	29	61	31	62.5
屈服抗拉强度, (psi)	3486	2063	3724	2077	3732	2199	3915	2007
伸长率(断裂), %	202	1026	149	71	131	265	210	438
拉伸强度(断裂), psi	1946	1907	2106	2009	2064	1866	2089	1808
模头 C 撕裂, lb/in	794	509	254	667	358	710	710	353
杨氏模量 (MPa)	787	314	806	300	817	327	797	298
1%正割模量 (10 ³ psi)	109	43	113	41	114	45	110	40
MFR @ 230°C, g/10min	16	55	21	98	22	92	19	96
结晶时间 (min)						0.23	0.07	0.23

[0237] 实施例 6 :

实施例 6	1	2	3	4	5	6	7
组合物							
F. 2. 15	69	68					
F. 2. 7			69				
F. 2. 8				69			
F. 2. 9					69		
F. 2. 10						69	
F. 2. 11							69
F. 2. 12							
A3	156	119	156	156	156	156	156
C	0	38	0	0	0	0	0
性能							
屈服伸长率%	28	55	36	31	31	23	18
屈服抗拉强度, (psi)	3865	2167	3416	3082	3458	3220	2909
伸长率(断裂), %	758	945	254	128	309	154	361
拉伸强度(断裂), psi	2367	2304	2181	2457	2323	2400	2329
模头 C 撕裂, lb/in	754	519	654	671	715	706	736
杨氏模量 (MPa)	829	352	749	713	794	875	886
1%正割模量 (10 ³ psi)	117	48	104	99	111	122	124
MFR @ 230°C, g/10min	11	41	17	21		70	16
结晶时间 (min)			0.083	0.05		0.083	0.05

[0238]

实施例 6(续)	8	9	10	11	12	13	14
组合物							
F. 2. 15							
F. 2. 7	68						
F. 2. 8		68					
F. 2. 9			68				
F. 2. 10				68			
F. 2. 11					68		
F. 2. 12						69	68
A3	119	119	119	119	119	156	119
C	38	38	38	38	38	0	38
性能							
屈服伸长率%	45	35	60	60	58	25	33
屈服抗拉强度, (psi)	1709	1479	1938	1748	1465	3703	1841
伸长率(断裂), %	69	43	744	862	75	54	41
拉伸强度(断裂), psi	1646	1420	1882	1895	1675	2318	1793
模头 C 撕裂, lb/in	287	229	516	488	404	634	233
杨氏模量 (MPa)	252	265	282	236	289	886	313
1%正割模量 (10^3 psi)	35	36	39	33	40	124	43
MFR @ 230°C, g/10min	92	96	56	51	48	29	104
结晶时间 (min)	0.25	0.22		0.23	0.2	0.117	0.28

[0239] 实施例 7:

实施例 7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
组合物											
F.2.17	81	90		90	72	81	81	63	90	72	81
S.3	7								108	108	108
S.4	101	108	90	108	108	108	117	117			
C	36	27	0	27	45	36	27	45	27	45	36
性能											
伸长率(断裂), %	398	1443	961	1443	573	1097	1037	509	156	54	75
拉伸强度(断裂), psi	968	1325	780	1325	975	1094	1193	964	1191	1242	935
模头 C 撕裂, lb/in	292	345	263	345	294	318	355	329	346	182	233
1%正割模量 (10^3 psi)	8	9	7	9	8	8	11	10	20	18	18
MFR @ 230°C, g/10min		73		73	90	80	69	78	88	132	116
结晶时间 (min)	2.3	4.5	1.8	4.5	5.8	5.8	4.3	4.2	0.3	0.3	0.3

实施例 8:

