

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780050695.2

[51] Int. Cl.

D01F 6/30 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08F 295/00 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 12 月 2 日

[11] 公开号 CN 101595252A

[22] 申请日 2007. 11. 30

[21] 申请号 200780050695.2

[30] 优先权

[32] 2006. 11. 30 [33] US [31] 60/868,026

[86] 国际申请 PCT/US2007/086105 2007. 11. 30

[87] 国际公布 WO2008/067539 英 2008. 6. 5

[85] 进入国家阶段日期 2009. 7. 30

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 格雷戈里·G·哈丁 陈宏宇

艾伯托·L·拉米亚

杰里·C·T·王

伯纳德·C·德姆斯

乔斯·M·雷戈

玛丽亚·P·马蒂内利

帕布罗·弗杜 奇·奥-尤恩

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 吴培善

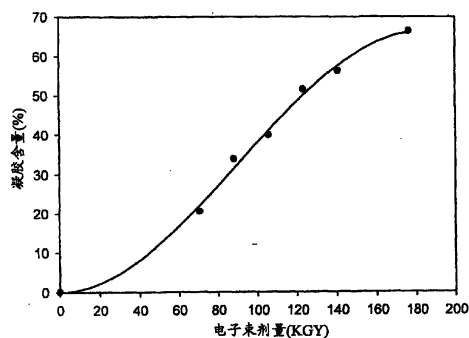
权利要求书 5 页 说明书 65 页 附图 8 页

[54] 发明名称

用于厚重弹力织物的烯烃嵌段组合物

[57] 摘要

本发明描述了含乙烯/ α -烯烃互聚物的厚重弹力织物。所述织物经常具有根据 ASTM 3776 测量至少 10 盎司/平方码的重量和具有根据 ASTM D3107 测量至少 10% 的拉伸率。这些织物呈现出优良的耐化学性(例如耐氯性或耐苛性)和耐久性,即,它们历经重复暴露于加工条件(例如石磨水洗、染料-脱色和 PET-染色等)和工业洗烫条件而保持它们的形状和手感。



1. 一种含一种或多种弹性纤维的厚重弹力织物，其中所述织物具有根据 ASTM 3776 测量至少约 10 盎司/平方码的重量和根据 ASTM D3107 测量至少约 10% 的拉伸率，以及其中所述弹性纤维包括至少一种乙烯/ α -烯烃互聚物和至少一种交联剂的反应产物，其中所述未交联乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于以下特征中的一种或多种：

(a) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ，至少一个熔点 T_m ，以摄氏度计和密度 d ，以克/立方厘米计，其中所述 T_m 和 d 的数值对应于以下关系：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ，其特征在于溶解热 ΔH ，以 J/g 计和以摄氏度计的 ΔT ，定义为最高 DSC 峰和最高 CRYSTAF 峰之间的温差，其中所述 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系：

$$\text{对于 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且最多 } 130 \text{ J/g}, \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{对于 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g}, \Delta T \geq 48^\circ\text{C},$$

其中所述 CRYSTAF 峰使用至少 5% 的累积聚合物确定，并且如果少于 5% 的聚合物具有可识别 CRYSTAF 峰，则 CRYSTAF 温度为 30°C ；或

(c) 特征在于使用乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量时以百分比计在 300% 的应变和 1 个循环的弹性回复率， Re ，并且具有密度 d ，以克/立方厘米计，其中当所述乙烯/ α -烯烃互聚物基本不含交联相时所述 Re 和 d 的数值满足以下关系：

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d) 具有当使用 TREF 分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分，其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%，其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体，并且其熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与所述乙烯/ α -烯烃互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内；或

(e) 特征在于在 25°C 的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在 100°C 的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$ ，其中所述 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比率为约 1:1 至约 10:1；或

(f) 至少一种当使用 TREF 进行分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子

级分，其特征在于所述级分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n ，或

(g)大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n 。

2. 如权利要求 1 所述的织物，其中所述织物能够经受得住选自以下的处理：i)在至少 140°F.的温度暴露于 10 重量%的次氯酸钠溶液达至少 90 分钟的时段；ii)在至少 140°F.的温度暴露于 5 重量%的高锰酸盐溶液达至少 90 分钟的时段；iii)50 个在至少约 65°C.温度进行的工业洗烫循环；iv)20 个全氯乙烯干洗循环；或 v)丝光作用；以及其中经受得住意味着在所述处理之后所述织物呈现出根据 ASTM D3107 测量少于 20%的次级蠕变率。

3. 如权利要求 2 所述的织物，其中所述织物在所述处理之后呈现出根据 ASTM D3107 测量少于约 10%的次级蠕变率。

4. 如权利要求 2 所述的织物，其能够经受得住所述处理中的两种或更多种。

5. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物，其中所述纤维包括约 10 重量%至约 75 重量%的凝胶含量。

6. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物，其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物占所述织物的约 1 重量%至最多约 15 重量%。

7. 如权利要求 2 所述的织物，其中所述织物至少重约 11 盎司/平方码。

8. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物，其中所述织物具有至少约 14%的拉伸率。

9. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物，其中所述织物包括至少一种选自以下的其它材料：纤维素、棉、亚麻、苧麻、人造丝、粘胶纤维、大麻、羊毛、蚕丝、仿亚麻、竹纤维、天丝纤维、马海毛、聚酯、聚烯烃、聚酰胺和它们的混合物。

10. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物，其包括含选自以下聚合物的弹性纤维：聚对苯二甲酸丁二醇酯、斯潘德克斯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸三亚甲基酯和它们的混合物。

11. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物，其中所述弹性纤维还包括聚烯烃共混物，所述聚烯烃共混物在交联之前具有小于 2.5 g/10 min 的总熔体指数(I_2)，且具有约 0.865 至 0.885 g/cm³范围内的密度。

12. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物, 其中所述弹性纤维还包括聚烯烃共混物, 其中所述聚烯烃共混物包括密度为约 0.855 至约 0.88 g/cm³ 的第一聚烯烃和在 80°C 残余结晶度大于 9% 的第二聚烯烃。

13. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物, 其中所述弹性纤维还包括聚烯烃共混物, 其中所述聚烯烃共混物具有约 0.855 至约 0.88 g/cm³ 的密度或在 80°C 大于 9% 的残余结晶度; 或者同时具有约 0.855 至约 0.88 g/cm³ 的密度和在 80°C 大于 9% 的残余结晶度。

14. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物, 其中所述弹性纤维还包括聚烯烃共混物, 其中所述聚烯烃共混物包括密度为约 0.855 至约 0.88 g/cm³ 的第一聚烯烃和在 80°C 残余结晶度大于 9% 的第二聚烯烃, 并且其中所述第一聚烯烃或第二聚烯烃包括均匀支化聚乙烯。

15. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物, 其中所述弹性纤维还包括至少一种其它聚合物。

16. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物, 其中所述弹性纤维还包括至少一种其它聚合物, 并且其中所述其它聚合物包括乙烯共聚物、聚乙烯、丙烯共聚物、聚丙烯或它们的混合物。

17. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的织物, 其中所述次级蠕变率与拉伸率的比率为约 0.05 至约 0.4。

18. 一种含弹性纤维的厚重弹力织物, 其中所述织物的重量根据 ASTM 3776 测量为至少约 10 盎司/平方码和次级蠕变率与拉伸率的比率为约 0.05 至约 0.4, 并且其中所述弹性纤维包括至少一种乙烯/ α -烯烃互聚物和至少一种交联剂的反应产物, 其中所述未交联乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于以下特征中的一种或多种:

(a) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 至少一个熔点 T_m , 以摄氏度计和密度 d , 以克/立方厘米计, 其中所述 T_m 和 d 的数值对应于以下关系:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 其特征在于溶解热 ΔH , 以 J/g 计和以摄氏度的 Δ 量, ΔT , 定义为最高 DSC 峰和最高 CRYSTAF 峰之间的温差, 其中所述 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系:

对于 ΔH 大于 0 且最多 130 J/g, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

对于 ΔH 大于 130 J/g, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,

其中所述 CRYSTAF 峰使用至少 5% 的累积聚合物确定, 以及如果少于 5% 的聚合物具有可识别 CRYSTAF 峰, 则所述 CRYSTAF 温度为 30°C; 或

(c) 特征在于使用 乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量时以百分比计在 300% 的应变和 1 个循环的弹性回复率, Re , 并且具有密度 d , 以克/立方厘米计, 其中当所述 乙烯/ α -烯烃互聚物基本不含交联相时所述 Re 和 d 的数值满足以下关系:

$Re > 1481 - 1629(d)$; 或

(d) 具有当使用 TREF 分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规 乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中所述与之相当的无规 乙烯互聚物具有相同的共聚单体, 并且其熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与所述 乙烯/ α -烯烃互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内; 或

(e) 特征在于在 25°C 的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在 100°C 的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$, 其中所述 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比率为约 1:1 至约 10:1; 或

(f) 至少一种当使用 TREF 进行分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于所述级分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n , 或

(g) 大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n 。

19. 如权利要求 18 所述的织物, 其中所述织物能够经受得住选自以下的处理: i) 在至少 140°F 的温度暴露于 10 重量% 的次氯酸钠溶液达至少 90 分钟的时段; ii) 在至少 140°F 的温度暴露于 5 重量% 的高锰酸盐溶液达至少 90 分钟的时段; iii) 50 个在至少约 65°C 温度进行的工业洗烫循环; iv) 20 个全氯乙烯干洗循环; 或 v) 丝光作用; 以及其中经受得住意味着在所述处理之后所述织物呈现出根据 ASTM D3107 测量少于 20% 的次级蠕变率。

20. 由如权利要求 1、2、18 或 19 中的任意一项所述的织物制造的衣物。

21. 由如权利要求 1、2、18 或 19 中的任意一项所述的织物制造的衣物, 其中所述织物是粗斜棉布。

22. 由如权利要求 1、2、18 或 19 中的任意一项所述的织物制造的衣物, 其中所述衣物是制服。

23. 如权利要求 1、2、18 或 19 中的任意一项所述的织物，其中所述织物是石磨水洗的。

24. 如权利要求 1、2、18 或 19 中的任意一项所述的织物，其中所述织物是双弹力织物。

25. 如权利要求 1、2、18 或 19 中的任意一项所述的织物，其中所述织物是双弹力织物并且还包含选自以下聚合物的弹性纤维：聚对苯二甲酸丁二醇酯、斯潘德克斯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸三亚甲基酯和它们的混合物。

用于厚重弹力织物的烯烃嵌段组合物

相关申请的交叉引用

对于美国专利实践，将 2006 年 11 月 30 日提交的美国临时申请 60/868,026、2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008917 (Dow 63558D)(其又要求美国临时申请 60/553,906 的优先权)和 2006 年 5 月 24 日提交的 PCT 申请 PCT/US2006/09405 的全部内容通过引用的方式并入本文。

技术领域

本发明涉及包括由乙烯/ α -烯烃互聚物及其共混物制造的弹性纤维的厚重织物。

背景技术

目前的基于聚氨酯的弹性体纤维(斯潘德克斯(spandex))对于一些应用提供可接受的拉伸，但是不幸的是对许多纺织加工化学品不耐受且在工业洗烫(laundering)条件下不耐用。它们还经常难以结合至厚地重质织物如粗斜棉布(denim)中。

为了用于可耐久织物，构成所述织物的纤维必须在染色和热定形过程期间特别稳定。为使弹性聚烯烃纤维在染色和热定形条件下稳定，经常通过一些不同方法(例如电子束辐射或紫外线辐射、硅烷处理或叠氮化物处理、过氧化物等)中的一种或多种将它交联，对于具有特定组成的纤维，一些方法要好于其它方法。例如，在惰性气氛下辐射(与在空气下辐射相对)的聚烯烃纤维倾向于在染色过程期间高度稳定(即，纤维不熔化或熔合在一起)。添加受阻酚稳定剂和受阻胺稳定剂的混合物通常在热定形条件(200-210°C)进一步稳定该纤维。

Lycra[®](E. I. du Pont de Nemours Company 制造的嵌段聚氨酯弹性材料)目前用于各种可耐久弹力织物中。然而，Lycra 在用于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维的通常的高热定形温度(200-210°C)不稳定。而且(并且与普通未交联基于聚烯烃的弹性材料相似)，Lycra 织物当经受高操作温度如在洗涤、

干燥和熨烫中遇到的温度时倾向于失去它们的完整性、形状和弹性性质。因而，Lycra®不能容易地用于与高温纤维如聚酯纤维的共针织应用中。

因此，对于对许多纺织加工化学品有耐受性并且能够经受得住工业洗烫条件(包括化学和热处理)的厚重弹力纤维存在持续的需要。

发明内容

本申请提供厚重织物，所述厚重织物包括含乙烯/ α -烯烃互聚物的纤维。所述织物包括对许多纺织加工化学品有耐受性并且能够经受得住工业洗烫条件(包括化学和热处理)的厚重弹力织物。所述织物具有以下性质中的一种或多种：尺寸稳定性、改进的拉伸率与次级蠕变率(growth)的比率、耐化学性和耐热性以及工业洗烫耐久性。在一方面，所述织物经常每平方码重达至少6盎司，优选为至少8盎司，更优选为至少10盎司，并具有至少约10%或更多的拉伸率。有利地，可以制造可为双弹力的，即，在两个方向(即，经向和纬向)上可拉伸的厚重织物。

