



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101405311 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 200780008951. 1

(22) 申请日 2007. 03. 15

(30) 优先权数据

60/782, 746 2006. 03. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 09. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/064036 2007. 03. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/106881 EN 2007. 09. 20

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 C · 李佩修 L · G · 黑兹利特

张润华 B · C · 蓬 P · D · 胡斯塔德

R · L · 库尔曼 E · M · 卡纳汉

邱晓华 A · N · 塔哈

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 210/06 (2006. 01)

C08F 297/08 (2006. 01)

C08F 4/659 (2006. 01)

C08F 2/38 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005/090426 A1, 2005. 09. 29, 说明书第
7 页第 8-15 行, 第 68 页第 15-24 行, 第 70 页第 5-7
行.

审查员 李胤

权利要求书 2 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

丙烯 / α - 烯烃嵌段共聚体

(57) 摘要

本发明的具体实施方案提供了一类丙烯 / α - 烯烃嵌段共聚体。所述丙烯 / α - 烯烃共聚体的特征在于平均嵌段指数 ABI 大于零且至多为大约 1.0, 分子量分布 M_w/M_n 大于大约 1.3。优选地, 所述嵌段指数为大约 0.2 至大约 1。另外或可选择地, 嵌段丙烯 / α - 烯烃共聚体的特征在于具有至少一种通过升温洗脱分馏 (“TREF”) 获得的馏分, 其中所述馏分的嵌段指数大于大约 0.3 且至多为大约 1.0, 丙烯 / α - 烯烃共聚体的分子量分布 M_w/M_n 大于大约 1.3。

1. 一种丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其包含丙烯与 α - 烯烃的聚合单元, 其中所述共聚体是嵌段共聚体且特征在于其平均嵌段指数大于 0.1 且至多为 1.0, 其分子量分布 M_w/M_n 大于 1.3, 并具有一个且只有一个熔点 T_m 。

2. 根据权利要求 1 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述平均嵌段指数大于 0.1 但小于 0.4。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述平均嵌段指数为 0.1 至 0.3。

4. 根据权利要求 1 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述平均嵌段指数为 0.4 至 1.0。

5. 根据权利要求 1 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述平均嵌段指数为 0.3 至 0.7。

6. 根据权利要求 1 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述平均嵌段指数为 0.6 至 0.9。

7. 根据权利要求 1 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述平均嵌段指数为 0.5 至 0.7。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述共聚体的密度为小于 0.89 克 / 立方厘米。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述共聚体的密度为 0.85 克 / 立方厘米至 0.905 克 / 立方厘米。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述 α - 烯烃是苯乙烯、乙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、1,5-己二烯或其组合。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述 α - 烯烃是 1-丁烯。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述 α - 烯烃是 1-辛烯。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述 M_w/M_n 大于 1.5。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述 M_w/M_n 大于 2.0。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述 M_w/M_n 为 2.0 至 8。

16. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述 M_w/M_n 为 1.7 至 3.5。

17. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述丙烯 / α - 烯烃共聚体的特征在于至少一个以摄氏度的熔点 T_m 和以重量 % 计的共聚单体含量, 其中 T_m 与 α - 烯烃的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2.909(\text{重量}\% \alpha\text{-烯烃}) + 141.57。$$

18. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述丙烯 / α - 烯烃共聚体的特征在于对丙烯 / α - 烯烃共聚体的压塑薄膜在 300% 应变和 1 个周期下所测定的以百分比计的弹性回复 Re , 以及以克 / 立方厘米计的密度 d , 其中当丙烯 / α - 烯烃共聚体基本上不含有交联相时, Re 和 d 的数值满足下列关系式:

$$Re > 1481 - 1629(d)。$$

19. 一种丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其包含丙烯和 α - 烯烃的聚合单元, 所述共聚体是嵌段共聚体且特征在于具有至少一种通过升温洗脱分馏而获得的馏分, 其中所述馏分的嵌段指数大于 0.1 且至多为 1.0, 丙烯 / α - 烯烃共聚体的分子量分布 M_w/M_n 大于 1.3, 并具有一个且只有一个熔点 T_m 。

20. 根据权利要求 19 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述嵌段指数大于 0.1 且至多为 0.4。

21. 根据权利要求 19 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述馏分的嵌段指数大于

0.4。

22. 根据权利要求 19 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述馏分的嵌段指数大于

0.5。

23. 根据权利要求 19 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述馏分的嵌段指数大于

0.6。

24. 根据权利要求 19 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述馏分的嵌段指数大于

0.7。

25. 根据权利要求 19 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述馏分的嵌段指数大于

0.8。

26. 根据权利要求 19 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述馏分的嵌段指数大于

0.9。

27. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述丙烯含量大于 50 摩尔%。

28. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述共聚体包含一个或多个硬链段和一个或多个软链段。

29. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述硬链段的存在量为共聚体的 5 重量%至 85 重量%。

30. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述硬链段包含至少 98 重量%的丙烯。

31. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述软链段包含小于 95 重量%的丙烯。

32. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述软链段包含小于 75 重量%的丙烯。

33. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述共聚体包含至少 10 个以线性方式相连的硬链段和软链段以形成直链。

34. 根据权利要求 33 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述硬链段和软链段沿着链随机分布。

35. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述软链段不包含尖链段。

36. 根据权利要求 1、2、19 或 20 所述的丙烯 / α - 烯烃共聚体, 其中所述硬链段不包含尖链段。

丙烯 / α - 烯烃嵌段共聚体

技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯 / α - 烯烃嵌段共聚体以及由该嵌段共聚体制得的产品。

背景技术

[0002] 嵌段共聚物包括与不同类型的序列共价键合的相同单体单元序列 (“嵌段”)。嵌段可以以多种方式进行连接,例如二嵌段的A-B和三嵌段结构A-B-A,其中A代表一个嵌段,B代表另一个不同的嵌段。在多嵌段共聚物中,A和B能以许多种不同的方式进行连接,并被重复增加。其可以进一步包括其他不同类型的嵌段。多嵌段共聚物可以是线性多嵌段或多嵌段星形聚合物(其中所有的嵌段键合至相同的原子或化学部分)。

[0003] 当不同化学组成的两个或两个以上聚合物分子以端到端方式共价键合时形成嵌段共聚物。尽管存在多种可能的嵌段共聚物结构,但大多数嵌段共聚物包括硬塑嵌段(其基本上是晶态或玻璃态)与形成热塑性弹性体的弹性嵌段的共价键合。也可能存在其他的嵌段共聚物,例如橡胶-橡胶(弹性体-弹性体)、玻璃-玻璃和玻璃-晶体嵌段共聚物,并具有商业价值。

[0004] 制备嵌段共聚物的一个方法是制备“活性聚合物”。与通常的齐格勒-纳塔聚合法不同,活性聚合法只包括引发和增长步骤,基本上缺乏链终止副反应。这在嵌段共聚物中合成出所需的预定和控制良好的结构提供可能。在“活性”体系中生成的聚合物具有窄的或极窄的分子量分布,且基本上是单分散的(即基本上是一个分子量分布)。活性催化剂体系的特征在于引发速率,该速率与增长速率相当或超过增长速率,并且缺少终止或转移反应。此外,这些催化剂体系的特征在于存在单一类型的活性位。为了在聚合过程中制得高收率嵌段共聚物,催化剂必须表现出相当程度的活性特性。

[0005] 已经使用序列单体加入技术经阴离子聚合法合成出了丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物。在顺序加入时,将定量的一种单体与催化剂相接触。一旦第一种这样的单体反应至基本上耗尽并形成了第一种嵌段,引入一定量的第二种单体或单体物种并使其反应以形成第二种嵌段。可以使用相同的或其他阴离子可聚合单体重复该过程。但是,丙烯和其他 α -烯烃,例如乙烯、丁烯、1-辛烯等并不能通过阴离子技术直接嵌段聚合。

[0006] 因此,尚需要基于丙烯和 α -烯烃的嵌段共聚物。也需要制备这样的嵌段共聚物的方法。

发明内容

[0007] 通过本发明的多个方面满足了上述的需求。在一个方面,本发明涉及一种丙烯 / α - 烯烃共聚体,其包含丙烯与 α -烯烃的聚合单元,其中所述共聚体的特征在于其平均嵌段指数大于零且至多为大约1.0,其分子量分布 M_w/M_n 大于大约1.3。在另一个方面,本发明涉及一种丙烯 / α - 烯烃共聚体,其包含丙烯与 α -烯烃的聚合单元,其中平均嵌段指数大于零但小于大约0.4,分子量分布 M_w/M_n 大于大约1.3。优选地,共聚体为具有至少三个嵌段的线性、多嵌段共聚物。还优选地,共聚体中的丙烯含量为至少50摩尔%。

[0008] 在一些具体实施方案中,共聚体的平均嵌段指数为大约 0.1 至大约 0.3,大约 0.4 至大约 1.0,大约 0.3 至大约 0.7,大约 0.6 至大约 0.9 或者大约 0.5 至大约 0.7。在其他具体实施方案中,共聚体的密度小于大约 0.90 克/立方厘米,例如为大约 0.85 克/立方厘米至大约 0.88 克/立方厘米。在一些具体实施方案中,丙烯/ α -烯烃共聚体中的 α -烯烃为苯乙烯、乙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、1,5-己二烯或其组合。在其他具体实施方案中,分子量分布 M_w/M_n 大于大约 1.5 或者大于大约 2.0。分子量分布也可以为大约 2.0 至大约 8,或者为大约 1.7 至大约 3.5。

[0009] 在另一方面,本发明涉及一种丙烯/ α -烯烃共聚体,其包含丙烯和 α -烯烃的聚合单元,所述共聚体的特征在于具有至少一种通过升温洗脱分馏 ("TREF") 获得的馏分,其中所述馏分的嵌段指数大于大约 0.3,至多为大约 1.0,丙烯/ α -烯烃共聚体的分子量分布 M_w/M_n 大于大约 1.3。在另一方面,本发明涉及一种丙烯/ α -烯烃共聚体,其包含丙烯和 α -烯烃的聚合单元,所述共聚体的特征在于具有至少一种通过 TREF 获得的馏分,其中所述馏分的嵌段指数大于大约 0,至多为大约 0.4,丙烯/ α -烯烃共聚体的分子量分布 M_w/M_n 大于大约 1.3。在一些具体实施方案中,馏分的嵌段指数大于大约 0.4,大于大约 0.5,大于大约 0.6,大于大约 0.7,大于大约 0.8 或者大于大约 0.9。

[0010] 所述共聚体包含一个或多个硬链段和一个或多个软链段。优选地,硬链段包含至少 98 重量%的丙烯,软链段包含小于 95 重量%,优选小于 92 重量%的丙烯。在一些具体实施方案中,硬链段的存在量占共聚体的大约 5 重量%至大约 85 重量%。在其他具体实施方案中,共聚体包含至少 5 或至少 10 个以线性方式连接的硬链段和软链段从而形成直链。优选地,硬链段和软链段沿着链随机分布。在一些具体实施方案中,无论是软链段还是硬链段都不包含尖链段 (tip segment) (其与剩余链段的化学组成不同)。

[0011] 本文还提供了制备共聚体的方法。本发明的其他方面以及本发明的多个具体实施方案的特性和性能将通过以下描述清晰可见。

具体实施方式

[0012] 一般定义

[0013] “聚合物”是指通过聚合无论是相同类型还是不同类型的单体制得的聚合化合物。通用术语“聚合物”包含术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”以及“共聚体”。

[0014] “共聚体”是指由至少两种不同类型的单体通过聚合制得的聚合物。通用术语“共聚体”包含术语“共聚物”(其通常用于指由两种不同单体制得的聚合物)以及术语“三元共聚物”(其通常用于指由三种不同类型的单体制得的聚合物)。其还包含通过聚合四种或更多种单体而制得的聚合物。

[0015] 术语“丙烯/ α -烯烃共聚体”是指其中丙烯占整个聚合物大部分摩尔分数的聚合物。优选地,丙烯占整个聚合物的至少 50 摩尔%,更优选占至少 70 摩尔%,至少 80 摩尔%,或者至少 90 摩尔%,且整个聚合物的剩余部分包含至少另一种共聚单体。对于丙烯/乙烯共聚物,优选的组成包括含量大于大约 90 摩尔%的丙烯和含量等于或小于大约 10 摩尔%的乙烯。在一些具体实施方案中,丙烯/ α -烯烃共聚体不包括以低收率或以较小量制得的那些或者作为化学法副产品的那些。尽管丙烯/ α -烯烃共聚体能够与一种或多种聚合物掺合,但如此制得的丙烯/ α -烯烃共聚体基本上是纯的,且构成了聚合法的主要组分。

[0016] 如果使用术语“晶体”，其是指具有由示差扫描量热法 (DSC) 或等值技术所确定的第一有序转变或晶体熔点 (T_m) 的聚合物或链段。该术语可以与术语“半晶体”互换使用。术语“非晶态”是指缺乏由示差扫描量热法 (DSC) 或等值技术所确定的晶体熔点的聚合物。