实施例 8	1	2	3	4	5	6	7	8
组合物								
F. 1	68	54	81	81	90	72	54	54
S. 4	119	135	108	138	122	135	126	144
C	38	36	36	6	14	18	45	27
性能								
伸长率 (断裂), %	508	1151	1298	1372	1377	99	1229	1566
拉伸强度 (断裂), psi	1068	1526	1123	1547	1442	1252	1464	1865
模头 C 撕裂, lb/in	395	429	350	485	411	469	377	488
1% 正割模量 (10^3 psi)	11	19	10	24	17	22	13	23
MFR @ 230°C, g/10min	94	65	129	60	85	59	91	53
结晶时间 (min)	6.2	4.6	4.6	2.2	2.3	2.7	7	3.3
实施例 8(续)	9	10	11	12	13	14	15	16
组合物								
F. 1	63	63	63	72	72	72	81	90
S. 4	117	126	135	108	117	126	117	108
C	45	36	27	45	36	27	27	27
性能								
伸长率 (断裂), %	621	1142	1330	1197	901	1159	1479	1312
拉伸强度 (断裂), psi	1120	1368	1623	1198	1227	1485	1442	1207
模头 C 撕裂, lb/in	378	398	427	317	336	410	386	338
1% 正割模量 (10^3 psi)	10	15	19	9	10	15	12	10
MFR @ 230°C, g/10min	121	98	74	140	103	91	48	140
结晶时间 (min)	5.2	3.9	3.2	4.9	4.2	3.4	3.8	3.1

[0240] 实施例 9 :

实施例 9	1	2	3	4	5	6
F. 2. 12					68	68
F. 2. 13	68	68				
F. 2. 14			68	68		
S4	156	119	156	119	156	119
C	0	38	0	38	0	38
屈服伸长率%	46	92	38	103	45	74
屈服抗拉强度, (psi)	1898	1083	1795	1027	2090	1208
伸长率 (断裂), %	1041	782	1534	825	853	607
拉伸强度 (断裂), psi	1685	1229	1894	1215	1775	1263
模头 C 撕裂, lb/in	609	363	564	341	646	399
1% 正割模量 (10^3 psi)	33	12	38	12	41	15
MFR @ 230°C, g/10min	14	51	12	48	11	53
结晶时间 (min)	2	3.8	1.7	4	2.3	3.5

[0241] 实施例 10 :

实施例 10	1	2	3	4
F. 2. 8	69	68	69	68
S3	0	0	156	119
S4	156	119		
C	0	18	0	38
屈服伸长率 %	44	71	31	35
屈服抗拉强度, (psi)	2011	1374	3082	1479
伸长率 (断裂), %	189	412	128	43
拉伸强度 (断裂), psi	1512	1271	2457	1420
模头 C 撕裂, lb/in	606	441	671	229
1% 正割模量 (10^3 psi)	30	18	99	36
MFR @ 230°C, g/10min	14	44	21	92
结晶时间 (min)	1. 5	2. 4	0. 05	0. 22

[0242] 实施例 11:

实施例 11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
组合物											
F.2.16	90			11	11	11	79	79	79	128	128
S.4						214			146		
S.5		225		214			146				
S.6	108		225		214			146		70	70
P.1	27										
性能											
伸长率 (断裂), %	142	38	22	47	24	103	199	91	1055	577	186
拉伸强度 (断裂), psi	645	3527	2232	1839	1714	1843	1684	1080	1696	707	346
模头 C 撕裂, lb/in	211	821	489	776	427	740	651	291	605	270	171
1% 正割模量 (10^3 psi)	12	154	115	130	92	86	48	35	34	9	4
MFR @ 230°C, g/10 min											
结晶时间 (min)			0.42		1.3	0.98		1.6	3	0.25	0.18

实施例 12:

实施例 12	1	2	3	4	5	6	7
组合物							
F. 2. 16	90	90	90	90	90	90	83
S. 4	108	108	108	108	108		
S. 5						108	108
C	27	27	27	27	27	27	27
性能							
伸长率 (断裂), %	1323	1147	1354	978	1597	1375	836
拉伸强度 (断裂), psi	1421	1303	1424	1310	1633	1562	1258
模头 C 撕裂, lb/in	377	425	388	396	387	407	382
1% 正割模量 (10^3 psi)	12	13	11	12	11	16	13
结晶时间 (min)	3					0. 9	1. 2