在另一方面，本申请提供的织物具有高温耐受性，使得所述织物能够具有较好的尺寸稳定性。在织物中使用的乙烯/ α -烯烃互聚物纤维经常在织物整理温度(50-90°C)具有较高的收缩力。这容许本发明织物比由标准交联的均匀支化的乙烯聚合物(例如，可得自 The Dow Chemical Company 的 XLA™)制备的常规织物在整理步骤期间收缩得较多，并因此具有较高的拉伸率和重量。另外，使用乙烯/ α -烯烃互聚物还促进加工，因为使纺丝设备不具有在使用常规支化乙烯聚合物或其混合物时往往沉积的残留物。

本申请提供的织物包括：乙烯/ α -烯烃互聚物，其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有以下特征中的一种或多种：

(1)平均嵌段指数大于0且至多约1.0，和大于约1.3的分子量分布 M_w/M_n ；或

(2)至少一种当使用 TREF 进行分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分，其特征在于所述级分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数(block index)；或

(3)约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ，至少一个熔点 T_m ，以摄氏度计，和密度 d ，以克/立方厘米计，其中 T_m 和 d 的数值对应于下面的关系：

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ ；或

(4)约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 其特征在于溶解热 ΔH , 以 J/g 计和以摄氏温度计的 Δ 量(delta quantity), ΔT , 定义为最高 DSC 峰和最高 CRYSTAF 峰之间的温差, 其中所述 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系:

对于 ΔH 大于 0 且至多 130J/g, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

对于 ΔH 大于 130J/g, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,

其中使用至少 5%的累积聚合物确定 CRYSTAF 峰, 以及如果少于 5%的聚合物具有可识别 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度为 30°C ; 或

(5)使用乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量时以百分比计在 300%的应变和 1 个循环的弹性回复率, Re , 并且具有密度 d , 以克/立方厘米计, 其中当所述乙烯/ α -烯烃互聚物基本不含交联相时所述 Re 和 d 的数值满足以下关系:

$Re > 1481 - 1629(d)$; 或

(6)具有当使用 TREF 分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体, 并且其熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与所述乙烯/ α -烯烃互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内; 或

(7)在 25°C 的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在 100°C 的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$, 其中所述 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比率为约 1:1 至约 9:1。

在任何显著交联之前, 即在交联前, 关于所述乙烯/ α -烯烃互聚物给出上面的乙烯/ α -烯烃互聚物的特征(1)至(7)。取决于希望的性质, 可以将在本发明中有用的乙烯/ α -烯烃互聚物交联或不交联。使用在交联前测量的特征(1)至(7)不意在暗示互聚物需要进行交联或不需要进行交联—只是在没有显著交联的情况下测量关于互聚物的特征。取决于具体聚合物和交联程度, 交联可以将这些性质中的每一种改变或不改变。

所述织物通常重达根据 ASTM 3776 测量的每平方码至少 10 盎司并且具有根据 ASTM D3107 测量的至少 10%的拉伸率。

通常, 在本申请提供的织物中的乙烯/ α -烯烃互聚物呈弹性纤维的形式。

在一方面, 本申请提供的织物能够经受住丝光作用、漂白、抗皱和/或耐火整理的纺织工艺。在其它方面, 所述织物还能够经受住如经常在例如

工业洗烫中遇到的多重高温和高 pH。

附图简述

图 1 示出本发明聚合物(由菱形表示)与传统无规共聚物(由圆圈表示)和齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)共聚物(由三角形表示)相比较的熔点/密度关系。

图 2 示出各种聚合物的 Δ DSC-CRYSTAF 与 DSC 熔化焓的函数关系图。菱形表示无规乙烯/辛烯共聚物;正方形表示聚合物例子 1-4;三角形表示聚合物例子 5-9;以及圆圈表示聚合物例子 10-19。“X”符号表示聚合物例子 A*-F*。

图 3 示出由本发明互聚物(由正方形和圆圈表示)和传统共聚物(由三角形表示,其为各种 Dow AFFINITY[®]聚合物)制备的非取向膜的密度对弹性回复的影响。正方形表示本发明乙烯/丁烯共聚物;以及圆圈表示本发明乙烯/辛烯共聚物。

图 4 是实施例 5 聚合物(以圆形表示)和对比聚合物 E 和 F(以符号“X”表示)的 TREF 分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量与此级分的 TREF 洗脱温度的关系图。菱形表示传统的无规乙烯/辛烯共聚物。

图 5 是实施例 5 的聚合物(曲线 1)和对比例 F 的聚合物(曲线 2)的 TREF 分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量与此级分的 TREF 洗脱温度的关系图。正方形表示实施例 F*;以及三角形表示实施例 5。

图 6 是对比乙烯/1-辛烯共聚物(曲线 2)和丙烯/乙烯-共聚物(曲线 3)和两种用不同量的链穿梭剂(chain shuttling agent)制备的本发明乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲线 1)的储能模量的对数与温度的函数关系图。

图 7 示出一些本发明聚合物(由菱形表示)和一些已知聚合物相对比的 TMA(1mm)和挠曲模量的关系图。三角形表示各种 Dow VERSIFY[™]聚合物;圆圈表示各种无规乙烯/苯乙烯共聚物;以及正方形表示各种 Dow AFFINITY[™]聚合物。

图 8 表示烯烃嵌段共聚物的电子束辐射与交联百分数的关系图。

具体实施方式

一般定义

通常将本申请使用的“弹性”材料表征为在施用偏置力(biasing force)之后具有高弹性回复百分数(即,低永久变形百分数)的弹性(或具有拉伸性)材料。在某些实施方式中,通过三种重要性质的组合来表征弹性材料,即,(i)低应变应力或载荷;(ii)低应力或载荷松弛百分数,以及(iii)低永久变形百分数。换句话说,应具有(i)低的拉伸所述材料的应力或载荷需要,(ii)一旦将材料拉伸,零或低的应力松弛或卸载,以及(iii)在拉伸、偏置或应变中止之后,完全或高度回复至初始尺寸。

术语“经受得住”当用于织物或制品“经受得住”特定处理时是指在已进行特定处理之后所述织物在经向和纬向上均呈现出少于规定百分数的次级蠕变率。通常,规定的量为少于约 25%,优选为少于约 20%,优选为少于约 15%,优选为少于约 10%,或最优选为少于约 8%。

术语“次级蠕变率”是指残余伸长率,或在历经给定的时间长度施加载荷并容许回复之后织物的延长量,表示为起始织物尺寸的百分率。次级蠕变率可以使用 ASTM D3107 测定。通常,本发明织物的次级蠕变率少于约 25%,优选为少于约 20%,优选为少于约 15%,优选为少于约 10%,或最优选为少于约 8%。

术语“处理”包括任何过程,例如化学或热处理、洗烫或整理步骤。在一方面,处理包括下述的一种或多种:a)在至少 140°F 的温度暴露于 10 重量%的次氯酸钠溶液达至少 90 分钟的时段;b)在至少 140°F 的温度暴露于 5 重量%的高锰酸盐溶液达至少 90 分钟的时段;c)50 个在至少 65°C 温度进行的工业洗烫循环;d)20 个使用 AATCC 测试法 158 的全氯乙烯干洗循环;或 e)在苛性条件(28-33 Baum 或者约 20% NaOH 或更多)下于至少约 60°C 的温度进行丝光作用达 60 秒或更长时间。本发明织物可能经受得住前述处理中的两种或更多种。这意味着一片所述的织物可能经受得住例如处理 a),并且另外的一片相同织物可能经受得住处理 b)、c)、d)或 e)。这并不意味着相同的一片织物将经受得住例如以下处理:经历处理 a)并接着经历处理 b)。然而,本发明的一些织物可以做到这一点。

“聚合物”表示通过将相同类型的单体或不同类型的单体聚合而制备的聚合化合物。一般性术语“聚合物”包括术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”以及“互聚物”。

“互聚物”表示通过将至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。

一般性术语“互聚物”包括术语“共聚物”(其通常用于表示由两种不同单体制备的聚合物)以及术语“三元共聚物”(其通常用于表示由三种不同类型单体制备的聚合物)。它也包括将四种或更多种单体聚合而制备的聚合物。

术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”通常是指含乙烯和具有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃的聚合物。优选地, 乙烯占整体聚合物的多数摩尔分数, 即, 乙烯占整体聚合物的至少约 50 摩尔%。更优选地, 乙烯占整体聚合物的至少约 60 摩尔%, 至少约 70 摩尔%, 或至少约 80 摩尔%, 实质性剩余部分(substantial remainder)包括至少一种其它共聚单体, 所述其它共聚单体优选为具有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃。对于许多乙烯/辛烯共聚物, 优选的组成包括大于整体聚合物的约 80 摩尔%的乙烯含量和整体聚合物的约 10 摩尔%至约 15 摩尔%, 优选为约 15 摩尔%至约 20 摩尔%的辛烯含量。在一些实施方式中, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物不包括低收率的或少量的或作为化学过程副产物生成的那些。尽管可以将乙烯/ α -烯烃互聚物与一种或多种聚合物共混, 但是按照生产原样(as produced)的乙烯/ α -烯烃互聚物基本上是纯的以及经常包括作为主要组分的聚合过程反应产物。

所述乙烯/ α -烯烃互聚物包括聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚 α -烯烃共聚单体, 其特征在于化学性质或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段。即, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物是嵌段互聚物, 优选为多-嵌段的互聚物或共聚物。术语“互聚物”和“共聚物”在本申请中可互换使用。在一些实施方式中, 多-嵌段共聚物可以用下式表示:



其中 n 至少为 1, 优选为大于 1 的整数, 例如 2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 或更高, “A”表示硬嵌段或链段以及“B”表示软嵌段或链段。优选地, A 和 B 以基本线型的方式连接, 与基本支化的或基本星-状的方式相对。在其它实施方式中, A 嵌段和 B 嵌段沿着聚合物链无规分布。换句话说, 所述嵌段共聚物通常不具有如下的结构。



在其它实施方式中, 嵌段共聚物通常不具有含一种或多种不同共聚单体的第三种嵌段。在其它实施方式中, 嵌段 A 和嵌段 B 中的每种具有在嵌段中基本无规分布的单体或共聚单体。换句话说, 嵌段 A 和嵌段 B 均不包

括两种或更多种具有不同组成的亚-链段(或亚-嵌段), 例如末端链段(tip segment), 所述末端链段具有与嵌段其余部分基本不同的组成。

多-嵌段聚合物通常包括各种量的“硬”链段和“软”链段。“硬”链段是指这样的聚合单元嵌段, 即其中基于聚合物的重量, 乙烯的存在量为大于约 95 重量%, 并且优选为大于约 98 重量%。换句话说, 基于聚合物的重量, 硬链段中的共聚单体含量(不同于乙烯的单体的含量)为少于约 5 重量%, 并且优选为少于约 2 重量%。在一些实施方式中, 硬链段包括全部或基本全部的乙烯。另一方面, “软”链段是指这样的聚合单元嵌段, 即其中基于聚合物的重量, 共聚单体含量(不同于乙烯的单体的含量)为大于约 5 重量%, 优选为大于约 8 重量%, 大于约 10 重量%, 或大于约 15 重量%。在一些实施方式中, 软链段中的共聚单体含量可以为大于约 20 重量%, 大于约 25 重量%, 大于约 30 重量%, 大于约 35 重量%, 大于约 40 重量%, 大于约 45 重量%, 大于约 50 重量%, 或大于约 60 重量%。

基于嵌段互聚物的总重量, 所述软链段在嵌段互聚物中的存在量经常可以为约 1 重量%至约 99 重量%, 优选为约 5 重量%至约 95 重量%, 约 10 重量%至约 90 重量%, 约 15 重量%至约 85 重量%, 约 20 重量%至约 80 重量%, 约 25 重量%至约 75 重量%, 约 30 重量%至约 70 重量%, 约 35 重量%至约 65 重量%, 约 40 重量%至约 60 重量%, 或约 45 重量%至约 55 重量%。相反地, 硬链段可以以类似的范围存在。软链段重量百分数和硬链段重量百分数可以基于得自 DSC 或 NMR 的数据进行计算。该方法和计算披露于同时提交的美国专利申请 11/376,835, 代理案号为 385063-999558, 标题为 "Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers", 以 Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt 等人的名义在 2006 年 3 月 15 日提交, 并转让给 Dow Global Technologies Inc., 将其披露的全部内容通过引用的方式并入本文。