[0017] 术语“多嵌段共聚物”或“链段共聚物”是指包含两个或两个以上优选以线性方式连接的化学上不同的区域或链段（又称作“嵌段”）的聚合物，即该聚合物包含就聚合的丙烯官能度而言以端到端，而不是以侧链 (pendent) 或接枝方式连接的化学上区分的单元。在优选的具体实施方案中，所述嵌段在如下方面是不同的：引入其中的共聚单体的数量或种类、密度、结晶度、对该组合物的聚合物有贡献的晶体尺寸、立构规整的类型或程度（全同立构或间同立构）、区域规整度或区域不规整度、支化的量（包括长链支化或超长链支化）、均匀性或任何其他化学或物理性能。由于制备共聚物的独特方法，所以多嵌段共聚物的特征在于多分散指数 (PDI 或者 M_w/M_n) 的独特分布、嵌段长度分布和 / 或嵌段数分布。更具体而言，当以连续法制备时，聚合物期望的 PDI 为大约 1.7 至大约 8，优选大约 1.7 至大约 3.5，更优选大约 1.7 至大约 2.5，最优选大约 1.8 至大约 2.5 或者大约 1.8 至大约 2.1。当以间歇或半间歇法制备时，聚合物的 PDI 为大约 1.0 至大约 2.9，优选大约 1.3 至大约 2.5，更优选大约 1.4 至大约 2.0，最优选大约 1.4 至大约 1.8。应注意的是本文中“嵌段”和“链段”可互换使用。

[0018] 在以下说明书中，所有在文中公开的数值均是近似值，而无论是否有单词“大约”或“接近”与其一起使用。数值可以变化 1%、2%、5% 或者有时 10 至 20%。每当公开的数值范围具有下限 R^L 和上限 R^U 时，落入该范围中的任何数值都被具体公开。特别地，具体公开范围中的下列数值： $R = R^L + k * (R^U - R^L)$ ，其中 k 是 1% 至 100% 范围内以 1% 增加的变量，即 k 为 1%、2%、3%、4%、5%、.....、50%、51%、52%、.....、95%、96%、97%、98%、99% 或 100%。而且，也具体公开由如上文所定义的两个 R 值限定的任何数值范围。

[0019] 本发明的具体实施方案提供了一种新型丙烯 / α -烯烃嵌段共聚体（下文称为“本发明聚合物”、“丙烯 / α -烯烃共聚体”或其变化形式）。所述丙烯 / α -烯烃共聚体包括以聚合形式的丙烯和一种或多种可共聚 α -烯烃共聚单体，其特征存在于两个或两个以上聚合单体单元的多个（即两个或两个以上）嵌段或链段在化学或物理性能（嵌段共聚体）上有所差异，优选为多嵌段共聚物。在一些具体实施方案中，可以以下列通式表示多嵌段共聚物：

[0020] $(AB)_n$

[0021] 其中 n 至少为 1，优选为大于 1，例如 2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 或更大的整数，“A”表示硬嵌段或链段，“B”表示软嵌段或链段。优选地，A 和 B 以线性方式，而不是以支化或星形方式相连接。“硬”段是指这样的聚合单元的嵌段，其中丙烯的存在量为大于 95 重量%，优选大于 98 重量%。换句话说，硬链段中的共聚单体含量为小于 5 重量%，优选小于 2 重量%。在一些具体实施方案中，硬链段包含所有或基本上所有的丙烯。另一方面，“软”段是指这样的聚合单元的嵌段，其中共聚单体含量大于 5 重量%，优选大于 8 重量%，大于 10 重量%或大于 15 重量%。在一些具体实施方案中，软链段中的共聚单体含量可以为大于 20 重量%、大于 25 重量%、大于 30 重量%、大于 35 重量%、大于 40 重量%、大于 45 重量%、大于 50 重量%或者大于 60 重量%。

[0022] 在一些具体实施方案中，A 嵌段和 B 嵌段沿聚合物链随机分布。换句话说，嵌段共

聚物不具有如同以下的结构：

[0023] AAA—AA—BBB—BB

[0024] 在其他具体实施方案中，嵌段共聚物不具有第三种嵌段。在其他具体实施方案中，每个嵌段 A 和嵌段 B 具有在嵌段中随机分布的单体或共聚单体。换句话说，嵌段 A 或嵌段 B 都不包含两个或两个以上不同组成的链段（或子嵌段），例如尖链段，其与剩余嵌段相比具有不同的组成。

[0025] 丙烯 / α -烯烃共聚体的特征在于平均嵌段指数 ABI，其大于零且至多为大约 1.0，分子量分布 M_w/M_n 大于大约 1.3。平均嵌段指数 ABI 是在制备 TREF（即通过升温洗脱分馏对聚合物的分馏）中从 20°C 至 110°C，且以 5°C 为增量（虽然也可以使用其他温度增量，例如 1°C、2°C、10°C）所获得的每个聚合物馏分的重均嵌段指数（“BI”）：

[0026] $ABI = \sum (w_i BI_i)$

[0027] 其中 BI_i 是在制备 TREF 中所获得的本发明丙烯 / α -烯烃共聚体的第 i 馏分的嵌段指数， w_i 是第 i 馏分的重量百分比。相似地，有关平均值二次矩的平方根，下文称作二次矩重均嵌段指数，可定义如下。

[0028] 二次矩重均二次矩重均 $BI = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{(N-1) \sum w_i}}$

[0029] 其中 N 定义为 BI_i 大于零的馏分的数目。对于每个聚合物馏分， BI 由如下两个公式之一加以定义（两个公式给出相同的 BI 值）：

[0030] $BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}}$ 或 $BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$

[0031] 其中 T_x 是第 i 馏分的 ATREF（即分析 TREF）洗脱温度（优选以 Kelvin 表示）， P_x 是第 i 馏分的丙烯摩尔分数，其可通过如下所述的 NMR 或 IR 加以测量。 P_{AB} 是整个丙烯 / α -烯烃共聚体中丙烯的摩尔分数（分馏之前），其也可以通过 NMR 或 IR 加以测量。 T_A 和 P_A 是对于纯“硬链段”（其是指共聚体的晶体链段）的 ATREF 洗脱温度和丙烯摩尔分数。作为近似，或者对于其中“硬链段”组成未知的聚合物，将 T_A 和 P_A 值设置为那些对于由齐格勒-纳塔催化剂催化的全同立构聚丙烯均聚物的值。

[0032] T_{AB} 是与本发明共聚物具有相同组成，优选具有相同立构规整度和区域缺陷（在嵌段共聚物（具有丙烯摩尔分数 P_{AB} ）中生成硬链段）和分子量的无规共聚物的 ATREF 洗脱温度。可使用如下公式由丙烯的摩尔分数（通过 NMR 测定）计算 T_{AB} 。

[0033] $\ln P_{AB} = \alpha / T_{AB} + \beta$

[0034] 其中 α 和 β 是两个常数，其利用宽组成无规共聚物和 / 或表征良好的具有窄组成的无规丙烯共聚物的许多表征良好的制备 TREF 馏分通过计算加以确定。理想地，TREF 馏分由无规丙烯共聚物制得，所述无规丙烯共聚物用与嵌段共聚物中所期望的硬链段基本上相同或相似的催化剂制得。重要的是考虑由于立构规整度的缺陷和区域插入误差而导致丙烯结晶度的轻微温度差别。如果不能获得这样的无规共聚物，则可以使用由已知的制备高度全同立构聚丙烯的齐格勒-纳塔催化剂制得的无规共聚物的 TREF 馏分。应该注意的是 α 和 β 会随仪器发生变化。而且，需要用感兴趣的聚合物组合物生成合适的校准曲线，且对于制备 TREF 馏分和 / 或用于生成校准的无规共聚物使用合适的分子量范围和共聚单体类型。存在轻微的分子量影响。如果由相似的分子量范围获得校准曲线，则这样的影响基

本上可以忽略。

[0035] T_{xo} 是对于具有相同组成（即相同的共聚单体种类和含量）和相同分子量以及具有丙烯摩尔分数为 P_x 的无规共聚物的 ATREF 温度。可以根据测定的 P_x 摩尔分数由 $\ln P_x = \alpha / T_{xo} + \beta$ 计算 T_{xo} 。相反地， P_{xo} 是对于具有相同组成（即相同的共聚单体种类和含量）和相同分子量以及具有 ATREF 温度为 T_x 的无规共聚物的丙烯摩尔分数，其可以利用测定的 T_x 值由 $\ln P_{xo} = \alpha / T_x + \beta$ 计算得到。

[0036] 一旦获得了每个制备 TREF 馏分的嵌段指数 (BI)，则可以计算整个聚合物的重均嵌段指数 ABI。在一些具体实施方案中，ABI 大于零但是小于大约 0.4 或者为大约 0.1 至大约 0.3。在其他具体实施方案中，ABI 大于大约 0.4 且至多为大约 1.0。优选地，ABI 应该为大约 0.4 至大约 0.7，大约 0.5 至大约 0.7，或者为大约 0.6 至大约 0.9。在一些具体实施方案中，ABI 为大约 0.3 至大约 0.9，大约 0.3 至大约 0.8，或者大约 0.3 至大约 0.7，大约 0.3 至大约 0.6，大约 0.3 至大约 0.5，或者大约 0.3 至大约 0.4。在其他具体实施方案中，ABI 为大约 0.4 至大约 1.0，大约 0.5 至大约 1.0，或者大约 0.6 至大约 1.0，大约 0.7 至大约 1.0，大约 0.8 至大约 1.0，或者大约 0.9 至大约 1.0。

[0037] 本发明丙烯 / α -烯烃共聚体的另一特征在于本发明丙烯 / α -烯烃共聚体包括至少一种可通过制备 TREF 获得的聚合物馏分，其中所述馏分的嵌段指数大于大约 0.1，且至多为大约 1.0，聚合物的分子量分布 M_w/M_n 大于大约 1.3。在一些具体实施方案中，聚合物馏分的嵌段指数大于大约 0.6 且至多为大约 1.0，大于大约 0.7 且至多为大约 1.0，大于大约 0.8 且至多为 1.0，或者大于大约 0.9 且至多为大约 1.0。在其他具体实施方案中，聚合物馏分的嵌段指数大于大约 0.1 且至多为大约 1.0，大于大约 0.2 且至多为大约 1.0，大于大约 0.3 且至多为 1.0，大于大约 0.4 且至多为大约 1.0，或者大于大约 0.4 且至多为大约 1.0。在其他具体实施方案中，聚合物馏分的嵌段指数大于大约 0.1 且至多为大约 0.5，大于大约 0.2 且至多为大约 0.5，大于大约 0.3 且至多为 0.5，或者大于大约 0.4 且至多为大约 0.5。在其他具体实施方案中，聚合物馏分的嵌段指数大于大约 0.2 且至多为大约 0.9，大于大约 0.3 且至多为大约 0.8，大于大约 0.4 且至多为大约 0.7，或者大于大约 0.5 且至多为大约 0.6。

[0038] 除了平均嵌段指数和单个的馏分嵌段指数，丙烯 / α -烯烃共聚体的特征还在于如下所述的一种或多种性能。

[0039] 在一个方面，用于本发明具体实施方案的丙烯 / α -烯烃共聚体具有大约 1.7 至大约 3.5 的 M_w/M_n ，至少一个熔点 T_m （以摄氏度计）， α -烯烃含量（以重量%计），其中变量的数值对应于如下的关系式：

[0040] $T_m > -2.909(\text{重量}\% \alpha\text{-烯烃}) + 150.57$ ，并优选

[0041] $T_m > -2.909(\text{重量}\% \alpha\text{-烯烃}) + 145.57$ ，并更加优选

[0042] $T_m > -2.909(\text{重量}\% \alpha\text{-烯烃}) + 141.57$

[0043] 与熔点随密度下降而降低的常规丙烯 / α -烯烃的无规共聚物不同，本发明的共聚体表现出基本上独立于 α -烯烃含量的熔点，特别是当 α -烯烃含量为大约 2 至大约 15 重量%时。

[0044] 在另一方面，当使用升温洗脱分馏（“TREF”）进行分馏时，丙烯 / α -烯烃共聚体具有在 40°C 至 130°C 之间洗脱的分子馏分，其特征在于所述馏分的摩尔共聚单体含量比在

相同温度区间洗脱的参照无规丙烯共聚体馏分的高,优选高出至少 5%,更优选高出至少 10%,其中所述参照无规丙烯共聚体含有相同的共聚单体,且其熔体指数、密度和摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)在嵌段共聚体的 10%以内。优选地,参照共聚体的 M_w/M_n 也在嵌段共聚体的 10%范围内,和/或参照共聚体的总共聚单体含量在嵌段共聚体的 10 重量%范围内。

[0045] 在另一方面,丙烯/ α -烯烃共聚体的特征在于对丙烯/ α -烯烃共聚体的压塑薄膜在 300%应变和 1 周期下所测定的弹性回复 Re (以百分比计),并具有密度 d (以克/立方厘米计),其中当丙烯/ α -烯烃共聚体基本上不含有交联相时, Re 和 d 的数值满足下列关系式:

[0046] $Re > 1481 - 1629(d)$; 且优选

[0047] $Re \geq 1491 - 1629(d)$; 且更优选

[0048] $Re \geq 1501 - 1629(d)$; 还更优选

[0049] $Re \geq 1511 - 1629(d)$ 。

[0050] 在一些具体实施方案中,丙烯/ α -烯烃共聚体在 11 厘米/分钟的十字头分离速率下的拉伸强度大于 10 兆帕,优选拉伸强度 ≥ 11 兆帕,更优选拉伸强度 ≥ 13 兆帕,和/或断裂伸长为至少 600%,更优选至少 700%,高度优选至少 800%,最优选至少 900%。