[0243] 将本文所描述的所有文献引入本文中作为参考, 包括任何优先权文件和 / 或试验方法, 其引入程度不能使它们与本文不一致。从上述一般说明书和具体实施方案可以看出, 尽管已经举例说明和描述了本发明的形式, 但在不背离本发明的精神和范围的条件下可以进行各种改变。相应地, 本发明不会被其所限制。同样, 澳大利亚法律认为术语“包括 (comprising)”与术语“包括 (including)”同义。

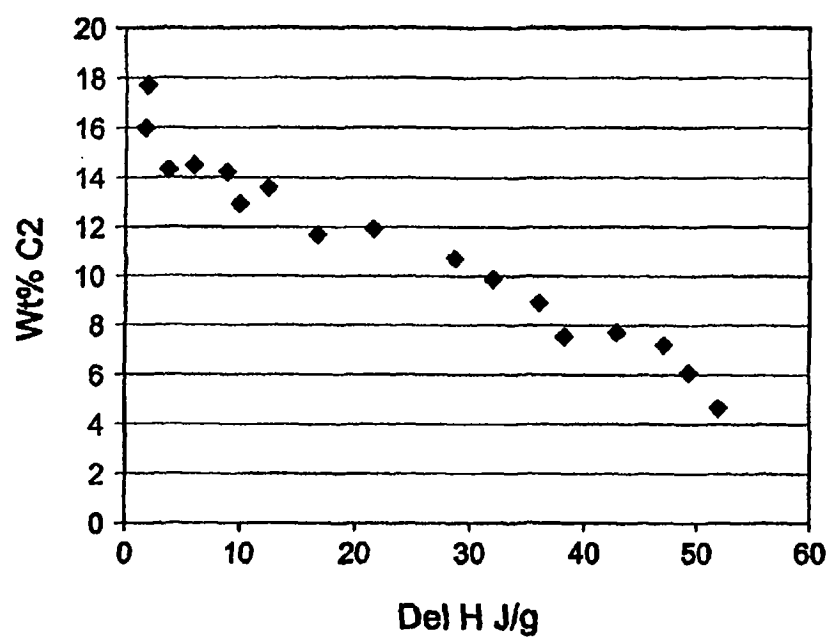


图 1

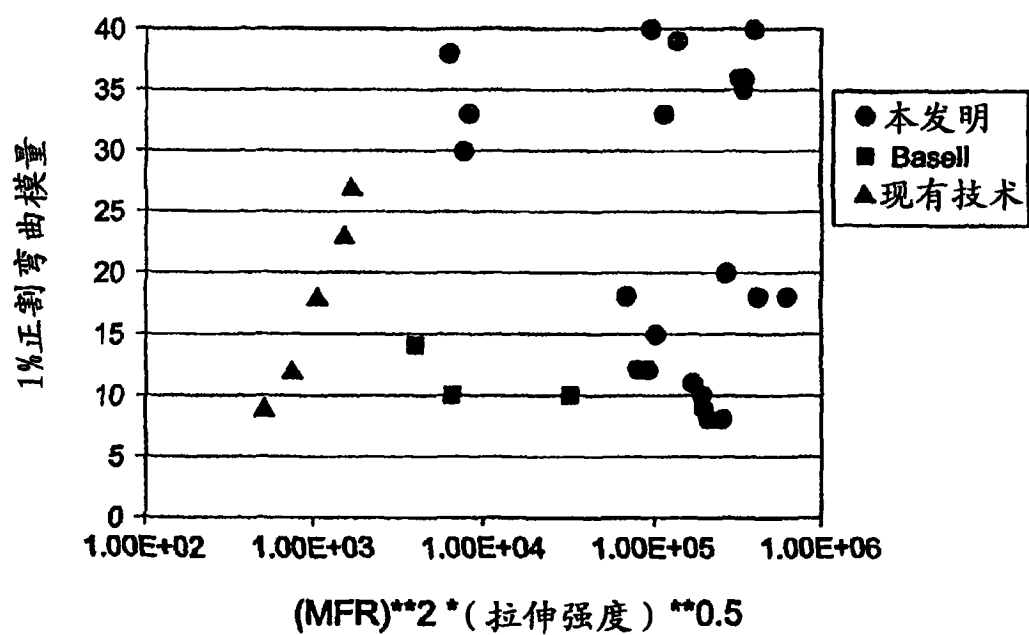
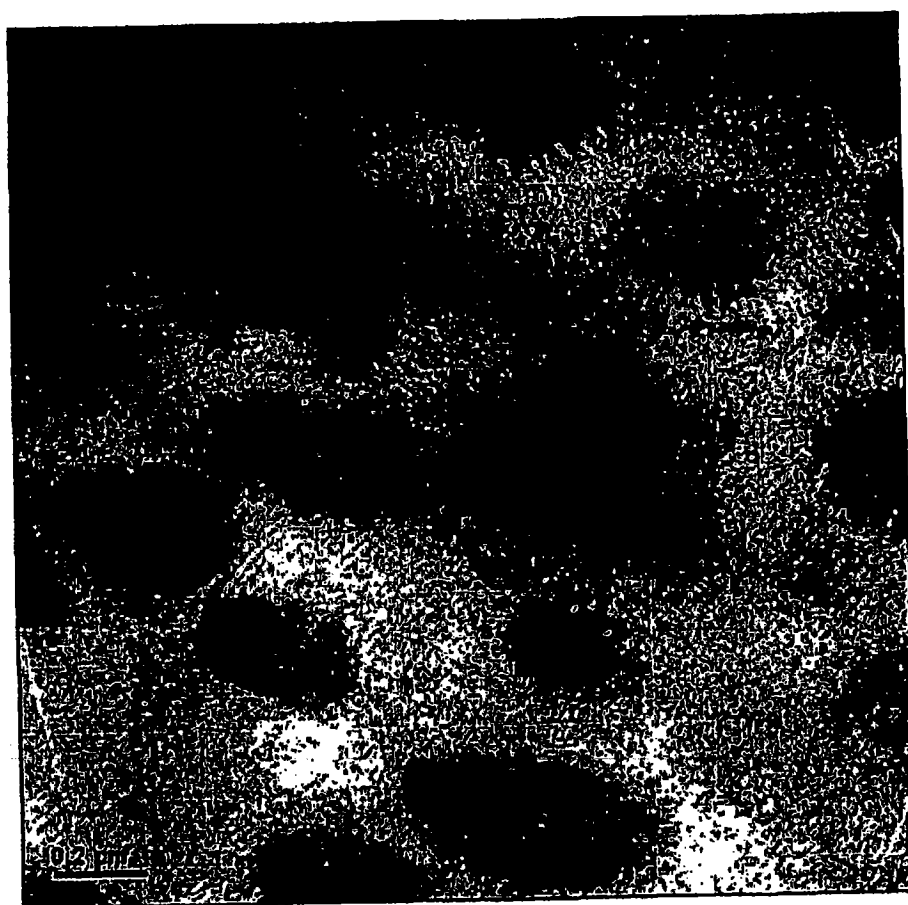