如果使用, 术语“结晶”是指具有如通过差示扫描量热法(DSC)或等同技术测量的一级转变或结晶熔点(T_m)的聚合物。可以将该术语与术语“半结晶”互换使用。术语“无定形”是指没有如通过差示扫描量热法(DSC)或等同技术测量的晶体熔点的聚合物。

术语“多-嵌段共聚物”或“嵌段共聚物”是指含两种或更多种优选以线型方式接合的在化学上不同的区域或链段(称作“嵌段”)的聚合物, 即, 含在化学上不同的单元的聚合物, 所述在化学上不同的单元对于聚合乙烯官能团

而言,以首尾方式接合,而不是以悬垂或接枝的方式接合。在优选的实施方式中,所述嵌段在以下方面不同:在嵌段中结合的共聚单体的量或类型、密度、结晶度、可归因于具有该组成的聚合物的微晶尺寸、立构规整度(全同立构或间同立构)的类型或程度、区域规整度或区域不规整度、支化量(包括长链支化或超-支化)、均一性或任何其它化学或物理性质。多-嵌段共聚物的特征在于独特的共聚物制备方法所导致的独特的两种多分散性指数(PDI或 M_w/M_n)的分布、嵌段长度分布和/或嵌段数目分布。更具体地,当用连续法制备时,聚合物理想地具有1.7至2.9,优选为1.8至2.5,更优选为1.8至2.2,并且最优选为1.8至2.1的PDI。当用间歇法或半间歇法制备时,聚合物具有1.0至2.9,优选为1.3至2.5,更优选为1.4至2.0,并且最优选为1.4至1.8的PDI。

在以下描述中,本申请披露的所有数值均是近似值,无论是否与词语“约”或“近似”结合使用。它们可以改变1%、2%、5%或有时10%至20%。只要披露了具有下限 R^L 和上限 R^U 的数值范围,就明确地披露了落在该范围内的任何数值。具体地,明确地披露了以下范围内的数值: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$,其中 k 是从1%至100%以1%的增量变动的变量,即, k 是1%、2%、3%、4%、5%、...、50%、51%、52%、...、95%、96%、97%、98%、99%或100%。而且,也明确地披露了由两个如上面所定义的 R 数值限定的任何数值范围。

乙烯/ α -烯烃互聚物

用于本发明实施方式中的乙烯/ α -烯烃互聚物(也称作“本发明互聚物”或“本发明聚合物”)包括聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚 α -烯烃共聚单体,其特征在于化学性质或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物),优选为多-嵌段共聚物。所述乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于如下所述的一个或多个方面。

在一方面,用于本发明实施方式中的乙烯/ α -烯烃互聚物具有约1.7至约3.5的 M_w/M_n 和至少一个熔点 T_m ,以摄氏度和密度 d ,以克/立方厘米计,其中变量的数值对应于以下关系:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 并且优选为}$$

$$T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2, \text{ 并且更优选为}$$

$$T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2.$$

该熔点/密度关系在图 1 中阐明。不象熔点随密度降低而降低的传统的乙烯/ α -烯烃无规共聚物,本发明互聚物(由菱形表示)呈现出基本上独立于密度的熔点,特别当密度为约 0.87 g/cc 至约 0.95 g/cc 时更是如此。例如,当密度从 0.875 g/cc 至约 0.945 g/cc 变动时,该聚合物的熔点为约 110°C 至约 130°C。在一些实施方式中,当密度从 0.875 g/cc 至约 0.945 g/cc 变动时,该聚合物的熔点为约 115°C 至约 125°C。

在另一方面,所述乙烯/ α -烯烃互聚物包括聚合形式的乙烯和一种或多种 α -烯烃,其特征在于以摄氏度的 ΔT ,将 ΔT 定义为差示扫描量热法(“DSC”)最高峰的温度减去结晶分析分级(“CRYSTAF”)最高峰的温度,和溶解热 ΔH ,以 J/g 计,并且 ΔT 和 ΔH 满足以下关系:

对于 ΔH 最高 130 J/g,

$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$, 并且优选为

$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$, 并且更优选为

$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$ 。而且,对于 ΔH 大于 130 J/g, ΔT 等于或大于 48°C。使用至少 5%的累积聚合物测定 CRYSTAF 峰(即,峰必须表示至少 5%的累积聚合物),以及如果少于 5%的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 30°C,以及 ΔH 是以 J/g 为单位的溶解热的数值。更优选地,最高 CRYSTAF 峰含有至少 10%的累积聚合物。图 2 示出对本发明聚合物以及用于对比的例子绘出的数据。积分峰面积和峰温度用仪器制造商所提供的计算机绘图程序进行计算。对用于对比的无规乙烯辛烯聚合物示出的斜线对应于方程 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

在又一方面,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有当使用温升淋洗分级(Temperature Rising Elution Fractionation, “TREF”)进行分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分,其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高,优选为高至少 5%,更优选为高至少 10%,其中所述与之相当的无规乙烯互聚物含有相同的共聚单体,并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与所述嵌段互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地,与之相当的互聚物的 M_w/M_n 与所述嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内,和/或与之相当的互聚物具有的总的共聚单体含量与所述嵌段互聚物的总的共聚单体含量相差 ± 10 重量%以内。

在又一方面,所述乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于使用乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量时以百分比计在300%的应变和1个循环的弹性回复率,Re,并且具有密度d,以克/立方厘米计,其中当所述乙烯/ α -烯烃互聚物基本不含交联相时所述Re和d的数值满足以下关系:

Re > 1481-1629(d); 并且优选为

Re $\geq$ 1491-1629(d); 并且更优选为

Re $\geq$ 1501-1629(d); 并且甚至更优选为

Re $\geq$ 1511-1629(d)。

图3示出由某些本发明互聚物 and 传统无规共聚物制备的非取向膜的密度对弹性回复的影响。对于相同的密度,本发明互聚物具有明显更高的弹性回复。

在一些实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有大于10 MPa的拉伸强度,优选为大于等于11 MPa的拉伸强度,更优选为大于等于13 MPa的拉伸强度和/或在11厘米/分钟的十字头分离速率时至少600%,更优选为至少700%,更加优选为至少800%,并且最优选为至少900%的断裂伸长率。

在其它实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有(1)1至50,优选为1至20,更优选为1至10的储能模量比率 $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$;和/或(2)少于80%,优选为少于70%,尤其为少于60%,少于50%,或少于40%的70°C压缩变定,最低为0%的压缩变定。

在其它实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有少于80%,少于70%,少于60%,或少于50%的70°C压缩变定。优选地,所述互聚物的70°C压缩变定为少于40%,少于30%,少于20%,并且最低可以下降至约0%。

在一些实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有少于85 J/g的熔解热和/或等于或少于100磅/平方英尺(4800 Pa)的粒料粘连强度(pellet blocking strength),优选为等于或少于50 lbs/ft²(2400 Pa)的粒料粘连强度,尤其为等于或少于5 lbs/ft²(240 Pa)的粒料粘连强度,以及低至0 lbs/ft²(0 Pa)的粒料粘连强度。

在其它实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物包括聚合形式的至少50摩尔%的乙烯并具有少于80%,优选为少于70%或少于60%,最优选为少于40%至50%,并且低至接近于0%的70°C压缩变定。

在一些实施方式中,所述多-嵌段共聚物具有符合Schultz-Flory分布(而

非 Poisson 分布)的 PDI。进一步将共聚物表征为具有多分散嵌段分布和多分散嵌段尺寸分布,并且具有最可能的嵌段长度分布。优选的多-嵌段共聚物是含 4 个或更多个嵌段或链段(包括末端嵌段)的嵌段共聚物。更优选地,所述共聚物包括至少 5 个、10 个或 20 个嵌段或链段(包括末端嵌段)。

共聚单体含量可以使用任何适合的技术进行测量,优选的是基于核磁共振(“NMR”)波谱法的技术。而且,对于具有相对宽的 TREF 曲线的聚合物或聚合物共混物,理想的是首先使用 TREF 将聚合物分级成洗脱温度范围均为 10°C 或更少的级分。即,每一洗脱级分具有 10°C 或更小的收集温度窗口(collection temperature window)。使用这种技术,所述嵌段互聚物具有至少一种和与之相当的互聚物的相应级分相比具有较高共聚单体摩尔含量的级分。

在另一方面,本发明聚合物是烯烃互聚物,优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体,其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段(即,至少两个嵌段)或链段(嵌段互聚物),最优选为多-嵌段共聚物,所述嵌段互聚物具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱(但未收集和/或分离各个级分)的峰(但不仅是一个分子级分),其特征在于当使用全宽度/半最大值(FWHM)面积计算展开时通过红外光谱法估计的所述峰的平均共聚单体摩尔含量高于在相同洗脱温度并使用全宽度/半最大值(FWHM)面积计算展开的与之相当的无规乙烯互聚物峰的平均共聚单体摩尔含量,优选为高至少 5%,更优选为高至少 10%,其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体,并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与嵌段互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地,与之相当的互聚物的 M_w/M_n 与嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内和/或与之相当的互聚物的总共聚单体含量与所述嵌段互聚物的总共聚单体含量相差 ± 10 重量%以内。全宽度/半最大值(FWHM)计算是基于得自 ATREF 红外检测器的甲基响应面积与亚甲基响应面积的比率 $[CH_3/CH_2]$,其中从基线确定最高(tallest)(最高(highest))峰,然后测定 FWHM 面积。对于使用 ATREF 峰测量的分布,将 FWHM 面积定义为在 T_1 和 T_2 之间的曲线下方的面积,其中 T_1 和 T_2 是通过将峰高度除以 2,然后画一条与基线水平的线与 ATREF 曲线的左部分和右部分相交而确定的在 ATREF 峰左侧和右侧的点。共聚单体含量的校正曲线通过以下方法绘制:使用无规乙烯/ α -烯烃共

聚物，绘出得自 NMR 的共聚单体含量与 TREF 峰的 FWHM 面积比率的关系图。对于这种红外法，对所感兴趣的相同共聚单体类型生成校正曲线。本发明聚合物 TREF 峰的共聚单体含量可以通过参照该校准曲线，使用它的 TREF 峰的 FWHM 甲基:亚甲基面积比率 $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ 确定。

共聚单体含量可以使用任何适合的技术测定，优选的是基于核磁共振(NMR)波谱法的技术。使用这种技术，所述嵌段互聚物与相应的与之相当的互聚物相比具有较高的共聚单体摩尔含量。

优选地，对于乙烯和 1-辛烯的互聚物，所述嵌段互聚物在 40°C 和 130°C 之间洗脱的 TREF 级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.2013)T + 20.07$ 的量，更优选为大于或等于 $(-0.2013)T + 21.07$ 的量，其中 T 是进行对比的 TREF 级分的峰值洗脱温度的数值，以 $^\circ\text{C}$ 为单位测量。

图 4 图示出乙烯和 1-辛烯嵌段互聚物的实施方式，其中数个与之相当的乙烯/1-辛烯互聚物(无规共聚物)的共聚单体含量与 TREF 洗脱温度的关系图拟合成代表 $(-0.2013)T + 20.07$ 的线(实线)。用虚线描绘代表方程 $(-0.2013)T + 21.07$ 的线。还描绘了数个本发明嵌段乙烯/1-辛烯互聚物(多-嵌段共聚物)的级分的共聚单体含量。与任一条线相比，所有嵌段互聚物级分在相等的洗脱温度具有明显较高的 1-辛烯含量。该结果是本发明互聚物的特征，并且被认为是在聚合物链中存在同时具有结晶性质和无定形性质的不同嵌段所导致的。

图 5 图示出下面讨论的实施例 5 和对比例 F 的聚合物级分的 TREF 曲线和共聚单体含量。将两种聚合物从 40°C 至 130°C ，优选为从 60°C 至 95°C 洗脱的峰分成三部分，每一部分历经少于 10°C 的温度范围洗脱。用三角形代表实施例 5 的实际数据。本领域技术人员能够认识到，可以对含不同共聚单体的互聚物构建适合的校正曲线以及用作对比的线与得自具有相同单体的对比互聚物(优选为使用金属茂或其它均相催化组合物制备的无规共聚物)的 TREF 值相符合。本发明互聚物的特征在于，共聚单体摩尔含量大于在相同 TREF 洗脱温度从校正曲线测得的值，优选为至少大 5%，更优选为至少大 10%。

除了本申请所述的上面的方面和性质之外，可以通过一种或多种其它特征来表征本发明聚合物。在一方面，本发明聚合物是烯烃互聚物，优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体，其特征在于化学或

物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物), 最优选为多-嵌段共聚物, 所述嵌段互聚物当使用 TREF 增量(TREF increments)分级时具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量高于与之相当的无规乙烯互聚物在相同洗脱温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量, 优选为高至少 5%, 更优选为高至少 10%、15%、20%或 25%, 其中所述与之相当的无规乙烯互聚物包括相同的共聚单体, 优选为相同的共聚单体, 并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与嵌段互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地, 与之相当的互聚物的 M_w/M_n 与嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内, 和/或与之相当的互聚物的总共聚单体含量与嵌段互聚物的总共聚单体含量相差 $\pm 10\%$ 以内。