[0051] 在另一具体实施方案中,丙烯/ α -烯烃共聚体具有 (1) 储能模量比 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ 为 1 至 50,优选 1 至 20,更优选 1 至 10; 和/或 (2) 70°C 下的压缩变定小于 80%,优选小于 70%,特别地小于 60%,小于 50%,或者小于 40%,低至 0% 的压缩变定。

[0052] 在另一具体实施方案中,丙烯/ α -烯烃共聚体在 70°C 的压缩变定为小于 80%,小于 70%,小于 60% 或者小于 50%。优选地,共聚体在 70°C 的压缩变定小于 40%,小于 30%,小于 20%,并可以低至大约 0%。

[0053] 在一些具体实施方案中,丙烯/ α -烯烃共聚体的熔化热小于 85 焦耳/克,和/或丸粒阻滞强度 (pellet blocking strength) 等于或小于 100 磅/平方英尺 (4800 帕),优选等于或小于 50 lbs/ft² (2400 帕),特别地等于或小于 51 lbs/ft² (240 帕),并可低至 0 lbs/ft² (0 帕)。

[0054] 在其他具体实施方案中,丙烯/ α -烯烃共聚体包括以聚合形式的至少 50 摩尔% 丙烯,在 70°C 下的压缩变定小于 80%,优选小于 70% 或者小于 60%,最优选小于 40 至 50%,并低至接近 0%。

[0055] 在一些具体实施方案中,多嵌段共聚物具有 PDI 拟合的 Schultz-Flory 分布,而不是 Poisson 分布。共聚物进一步的特征在于具有多分散嵌段分布和多分散嵌段尺寸分布,并具有嵌段长度的最可几分布。优选的多嵌段共聚物是那些包含 4 个或多个嵌段或链段(包括末端嵌段)的共聚物。更优选地,共聚物包括至少 5、10 或 20 个嵌段或链段(包括末端嵌段)。

[0056] 此外,本发明嵌段共聚体具有其他特性或性能。一方面,共聚体优选包含以聚合形式的丙烯和一种或多种可共聚合共聚单体,其特征在于两个或两个以上聚合单体单元的多嵌段或链段具有不同的化学或物理性能(嵌段共聚体),最优选多嵌段共聚物,所述嵌段共聚体当使用 TREF 进行分馏时具有在 40°C 至 130°C 之间洗脱的分子馏分,其特征在于所述馏分的摩尔共聚单体含量比在相同温度区间洗脱的参照无规丙烯共聚体馏分的高,优选高出

至少 5%，更优选高出至少 10%，其中所述参照无规丙烯共聚体含有相同的共聚单体，且其熔体指数、密度和摩尔共聚单体含量（以整个聚合物计）在嵌段共聚体的 10% 以内。优选地，参照共聚体的 M_w/M_n 也在嵌段共聚体的 10% 范围内，和 / 或参照共聚体的总共聚单体含量在嵌段共聚体的 10 重量% 范围内。

[0057] 可以使用任何合适的技术测定共聚单体含量，优选基于核磁共振（“NMR”）谱的技术。此外，对于具有相对宽 TREF 曲线的聚合物或聚合物的掺合物，首先利用 TREF 将聚合物分馏成馏分，每个馏分具有 10℃ 或更低的洗脱温度范围。即每个洗脱馏分的收集温度窗口为 10℃ 或更小。利用该技术，所述嵌段共聚体具有至少一种这样的馏分，该馏分与参照共聚体的对应馏分相比，具有较高的摩尔共聚单体含量。

[0058] 另一方面，本发明聚合物为烯烃共聚体，优选包括以聚合形式的丙烯和一种或多种可共聚合共聚单体，其特征在于两个或两个以上聚合单体单元的多嵌段（即至少两个嵌段）或链段具有不同的化学或物理性能（嵌段共聚体），最优选多嵌段共聚物，所述嵌段共聚体具有在 40℃ 至 130℃ 间洗脱（但并不收集和 / 或分离单个的馏分）的峰（但不止一个分子馏分），其特征在于该峰当利用全宽 / 半最大值 (FWHM) 面积计算进行扩展时具有由红外光谱评估的共聚单体含量，在相同的洗脱温度下且利用全宽 / 半最大值 (FWHM) 面积计算进行扩展时具有比参照无规丙烯共聚体峰高的平均摩尔共聚单体含量，优选高出至少 5%，更优选高出至少 10%，其中所述参照无规丙烯共聚体具有与嵌段共聚体相同的共聚单体，其熔体指数、密度和摩尔共聚单体含量（以整个聚合物计）在嵌段共聚体的 10% 范围内。优选地，参照共聚体的 M_w/M_n 也在嵌段共聚体的 10% 范围内，和 / 或参照共聚体的总共聚单体含量在嵌段共聚体的 10 重量% 范围内。全宽 / 半最大值 (FWHM) 的计算是基于获自 ATREF 红外检测仪的甲基与亚甲基响应面积之比 $[CH_3/CH_2]$ ，其中从基线识别最高（高度最大）峰，然后确定 FWHM 面积。对于利用 ATREF 峰测定的分布，将 FWHM 面积限定为曲线下 T_1 和 T_2 间的面积，其中 T_1 和 T_2 是通过将峰高除以二，然后画一条与基线水平的线，该线与 ATREF 曲线的左右部分相交，从而在 ATREF 峰的左右所确定的点。利用无规丙烯 / α -烯烃共聚物，由 NMR 对 TREF 峰的 FWHM 面积比绘制共聚单体含量图，由此生成共聚单体含量的校准曲线。对于该红外法，生成感兴趣的相同共聚单体类型的校准曲线。通过参考该校准曲线，利用 TREF 峰的 FWHM 甲基：亚甲基面积比 $[CH_3/CH_2]$ 来确定本发明聚合物的 TREF 峰的共聚单体含量。

[0059] 可以使用任何合适的技术测定共聚单体含量，优选基于核磁共振 (NMR) 谱的技术。利用该技术，所述嵌段共聚体具有比对应参照共聚体更高的摩尔共聚单体含量。

[0060] 优选地，对于丙烯和乙烯的共聚体，嵌段共聚体在 40 至 130℃ 之间洗脱的 TREF 馏分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.1236)T + 13.337$ 的量，更优选大于或等于 $(-0.1236)T + 14.837$ 的量，其中 T 是被比较的 TREF 馏分的峰洗脱温度的数值，以℃ 计。

[0061] 除了本文所述的以上方面和性能，本发明聚合物的特征还在于一种或多种其他特性。一方面，本发明聚合物是烯烃共聚体，优选包含以聚合形式的丙烯和一种或多种可共聚合共聚单体，其特征在于两种或两种以上聚合单体单元的多嵌段或链段具有不同的化学或物理性能（嵌段共聚体），最优选多嵌段共聚物，所述嵌段共聚体当使用 TREF 增量进行分馏时具有在 40℃ 至 130℃ 之间洗脱的分子馏分，其特征在于所述馏分的摩尔共聚单体含量比在相同温度区间洗脱的参照无规丙烯共聚体馏分的高，优选高出至少 5%，更优选高出至少 10%、15%、20% 或 25%，其中所述参照无规丙烯共聚体包含与嵌段共聚体相同的共聚

单体,优选与嵌段共聚体的共聚单体相同,其熔体指数、密度和摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)在嵌段共聚体的 10% 范围内。优选地,参照共聚体的 M_w/M_n 也在嵌段共聚体的 10% 范围内,和/或参照共聚体的总共聚单体含量在嵌段共聚体的 10 重量% 范围内。

[0062] 优选地,上述共聚体是丙烯与至少一种 α -烯烃的共聚体,特别是那些整个聚合物密度为大约 0.855 至大约 0.935 克/立方厘米的共聚体,更特别地,对于具有大于大约 1 摩尔% 共聚单体的聚合物,嵌段共聚体在 40 至 130°C 洗脱的 TREF 馏分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.1236)T+13.337$ 的量,更优选大于或等于 $(-0.1236)T+14.337$ 的量,最优选大于或等于 $(-0.1236)T+13.837$ 的量,其中 T 是被比较的 TREF 馏分的 ATREF 峰洗脱温度的数值,以°C 计。

[0063] 在另一具体实施方案中,本发明聚合物是烯烃共聚体,优选包括以聚合形式的丙烯和一种或多种可共聚合共聚单体,其特征在于两种或两种以上聚合单体单元的多嵌段或链段具有不同的化学或物理性能(嵌段共聚体),最优选多嵌段共聚物,所述嵌段共聚体当使用 TREF 增量进行分馏时具有在 40°C 至 130°C 之间洗脱的分子馏分,其特征在于每个馏分的共聚单体含量为至少大约 6 摩尔%,熔点大于大约 100°C。对于那些共聚单体含量为大约 3 摩尔% 至大约 6 摩尔% 的馏分,每个馏分的 DSC 熔点为大约 110°C 或更高。更优选地,所述聚合物馏分(含有至少 1 摩尔% 的共聚单体)具有对应于如下公式的 DSC 熔点:

[0064] $T_m \geq (-5.5926)(\text{馏分中摩尔\%共聚单体})+135.90$ 。

[0065] 在另一具体实施方案中,本发明是烯烃共聚体,优选包括以聚合形式的丙烯和一种或多种可共聚合共聚单体,其特征在于两种或两种以上聚合单体单元的多嵌段或链段具有不同的化学或物理性能(嵌段共聚体),最优选多嵌段共聚物,所述嵌段共聚体当使用 TREF 增量进行分馏时具有在 40°C 至 130°C 之间洗脱的分子馏分,其特征在于每个馏分的 ATREF 洗脱温度大于或等于大约 76°C,且具有对应于如下公式的经 DSC 测定的熔融焓(熔化热):

[0066] 熔化热(J/gm) $\leq (3.1718)(\text{以摄氏度的 ATREF 洗脱温度})-136.58$,

[0067] 本发明嵌段共聚体,当使用 TREF 增量进行分馏时具有在 40°C 至 130°C 之间洗脱的分子馏分,其特征在于每个馏分的 ATREF 洗脱温度为 40°C 至小于大约 76°C,且具有对应于如下公式的经 DSC 测定的熔融焓(熔化热):

[0068] 熔化热(J/gm) $\leq (1.1312)(\text{以摄氏度的 ATREF 洗脱温度})+22.97$ 。

[0069] 由红外检测器测定 ATREF 峰的共聚单体组成

[0070] 可以使用获自 Polymer Char, Valencia, Spain (<http://www.polymerchar.com/>) 的 IR4 红外检测器测定 TREF 峰的共聚单体组成。

[0071] 检测器的“组成模式”配备有测量传感器(CH_2)和组成传感器(CH_3),其安装有 2800 至 3000 cm^{-1} 的窄波段红外滤波器。测量传感器检测聚合物上的亚甲基(CH_2)碳(其直接与溶液中聚合物的浓度相关),而组成传感器检测聚合物的甲基(CH_3)基团。组成信号(CH_3)与测量信号(CH_2)的数学比值对溶液中所测聚合物的共聚单体含量是敏感的,其响应值采用已知的丙烯 α -烯烃共聚物标样进行校准。

[0072] 当检测器与 ATREF 仪器一起使用时,可提供 TREF 过程中洗脱聚合物的浓度(CH_2)和组成(CH_3)信号两者的响应值。可用已知的共聚单体含量(优选通过 NMR 测定)通过测定聚合物的 CH_3 与 CH_2 的面积比生成聚合物的特定校准。可以通过应用对于单个 CH_3 和 CH_2

响应的面积比的参比较准评估聚合物的 ATREF 峰的共聚单体含量（即面积比 CH_3/CH_2 对共聚单体含量）。

[0073] 可在应用合适的基线对获自 TREF 色谱的各个信号响应进行积分后，利用全宽 / 半最大值 (FWHM) 计算来计算峰的面积。全宽 / 半最大值 (FWHM) 计算是基于获自 ATREF 红外检测器的甲基与亚甲基响应面积之比 $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ ，其中从基线识别最高（高度最大）峰，然后确定 FWHM 面积。对于利用 ATREF 峰测定的分布，将 FWHM 面积限定为曲线下 T1 和 T2 间的面积，其中 T1 和 T2 是通过将峰高除以二，然后画一条与基线水平的线，该线与 ATREF 曲线的左和右部分相交，从而在 ATREF 峰的左右所确定的点。

[0074] 在 ATREF- 红外法中应用红外光谱测定聚合物的共聚单体含量，其原理与下述参考文献中所述的 GPC/FTIR 系统相似：Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; " Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers " . Polymer Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100. ; and Deslauriers, P. J. ; Rohlfing, D. C.; Shieh, E. T. ; " Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR) " , Polymer (2002), 43, 59-170. , 在此引入它们的全部内容作为参考。

[0075] 应该注意的是尽管上文描述中的 TREF 馏分是以 5°C 的增量获得的，但是其他温度增量也是可以的。例如，TREF 馏分可以以 4°C 的增量， 3°C 的增量， 2°C 的增量或者 1°C 的增量。