图 2



LabWorqs 54688-3 24808-7-3 PP2252+POA+C2 10lx

图 3

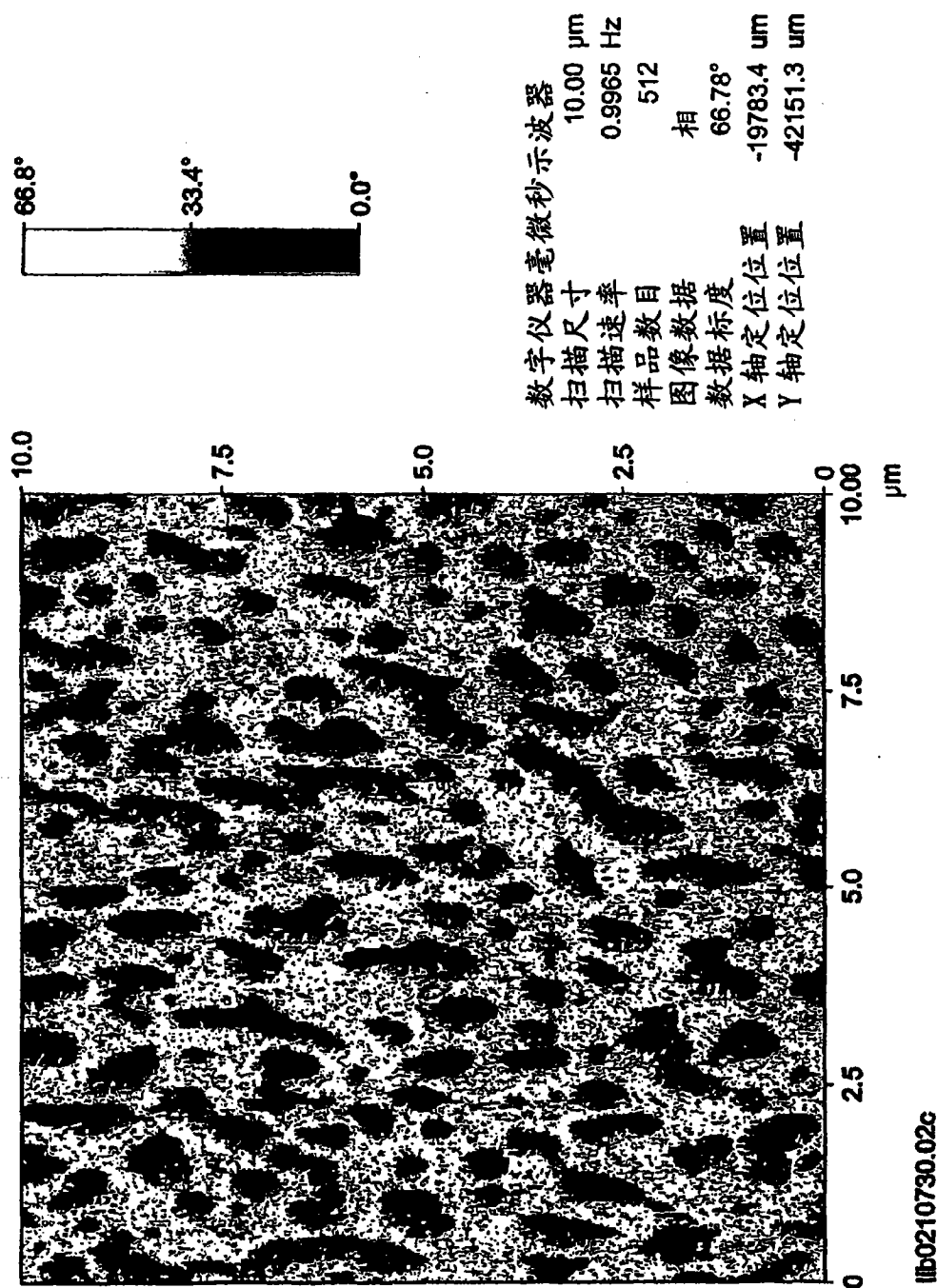


图 4A