优选地, 上面的互聚物是乙烯和至少一种 α -烯烃的互聚物, 尤其是整体聚合物密度为约 0.855 至约 0.935 g/cm³ 的那些互聚物, 并且更尤其是, 对于具有超过约 1 摩尔%共聚单体的聚合物, 所述嵌段互聚物在 40°C 和 130°C 之间洗脱的 TREF 级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.1356)T + 13.89$ 的量, 更优选为大于或等于 $(-0.1356)T + 14.93$ 的量, 并且最优选为大于或等于 $(-0.2013)T + 21.07$ 的量, 其中 T 是进行对比的 TREF 级分的峰值 ATREF 洗脱温度的数值, 以 °C 为单位测量。

优选地, 对于上面的乙烯和至少一种 α -烯烃的互聚物, 尤其是整体聚合物密度为约 0.855 至约 0.935 g/cm³ 的那些互聚物, 并且更尤其是对于具有超过约 1 摩尔%共聚单体的聚合物, 所述嵌段互聚物在 40°C 和 130°C 之间洗脱的 TREF 级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.2013)T + 20.07$ 的量, 更优选为大于或等于 $(-0.2013)T + 21.07$ 的量, 其中 T 是进行对比的 TREF 级分的峰值 ATREF 洗脱温度的数值, 以 °C 为单位测量。

在又一方面, 本发明聚合物是烯烃互聚物, 优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体, 其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物), 最优选为多-嵌段共聚物, 所述嵌段互聚物当使用 TREF 增量分级时具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于共聚单体含量为至少约 6 摩尔%的每种级分具有大于约 100°C 的熔点。对于共聚单体含量为约 3 摩尔%至约 6 摩尔%的那些级分, 每种级分具有约 110°C 或更高的 DSC 熔点。更优选地, 所述共

聚单体含量为至少 1 摩尔%的聚合物级分具有对应于以下方程的 DSC 熔点:

$$T_m \geq (-5.5926)(\text{级分中共聚单体的摩尔百分数}) + 135.90.$$

在又一方面, 本发明聚合物是烯烃互聚物, 优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体, 其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物), 最优选为多-嵌段共聚物, 所述嵌段互聚物当使用 TREF 增量分级时具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于 ATREF 洗脱温度大于或等于约 76°C 的每种级分具有对应于下面方程的如通过 DSC 测量的熔化焓(熔解热):

$$\text{熔解热(J/gm)} \leq (3.1718)(\text{以摄氏度为单位的 ATREF 洗脱温度}) - 136.58.$$

本发明嵌段互聚物当使用 TREF 增量分级时具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于 ATREF 洗脱温度在 40°C 和少于约 76°C 之间的每种级分具有对应于下面方程的如通过 DSC 测量的熔化焓(熔解热):

$$\text{熔解热(J/gm)} \leq (1.1312)(\text{以摄氏度为单位的 ATREF 洗脱温度}) + 22.97.$$

通过红外检测器测量 ATREF 峰共聚单体组成

TREF 峰的共聚单体组成可以使用可得自西班牙巴伦西亚 Polymer Char (<http://www.polymerchar.com/>) 的 IR4 红外检测器进行测量。

检测器的“组成模式”配有测量感应器(CH₂)和组成感应器(CH₃), 所述测量感应器(CH₂)和组成感应器(CH₃)是 2800-3000 cm⁻¹ 区域的固定式窄带红外过滤器。测量感应器检测聚合物上的亚甲基(CH₂)碳(其直接涉及溶液中的聚合物浓度), 而组成感应器检测聚合物的甲基(CH₃)。组成信号(CH₃)除以测量信号(CH₂)的数学比率对溶液中的测量聚合物的共聚单体含量敏感, 并且用已知的乙烯 α-烯烃共聚物标准物对它的响应进行校正。

当与 ATREF 仪器一起使用时, 检测器提供 TREF 过程中洗脱聚合物的浓度(CH₂)和组成(CH₃)的信号响应。聚合物特定校正(specific calibration)可以通过对具有已知共聚单体含量(优选使用 NMR 测量)的聚合物测量 CH₃ 对 CH₂ 的面积比率来建立。聚合物 ATREF 峰的共聚单体含量可以通过应用各个 CH₃ 和 CH₂ 响应面积比率的参照校正(即, 面积比率 CH₃/CH₂ 对共聚单体含量)进行估计。

可以在施用适当的基线之后, 使用全宽度/半最大值(FWHM)计算对峰面积进行计算, 以将来自 TREF 色谱图的各个信号响应积分。全宽度/半最大值计算基于得自 ATREF 红外检测器的甲基响应面积与亚甲基响应面积的

比率 $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$, 其中根据基线确定最高峰, 然后测定 FWHM 面积。对于使用 ATREF 峰测量的分布, 将 FWHM 面积定义为在 T_1 和 T_2 之间的曲线下方的面积, 其中 T_1 和 T_2 是通过将峰高度除以 2, 然后画一条与基线水平的线与 ATREF 曲线的左部分和右部分相交而确定的在 ATREF 峰左侧和右侧的点。

在该 ATREF-红外法中将红外光谱法用于测量聚合物的共聚单体含量与如以下参考中所述的 GPC/FTIR 系统大体上类似: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100.; 和 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., 将二者的全部内容通过引用的方式并入本文。

在其它实施方式中, 本发明乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数 ABI, 和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n 。平均嵌段指数 ABI 是在制备 TREF 中从 20°C 至 110°C 以 5°C 的增量得到的每种聚合物级分的嵌段指数("BI")的重量平均:

$$ABI = \sum(w_i BI_i)$$

其中 BI_i 是在制备 TREF 中得到的本发明乙烯/ α -烯烃互聚物的第 i 级分的嵌段指数, 以及 W_i 是第 i 级分的重量百分数。

对于每一聚合物级分, BI 以下列两个方程式(二者均得到相同 BI 值)之一定义:

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{A0}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{A0}}$$

其中 T_x 是第 i 级分的制备 ATREF 洗脱温度(优选用 K(Kelvin)表示), P_x 是第 i 级分的乙烯摩尔分数, 其可以通过如上所述的 NMR 或 IR 测量。 P_{AB} 是整体乙烯/ α -烯烃互聚物(在分级之前)的乙烯摩尔分数, 其也可以通过 NMR 或 IR 测量。 T_A 和 P_A 是纯“硬链段”(其是指互聚物的结晶链段)的 ATREF 洗脱温度和乙烯摩尔分数。如果“硬链段”的实际值不可获得, 则作为一

级近似, 将 T_A 和 P_A 值设定为高密度聚乙烯均聚物的值。对于本申请中进行的计算, T_A 是 372°K, P_A 是 1。

T_{AB} 是具有相同组成并具有 P_{AB} 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的 ATREF 温度。 T_{AB} 可以从以下方程计算:

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

其中 α 和 β 是两个常数, 其可以通过使用一定数量的已知无规乙烯共聚物进行校正而确定。应注意的是, α 和 β 可随仪器改变而改变。而且, 人们可能需要用感兴趣的聚合物组成且在与此级分相似的分子量范围中创建他们自己的校正曲线。存在轻微分子量效应。如果校正曲线得自相似的分子量范围, 该效应基本上可忽略。在一些实施方式中, 无规乙烯共聚物满足以下关系:

$$\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

T_{XO} 是具有相同组成且具有 P_X 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的 ATREF 温度。 T_{XO} 可以从 $\ln P_X = \alpha/T_{XO} + \beta$ 计算。相反地, P_{XO} 是具有相同组成并具有 T_X 的 ATREF 温度的无规共聚物的乙烯摩尔分数, 其可以从 $\ln P_{XO} = \alpha/T_X + \beta$ 计算。

一旦得到每一制备 TREF 级分的嵌段指数(BI), 可以计算整体聚合物的重量平均嵌段指数 ABI。在一些实施方式中, ABI 为大于 0 但小于约 0.3, 或从约 0.1 至约 0.3。在其它实施方式中, ABI 为大于约 0.3 并至多约 1.0。优选地, ABI 应在约 0.4 至约 0.7, 约 0.5 至约 0.7, 或约 0.6 至约 0.9 的范围内。在一些实施方式中, ABI 是在约 0.3 至约 0.9, 约 0.3 至约 0.8, 或约 0.3 至约 0.7, 约 0.3 至约 0.6, 约 0.3 至约 0.5, 或约 0.3 至约 0.4 的范围内。在其它实施方式中, ABI 是在约 0.4 至约 1.0, 约 0.5 至约 1.0, 或约 0.6 至约 1.0, 约 0.7 至约 1.0, 约 0.8 至约 1.0, 或约 0.9 至约 1.0 的范围内。

本发明乙烯/ α -烯烃互聚物的另一特征是本发明乙烯/ α -烯烃互聚物包括至少一种可通过制备 TREF 得到的聚合物级分, 其中所述级分具有大于约 0.1 且最高达约 1.0 的嵌段指数, 及大于约 1.3 的分子量分布(M_w/M_n)。在一些实施方式中, 所述聚合物级分具有的嵌段指数大于约 0.6 且最高达约 1.0, 大于约 0.7 且最高达约 1.0, 大于约 0.8 且最高达约 1.0, 或大于约 0.9 且最高达约 1.0。在其它实施方式中, 所述聚合物级分具有的嵌段指数大于约 0.1 且最高达约 1.0, 大于约 0.2 且最高达约 1.0, 大于约 0.3 且最高达约 1.0,

大于约 0.4 且最高达约 1.0, 或大于约 0.4 且最高达约 1.0。在另外其它实施方式中, 所述聚合物级分具有的嵌段指数大于约 0.1 且最高达约 0.5, 大于约 0.2 且最高达约 0.5, 大于约 0.3 且最高达约 0.5, 或大于约 0.4 且最高达约 0.5。在另外其它实施方式中, 所述聚合物级分具有的嵌段指数大于约 0.2 且最高达约 0.9, 大于约 0.3 且最高达约 0.8, 大于约 0.4 且最高达约 0.7, 或大于约 0.5 且最高达约 0.6。

对于乙烯和 α -烯烃的共聚物, 本发明聚合物优选地具有(1)至少 1.3, 更优选为至少 1.5, 至少 1.7, 或至少 2.0, 并且最优选为至少 2.6, 最高达 5.0 的最大值, 更优选为最高达 3.5 的最大值, 并且尤其是最高达 2.7 的最大值的 PDI; (2)80 J/g 或更小的熔解热; (3)至少 50 重量%的乙烯含量; (4)低于 -25°C , 更优选为低于 -30°C 的玻璃化转变温度 T_g ; 和/或(5)一个且仅一个 T_m 。

另外, 本发明聚合物可以单独或与本申请中披露的任何其它性质组合地具有储能模量 G' , 使得 $\log(G')$ 在 100°C 的温度为大于或等于 400 kPa, 优选为大于或等于 1.0 MPa。而且, 本发明聚合物在 0 至 100°C 范围内具有相对平的作为温度的函数的储能模量(如图 6 中所示), 这是嵌段共聚物的特征, 且对于烯烃共聚物, 尤其是乙烯和一种或多种 C_{3-8} 脂族 α -烯烃的共聚物, 迄今为止是未知的。(在该上下文中术语“相对平的”是指在 50 和 100°C 之间, 优选在 0 和 100°C 之间 $\log G'$ (以帕斯卡为单位)的下降小于一个数量级)。

本发明互聚物可以进一步通过在至少 90°C 的温度的 1mm 热机械分析针入深度以及 3 kpsi(20 MPa)至 13 kpsi(90 MPa)的弯曲模量来表征。可选择地, 本发明互聚物在至少 104°C 的温度可具有 1 mm 热机械分析针入深度, 以及至少 3 kpsi(20 MPa)的弯曲模量。可以将本发明互聚物表征为具有小于 90 mm^3 的耐磨损性(或体积损失)。图 7 显示本发明聚合物与其它已知聚合物相比较的 TMA(1 mm)与弯曲模量的关系图。本发明聚合物具有比其它聚合物显著更好的挠性-耐热性平衡。

另外, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 I_2 可以为 0.01 至 2000 g/10 分钟, 优选为 0.01 至 1000 g/10 分钟, 更优选为 0.01 至 500 g/10 分钟, 并且尤其为 0.01 至 100 g/10 分钟。在某些实施方式中, 乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 I_2 为 0.01 至 10 g/10 分钟, 0.5 至 50 g/10 分钟, 1 至 30 g/10 分钟, 1 至 6 g/10 分钟或 0.3 至 10 g/10 分钟。在某些实施方式中, 乙烯/ α -烯烃聚合物的熔体指数为 1 g/10 分钟、3 g/10 分钟或 5 g/10 分钟。