[0076] 对于丙烯和 α -烯烃的共聚物，本发明聚合物优选具有 (1) PDI 至少为 1.3，更优选为至少 1.5，至少 1.7 或者至少 2.0，最优选至少 2.6，至多为最大值 5.0，更优选至多为最大值 3.5，特别地，至多为最大值 2.7；(2) 熔化热为 80 焦耳 / 克或更小；(3) 丙烯含量为至少 50 重量%；(4) 玻璃化转变温度 T_g 为小于 -5°C ，更优选小于 -15°C ，和 / 或 (5) 一个且只有一个 T_m 。

[0077] 此外，本发明聚合物可以单独具有或者与本文公开的任何其他性能组合具有储能模量 G' ，使得 $\log(G')$ 在 100°C 温度下大于或等于 400 千帕，优选大于或者等于 1.0 兆帕。而且，本发明聚合物具有在 0 至 100°C 范围内作为温度函数的相对平直的储能模量，这是嵌段共聚物的特性，且迄今为止这对于烯烃共聚物是未知的，特别是丙烯和一种或多种乙烯或 C_{4-8} 脂肪族 α -烯烃的共聚物（上下文中的术语“相对平直”是指在 50 至 100°C 之间，优选在 0 至 100°C 之间， $\log G'$ （以帕斯卡计）下降小于一个数量级）。

[0078] 本发明共聚体的进一步特征在于在至少 90°C 温度下的热机械分析渗透深度为 1 毫米，以及弯曲模量为至少 3kpsi (20 兆帕) 至 13kpsi (90 兆帕)。可选择地，本发明共聚体在至少 104°C 温度下的热机械分析渗透深度为 1 毫米，以及弯曲模量为 3kpsi (20 兆帕)。其特征还在于具有小于 90 立方毫米的抗磨性（或体积损失）。

[0079] 此外，丙烯 / α -烯烃共聚体的熔体指数 I_2 为 0.01 至 2000 克 / 10 分钟，优选为 0.01 至 1000 克 / 10 分钟，更优选 0.01 至 500 克 / 10 分钟，特别地为 0.01 至 100 克 / 10 分钟。在某些具体实施方案中，丙烯 / α -烯烃共聚体的熔体指数 I_2 为 0.01 至 10 克 / 10 分

钟, 0.5 至 50 克 / 10 分钟, 1 至 30 克 / 10 分钟, 1 至 6 克 / 10 分钟或者 0.3 至 10 克 / 10 分钟。在某些具体实施方案中, 丙烯 / α -烯烃聚合物的熔体指数为 1 克 / 10 分钟, 3 克 / 10 分钟或 5 克 / 10 分钟。

[0080] 聚合物的分子量 M_w 可以为 1,000 克 / 摩尔至 5,000,000 克 / 摩尔, 优选为 1000 克 / 摩尔至 1,000,000 克 / 摩尔, 更优选为 10,000 克 / 摩尔至 500,000 克 / 摩尔, 特别地为 10,000 克 / 摩尔至 300,000 克 / 摩尔。本发明聚合物的密度可以为 0.80 至 0.99 克 / 立方厘米, 对于含丙烯的聚合物优选为 0.85 克 / 立方厘米至 0.90 克 / 立方厘米。在某些具体实施方案中, 丙烯 / α -烯烃聚合物的密度为 0.860 至 0.89 克 / 立方厘米, 或者为 0.865 至 0.885 克 / 立方厘米。

[0081] 在下列专利申请中描述了聚合物的制备方法: 2004 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 No. 60/553,906; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 No. 60/662,937; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 No. 60/662,939; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 No. 60/5662938; 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 No. PCT/US2005/008916; 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 No. PCT/US2005/008915; 和 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 No. PCT/US2005/008917, 在此引入上述所有专利的全部内容作为参考。例如, 这样的一种方法包括在加成聚合条件下使得丙烯和任选的一种或多种加成聚合单体 (而不是丙烯) 与催化剂组合物接触, 所述催化剂组合物包括:

[0082] 由以下各项结合而成的混合物或反应产物:

[0083] (A) 具有高共聚单体引入指数 (incorporation index) 的第一烯烃聚合催化剂,

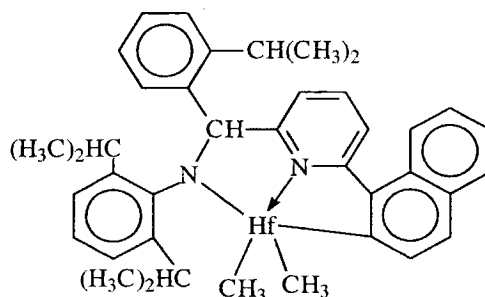
[0084] (B) 第二烯烃聚合催化剂, 其共聚单体引入指数小于催化剂 (A) 的共聚单体引入指数的 90%, 优选小于 50%, 最优选小于 5%, 以及

[0085] (C) 链穿梭剂。

[0086] 代表性的催化剂和链穿梭剂如下:

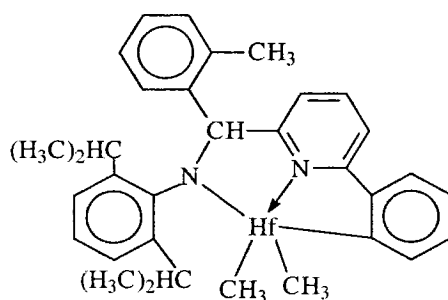
[0087] 催化剂 (A1) 是根据 W003/40195、美国专利 No. 6,953,764 和 No. 6,960,635, 以及 W004/24740 的教导而制备的 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 二甲基铪。

[0088]



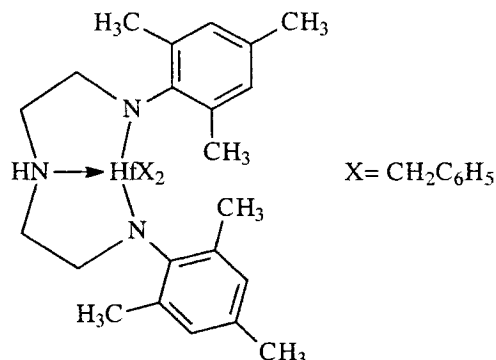
[0089] 催化剂 (A2) 是根据 W003/40195、美国专利 No. 6,953,764 和 No. 6,960,635, 以及 W004/24740 的教导而制备的 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 二甲基铪。

[0090]



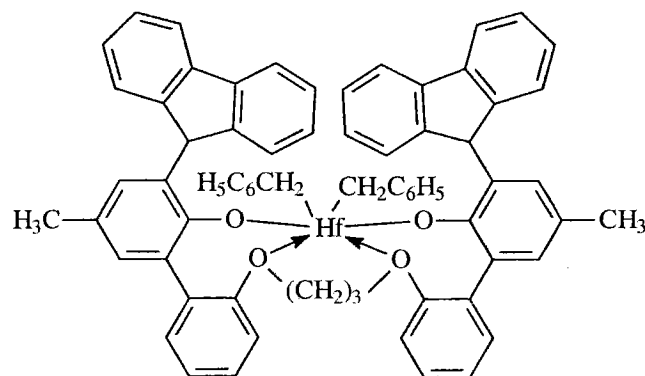
[0091] 催化剂 (A3) 是双 [N, N' ' ' - (2,4,6-三 (甲基苯基) 酰氨基) 乙二胺] 二苄基铪。

[0092]



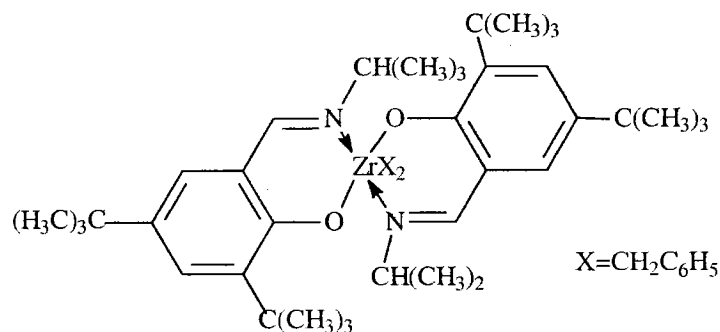
[0093] 催化剂 (A4) 是基本上根据美国专利 No. 6, 897, 276 的教导而制备的双 ((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基) 环己烷-1,2-二基二苄基铪 (IV)。

[0094]



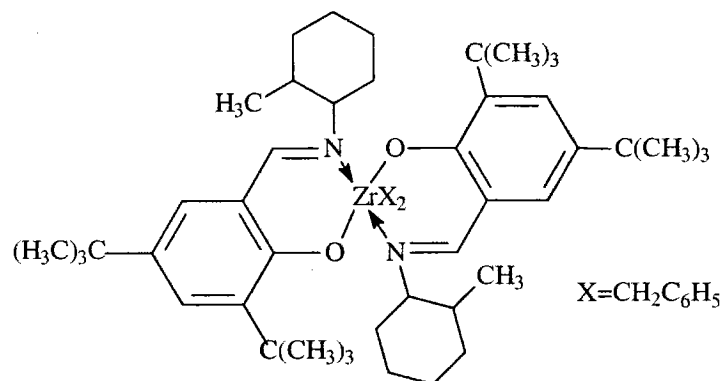
[0095] 催化剂 (B1) 是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚氨基)甲基)(2-氧基)二苄基锆。

[0096]



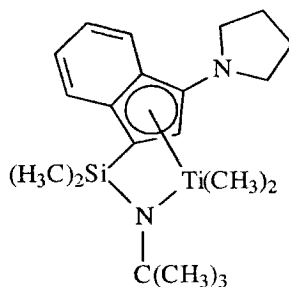
[0097] 催化剂 (B2) 是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(2-甲基环己基)亚氨基)甲基)(2-氧基)二苄基锆。

[0098]



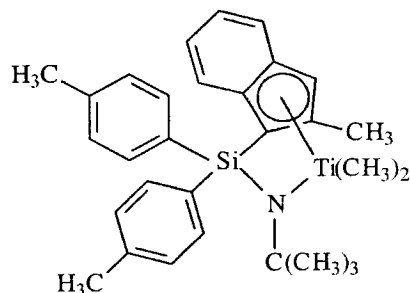
[0099] 催化剂 (C1) 是基本上根据美国专利 No. 6, 268, 444 的技术而制备的 (叔丁基酰氨基) 二甲基 (3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 二甲基硅烷钛。

[0100]



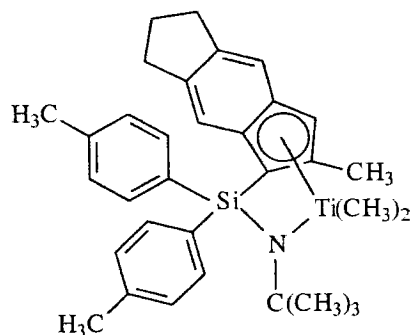
[0101] 催化剂 (C2) 是基本上根据美国专利 No. 6, 825, 295 的教导而制备的 (叔丁基酰氨基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 二甲基硅烷钛。

[0102]



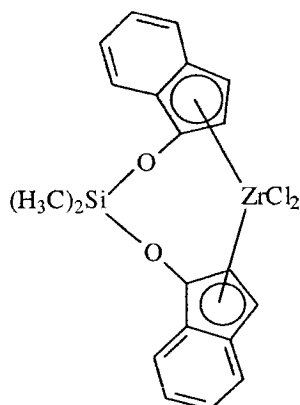
[0103] 催化剂 (C3) 是基本上根据美国专利 No. 6, 825, 295 的教导而制备的 (叔丁基酰氨基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-s-茚-1-基) 二甲基硅烷钛。

[0104]



[0105] 催化剂 (D1) 是可获自 Sigma-Aldrich 的双(二甲基二硅氧烷)(茚-1-基)二氯锆。

[0106]



[0107] 穿梭剂

[0108] 所用穿梭剂包括二乙基锌,二(异丁基)锌,二(正己基)锌,三乙基铝,三辛基铝,三乙基镓,异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷),异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)酰胺),正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物),双(正十八烷基)异丁基铝,异丁基铝双(二(正戊基)酰胺),正辛基铝双(2,6-二-叔丁基酚盐,正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺),乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物),乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)酰胺),乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺),正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺),正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物,乙基铝(2,6-二苯基酚盐),和乙基铝(叔丁氧化物)。

[0109] 优选地,上述方法利用不会相互转化的多催化剂,以连续溶液法形式形成两个或两个以上单体,更特别的是乙烯和 C_{4-20} 烯烃或环烯烃,最特别的是 C_{4-20} α -烯烃的嵌段共聚物,特别是多嵌段共聚物,优选线性多嵌段共聚物。即催化剂是化学上不同的。在连续溶液聚合条件下,该方法理想地适用于单体混合物以高单体转化率发生聚合。在这些聚合条件下,由链穿梭剂穿梭至催化剂与链增长相比是有利的,并高效地形成多嵌段共聚物,特别是线性多嵌段共聚物。

[0110] 本发明的共聚体不同于常规的无规共聚物、聚合物的物理掺合物,和通过顺序加入单体、流动催化剂、阴离子或阳离子活性聚合技术制得的嵌段共聚物。特别地,与在当量结晶度或模量下具有相同单体和单体含量的无规共聚物相比,本发明共聚体具有更好的(更高的)通过熔点测定的耐热性,更高的TMA渗透温度,更高的高温拉伸强度,和/或由动态机械分析确定的更高的高温扭曲储能模量。与包含相同单体和单体含量的无规共聚物相比,本发明共聚体具有较低的压缩变定,特别是在高温下,较低的应力松弛,较高的耐蠕变性,较高的撕裂强度,较高的耐结块性,由于较高结晶(固化)温度所带来的较快的变定,较高的回复(特别是在高温下),较好的耐磨性,较高的收缩力和较好的油和填料的接受性。