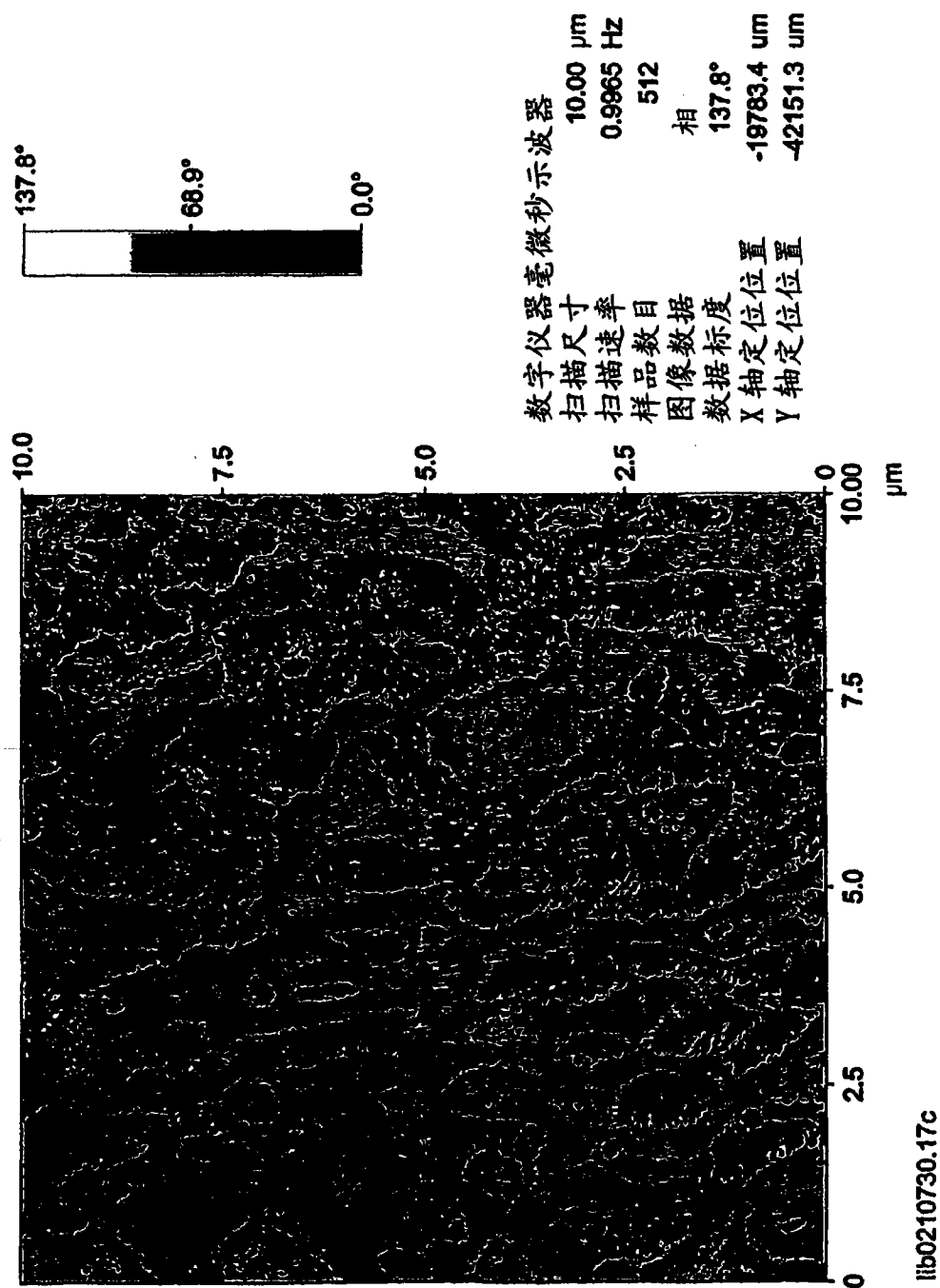


图 4B

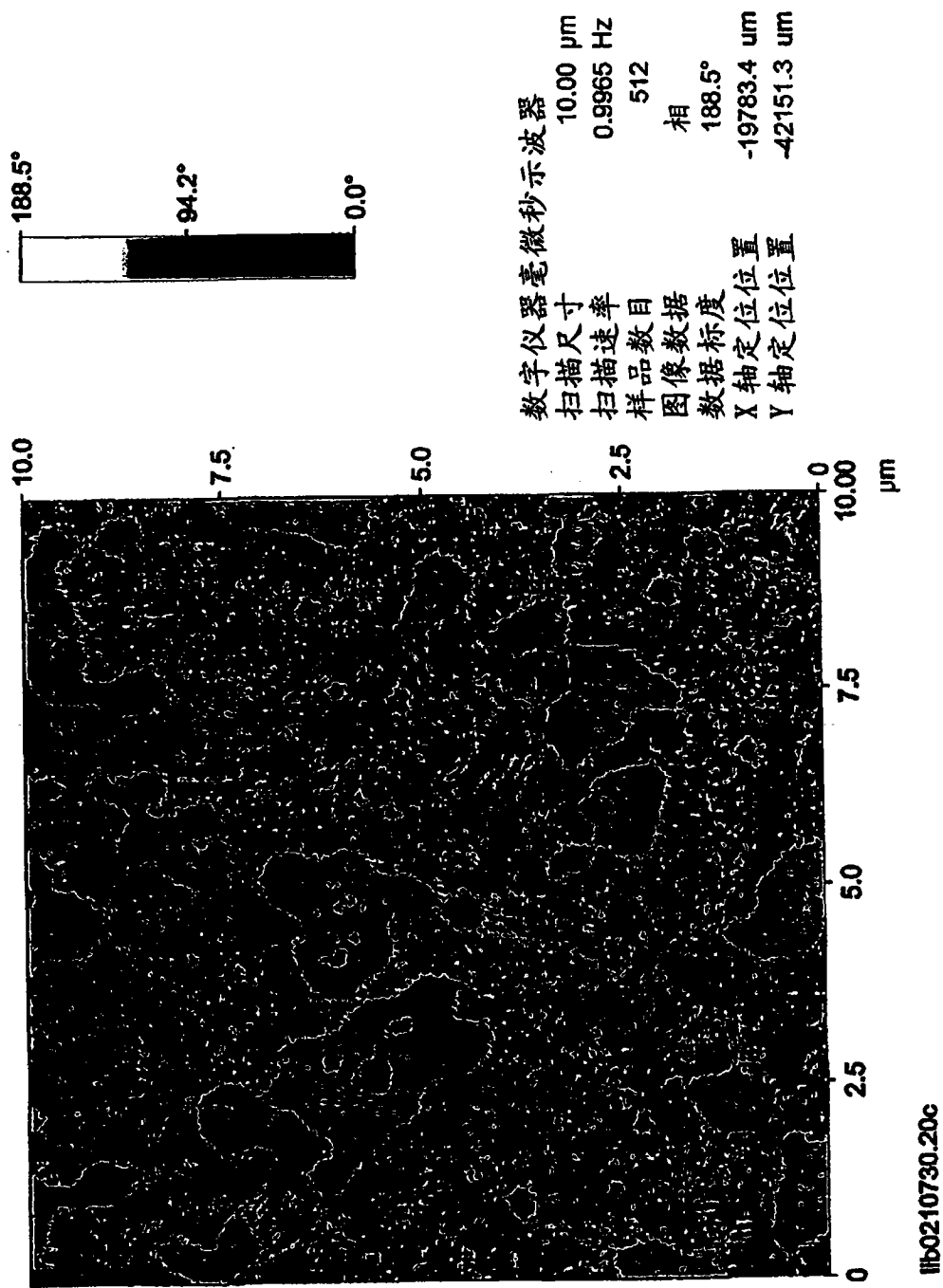