所述聚合物的分子量 M_w 可以为 1,000 g/mole 至 5,000,000 g/mole, 优选为 1000 g/mole 至 1,000,000 g/mole, 更优选为 10,000 g/mole 至 500,000 g/mole, 并且尤其为 10,000 g/mole 至 300,000 g/mole。本发明聚合物的密度可以为 0.80 至 0.99 g/cm³, 并且对于含乙烯的聚合物优选为 0.85 g/cm³ 至 0.97 g/cm³。在某些实施方式中, 乙烯/ α -烯烃聚合物的密度为 0.860 至 0.925 g/cm³ 或 0.867 至 0.910 g/cm³。

这些聚合物的制备方法已披露于以下专利申请: 2004 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/553,906; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/662,937; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/662,939; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/5662938; 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008916; 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008915; 和 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008917, 将所有这些专利申请的全部内容通过引用的方式并入本文。例如, 一种这样的方法包括使乙烯和任选的一种或多种非乙烯的可加成聚合单体在加成聚合条件下与催化剂组合物接触, 所述催化剂组合物包括:

将以下物质混合而得到的混合物或反应产物:

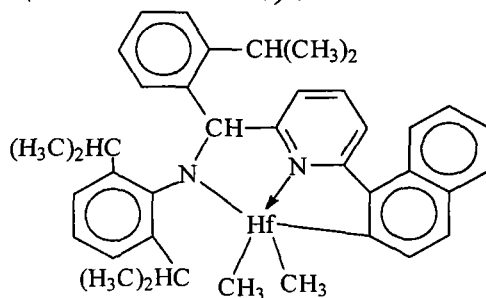
(A) 具有高共聚单体结合指数的第一烯烃聚合催化剂,

(B) 第二烯烃聚合催化剂, 其共聚单体结合指数为催化剂(A)共聚单体结合指数的小于 90%, 优选为小于 50%, 最优选为小于 5%, 和

(C) 链穿梭剂。

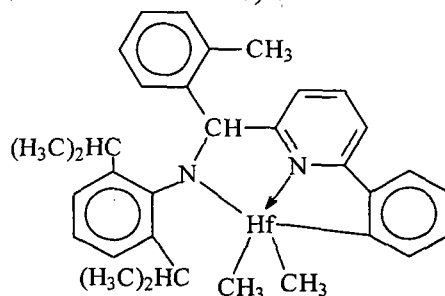
代表性的催化剂和链穿梭剂如下。

催化剂(A1)是[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铪, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003 年 5 月 2 日提交)和 WO 04/24740 的教导制备。

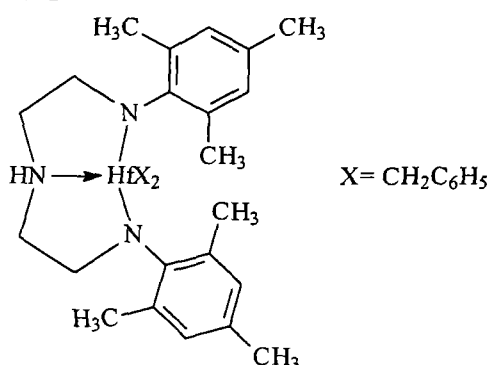


催化剂(A2)是[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯

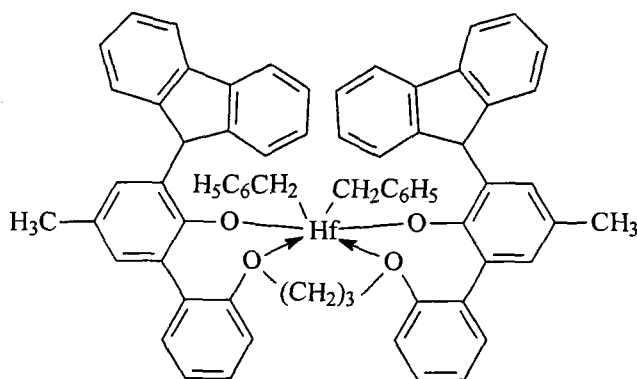
基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铪, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、
USSN 10/429,024(2003 年 5 月 2 日提交)和 WO 04/24740 的教导制备。



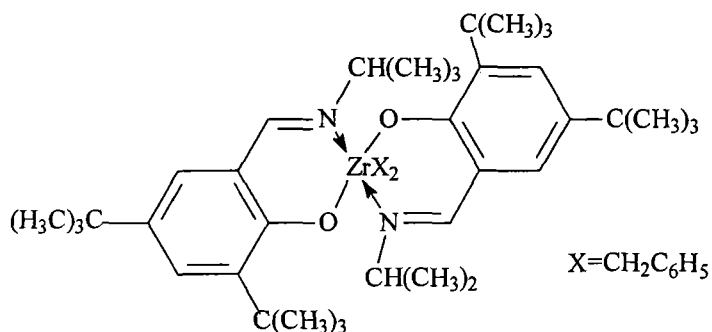
催化剂(A3)是双[N,N'''-(2,4,6-三(甲基苯基)胺基)乙二胺]·二苄基铪
(bis[N,N'''-(2,4,6-tri(methylphenyl)amido)ethylenediamine]hafnium dibenzyl)。



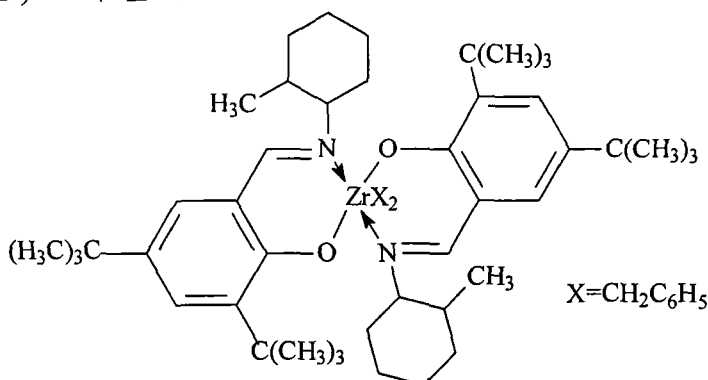
催化剂(A4)是双((2-氧基(oxoyl)-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)环己烷-1,2-二基·二苄基铪(IV), 基本上根据
US-A-2004/0010103 的教导制备。



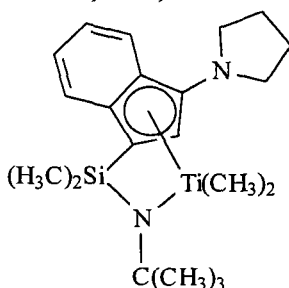
催化剂(B1)是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-氧基)·二苄基铪



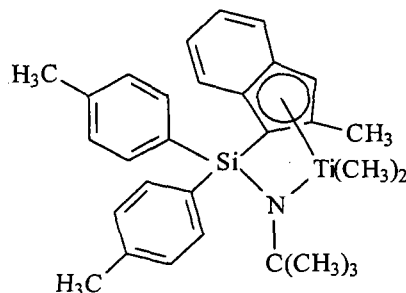
催化剂(B2)是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(2-甲基环己基)-亚胺基)甲基)(2-氧基)•二苄基锆



催化剂(C1)是(叔丁基胺基)二甲基(3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)硅烷•二甲基钛,基本上根据 USP 6,268,444 的教导制备:

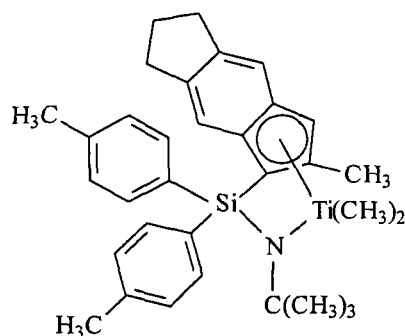


催化剂(C2)是(叔丁基胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)硅烷•二甲基钛,基本上根据 US-A-2003/004286 的教导制备:

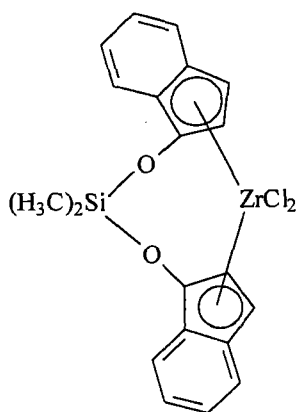


催化剂(C3)是(叔丁基胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-对称-引达省(s-indacen)-1-基)硅烷•二甲基钛,基本上根据 US-A-2003/004286 的教导

制备:



催化剂(D1)是双(二甲基二硅氧烷)(茚-1-基)二氯化锆, 可得自 Sigma-Aldrich:



穿梭剂 所使用的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)胺化物)(i-butylaluminum bis(di(trimethylsilyl)amide))、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)(n-octylaluminum di(pyridine-2-methoxide))、双(正十八烷基)异丁基铝、异丁基铝双(二(正戊基)胺化物)(i-butylaluminum bis(di(n-pentyl)amide))、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)(n-octylaluminum bis(2,6-di-t-butylphenoxide))、正辛基铝二(乙基(1-萘基)胺化物)(n-octylaluminum di(ethyl(1-naphthyl)amide))、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)(ethylaluminum bis(t-butyl dimethylsiloxide))、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)胺化物)(ethylaluminum di(bis(trimethylsilyl)amide))、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(ethylaluminum bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacycloheptaneamide))、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(n-octylaluminum bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacycloheptaneamide))、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)(n-octylaluminum bis(dimethyl(t-butyl)siloxide))、乙基铝(2,6-二苯基苯

氧化物)(ethylzinc (2,6-diphenylphenoxide))和乙基锌(叔丁氧化物)(ethylzinc (t-butoxide))。

优选地, 前述方法使用不能相互转化的多种催化剂, 采取连续溶液法的形式, 用于形成两种或更多种单体(更尤其是乙烯和 C_{3-20} 烯烃或环烯烃, 且最尤其是乙烯及 $C_{4-20}\alpha$ -烯烃) 的嵌段共聚物, 尤其是多嵌段共聚物, 优选线型多嵌段共聚物。即, 所述催化剂是化学上不同的。在连续溶液聚合条件下, 所述方法理想地适用于以高单体转化率将单体混合物聚合。在这些聚合条件下, 与链生长相比, 从链穿梭剂至催化剂的穿梭变得有利, 且多嵌段共聚物(特别是线型多嵌段共聚物)以高效率形成。

本发明互聚物可以与经顺序单体加入、流变催化剂、阴离子或阳离子活性聚合技术制备的常规的无规共聚物、聚合物的物理共混物和嵌段共聚物不同。具体地, 与结晶度或模量相等的具有相同的单体和单体含量的无规共聚物相比, 本发明互聚物具有较好的(较高的)耐热性(通过熔点测量)、较高的 TMA 针入温度、较高的高温拉伸强度和/或较高的高温扭转储能模量(通过动态机械分析测定)。与含相同的单体和单体含量的无规共聚物相比, 本发明互聚物具有较低的压缩变定(尤其在高温)、较低的应力松弛、较高的抗蠕变性、较高的撕裂强度、较高的抗粘连性、较高的结晶(固化)温度造成的较快的凝结(setup)、较高的回复性(尤其在高温)、较好的耐磨性、较高的回缩力以及较好的油和填料接受性。

本发明互聚物还呈现出独特的结晶和支化分布关系。即, 本发明互聚物在使用 CRYSTAF 和 DSC 测量的作为溶解热的函数的最高峰温度之间具有相对较大的差别, 尤其是与含相同单体和单体水平的无规共聚物或总体密度相等的聚合物的物理共混物(例如, 高密度聚合物和较低密度共聚物的共混物)相比时更是如此。本发明互聚物的这种独特的性质被认为是共聚单体在聚合物骨架内嵌段中的独特分布所造成的。具体地, 本发明互聚物可以包括交替的具有不同共聚单体含量的嵌段(包括均聚物嵌段)。本发明互聚物还可以包括具有不同密度或共聚单体含量的聚合物嵌段的数量和/或嵌段尺寸的分布, 其是 Schultz-Flory 型分布。此外, 本发明互聚物还具有独特的峰值熔点和结晶温度曲线, 所述曲线与聚合物密度、模量和形态基本上无关。在优选的实施方式中, 聚合物的微晶序(microcrystalline order)阐明了可与无规共聚物或嵌段共聚物区别开的特征性球晶和片晶, 甚至在 PDI 值

少于 1.7, 或甚至少于 1.5, 最低达少于 1.3 时也是如此。

而且, 本发明互聚物可以使用影响嵌段的程度或水平的技术进行制备。即, 每一聚合物嵌段或链段的共聚单体量和长度可通过控制催化剂和穿梭剂的比率和类型以及聚合温度和其它聚合变量而改变。此现象的意料不到的益处是发现, 当嵌段程度(degree of blockness)增加时, 所得聚合物的光学性质、撕裂强度和高温回复性质得到改善。具体地, 当聚合物的平均嵌段数增加时, 雾度降低, 而透明度、撕裂强度和高温回复性质提高。通过选择具有所需链转移能力(在低链终止水平的情况下高穿梭速率)的穿梭剂和催化剂的组合, 有效地抑制了其它形式的聚合物终止。因此, 在根据本发明实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚单体混合物的聚合中极少(如果有的话)观察到 β -氢化物消除, 且所得的结晶嵌段是高度(或基本上完全)的线型的, 具有极少或无长链支化。