[0111] 本发明共聚体还表现出独特的结晶与支化分布关系。即本发明共聚体在利用 CRYSTAF 和 DSC 所测定的作为熔化热函数的最高峰温间具有相对较大的差别,特别是与包含相同单体和单体量的无规共聚物或者聚合物的物理掺合物(例如高密度聚合物和较低密度共聚物在当量总密度下的掺合物)相比。业已认为,本发明共聚体的该独特性能是由于在聚合物主链的嵌段中共聚单体的独特分布所致。特别地,本发明共聚体可以包含不同

共聚单体含量的交替嵌段（包括均聚物嵌段）。本发明共聚体还可以包括不同密度或共聚单体含量的聚合物嵌段的数目和 / 或嵌段尺寸的分布, 其为 Schultz-Flory 型分布。此外, 本发明共聚体还具有独特的峰熔点和结晶温度曲线（其基本上独立于聚合物密度）、模量和形态。在一个优选的具体实施方案中, 聚合物的微晶次序显示出与无规或嵌段共聚物相区别的特有的球晶和薄片, 甚至其 PDI 值小于 1.7, 或者甚至小于 1.5, 低至小于 1.3。

[0112] 而且, 可利用影响嵌段程度或水平的技术制备本发明共聚体。即共聚单体的量和每个聚合物嵌段或链段的长度可以通过控制催化剂与穿梭剂的比值和类型, 以及聚合的温度和其他聚合变量加以改变。该现象的惊人益处在于发现了随着嵌段程度的增加, 改进了所得聚合物的光学性能、撕裂强度和高温回复性能。特别地, 随着聚合物中嵌段平均数的增加, 雾度降低而透明度、撕裂强度和高温回复性能增加。通过选择具有所需链转移能力（高速率的穿梭, 低水平的链终止）的穿梭剂和催化剂, 有效抑制了其他形式的聚合物终止反应。据此, 如果根据本发明的具体实施方案观察到丙烯 / α -烯烃共聚单体混合物的聚合中除去了少许 β -氢化物, 则所得晶体嵌段是高度地或者基本上完全地线性的, 并具有少许或没有长链支化。

[0113] 根据本发明的具体实施方案可以选择性地制备具有高度结晶链端的聚合物。在弹性体的应用中, 降低与非晶态嵌段终止的聚合物的相对量会减少结晶区域分子间的稀释作用。可以通过选择对氢或其他链终止剂具有合适响应的链穿梭剂和催化剂获得该结果。特别地, 如果制备高结晶聚合物的催化剂比负责制备较少结晶聚合物链段（例如通过较高的共聚单体引入, 区域-误差或形成无规立构聚合物）的催化剂对链终止更敏感（例如通过使用氢）, 则高结晶聚合物链段优先布居在聚合物的末端部分。不仅所得终端基团是结晶的, 而且通过终止作用, 可再次获得形成催化剂位的高结晶聚合物从而再引发形成聚合物。因此, 初始形成的聚合物是另一高结晶聚合物链段。据此, 所得多嵌段共聚物的两端都是优先高度结晶的。

[0114] 在本发明的具体实施方案中所用的丙烯 α -烯烃共聚体优选丙烯与至少一种乙烯或 C_4 - C_{20} α -烯烃的共聚体。特别优选丙烯与乙烯或 C_4 - C_{20} α -烯烃的共聚物。共聚体可以进一步包括 C_4 - C_{18} 二烯烃和 / 或烯基苯。适用于与丙烯聚合的合适不饱和共聚单体包括例如烯键式不饱和单体、共轭或非共轭二烯、聚烯、烯基苯等。这些共聚单体的例子包括乙烯和 C_4 - C_{20} α -烯烃, 例如异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。特别优选 1-丁烯和 1-辛烯。其他合适的单体包括苯乙烯、卤素或烷基取代苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯和环烷（例如环戊烯、环己烯和环辛烯）。

[0115] 尽管丙烯 / α -烯烃共聚体是优选的聚合物, 但也可以使用其他的丙烯 / 烯烃聚合物。文中所用烯烃是指一类具有至少一个碳-碳双键的不饱和烃基化合物。取决于对催化剂的选择, 在本发明的具体实施方案中可以使用任何烯烃。优选地, 合适的烯烃是乙烯或包含乙烯基不饱和的 C_4 - C_{20} 脂肪族和芳香族化合物, 以及环状化合物, 例如环丁烯、环戊烯、二环戊二烯, 和降冰片烯, 所述降冰片烯包括但不限于在 5 和 6 位置用 C_1 - C_{20} 烃基或环烃基取代的降冰片烯。也包括这些烯烃的混合物以及这些烯烃与 C_4 - C_{40} 二烯烃化合物的混合物。

[0116] 烯烃单体的例子包括但不限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和 1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十

碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、环戊烯、环己烯、二环戊二烯、环辛烯、 C_4 - C_{40} 二烯,包括但不限于 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、其他 C_4 - C_{40} α -烯烃等。在某些具体实施方案中, α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或其组合。虽然包含乙烯基的任何烃有可能使用在本发明的具体实施方案中,但是当单体的分子量太高时,诸如单体可利用性、成本和从所得聚合物中常规地去除未反应单体的能力这样的实际问题变得越来越成问题。

[0117] 本文所述的聚合法很适合制备包含单亚乙烯基芳族单体的烯烃聚合物,所述单体包括苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯等。特别地,包含丙烯和苯乙烯的共聚体可以通过本文的下述教导得以制备。任选地,可以制备具有改善性能的包含丙烯、苯乙烯和 C_4 - C_{20} α -烯烃,任选包含 C_4 - C_{20} 二烯的共聚物。

[0118] 合适的非共轭二烯单体可以是含有 6 至 15 个碳原子的直链、支链或环烯二烯。合适的非共轭二烯的例子包括但不限于,直链无环二烯,例如 1,4-己二烯,1,6-辛二烯,1,7-辛二烯,1,9-癸二烯,支链无环二烯,例如 5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯以及二氢月桂烯(dihydromyricene)和二氢罗勒烯(dihydroocinenene)的混合异构体,单环脂环二烯,例如 1,3-环戊二烯;1,4-环己二烯;1,5-环辛二烯和 1,5-环十二碳二烯,和多环脂环稠环和桥环二烯,例如四氢茚,甲基四氢茚,二环戊二烯,二环-(2,2,1)-七-2,5-二烯;烯基,亚烷基,环烯基和环亚烷基降冰片烯,例如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB);5-丙烯基-2-降冰片烯,5-异亚丙基-2-降冰片烯,5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯,5-环亚己基-2-降冰片烯,5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯。在通常用于制备 EPDM 的二烯中,特别优选的二烯是 1,4-己二烯(HD),5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB),5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB),5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)和二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和 1,4-己二烯(HD)。

[0119] 可根据本发明的具体实施方案而制备的一类所需聚合物是乙烯、 C_4 - C_{20} α -烯烃、特别是丙烯和任选的一种或多种二烯单体的弹性共聚体。用于本发明的该具体实施方案中的优选 α -烯烃可表示为化学式 $CH_2 = CHR^*$,其中 R^* 是 1 至 12 个碳原子的线性或支化烷基。合适的 α -烯烃的例子包括但不限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。特别优选的 α -烯烃是丙烯。丙烯基聚合物在现有技术中通常是指 EP 或 EPDM 聚合物。用于制备这样的化合物,特别是多嵌段 EPDM 型聚合物的合适二烯包括含 4 至 20 个碳的共轭或非共轭、直链或支链、环或多环二烯。优选的二烯包括 1,4-戊二烯,1,4-己二烯,5-亚乙基-2-降冰片烯,二环戊二烯,环己二烯和 5-亚丁基-2-降冰片烯。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0120] 因为含二烯聚合物包括含有或多或少量的二烯(包括不含二烯)和 α -烯烃(包括不含 α -烯烃)的交替链段或嵌段,因此可减少二烯和 α -烯烃的总量而不损失后续聚合物的性能。即因为二烯和 α -烯烃单体被优选引入聚合物的一种嵌段中,而不是均匀或随机地遍及整个聚合物,因此它们得以更有效地利用,且聚合物的后续交联密度能够得到更好地控制。这样的可交联弹性体和固化产品具有有益的性能,包括较高的拉伸强度和较好的弹性回复。

[0121] 在一些具体实施方案中,采用两种催化剂并引入不同量共聚单体制得的本发明共

聚体具有由此形成的嵌段的重量比为 95:5 至 5:95。所需弹性聚合物的丙烯含量为 50 至 97%，二烯含量为 0.1 至 10%， α -烯烃含量为 3 至 50%，均以聚合物的总重量计。进一步优选地，多嵌段弹性聚合物的丙烯含量为 60 至 97%，二烯含量为 0.1 至 10%， α -烯烃含量为 3 至 40%，均以聚合物的总重量计。优选的聚合物是高分子量聚合物，其重均分子量 (M_w) 为 10,000 至大约 2,500,000，优选为 20,000 至 500,000，更优选 20,000 至 350,000，多分散度小于 3.5，更优选小于 3.0，门尼粘度 ($ML(1+4)125^\circ C$) 为 1 至 250。更优选地，这样的聚合物的丙烯含量为 65 至 75%，二烯含量为 0 至 6%， α -烯烃含量为 20 至 35%。

[0122] 丙烯/ α -烯烃共聚体可以通过在其聚合物结构中引入至少一种官能团而得以官能化。示例性的官能团可以包括例如，烯键式不饱和单官能羧酸和双官能羧酸、烯键式不饱和单官能羧酸酐和双官能羧酸酐，及其盐和酯。可以将这样的官能团接枝到丙烯/ α -烯烃共聚体上，或者可以将其与丙烯和任选的其他共聚单体共聚合以形成丙烯、官能共聚单体和任选的其他共聚单体的共聚体。将官能团接枝到聚丙烯上的方法例如在美国专利 No. 4,762,890, 4,927,888 和 4,950,541 中有所描述，在此引入这些专利的全部公开内容作为参考。一种特别适用的官能团是马来酐。

[0123] 在官能共聚体中存在的官能团的量可以变化。通常在共聚物型官能共聚体中存在的官能团的量为至少大约 1.0 重量%，优选至少大约 5 重量%，更优选至少大约 7 重量%。通常在共聚物型官能共聚体中存在的官能团的量小于大约 40 重量%，优选小于大约 30 重量%，更优选小于大约 25 重量%。

[0124] 更多关于嵌段指数

[0125] 无规共聚物满足以下关系式。参见 P. J. Flory, Trans. Faraday Soc, 51, 848 (1955)，在此引入其全部内容作为参考。

$$[0126] \quad \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \ln P \quad (1)$$

[0127] 在公式 1 中，结晶单体的摩尔分数 P 与共聚物的熔解温度 T_m 和纯结晶均聚物的熔解温度 T_m^0 相关。该公式与丙烯摩尔分数的自然对数作为 ATREF 洗脱温度 ($^\circ K$) 倒数的函数的关系式类似。

[0128] 丙烯摩尔分数与具有相似立构规整度和区域缺陷的多种均匀支化共聚物的 ATREF 峰洗脱温度和 DSC 熔解温度之间的关系与 Flory 方程类似。相似地，具有相似立构规整度和区域缺陷的几乎所有丙烯无规共聚物和无规共聚物的掺合物的制备 TREF 馏分也落在该线上，小分子量的影响除外。

[0129] 根据 Flory，如果丙烯摩尔分数 P 等于一个丙烯单元居先或跟随另一丙烯单元的条件概率，则聚合物是无规的。另一方面，如果任何两个丙烯单元连续出现的条件概率大于 P ，则共聚物是嵌段共聚物。剩下的条件概率小于 P 的情况得到交替共聚物。

[0130] 无规共聚物中的全同立构丙烯的摩尔分数主要决定了丙烯链段的具体分布，所述丙烯链段在给定温度下的结晶行为反过来受最小平衡晶体厚度支配。因此，本发明嵌段共聚物的共聚物熔解温度和 TREF 结晶温度与偏离无规关系式的程度相关，且该偏差是定量给定 TREF 馏分相对于其无规当量共聚物（或者无规当量 TREF 馏分）嵌段度 (blocky) 大小的有用方式。术语“嵌段度”是指特定聚合物馏分或聚合物包含聚合单体或共聚单体嵌段的程度。存在两个无规当量，一个对应于恒温，另一个对应于恒定的丙烯摩尔分数。它们