图 4C

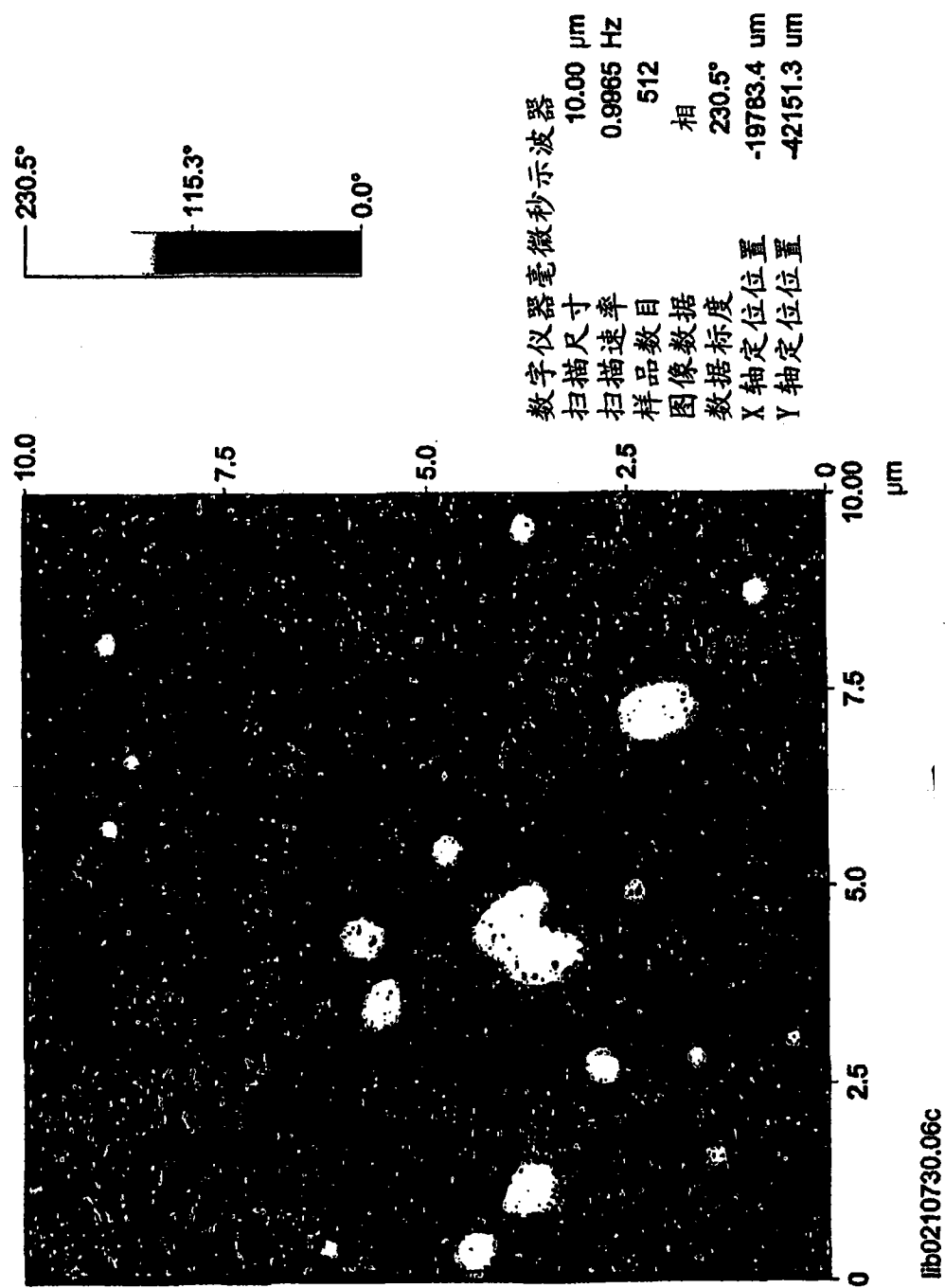


图 4D