具有高度结晶链端的聚合物可根据本发明实施方式选择性地制备。在弹性体应用中, 降低用无定形嵌段封端的聚合物相对量会将对结晶区域的分子间稀释作用降低。该结果可通过选择对氢或其它链终止剂具有适当响应的链穿梭剂和催化剂而获得。具体地, 如果产生高度结晶的聚合物的催化剂比产生较低结晶的聚合物链段(例如通过较高的共聚单体结合, 区域-错误, 或者形成无规立构聚合物)的催化剂对链终止(例如通过使用氢)更敏感, 那么高度结晶的聚合物链段将优先占据聚合物的末端部分。不仅所得的封端基团是晶体, 而且终止后, 形成高度结晶聚合物的催化剂位点可再次用于重新引发聚合物形成。因此, 最初形成的聚合物是另一高度结晶聚合物链段。因此, 所得的多嵌段共聚物的两端是优先高度结晶的。

用于本发明实施方式中的乙烯 α -烯烃互聚物优选为乙烯与至少一种 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃的互聚物。乙烯和 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚物是特别优选的。所述互聚物可以进一步包括 C_4 - C_{18} 二烯烃和/或烯基苯。用于与乙烯进行聚合的适合的不饱和共聚单体包括, 例如, 烯键式不饱和单体、共轭或非共轭的二烯、多烯、烯基苯等。该共聚单体的例子包括 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃, 例如丙烯、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-壬烯和 1-癸烯等。1-丁烯和 1-辛烯是特别优选的。其它适合的单体包括苯乙烯、卤代苯乙烯或烷基-取代的苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯和环烯烃(例如, 环戊烯、环己烯和环辛烯)。

尽管乙烯/ α -烯烃互聚物是优选的聚合物，但是也可以使用其它乙烯/烯烃聚合物。本申请所使用的烯烃是指具有至少一个碳-碳双键的基于不饱和烃的化合物族。取决于催化剂的选择，可以将任何烯烃用于本发明实施方式。优选地，适合的烯烃是含乙烯基不饱和度(vinyllic unsaturation)的 C_3 - C_{20} 脂族和芳族化合物，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，包括但不限于在 5 位和 6 位取代有 C_1 - C_{20} 烷基或环烷基的降冰片烯。还包括此类烯烃的混合物以及此类烯烃与 C_4 - C_{40} 二烯烃化合物的混合物。

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，以及 1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯、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，其它 C_4 - $C_{40}\alpha$ -烯烃等。在某些实施方式中， α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或它们的组合。尽管任何含乙烯基的烃都潜在地可用于本发明的实施方式中，但实际上的问题(例如，单体可获得性、成本和从所得的聚合物中方便地除去未反应单体的能力)在单体的分子量变太高时会变得更加严重。

本申请所述的聚合方法非常适用于生产包括单亚乙烯基芳族单体的烯烃聚合物，所述单亚乙烯基芳族单体包括苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯等。具体地，含乙烯和苯乙烯的互聚物可通过遵循本申请的教导来制备。任选地，可制备具有改进的性质的互聚物，其包括乙烯、苯乙烯和 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃，任选地包括 C_4 - C_{20} 二烯。

适合的非共轭二烯单体可为具有 6 至 15 个碳原子的直链、支链或环状的烃二烯。适合的非共轭二烯的例子包括但不限于直链非环状二烯，例如，1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯；支链非环状二烯，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(dihydroocinene)的混合异构体；单环脂环族二烯，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；以及多环脂环族稠合和桥连的环二烯，例如，四氢茚、

甲基四氢茚、二环戊二烯、二环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯；烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基的降冰片烯，例如，5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯。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)。

可根据本发明实施方式制备的一类理想的聚合物是乙烯、 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃(尤其是丙烯)和任选的一种或多种二烯单体的弹性共聚物。用式 $CH_2=CHR^*$ 表示用于本发明该实施方式的优选的 α -烯烃，其中 R^* 是具有 1 至 12 个碳原子的线型或支化的烷基。适合的 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。基于丙烯的聚合物在本领域中一般称为 EP 或 EPDM 聚合物。用于制备这些聚合物(特别是多嵌段 EPDM 型聚合物)的合适的二烯包括含 4 至 20 个碳原子的共轭或非共轭的，直链或支链的，环状或多环状的二烯。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。

因为含二烯的聚合物包含交替的含较大量或较小量的二烯(包括不含)和 α -烯烃(包括不含)的链段或嵌段，所以可在不损失随后聚合物性质的情况下将二烯和 α -烯烃的总量降低。即，因为二烯和 α -烯烃单体优先结合在一种类型的聚合物嵌段中，而非均匀或随机地遍及整个聚合物，因此，可被更有效率地利用，且其后可更好地控制聚合物的交联密度。该可交联弹性体和固化产物具有有利的性质，包括较高的拉伸强度和较好的弹性回复。

在一些实施方式中，用两种结合不同量的共聚单体的催化剂制备的本发明互聚物具有 95:5 至 5:95 的由此形成的嵌段重量比率。理想的是，基于聚合物的总重量，弹性体聚合物具有 20 至 90%的乙烯含量、0.1 至 10%的二烯含量和 10 至 80%的 α -烯烃含量。更优选地，基于聚合物的总重量，多-嵌段弹性体聚合物具有 60 至 90%的乙烯含量、0.1 至 10%的二烯含量和 10 至 40%的 α -烯烃含量。优选的聚合物是高分子量聚合物，其具有 10,000 至约 2,500,000，优选为 20,000 至 500,000，更优选为 20,000 至 350,000 的重均分子量(M_w)，和少于 3.5，更优选为少于 3.0 的多分散性，和 1 至 250 的

门尼粘度(ML (1+4) 125°C)。更优选地,该聚合物具有 65 至 75%的乙烯含量、0 至 6%的二烯含量和 20 至 35%的 α -烯烃含量。

乙烯/ α -烯烃互聚物可通过在其聚合物结构中结合至少一种官能团而官能化。示例性官能团可以包括例如烯键式不饱和单-和双-官能羧酸、烯键式不饱和单-和双-官能羧酸酐,它们的盐和它们的酯。此类官能团可接枝至乙烯/ α -烯烃互聚物上,或者它可与乙烯和任选的其它共聚单体共聚以形成乙烯、官能共聚单体和任选的其它一种或多种共聚单体的互聚物。将官能团接枝至聚乙烯的方法描述于例如美国专利 4,762,890、4,927,888 和 4,950,541,将这些专利披露的全部内容通过引用的方式并入本文。一种特别有用的官能团是苹果酸酐。

存在于官能性互聚物中的官能团的量可以变化。官能团在共聚物型官能化互聚物中的存在量通常可以为至少约 1.0 重量%,优选为至少约 5 重量%,并且更优选为至少约 7 重量%。官能团在共聚物型官能化互聚物中的存在量通常将少于约 40 重量%,优选为少于约 30 重量%,并且更优选为少于约 25 重量%。

厚重织物

在所述织物中使用的乙烯/ α -烯烃互聚物的量取决于希望的应用和性能而不同。通常,所使用的互聚物越多,织物就将具有越高的拉伸性。在一种实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物通常占织物的至少约 0.5 重量%, 1 重量%, 2 重量%, 3 重量%, 4 重量%, 5 重量%, 6 重量%, 7 重量%, 8 重量%, 9 重量%, 10 重量%, 或 14 重量%, 至最高约 11 重量%, 12 重量%, 13 重量%, 14 重量%, 15 重量%, 16 重量%或 18 重量%。优选地,所述乙烯/ α -烯烃互聚物占织物的至少约 1 重量%至约 15 重量%,优选为至少约 1 重量%至约 10 重量%,更优选为约 1 重量%至约 3 重量%。次级蠕变率经常是这样的,即使得次级蠕变率与拉伸率的比率通常为小于 0.5,优选为小于 0.4,优选为小于 0.35,优选为小于 0.3,优选为小于 0.25,优选为小于 0.2,优选为小于 0.15,优选为小于 0.1,优选为小于 0.05。

作为乙烯/ α -烯烃互聚物的备选方案(或除它之外),所述弹性纤维可以包括聚烯烃共混物,所述聚烯烃共混物在交联之前具有小于 2.5 g/10 min 的总熔体指数(I_2),且密度范围为约 0.865 至 0.885 g/cm³。该聚烯烃共混物可以包括密度为约 0.855 至约 0.88 g/cm³的第一聚烯烃,和在 80°C 时残余结晶

度(residual crystallinity)大于 9%的第二聚烯烃。类似地,聚烯烃共混物可以具有约 0.855 至约 0.88 g/cm³ 的密度;大于 9%的在 80°C 时的残余结晶度;或同时具有约 0.855 至约 0.88 g/cm³ 的密度和大于 9%的在 80°C 时的残余结晶度。因此,本质上,所述织物包括第一聚烯烃、第二聚烯烃或第一聚烯烃和第二聚烯烃,所述聚烯烃含均匀支化的聚乙烯。然而,已经发现,如果纤维不包括至少一些乙烯/ α -烯烃互聚物,则可能偶尔地发生一些加工困难,例如在纺丝设备上的沉积。

所述厚重织物的重量将取决于希望的最终用途和/或希望的性能而不同。本申请提供的厚重织物通常具有至少约 10 盎司/平方码的重量(根据 ASTM D3776 测量)。在某些实施方式中,本申请提供的厚重织物具有至少约 10 盎司/平方码、10.5 盎司/平方码、11 盎司/平方码、11.5 盎司/平方码、12 盎司/平方码、12.5 盎司/平方码、13 盎司/平方码或者甚至多达 15 盎司/平方码或更多盎司/平方码的重量(根据 ASTM D3776 测量)。尽管不希望受限于任何特定理论,但是含乙烯/ α -烯烃互聚物的织物被认为与许多其它织物如 XLA[®]相比由于乙烯/ α -烯烃互聚物的独特性质(例如熔点)能够以较紧密的构造进行制造。因此能够将所得的织物制成较高重量。本发明织物经常呈现出优良的耐化学性(例如耐氯性或耐苛性(caustic resistance))和耐久性,即,它们历经重复暴露于加工条件(例如石磨水洗、染料-脱色(dye-stripping)和 PET-染色等)和操作条件(例如洗涤、干燥等)而保持它们的形状和手感。

可以制造含弹性纤维的厚重织物,使得它呈现出希望的拉伸率的量。尽管这取决于应用而不同,但是拉伸率的量通常为至少约 5%,优选为至少约 8,优选为至少约 9,优选为至少约 10,优选为至少约 11,优选为至少约 12,优选为至少约 13,优选为至少约 14,优选为至少约 18,优选为至少约 20,至最高多达 25%或更多。有利地,所述织物具有良好的永久变形,并因此按照 ASTM D3107 能够在解除拉伸力之后返回至接近于它的初始尺寸的值。

本申请提供的厚重织物经常能够经受得住包括化学和/或热处理的工业洗烫条件。在某些实施方式中,化学和/或热处理包括在至少 140°F 的温度暴露于 10 重量%的次氯酸钠溶液达至少 90 分钟的时段;在至少 140°F 的温度暴露于 5 重量%的高锰酸盐溶液达至少 90 分钟的时段;50 个在至少约 65°C 温度进行的工业洗烫循环;20 个全氯乙烯干洗循环;或丝光作用。因

为前述能力，本申请提供的一些厚重织物可能够经历诸如丝光作用、漂白和/或抗皱和阻燃整理的纺织工艺而无显著的次级蠕变。

在某些实施方式中，可用于本申请的纤维还包括交联的弹性纤维。在某些实施方式中，所述交联的弹性纤维的特征在于纤维由含聚烯烃共混物的组合物制造，所述聚烯烃共混物具有小于或等于 2.5 g/10 min 的总熔体指数(I_2)，且具有 0.865 至 0.885 g/cm³ 范围内的总密度(根据 ASTM D-792 测量)。

在某些实施方式中，本申请使用的纤维还包括其它聚合物，例如，无规乙烯共聚物如 AFFINITY® 或 ENGAGE®，传统聚乙烯如 HDPE、LLDPE、ULDPE、LDPE 和基于丙烯的聚合物如均聚 PP、无规共聚 PP 或基于 PP 的塑性体/弹性体，完全氢化的苯乙烯嵌段共聚物(也称为催化改性聚合物)或它们的组合。乙烯聚合物包括均匀支化的和基本线型的均匀支化的乙烯聚合物以及乙烯-苯乙烯互聚物。该其它聚合物的量取决于所希望的弹性和与所使用的特定乙烯/ α -烯烃互聚物的相容性而不同。