形成了正三角形的边。

[0131] 点 (T_x, P_x) 表示制备 TREF 馏分, 其中 ATREF 洗脱温度 T_x 和 NMR 丙烯摩尔分数 P_x 是测量值。整个聚合物的丙烯摩尔分数 P_{AB} 也通过 NMR 测定。对于丙烯共聚物, “硬链段” 洗脱温度和摩尔分数 (T_A, P_A) 可以估算或者设为全同立构丙烯均聚物 (采用立体有择齐格勒-纳塔催化剂制得) 的值。 T_{AB} 值对应于基于测定的 P_{AB} 的计算无规共聚物当量 ATREF 洗脱温度。从测量的 ATREF 洗脱温度 T_x 也可以计算对应的无规丙烯摩尔分数 P_{x0} 。嵌段指数的平方被定义为 (P_x, T_x) 三角形与 (T_A, P_{AB}) 三角形的面积之比。由于正三角形是相似的, 该面积之比也是从 (T_A, P_{AB}) 和 (T_x, P_x) 到随机线的距离的平方之比。另外, 正三角形的相似性意味着任一对应边的长度之比可用于代替面积之比。

$$[0132] \quad BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0133] 应该注意的是最理想的嵌段分布对应于在点 (T_A, P_{AB}) 具有单个洗脱馏分的整个聚合物, 这是因为该聚合物在“硬链段”中将保留丙烯链段分布, 但还包括所有可获得的辛烯 (推定存在于运转中, 其与利用软链段催化剂制得的那些几乎相同)。在大多数情况下, “软链段”并不在 ATREF (或制备 TREF) 中结晶。

[0134] 应用和最终用途

[0135] 本发明丙烯 / α -烯烃嵌段共聚体可用于多种常规热塑性制备法中以制得有用的制品, 包括通过浇注、吹炼、压延或挤出涂装法制成的包含至少一薄膜层的物品, 例如单层薄膜, 或者至少为多层薄膜中的一层; 模塑制品, 例如吹塑、注塑或旋转模塑制品; 压出品; 纤维; 以及纺织布或无纺布。包含本发明聚合物的热塑性组合物包括与其他天然或合成聚合物、添加剂、补强剂、阻燃添加剂、抗氧化剂、稳定剂、着色剂、补充剂、交联剂、发泡剂和增塑剂的掺合物。其中特殊的用途是多组分纤维, 例如具有外表面的包芯 / 外壳纤维, 其至少部分包含根据本发明的具体实施方案所述的一种或多种聚合物。

[0136] 可由本发明聚合物或掺合物制得的纤维包括常产纤维、麻屑、多组分纤维、外壳 / 包芯纤维、加捻纤维和单丝纤维。常产纤维制备方法包括纺粘的 (spunbonded)、熔体喷射技术, 如美国专利 No. 4, 430, 563, 4, 663, 220, 4, 668, 566 和 4, 322, 027 中所述; 凝胶纺丝纤维, 如美国专利 No. 4, 413, 110 中所述; 纺织和无纺布, 如美国专利 No. 3, 485, 706 中所述, 或者由这些纤维得到的构造, 包括与其他纤维, 例如聚酯、尼龙或棉花的掺合物, 热成型制品, 挤出形体, 包括型材挤出和共挤出, 压延制品, 以及拉伸、加捻或卷曲纱或纤维。文中所述新型聚合物还适用于电线和电缆涂布操作, 以及真空成型操作的片材挤压, 和形成模塑制品 (包括使用注塑、吹塑法或旋转模塑法)。还可使用对于聚烯烃加工领域技术人员公知的常规聚烯烃加工技术, 将包含烯烃聚合物的组合物制成例如那些上文已提及的制品。

[0137] 还可利用本发明聚合物或包含相同聚合物的制剂制得水和无水分散体。也可制得包含本发明聚合物的发泡泡沫, 如在 2004 年 8 月 25 日提交的 PCT 申请 No. PCT/US2004/027593, 并公布为 W02005/021622 中所公开的。还可以通过任何公知的方法, 例如使用过氧化物、电子束、硅烷、氮化物或其他交联技术使得聚合物交联。也可以例如通过接枝 (例如使用马来酐 (MAH)、硅烷或其他接枝剂)、卤化、氨基化、磺化或其他化学改性对聚合物进行化学改性。

[0138] 添加剂和辅助剂也可包括在任何含有本发明聚合物的制剂中。合适的添加剂包括

诸如有机或无机粒子的填料,包括粘土、滑石、二氧化钛、沸石、粉状金属,有机或无机纤维,包括碳纤维、氮化硅纤维,钢丝或网,和尼龙或聚酯绳索,纳米尺寸粒子,粘土等;粘合剂,油增量剂,包括链烷烃或环烷烃油;和其他天然和合成聚合物,包括根据本发明具体实施方案的其他聚合物。

[0139] 与根据本发明的具体实施方案所述的聚合物掺合的合适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)。用于掺合的示例性聚合物包括聚丙烯(耐冲击改性聚丙烯、全同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯和无规乙烯/丙烯共聚物),多种类型的聚丙烯,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 与茂金属 PE 的“反应器中”掺合物,例如在美国专利 No. 6,545,088,6,538,070,6,566,446,5,844,045,5,869,575 和 6,448,341 中公开的产物),丙烯-乙酸乙酯(EVA),丙烯/乙烯醇共聚物,聚苯乙烯,耐冲击改性聚苯乙烯,ABS,苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物及其氢化衍生物(SBS 和 SEBS),以及热塑性聚氨酯。均匀聚合物(例如烯烃塑性体和高弹体),乙烯和丙烯基共聚物(例如可从 The Dow Chemical Company 以商品名 VERSIFY™ 以及从 ExxonMobil Chemical Company 以商品名 VISTAMAXX™ 购得的聚合物)也适合用作包含本发明聚合物的掺合物中的组分。

[0140] 对于前述产品,合适的最终用途包括弹性薄膜和纤维;软接触物品,例如牙刷柄和电器具把手;垫圈和型材;粘合剂(包括热熔粘合剂和压敏粘合剂);鞋类(包括鞋底和鞋内衬);汽车内部部件和型材;泡沫物品(开孔和闭孔);对于其他热塑性聚合物,诸如高密度聚丙烯、全同立构聚丙烯或其他烯烃聚合物的抗冲改性剂;胶布;胶管;管材;防风雨布;帽内衬;地板;和用于润滑剂的粘度指数改性剂,又称作倾点改性剂。

[0141] 在一些具体实施方案中,根据本发明具体实施方案所述的包含热塑性基体聚合物(特别是全同立构聚丙烯)以及丙烯和可共聚合共聚单体的弹性多嵌段共聚物的热塑性组合物,能独特地形成具有硬结晶或半结晶嵌段的芯-壳型粒子,其形式为芯被软或弹性嵌段所包围,从而在硬聚合物包藏区域的周围形成“壳”。通过在熔体配混或掺合过程中施加力使得这些粒子在基体聚合物中形成并分散。人们认为由于多嵌段共聚物独特的物理性能因而得到了非常期望的形态,该独特的物理性能使得多嵌段共聚物的相容聚合物区域,例如基体和较高共聚单体含量的弹性区域能够因热力而在熔化中自聚集。人们认为在配混过程中的剪切力产生了被弹性体包围的基体聚合物的分离区域。通过固化,这些区域使得包藏弹性体粒子包在聚合物基体中。

[0142] 特别需要的掺合物是热塑性聚烯烃掺合物(TPO)、热塑性弹性体掺合物(TPE)、热塑性硫化橡胶(TPV)和苯乙烯类聚合物掺合物。可通过使得本发明多嵌段聚合物(包括其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)以及任选的交联剂或硫化剂相结合来制备 TPE 和 TPV 掺合物。通常通过使本发明多嵌段共聚物与聚烯烃,以及任选地与交联剂或硫化剂掺合来制备 TPO 掺合物。前述掺合物可被用于形成模塑件,并任选地交联所得的模塑制品。先前已在美国专利 No. 6,797,779 中公开了使用不同组分的相似方法。

[0143] 用于该用途的合适的常规嵌段共聚物需要具有的门尼粘度(ML1+4@100℃)为 10 至 135,更优选 25 至 100,最优选 30 至 80。特别地,合适的聚烯烃包括线性或低密度聚乙烯、聚丙烯(包括无规立构、全同立构、间同立构聚丙烯及耐冲击改性聚丙烯)和聚(4-甲

基-1-戊烯)。合适的苯乙烯类聚合物包括聚苯乙烯,橡胶改性聚苯乙烯(HIPS),苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN),橡胶改性 SAN(ABS 或 AES) 和苯乙烯马来酐共聚物。

[0144] 可以在组分之一或两个组分的熔点附近或高于熔点的温度下,通过混合或捏合各自的组分制备掺合物。对于大多数多嵌段共聚物,该温度可以为高于 130℃,最通常地为高于 145℃,最优选高于 150℃。可以使用典型的聚合物混合或捏合设备,该设备能达到所需温度并熔化增塑混合物。这些设备包括研磨机,捏合机,挤出机(单螺杆和双螺杆),Banbury 混合机,压延机等。混合的顺序和方法取决于最终组成。也可以使用 Banbury 间歇式混合机和连续混合机的组合,例如 Banbury 混合机,接着是研磨混合机,然后是挤出机。通常地,与 TPO 组合物相比,TPE 或 TPV 组合物具有较高填充量的可交联聚合物(通常是包含不饱和的常规嵌段共聚物)。通常地,对于 TPE 和 TPV 组合物,嵌段共聚物与多嵌段共聚物的重量比可以为大约 90:10 至 10:90,更优选 80:20 至 20:80,最优选 75:25 至 25:75。对于 TPO 应用,多嵌段共聚物与聚烯烃的重量比可以为大约 49:51 至大约 5:95,更优选 35:65 至大约 10:90。对于改性苯乙烯类聚合物的应用,多嵌段共聚物与聚烯烃的重量比还可以为大约 49:51 至大约 5:95,更优选 35:65 至大约 10:90。可以通过改变各组分的粘度比来改变该比例。在大量文献中举例说明了通过改变掺合物组分的粘度比来改变相连续性的技术,本领域技术人员如果需要的话可以查阅这些文献。

[0145] 掺合组合物可以包含加工油、增塑剂和操作助剂。具有某个 ASTM 命名的橡胶加工油和链烷烃、环烷烃或芳族加工油均适合使用。通常对于每 100 份总聚合物使用 0 至 150 份,更优选 0 至 100 份,最优选 0 至 50 份油。较高量的油倾向于改进所得产物的加工性,但以牺牲某些物理性能为代价。另外的操作助剂包括常规蜡,脂肪酸盐,例如硬脂酸钙或硬脂酸锌,(多元)醇,包括乙二醇,(多元)醇醚,包括乙二醇醚,(多元)酯,包括(多元)乙二醇酯,和金属盐,特别是 1 或 2 族金属或锌盐及其衍生物。

[0146] 公知的是非氢化橡胶,例如包含丁二烯或异戊二烯聚合形式的那些氢化橡胶,包括嵌段共聚物(即下文的二烯橡胶),与多数饱和或高度饱和橡胶相比,具有较低的抗紫外线、臭氧和氧化性。在诸如由包含较高浓度二烯基橡胶的组合物制备轮胎的应用中,公知的是引入炭黑以及抗臭氧添加剂和抗氧化剂以改进橡胶稳定性。根据本发明所述的具有极低水平不饱和的多嵌段共聚物,可特别用作粘附于由常规二烯弹性体改性聚合组合物形成的制品上的保护表面层(涂布,共挤或层压)或耐久性薄膜。

[0147] 对于常规的 TPO,TPV 和 TPE 应用,炭黑是选作 UV 吸收和稳定性能的添加剂。炭黑的代表性例子包括 ASTM N110,N121,N220,N231,N234,N242,N293,N299,S315,N326,N330,M332,N339,N343,N347,N351,N358,N375,N539,N550,N582,N630,N642,N650,N683,N754,N762,N765,N774,N787,N907,N908,N990 和 N991。这些炭黑的碘吸收范围为 9 至 145 克/千克,平均孔体积为 10 至 150 立方厘米/100 克。通常地,在考虑成本允许的范围内,使用较小粒子尺寸的炭黑。对于很多这样的应用,本发明多嵌段共聚物及其掺合物需要少量或不需要炭黑,因而可以采用包括可选择的颜料或根本不包括颜料的大量方案。一种可能性是多色彩轮胎或匹配车辆颜色的轮胎。

[0148] 包含根据本发明的具体实施方案所述的热塑性掺合物的组合物还可以包含对于普通橡胶化学师公知的抗臭氧剂或抗氧化剂。所述抗臭氧剂可以是物理保护剂(例如蜡制材料),其在材料表面保护部件免受氧气或臭氧的影响,或者它们还可以是与氧气或臭氧反

应的化学保护剂。合适的化学保护剂包括苯乙烯化酚,丁基化辛基化酚,丁基化二(二甲基苄基)酚,对苯二胺,对甲酚和二环戊二烯(DCPD)的丁基化反应产物,多酚抗氧化剂,氢醌衍生物,喹啉,二亚苯基抗氧化剂,硫代酸酯抗氧化剂及其掺合物。这些产品的一些有代表性的商品名为Wingstay™ S抗氧化剂,Polystay™100抗氧化剂,Polystay™100AZ抗氧化剂,Polystay™200抗氧化剂,Wingstay™ L抗氧化剂,Wingstay™ LHLS抗氧化剂,Wingstay™ K抗氧化剂,Wingstay™29抗氧化剂,Wingstay™ SN-1抗氧化剂和Irganox™抗氧化剂。在一些应用中,所用抗氧化剂和抗臭氧剂优选为非着色的和非迁移的。