本申请提供的厚重织物经常还包括另一种材料，所述另一种材料经常包括纤维(包括任何已知的天然和合成纤维)，特别是非弹性纤维。这些其它纤维的典型是纤维素纤维、棉纤维、亚麻(flax)纤维、苧麻纤维、人造丝纤维、尼龙纤维、粘胶纤维、大麻纤维、羊毛(wool)纤维、蚕丝(silk)纤维、仿亚麻(linen)纤维、竹(bamboo)纤维、天丝(tencel)纤维、马海毛纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯纤维、聚烯烃纤维、其它纤维素纤维、蛋白质纤维或合成纤维，以及它们的混合物。所述其它纤维通常占本申请提供的厚重织物的约 1% 至约 99%。在一种实施方式中，其它材料或纤维占所述织物的小于约 99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、90%、88%、85%。在另一种实施方式中，其它材料或纤维占所述织物的约 95%、92% 或 90%。

如果希望，除了乙烯/ α -烯烃互聚物之外，还可以使用另外的拉伸材料。例如，乙烯/ α -烯烃互聚物纤维可以用于经向或纬向，而第二拉伸材料用于剩余方向。适合的另外的拉伸材料可以包括含有选自以下的聚合物的弹性纤维：聚对苯二甲酸丁二醇酯、斯潘德克斯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸三亚甲基酯或它们的混合物。该混合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚对苯二甲酸三亚甲基酯双组分纤维(例如，T-400™ 纤维)。尽管弹性

和性能取决于织物的材料和构造而不同，但是在经向上使用乙烯/ α -烯烃互聚物纤维以及在纬向上使用另外的拉伸材料可能是理想的。

在某些实施方式中，乙烯/ α -烯烃互聚物呈纤维的形式，具有的凝胶含量为约 10%至约 75% (以重量计)。在某些实施方式中，乙烯/ α -烯烃互聚物呈纤维的形式，具有的凝胶含量为约 10%、20%、30%、40%、50%、60%或约 75% (以重量计)。在某些实施方式中，乙烯/ α -烯烃互聚物呈纤维的形式，具有的凝胶含量为至少约 10%(以重量计)。这些纤维(无论在纱线中是纯的还是在纱线中与其它材料一起使用)可以单独使用，或者与其它纱线一起使用，以制造本申请提供的厚重织物。本申请提供的织物可以根据已知制作方法如机织(其中弹性纤维可以在经向上、纬向上或同时在经向上和纬向上)或针织进行制造。

取决于希望的应用，可以将纤维制成任何希望的尺寸和截面形状。对于许多应用，近似圆形的截面是理想的，因为这样减少摩擦。然而，也可以使用其它形状，例如三叶形或扁平(即，象“条带”一样的)形状。旦尼尔是纺织术语，其被定义为纤维每 9000 米长度所具有的克数。优选的尺寸包括至少约 1 旦尼尔，优选为至少约 20 旦尼尔，优选为至少约 50 旦尼尔，至最多约 180 旦尼尔，优选为最多约 150 旦尼尔，优选为最多约 100 旦尼尔，优选为最多约 80 旦尼尔。

所述纤维通常是弹性的且通常是交联的。所述纤维包括乙烯/ α -烯烃互聚物 and 任何适合的交联剂的反应产物，即，交联的乙烯/ α -烯烃互聚物。本申请使用的“交联剂”是将一种或多种优选为多数的纤维交联的任何方法。因此，交联剂可以是化合物，但不是必定为化合物。本申请使用的交联剂也包括电子束辐射、 β 辐射、 γ 辐射、电晕辐射(corona irradiation)、硅烷、过氧化物、烯丙基化合物和紫外线辐射，且存在交联催化剂或不存在交联催化剂。美国专利 6,803,014 和 6,667,351 披露了可用于本发明实施方式中的电子束辐射法。在一些实施方式中，交联聚合物的百分数为至少 10 重量%，优选为至少约 20 重量%，更优选为至少约 25 重量%，至最多约 75 重量%，优选为最多约 50 重量%(通过所形成的凝胶的重量百分数测量)。

取决于应用，所述纤维可以采取任何适合的形式，包括短纤维或粘合用纤维(binder fiber)。典型的例子可以包括连续长丝、单组分纤维或双组分纤维。在双组分纤维的情况中，它可以具有皮芯结构；海岛结构；并列式

结构; 基质-原纤结构; 或分段式馅饼结构(segmented pie structure)。便利地, 可以将常规纤维形成法用于制造前述纤维。该方法包括披露于例如美国专利 4,340,563; 4,663,220; 4,668,566; 4,322,027; 和 4,413,110 中的方法。

可用于本发明中的纤维在许多方面促进加工。首先, 本发明纤维比常规纤维较好地在线轴退绕。普通纤维由于其基础聚合物过度地应力松弛, 所以当呈圆形截面经常不能提供令人满意的退绕性能。此应力松弛与线轴的存续时间(age)成比例, 并可引起位于线轴最表面的长丝在表面上丧失夹持而变成松散的长丝束。然后, 当将此含常规纤维的线轴置于积极式喂纱机(即, Memminger-IRO)的卷轴上, 并开始旋转至工业速度(即 100 至 300 转/分钟)时, 松散的纤维被甩至线轴表面的侧边上, 并最终从线轴的边缘滑落。此故障被称作脱轨, 其表示常规纤维从包装的肩部或边缘滑落的趋势, 这种趋势扰乱了退绕工艺并最终引起机器停止运转。本发明纤维表现出明显更低程度的脱轨, 这允许了更高的生产量。

本发明的优选织物是粗斜棉布状的织物, 因为许多目前的用于处理粗斜棉布的工艺(例如, 石磨水洗或漂白)对于现有的弹性织物过于苛刻。

示例性厚重织物的制备

用于本申请提供的织物中的含乙烯/ α -烯烃互聚物的弹性纤维能够通过许多本领域已知的方法来形成。在一种实施方式中, 制造乙烯/ α -烯烃互聚物纤维, 并接着交联至约 10%至 75%凝胶。

然后制备包芯纱(core spun yarn), 所述包芯纱包括乙烯/ α -烯烃互聚物作为纱芯, 和其它短纤维或长丝纤维作为包覆材料, 所述其它短纤维或长丝纤维可以包括纤维素、芳族聚酰胺、对-芳族聚酰胺(para-aramids)、聚酯、羊毛、蚕丝等和它们的共混物。通常(但不是必需地), 纱线的每个末端包括一种或多种弹性纤维, 所述弹性纤维可以包括乙烯/ α -烯烃互聚物。包芯纱的支数范围通常为 2 至 50 Ne。在一种实施方式中, 包芯纱的支数范围为 2 至 45 Ne, 优选为 5 至 40 Ne, 优选为 6 至 40 Ne, 优选为 7 至 40 Ne, 优选为 10 至 40 Ne, 优选为 20 至 40 Ne, 优选为 2 至 30 Ne, 并且更优选为 5 至 30 Ne。在一种实施方式中, 将包芯纱用于纬向上。在一种实施方式中, 也可以将支数范围为 6 至 40 Ne 的含乙烯/ α -烯烃互聚物的包芯纱用于经纱以制造双弹力织物(bi-stretch fabric)。

含乙烯/ α -烯烃互聚物的嵌芯纱(core yarn)可以通过本领域中的任何已知方法制备。例如,能够通过数种方法用短纤维将嵌芯纱包覆,所述方法包括但不限于利用纱芯附件(core attachments)的环锭纺丝、双纱纺捻、喷气纺丝、德雷夫纺丝和气流纺丝。也可以用长丝纱线通过单层包覆、双层包覆或喷气包覆将含乙烯/ α -烯烃互聚物的纱线包覆。在一个方面,通过并丝或合股工艺将两股或更多股嵌芯纱结合起来。当将两股或更多股纱线结合时,一股包括乙烯/ α -烯烃互聚物纱芯,以及其它股可以包括乙烯/ α -烯烃互聚物和具有小于或等于约 2.5 g/10 min 的总熔体指数(I_2),且具有 0.865 至 0.885 g/cm³ 范围内的总密度的聚烯烃共混物。嵌芯纱还可以包括本申请讨论的其它聚合物。在一种实施方式中,纤维通过包芯纺纱或双纱纺捻制造。在一个方面,用于纬纱的纱线支数范围为约 7 至约 15 Ne 或约 5 至约 40 Ne。

在一种实施方式中,用于本申请提供的织物的织物结构是 2/1、3/1 的斜纹组织或平纹组织。在另一方面,也可以使用诸如席纹、多臂提花(dobby)、提花(jacquard)、细条纹(oxford)、缎纹、帆布织纹(canvas)的织物组织图。通常将织物这样地织造,即使其每股纬纱均含有弹性体纱芯,但是也可以将它们这样地织造,即使其每隔一股纱线含弹性体纱芯而其它纱线则不含弹性体纱芯。在某些实施方式中,将织物这样地制造,即使其每股经纱的支数皆相同,但是也可以使其经纱包含具有不同纱线支数的纱线。

在一种实施方式中,每英寸纬数为 20 至 70,优选为 30 至 60 或更优选为 40 至 50。在一种优选的实施方式中,每英寸纬数为 40 至 50。

织物整理步骤经包括另外的步骤。典型整理步骤的例子包括以下步骤中的一种或多种:烧毛工艺、洗涤、干燥、柔软整理、预缩整理、丝光工艺、衣物洗涤(石磨水洗、漂白、脱色、中和或漂洗、酶漂白(enzyme bleach)、云纹增白处理(marble white finishing)、去污、免烫整理、抗皱整理、阻燃整理等)。优选地,织物整理包括烧毛、洗涤、干燥和预缩。将织物收缩展开(并因此拉伸)所需要的临界温度经常在洗涤步骤期间实现,以及有时在 40 至 140°C 或 60 至 125°C 的范围内。在另一种实施方式中,优选的整理步骤包括烧毛、洗涤、柔软整理、干燥和预缩整理、热压预缩、施用去污、抗皱或阻燃整理。在某些实施方式中,也可以在将织物缝纫成衣物之后进行衣物洗涤。

在一个方面,本申请提供的织物是粗斜棉布。传统上,粗斜棉布是经常含棉的纺织品,其中纬纱经常在两股(二“双”)或更多股经纱纤维的下面经过,从而在织物的背面形成有些斜的棱线。许多目前的用于处理粗斜棉布的方法对于现有的弹力织物而言过于苛刻。因此,由本申请提供的弹力织物制造的粗斜棉布将能够经受得住目前的处理。在一种实施方式中,本申请提供的织物能够接着用于制造衣物和/或装潢(upholstery)。能够由所述织物制造的衣物的例子包括制服(uniform),特别是易受工业洗烫的出租制服。

测试方法

在下列实施例中,使用了下列分析技术:

用于样品 1-4 和 A-C 的 GPC 方法

使用配有设定为 160°C 的热针的自动化液体处理机械臂将足够的用 300 ppm Ionol 稳定的 1,2,4-三氯苯添加至每一干燥的聚合物样品,以得到 30 毫克/毫升的最终浓度。将小玻璃搅拌棒置于每一管内,并且将样品在以 250 rpm 旋转的加热轨道式摇床上加热至 160°C 并持续 2 小时。然后,将浓缩的聚合物溶液使用自动化液体处理机械臂和设定为 160°C 的热针稀释至 1 毫克/毫升。

将 Symyx Rapid GPC 系统用于测定每一样品的分子量数据。将设定为 2.0 毫升/分钟流速的 Gilson 350 泵用于泵送氮吹扫过的用 300 ppm Ionol 稳定的 1,2-二氯苯作为流动相,通过串联放置的且加热至 160°C 的三个 Plgel 10 微米(μm) Mixed B 300mm $\times$ 7.5mm 柱。使用 Polymer Labs ELS 1000 检测器,将蒸发器设定为 250°C,喷雾器设定为 165°C,氮气流速设定为 1.8 SLM(N_2 压强为 60-80 psi (400-600 kPa))。将聚合物样品加热至 160°C,并使用液体处理机械臂和热针将每一样品注射至 250 μl 回路内。使用两个转换回路和重叠注射进行聚合物样品的连续分析。将样品数据收集并使用 Symyx EpochTM 软件进行分析。将峰手工积分,以及所报告的分子量信息未对照聚苯乙烯标准校正曲线进行修正。

标准 CRYSTAF 法

支化分布是通过结晶分析分级(CRYSTAF)使用可以从西班牙巴伦西亚的 PolymerChar 商购得到的 CRYSTAF 200 仪器测定。将样品溶于 160°C 的 1,2,4-三氯苯(0.66 毫克/毫升)1 小时,并在 95°C 稳定 45 分钟。取样温度以

0.2°C/min 的冷却速率从 95°C 变动至 30°C。将红外线检测器用于测量聚合物溶液浓度。当温度下降聚合物结晶时测量累积可溶物浓度。累积曲线的分析导数反映聚合物的短链支化分布。

通过包含在 CRYSTAF 软件(版本 2001.b., 西班牙巴伦西亚的 PolymerChar)中的峰分析模块确定 CRYSTAF 峰温度和面积。CRYSTAF 峰发现程序识别出作为 dW/dT 曲线中的最大值的峰值温度, 以及在导数曲线中识别出的峰的两侧的最大正拐点之间的面积。为计算 CRYSTAF 曲线, 优选的处理参数是温度极限为 70°C 和修匀参数(smoothing parameters)为高于温度极限 0.1 且低于温度极限 0.3。