[0149] 为提供另外的抗紫外线辐射稳定性,还可以使用位阻胺光稳定剂(HALS)和紫外线吸收剂。合适的例子包括可获自Ciba SpecialtyChemicals的Tinuvin™123, Tinuvin™144, Tinuvin™622, Tinuvin™765, Tinuvin™770,和Tinuvin™780,和可获自Cytex Plasties, Houston TX, USA的Chemisorb™ T944。可另外包括路易斯酸与HALS化合物一起从而获得优异的表面性能,如美国专利No. 6, 051, 681中所公开的。

[0150] 对于一些组合物,可使用另外的混合法以预分散抗氧化剂,抗臭氧剂,炭黑,紫外线吸收剂,和/或光稳定剂,从而形成母炼胶,随后由其形成聚合物掺合物。

[0151] 此处所用的合适交联剂(也称作固化剂或硫化剂)包括硫基,过氧基或酚基化合物。可以在现有技术,包括在美国专利No. :3, 758, 643, 3, 806, 558, 5, 051, 478, 4, 104, 210, 4, 130, 535, 4, 202, 801, 4, 271, 049, 4, 340, 684, 4, 250, 273, 4, 927, 882, 4, 311, 628 和 5, 248, 729 中找到前述材料的例子。

[0152] 当使用硫基固化剂时,也可以使用促进剂和固化活化剂。促进剂用于控制动态硫化的时间和/或温度,并用于改进所得交联制品的性能。在一个具体实施方案中,使用单一促进剂或主促进剂。主促进剂的总使用量以总组合物重量计,可以为大约0.5至大约4,优选大约0.8至大约1.5phr。在另一具体实施方案中,主促进剂和第二促进剂可以组合使用,其中第二催化剂的使用量较小,例如为大约0.05至大约3phr,从而活化并改进固化制品的性能。促进剂的组合所制得的制品通常比使用单一促进剂制得的那些制品具有稍微好些的性能。此外,可以使用延迟促进剂,其不受正常处理温度的影响,但在一般硫化温度下可得到令人满意的固化。也可以使用硫化延迟剂。可用于本发明的合适种类的促进剂为胺,二硫化物,胍,硫脲,噻唑,秋兰姆,亚磺酰胺,二硫代氨基甲酸酯和黄原酸酯。优选地,主促进剂为亚磺酰胺。如果使用第二促进剂,则第二促进剂优选为胍,二硫代氨基甲酸酯或秋兰姆化合物。也可以使用某些操作助剂和固化促进剂,例如硬脂酸和ZnO。当使用过氧基固化剂时,共活化剂或者活性助剂可与其组合使用。合适的活性助剂包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),氰脲酸三烯丙酯(TAC),异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)等。使用过氧化物交联剂和任选的活性助剂用于部分或完全动态硫化在现有技术中是公知的,例如在"PeroxideVulcanization of Elastomer", Vol.74, No3, July-August2001出版物中所公开的。

[0153] 当包含多嵌段共聚物的组合物是至少部分交联时,可通过将组合物溶解在溶剂中特定的持续时间,并计算百分比凝胶或未提取组分来测定交联度。百分比凝胶通常随交联水平的增加而增加。对于根据本发明的具体实施方案所述的固化制品,所需百分比凝胶含量为5至100%。

[0154] 根据本发明具体实施方案的多嵌段共聚物及其掺合物与现有技术中的组合物相

比具有改进的加工性,这被认为归因于其较低的熔体粘度。因此,组合物或掺合物表现出改进的表面外观,特别是当将其制成模塑或挤压制品时。同时,本发明组合物及其掺合物独特地具有改进的熔体强度性能,因而使得本发明多嵌段共聚物及其掺合物,特别是 TPO 掺合物能够有效地用于泡沫和热成型应用中,在这些应用中目前的熔体强度是不够的。

[0155] 根据本发明具体实施方案的热塑性组合物还可以包括有机或无机填料或其他添加剂,例如淀粉,滑石,碳酸钙,玻璃纤维,聚合纤维(包括尼龙,人造纤维,棉,聚酯和聚芳酰胺),金属纤维,薄片或粒子,可膨胀多层硅酸酯,磷酸酯或碳酸酯,例如粘土,云母,二氧化硅,氧化铝,硅铝酸盐或铝磷酸盐,碳晶须,碳纤维,包含纳米管的纳米粒子,硅灰石,石墨,沸石和陶瓷,例如碳化硅,氮化硅或者二氧化钛。也可以使用硅烷基或其他偶联剂以提高填料结合力。

[0156] 根据本发明具体实施方案所述热塑性组合物,包括前述掺合物,可以采用常规模塑技术加以处理,例如注射成型,挤压成型,热成型,中空模塑,过塑,夹物模压,吹塑和其他技术。可利用铸塑或伸幅(tentering)法,包括吹塑薄膜法制备薄膜(包括多层薄膜)。

[0157] 除上文所述外,也可以以下列美国临时申请中所述的方式使用嵌段丙烯/ α -烯烃共聚体,在此引入其公开内容及其继续申请,分案申请和部分继续申请公开的全部内容作为参考:在 2005 年 9 月 16 日提交的美国序号 No. 60/717,863 "Fibers Made from Copolymers of Propylene/ α -Olefins"。

[0158] 试验方法

[0159] ATREF

[0160] 根据在美国专利 No. 4,798,081 和 Wilde, L.; RyLe, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R. 在 Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci, 20, 441-455 (1982) 中描述的方法进行分析升温洗脱分馏(ATREF)分析,在此引入其全部内容作为参考。将待分析的组合物溶解在三氯苯中,并以 0.1°C/min 的冷却速率缓慢降低温度至 20°C,使得组合物能够在包含惰性载体(不锈钢球)的色谱柱中结晶。色谱柱配备有红外检测器。以 1.5°C/分钟的速率将洗脱溶剂(三氯苯)的温度从 20°C 缓慢提高至 120°C,从色谱柱中洗脱出结晶的聚合物样品,从而产生 ATREF 色谱分析曲线。

[0161] 通过 TREF 分馏聚合物

[0162] 将 15 至 20 克聚合物溶解在 2 升的 1,2,4-三氯苯(TCB)中,并在 160°C 下搅拌 4 个小时,由此进行大型 TREF 分馏。利用 15psig(100 千帕)的氮气将聚合物溶液注入 3 英寸×4 英尺(7.6 厘米×12 厘米)的钢制色谱柱中,柱中填充有 60:40(体积:体积)混合的 30 至 40 目(600 至 425 微米)的球形,工业级玻璃珠(可获自 Potters Industries, HC30Box20, Brownwood, TX, 76801)和不锈钢 0.028" (0.7 毫米)直径的钢丝粒(可获自 Pellets. Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120)。将色谱柱浸在热控制的初始设置为 160°C 的油夹套中。首先将色谱柱迅速冷却至 125°C,然后将其以 0.04°C/分钟缓慢冷却至 20°C,并保持 1 小时。以大约 65 毫升/分钟引入新鲜的 TCB,同时以 0.167°C/分钟升高温度。

[0163] 将从制备 TREF 柱的洗脱剂中大约 2000 毫升份采集在 16 站、加热馏分收集器中。利用旋转蒸发器将每个馏分中的聚合物进行浓缩,直至还剩下大约 50 至 100 毫升的聚合

物溶液。使浓缩液静置过夜,然后加入过量甲醇,过滤,并冲洗(包括最后的冲洗大约 300 至 500 毫升甲醇)。在 3 位置真空辅助过滤站中使用 5.0 微米的聚四氟乙烯涂布滤纸(可获自 Osmonics Inc., Cat#Z50WP04750)进行过滤步骤。将过滤部分在 60℃ 下的真空炉中干燥过夜,在进一步测试前在分析天平上进行称重。关于该技术的其他信息在 Wilde, L.; RyIe, T. R.; Knobeloch, D. C.; Peat, I. R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982) 中有所教导。

[0164] DSC 标准法

[0165] 采用配备有 RCS 冷却附件和自动进样器的 TAI 型 Q1000 DSC 确定示差扫描量热法的结果。使用 50 毫升/分钟的氮气吹扫气流。将样品压制成薄膜,并在该压力下大约 190℃ 下进行熔化,然后空气冷却至室温 (25℃)。其后将 3 至 10 毫克材料切成 6 毫米直径的圆片,精确称重,放置在轻铝盘中(约 50 毫克),然后卷边关闭。采用如下温度曲线研究样品的热行为。将样品快速加热至 230℃,等温保持 3 分钟从而除去任何先前的热记录。然后以 10℃/分钟的冷却速率将样品冷却至 -90℃,并在 -90℃ 下保持 3 分钟。接着以 10℃/分钟的加热速率将样品加热至 230℃。记录冷却和二次加热曲线。

[0166] 在熔化开始和结束之间绘制线性基线,以热流率 (W/g) 最大值测定 DSC 熔融峰。采用线性基线,以在熔化开始和结束间熔化曲线下的面积测定熔化热。对于聚丙烯均聚物和共聚物,通常在 0 至 -40℃ 观察到开始熔化。分析所得焓曲线以得到峰熔解温度、开始和峰结晶温度、熔化热和结晶热,以及任何其他感兴趣的 DSC 分析。

[0167] 按照以下步骤进行 DSC 的校准。首先,从 -90℃ 运行 DSC,在铝制 DSC 盘上没有任何样品,从而获得基线。然后采用如下方法分析 7 毫克的新鲜钢样品:将样品加热至 180℃,以 10℃/分钟的冷却速率冷却样品至 140℃,接着使样品在 140℃ 下等温保持 1 分钟,随后以 10℃/分钟的加热速率将样品由 140℃ 加热至 180℃。确定和检查钢样品的熔化热和熔化的开始,对于熔化的开始,从 156.6℃ 起在 0.5℃ 范围内,对于熔化热,从 28.71 焦耳/克起在 0.5 焦耳/克内。然后通过 DSC 盘上,以 10℃/分钟的冷却速率将小滴新鲜样品从 25℃ 冷却至 -30℃ 来分析去离子水。将样品在 -30℃ 下等温保持 2 分钟,然后以 10℃/分钟的加热速率加热至 30℃。自 0℃ 起在 0.5℃ 范围内确定和检查熔化的开始。

[0168] GPC 方法

[0169] 凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories Model PL-210 或 Polymer Laboratories Model PL-220 组成。在 140℃ 下操作柱室和圆盘传送室。使用三根 Polymer Laboratories 的 10 微米 Mixed-B 色谱柱。溶剂为 1,2,4 三氯苯。将样品制备成浓度为在 50 毫升溶剂中含有 0.1 克聚合物,所述溶剂包含 200ppm 的丁基化羟基甲苯 (BHT)。通过在 160℃ 下轻轻搅拌 2 小时制得样品。注入体积为 100 微升,流速为 1.0 毫升/分钟。

[0170] 采用 10 种窄分子量分布的聚苯乙烯标样(获自 Polymer Laboratories 的 580 至 7,500,000 克/摩尔的 EasiCal PS1),结合它们的洗脱体积确定分子量。在 Mark-Houwink 方程式中通过采用对于聚丙烯(如 Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers 和 A. M. G. Brands 在 J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984) 中所述,在此引入作为参考)和聚苯乙烯(如 E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia 在 Macromolecules, 4, 507 (1971) 中所述,在此引入作为参考)合适的 Mark-Houwink 系数来确定当量聚丙烯的分子量。

[0171] $\{\eta\} = KM^a$

[0172] 其中 $K_{pp} = 1.90E-04$, $a_{pp} = 0.725$ 和 $K_{ps} = 1.26E-04$, $a_{ps} = 0.702$ 。

[0173] 采用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 进行聚乙烯当量分子量的计算。

[0174] ^{13}C NMR

[0175] 本发明的共聚物通常具有基本上全同立构的丙烯序列。“基本上全同立构丙烯序列”和相似的术语是指该序列经 ^{13}C NMR 测定的全同立构三单元组 (mm) 大于大约 0.85, 优选大于大约 0.90, 更优选大于大约 0.92, 最优选大于大约 0.93。全同立构三单元组在现有技术中是众所周知的, 在例如 USP5, 504, 172 和 W000/01745 中得以描述, 其是指由 ^{13}C NMR 谱所确定的共聚物分子链中三单元组单元的全同立构序列。按照如下所述确定 NMR 谱。

[0176] ^{13}C NMR 光谱法是在现有技术中已知的许多技术中的一种, 用于测定引入聚合物中的共聚单体。在 Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2&3), 201-317 (1989)) 中描述了该技术的例子, 其用于确定乙烯 / α -烯烃共聚物中共聚单体的含量。用于确定烯烃共聚体中共聚单体含量的基本步骤包括在对应于样品中不同碳的峰强度与样品中分布核的总数成正比的条件下获得 ^{13}C NMR 谱。确定该比例的方法在现有技术中是已知的, 包括脉冲后留有充足的弛豫时间, 使用门控去偶技术、松弛剂等。实践中通过计算机产生的积分获得一个峰或一组峰的相对强度。在获得了谱并对峰积分后, 指定那些与共聚单体相关的峰。通过参考已知的谱或文献, 或者通过合成并分析模型化合物, 或者利用同位素标记的共聚单体进行指定。例如 Randall 中所述, 通过对应于共聚单体摩尔数的积分与对应于共聚体中所有单体摩尔数的积分的比率确定摩尔%共聚单体。

[0177] 数据的采集使用 Varian UNITY Plus 400MHz NMR 波谱仪或者 JEOL Eclipse 400NMR 波谱仪, 并分别对应于 100.4 或 100.5MHz 的 ^{13}C 共振频率。选择采集参数以保证在松弛剂存在下获得定量的 ^{13}C 数据采集。数据的采集使用门控 1H 去偶、4000 瞬时 / 数据文件、6 秒脉冲重复延迟、24, 200 赫兹的谱宽和 32K 数据点的文件大小, 并将探头加热至 130°C。向 10 毫米 NMR 管中的 0.4 克样品中加入大约 3 毫升 50/50 的四氯乙烷- d_2 / 邻二氯苯混合物以制备样品, 所述混合物在乙酰丙酮铬 (松弛剂) 中为 0.025M。用纯氮气代替氧气吹扫管中液面上空间。通过由加热枪引发的周期回流将该管及其内容物加热至 150°C 并周期涡旋该管及其内容物, 从而溶解和均化样品。

[0178] 数据采集后, 以 21.90ppm 处的 mmmm 五单元组作为化学位移内标。由代表 mm 三单元组 (22.5 至 21.28ppm)、mr 三单元组 (21.28 至 -20.40ppm) 和 rr 三单元组 (20.67 至 19.4ppm) 的甲基积分确定在三单元组水平的全同规整度 (mm)。通过用总 mm、mr 和 rr 三单元组除 mm 三单元组的强度确定 mm 立构规整度的百分率。对于由催化剂体系, 例如非茂金属、金属中心的、杂芳基配体催化剂制得的丙烯-乙烯共聚物 (如上所述), 通过从 PPQ 和 PPE 减去贡献来修正对于乙烯和区域误差的 mr 区。对于这些丙烯-乙烯共聚物, 通过从 PQE 和 EPE 减去贡献来修正对于乙烯和区域误差的 rr 区。对于在 mm、mr 和 rr 区与其他单体产生峰的共聚物, 一旦对峰进行了识别, 则采用标准 NMR 技术通过减去干扰峰相似地修正这些区的积分。其可通过如下方法得以完成: 分析多种水平单体引入的系列共聚物、文献指定、同位素标记或者现有技术中已知的其他方法。

[0179] 对于采用非茂金属、金属中心的、杂芳基配体催化剂制得的共聚物, 例如在美国专

利公布 No. 2003/0204017 中所述,对应于在约 14.6 和约 15.7ppm 处区域误差的 ^{13}C NMR 峰被认为是进入生长聚合物链的丙烯单元的立体选择性 2,1-插入误差的结果。通常地,对于给定的共聚单体含量,较高水平的区域误差将导致聚合物的熔点和模量较低,而较低水平将导致聚合物的熔点和模量较高。

[0180] 矩阵法计算

[0181] 对于丙烯/乙烯共聚物,可采用下述步骤确定共聚单体组合物和序列分布。由 ^{13}C NMR 谱确定积分面积,并输入到矩阵计算中以确定每个三单元组序列的摩尔比。然后根据积分采用矩阵配置以得到每个三单元组的摩尔分数。矩阵计算为 Randall 的线性最小二乘实现 (Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29(2&3), 201-317, 1989) 的改性方法,包括对于 2,1 区域-误差的另外峰和序列。表 B 显示了在分配矩阵中所用的积分区域和三单元组名称。与每个碳相关的数目表明了谱的哪个区发生共振。

[0182] 所述矩阵法在数学上为矢量方程 $s = fM$, 其中 M 是分配矩阵, s 是谱的行向量, f 是摩尔分数组合物向量。成功的进行矩阵法需要定义 M 、 f 和 s , 使得所得方程被确定或超定 (等于或比变量更独立的方程), 且方程的解包括对于计算所需结构信息所必需的分子信息。矩阵法中的第一步是确定组合物向量 f 中的元素。该向量的元素应该是所选分子参数从而提供关于待研究体系的结构信息。对于共聚物,合理的参数设置应该是任何奇 n -ad 分布。通常地,各个三单元组的峰被合理地很好地分开,易于指定,因此在组合物向量 f 中最经常使用该三单元组分布。对于 E/P 共聚物的三单元组是 EEE、EEP、PEE、PEP、PPP、PPE、EPP 和 EPE。对于合理高分子量的聚合物链 ($\geq 10,000$ 克/摩尔), ^{13}C NMR 实验不能区分 EEP 和 PEE 或者 PPE 和 EPP。由于所有的 Markovian E/P 共聚物相等的 PEE 与 EPP 摩尔分数,因而也可选择等式约束来进行。对于 PPE 和 EPP,进行相同的处理。上述两等式约束将八个三单元组简化为六个独立变量。为清晰起见,组合物向量 f 仍由所有八个三单元组表示。当求解该矩阵时,等式约束被作为内部约束。矩阵法的第二步是定义谱向量 s 。通常地,该向量元素将是谱上定义较好的积分区域。为确保一个确定的体系,积分数目需要与独立变量的数目一样多。第三步是确定分配矩阵 M 。构造矩阵的方法为找到每个三单元组 (列) 中对于每个积分区 (行) 的中心单体单元的碳分布。当确定哪个碳属于中心单元时,关于聚合物传播方向需要一致。该分配矩阵有用的特性是每行的总数应等于三单元组中心单元中碳的数目 (其是行的贡献者)。该等式易于检查,因此防止了一些常见的数据输入错误。

[0183] 在构造该分配矩阵后,需要进行冗余校验。换句话说,线性独立列的数目需要大于或等于向量积中独立变量的数目。如果矩阵没通过冗余校验,则需要返回第二步并重新分配积分区,然后重新定义分配矩阵直至通过冗余校验。

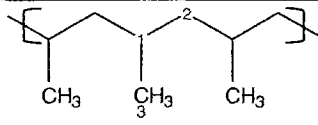
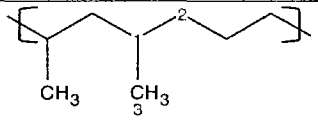
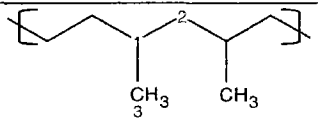
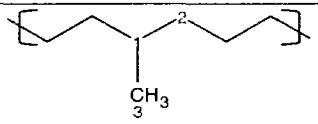
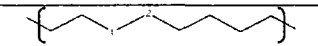
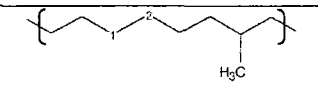
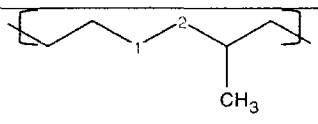
[0184] 通常地,当列的数目加上额外限制或约束的数目大于矩阵 M 中行的数目时,体系是超定的。区别越大,体系超定越多。体系超定越多,矩阵法越是能够纠正或识别不相容数据,该不相容数据可能由低信噪 (S/N) 比数据或者一些共振的部分饱和综合引起。

[0185] 最后的步骤是求解该矩阵。这可以容易地在 Microsoft Excel 中通过利用 Solver 函数加以完成。Solve 的运行方法为:首先猜测解向量 (不同三单元组间的摩尔比),然后进行迭代猜测以最小化计算向量积与输入向量积 s 之间差异的和。Solver 也允许明确地输入限制或制约。

[0186] 表 B

[0187] 在每个三单元组中心单元的每个碳对于不同积分区域作出的贡献

[0188]

三单元组名称	结构	1的区域	2的区域	3的区域
PPP		L	A	O
PPE		J	C	O
EPP		J	A	O
EPE		H	C	O
EEEE		K	K	
EEEP		K	J	
EEP		M	C	

[0189]

三单元组名称	结构	1的区域	2的区域	3的区域
PEE		M	J	
PEP		N	C	
PQE		F	G	O
QEP		F	F	
XPPQE		J	F	O
XPPQP		J	E	O
PPQPX		I	D	Q
PQPPX		F	B	P

[0190] P = 丙烯, E = 乙烯, Q = 2,1 插入的丙烯。

[0191] 化学位移范围

[0192]

A	B	C	D	E	F	G	H	I
48.00	43.80	39.00	37.25	35.80	35.00	34.00	33.60	32.90
45.60	43.40	37.30	36.95	35.40	34.50	33.60	33.00	32.50

[0193]

J	K	L	M	N	O	P	Q
31.30	30.20	29.30	27.60	25.00	22.00	16.00	15.00
30.30	29.80	28.20	27.10	24.50	19.50	15.00	14.00

[0194] 通过对所有立构规整丙烯中心的三单元组序列摩尔分数的求和计算 1,2 插入的丙烯组合物。2,1 插入的丙烯组合物 (Q) 的计算方法为对所有 Q 中心的三单元组序列摩尔分数求和。将摩尔分数乘以 100 以计算摩尔百分比。通过用 100 减去 P 和 Q 摩尔分数来确定 C2 组合物。

[0195] 实施例 2

[0196] 茂金属催化：

[0197] 该实施例显示了对于丙烯-乙烯共聚物组合物值的计算，该丙烯-乙烯共聚物采用根据 USP 5,616,664 的实施例 15 合成的茂金属催化剂制得。根据美国专利申请 2003/0204017 的实施例 1 制备丙烯-乙烯共聚物。按如下方法分析丙烯-乙烯共聚物。数据的采集使用 VarianUNITY Plus 400 MHz NMR 波谱仪，并对应于 100.4 兆赫的 ^{13}C 共振频率。选择采集参数以保证在松弛剂存在下获得定量的 ^{13}C 数据。数据的采集使用门控 1H 去偶、4000 瞬时/数据文件、7 秒脉冲重复延迟、24,200 赫兹的谱宽和 32K 数据点的文件大小，并将探头加热至 130°C。向 10 毫米 NMR 管中的 0.4 克样品中加入大约 3 毫升 50/50 的四氯乙烷-d₂/邻二氯苯混合物以制备样品，所述混合物在乙酰丙酮铬（松弛剂）中为 0.025M。用纯氮气代替氧气吹扫管中液面上空间。通过由加热枪引发的周期回流将该管及其内容物加热至 150°C 溶解和均化样品。

[0198] 数据采集后，以 21.90ppm 处的 mmmm 五单元组作为化学位移内标。

[0199] 对于茂金属丙烯/乙烯共聚物，利用在 Journal of Macromolecular Chemistry and Physics. " Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, " C29(2&3), 201-317, (1989) 中确定的积分区域分配，采用下述步骤计算聚合物中的%乙烯。

[0200] 表 2-A

[0201] 用于计算%乙烯的积分区域

[0202]

区域名称	化学位移范围 /ppm	积分面积
A	44-49	259.7
B	36-39	73.8
C	32.8-34	7.72
P	31.0-30.8	64.78
Q	Peak at 30.4	4.58
R	Peak at 30	4.4
F	28.0-29.7	233.1
G	26-28.3	15.25
H	24-26	27.99
I	18-23	303.1

[0203] 区域 D 的计算如下： $D = P - (G - Q) / 2$ 。

[0204] 区域 E 的计算如下： $E = R + Q + (G - Q) / 2$ 。

[0205] 按如下公式计算三单元组：

[0206] 表 2-B

[0207] 三单元组计算

[0208] $PPP = (F + A - 0.5D) / 2$

[0209] $PPE = D$

$$[0210] \quad EPE = C$$

$$[0211] \quad EEE = (E - 0.5G) / 2$$

$$[0212] \quad PEE = G$$

$$[0213] \quad PEP = H$$

$$[0214] \quad \text{摩尔 } P = (B + 2A) / 2$$

$$[0215] \quad \text{摩尔 } E = (E + G + 0.5B + H) / 2$$

[0216] 如上所示,本发明的具体实施方案提供了一种新型的丙烯和 α -烯烃嵌段共聚体。所述嵌段共聚体的特征在于平均嵌段指数大于零,优选大于 0.2。由于该嵌段结构,嵌段共聚体具有其他丙烯/ α -烯烃共聚物所没有的独特性能或特性。而且,所述嵌段共聚体包括多种具有不同嵌段指数的馏分。该嵌段指数的分布影响了嵌段共聚体的整个物理性能。有可能通过调节聚合条件来改变嵌段指数的分布,由此提供定制所需聚合物的能力。这样的嵌段共聚体具有多种最终用途的应用。例如,嵌段共聚体可用于制备聚合物掺合物,纤维,薄膜,模塑制品,润滑剂,基础油等。其他益处和特性对于本领域技术人员是显而易见的。

[0217] 尽管本发明就有限数量的具体实施方案进行了描述,但不应该把一个具体实施方案的具体特征归属于本发明的其他具体实施方案。没有一个具体实施方案代表了本发明的所有方面。在一些具体实施方案中,组合物或方法可以包括文中没有提及的许多化合物或步骤。在其他具体实施方案中,组合物或方法不包括,或者基本上不包含文中没有列举的任何化合物或步骤。存在根据上述具体实施方案的变化和修改。所述制备树脂的方法包括许多行为或步骤。除非另有说明,可以以任何顺序或次序进行这些步骤或行为。最后,本文公开的任一数值均应被解释为近似数,而不论在描述这个数值时是否使用了单词“大约”或“近似”。所附权利要求用于覆盖所有那些落入本发明范围内的修改和变化。