DSC 标准方法(排除样品 1-4 和 A-C)

差式扫描量热法结果是使用配有 RCS 冷却附件和自动进样器的 TAI 型号 Q1000 DSC 确定。使用 50 毫升/分钟的氮吹扫气体流。将样品在压机中压成薄膜并于约 175°C 熔融, 然后空气冷却至室温(25°C)。然后, 将 3-10 毫克的材料切成 6mm 直径的圆盘, 准确地称重, 置于轻铝锅内(约 50 毫克), 然后, 压接关闭(crimped shut)。用以下温度分布研究样品的热行为。将样品快速加热至 180°C 并恒温保持 3 分钟, 以除去任何先前的热历史。然后以 10°C/min 的冷却速率将样品冷却至 -40°C 并在 -40°C 保持达 3 分钟。其后以 10°C/min 的加热速率将样品加热至 150 °C。记录冷却和第二加热曲线。

相对于在 -30°C 和熔化终止之间绘出的线性基线, 将 DSC 熔化峰值按照热流速率(W/g)中的最大值进行测量。使用线性基线, 将熔解热按照 -30°C 和熔化终止间的熔融曲线下的面积进行测量。

GPC 方法(排除样品 1-4 和 A-C)

凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories 型号 PL-210 或 Polymer Laboratories 型号 PL-220 仪器构成。使柱和传送带隔室在 140°C 运行。使用 3 个 Polymer Laboratories 10-微米 Mixed-B 柱。溶剂为 1,2,4-三氯苯。将样品以 0.1 克聚合物在 50 毫升含 200 ppm 丁基化羟基甲苯(BHT)的溶剂中的浓度制备。通过在 160°C 轻微搅拌 2 小时来制备样品。所用注入体积为 100 微升, 流速为 1.0 毫升/分钟。

用分子量为 580 至 8,400,000 的 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行 GPC 柱组件的校正, 以 6 种“鸡尾酒”混合物的形式布置, 其中各个分子量之间的间隔为至少十倍(decade)。所述标准物购自 Polymer Laboratories

(Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000 以在 50 毫升溶剂中 0.025 克制备聚苯乙烯标准物，对于分子量小于 1,00,000 以在 50 毫升溶剂中 0.05 克制备聚苯乙烯标准物。在 80°C 温和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物，并按最高分子量组分递减的顺序，以使降解最小化。利用下面的方程(如 Williams 和 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6,621 (1968)中所述)将聚苯乙烯标准峰分子量转化为聚乙烯分子量： $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 进行聚乙烯当量分子量计算。

压缩变定

压缩变定是根据 ASTM D 395 测量。样品通过以下方法制备：堆积 3.2 mm、2.0 mm 和 0.25 mm 厚的 25.4 mm 直径圆盘，直至达到 12.7 mm 的总厚度。在下列条件下用热压机模塑的 12.7 厘米×12.7 厘米的压塑样片上切割圆盘：在 190°C 以 0 压力持续 3 分钟，然后在 190°C 以 86 MPa 持续 2 分钟，然后在 86 MPa 用冷流水在压机内部冷却。

密度

根据 ASTM D1928 制备用于密度测量的样品。在样品压制的 1 小时内利用 ASTM D792 方法 B 进行测量。

挠曲模量/割线模量/储能模量

使用 ASTM D 1928 对样品进行压塑。根据 ASTM D-790 测量挠曲模量和 2%割线模量。根据 ASTM D 5026-01 或者等同技术测量储能模量。

光学性质

使用热压机(Carver 型号#4095-4PR1001R)压塑 0.4 mm 厚的膜。将粒料置于聚四氟乙烯片之间，在 190 °C 于 55 psi (380 kPa)加热 3 分钟，再于 1.3 MPa 达 3 分钟，然后于 2.6 MPa 达 3 分钟。然后，在 1.3 MPa 用流动冷水将该薄膜在压机中冷却 1 分钟。将压塑膜用于光学测量、拉伸行为、回复性和应力松弛。

使用 BYK Gardner Haze-gard 如 ASTM D 1746 所规定测量透明度。

使用 BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45°如 ASTM D-2457 所规定测量 45°光泽度。

基于 ASTM D 1003 过程 A，使用 BYK Gardner Haze-gard 测量内雾度。将矿物油施用于膜表面以除去表面刮痕。

机械性质：拉伸、滞后和撕裂

使用 ASTM D 1708 微拉伸试样测量单轴拉伸中的应力-应变行为。用 Instron 以 $500\% \text{ min}^{-1}$ 在 21°C 拉伸样品。根据 5 个试样的平均值报告拉伸强度和断裂伸长率。

用 InstronTM 仪器, 使用 ASTM D 1708 微拉伸试样从循环性加载至 100% 和 300% 应变而测定 100% 和 300% 滞后。在 21°C 将样品以 $267\% \text{ 分钟}^{-1}$ 加载和卸载 3 个循环。使用环境室(environmental chamber)进行在 300% 和 80°C 的循环性实验。在 80°C 实验中, 在测试前, 使样品在测试温度平衡 45 分钟。在 21°C 和 300% 应变的循环性实验中, 记录第一卸载循环的 150% 应变的回缩应力。从第一卸载循环使用载荷返回至基线时的应变计算所有实验的回复百分率。将回复百分率定义为:

$$\% \text{回复} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

其中, ε_f 是循环性加载的应变, 且 ε_s 是第一卸载循环期间载荷返回至基线时的应变。

使用配有环境室的 InstronTM 仪器在 50% 应变和 37°C 测量应力松弛 12 小时。量器(gauge)几何形状是 $76 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 。在环境室内在 37°C 平衡 45 分钟后, 将样品以 $333\% \text{ 分钟}^{-1}$ 拉伸至 50% 应变。将应力作为时间的函数记录 12 小时。12 小时后的应力松弛百分率使用下式计算:

$$\% \text{应力松弛} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

其中, L_0 是时间为 0 时 50% 应变的载荷, 且 L_{12} 是在 12 小时后 50% 应变的载荷。

在具有 0.88 g/cc 或更少的密度的样品上使用 InstronTM 仪器进行拉伸切口撕裂实验。几何形状是由 $76 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 的计量段组成, 且在试样长度一半处具有切入试样中的 2 mm 切口。将样品在 21°C 以 508 mm 分钟^{-1} 拉伸至断裂。以应力-伸长率曲线最高达最大载荷时的应变下的面积计算撕裂能量。报告至少 3 个样品的平均值。

TMA

在 30 mm 直径 $\times 3.3 \text{ mm}$ 厚的压塑圆盘上进行热机械分析(针入温度), 所述压塑圆盘是在 180°C 和 10 MPa 模塑压力进行 5 分钟, 然后空气骤冷而形

成。所用仪器是可得自 Perkin-Elmer 的品牌 TMA 7。在该测试中,将具有 1.5 mm 半径尖端(P/N N519-0416)的探针以 1N 的力施用于样品圆片的表面。以 5°C/min 从 25°C 升温。将探针针入距离作为温度的函数进行测量。当探针针入样品中 1 mm 时,结束实验。

DMA

在压塑圆盘上测量动态机械分析(DMA),所述压塑圆盘是在热压机中于 180°C 和 10 MPa 压力下进行 5 分钟,然后在压机中以 90°C/min 水冷而形成。使用配有测试扭矩用的双悬臂固定装置的 ARES 受控应变流变仪(TA Instruments)进行测试。

压制 1.5mm 板材并切成尺寸为 32 × 12mm 的试条。将样品两端夹在分开 10mm(夹具间距 ΔL)的固定装置之间,且施加 -100°C 至 200°C 的连续温阶(每阶是 5°C)。在每一温度时,以 10 rad/s 的角频率测量扭转模量 G' ,应变幅度保持在 0.1%和 4%之间以确保扭矩足够并且测量保持在线性状态。

保持 10 g 的初始静力(自动拉伸模式),以防止发生热膨胀时样品中的松弛。因此,夹具间距 ΔL 随着温度提高,特别是温度在聚合物样品的熔点或软化点之上时更是如此。在最高温度或者当固定装置之间的间距达到 65 mm 时,停止试验。

熔体指数

根据 ASTM D 1238,条件 190°C/2.16 千克测量熔体指数或 I_2 。也根据 ASTM D 1238,条件 190°C/10 千克测量熔体指数或 I_{10} 。

ATREF

根据美国专利 4,798,081 和 Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)中所述的方法进行分析用温升淋洗分级(ATREF)分析,将它们的全部内容通过引用的方式并入本文。将待分析的组合物溶于三氯苯中,并通过以 0.1°C/分钟的冷却速率将温度缓慢降至 20°C 来使其在包含惰性载体(不锈钢丸)的柱中结晶。该柱配有红外检测器。然后通过以 1.5°C/min 的速率将洗脱溶剂(三氯苯)的温度从 20°C 缓慢升至 120°C 来从柱中洗脱结晶聚合物样品,从而产生 ATREF 色谱曲线。

^{13}C NMR 分析

通过向 10 mm NMR 管中的 0.4 g 样品添加 3 克四氯乙烷- d^2 /邻二氯苯

50/50 混合物来制备样品。通过将 NMR 管及其内容物加热至 150°C 使样品溶解和均化。对应 100.5 MHz 的 ^{13}C 共振频率, 使用 JEOL Eclipse™ 400MHz 分光计或 Varian Unity Plus™ 400MHz 分光计收集数据。使用 4000 瞬变/数据文件, 以 6 秒脉冲重复延迟, 获得数据。对于定量分析, 为了实现最小的信噪比, 将多个数据文件加至一起。谱宽为 25000 Hz, 最小文件大小为 32K 数据点。在 130°C 以 10 mm 宽谱带探针分析样品。使用 Randall 的三元组法(Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989))测定共聚单体结合, 将其全部内容通过引用的方式并入本文。

通过 TREF 的聚合物分级

通过在 160°C 搅拌 4 小时将 15-20 克聚合物溶于 2 升 1,2,4-三氯苯(TCB)而进行大规模 TREF 分级。通过 15psig(100kPa)氮气将聚合物溶液置于 3 英寸×4 英尺(7.6 厘米×12 厘米)钢柱上, 所述钢柱填充有 30-40 目(600-425 μm)球状的技术质量玻璃珠粒(可得自 Potters Industries, HC 30Box 20. Brownwood, TX, 76801)和不锈钢的 0.028"(0.7mm)直径的钢丝切丸(cut wire shot)(可得自 Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120)的 60:40(v:v)混合物。将该柱浸于初始设置成 160 °C 的热控油套中。首先将管柱弹道式(ballistically)冷却至 125°C, 然后, 以 0.04°C/分钟缓慢冷却至 20°C, 并维持 1 小时。将新鲜 TCB 以约 65 毫升/分钟引入, 同时使温度以 0.167 °C/分钟升高。

将来自制备性 TREF 柱的约 2000 毫升的部分洗脱液收集在 16 站热级分收集器(16 station heated fraction collector)中。使用旋转蒸发器将每一级分中的聚合物浓缩, 直至剩余约 50 至 100 ml 的聚合物溶液。将该浓缩溶液静置过夜, 然后添加过量的甲醇, 过滤并淋洗(包括最后的淋洗在内大约 300-500 ml 的甲醇)。过滤步骤是利用 5.0 μm 聚四氟乙烯涂覆的滤纸(可得自 Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750)在 3 位置真空辅助过滤站上进行的。将滤得的级分在 60 °C 的真空烘箱中干燥过夜, 并在分析天平上称量, 然后用于进一步测试。

熔体强度

熔体强度(MS)是使用配有 2.1 mm 直径的 20:1 模头的毛细管流变仪以入口角度约 45 度测量的。在使样品在 190°C 平衡 10 分钟之后, 以 1 英寸/分钟(2.54 厘米/分钟)的速率运行活塞。标准测试温度为 190°C。将样品以 2.4

毫米/秒²的加速度单轴拉伸至位于模头以下 100 mm 的一组加速夹 (accelerating nips)。将所需的拉伸力作为夹辊的卷绕速度的函数记录。将在测试中得到的最大拉伸力定义为熔体强度。在聚合物熔体呈现出拉伸共振的情况下, 将拉伸共振开始之前的拉伸力视为熔体强度。将熔体强度以百分之一牛顿(“cN”)记录。

催化剂

如果使用, 术语“过夜”是指大约 16-18 小时的时间, 术语“室温”是指 20-25°C 的温度, 以及术语“混合烷烃”是指可以从 ExxonMobil Chemical Company 以商品名 Isopar E[®] 商购得到的 C₆₋₉ 脂族烃混合物。如果本申请中的化合物名称与其结构示意图不符, 则应以结构示意图为准。所有金属络合物的合成和所有筛选实验的制备都是使用干燥箱技术在干燥氮气气氛中进行的。所用的所有溶剂是 HPLC 级的并且在使用之前进行干燥。

MMAO 是指改性的甲基铝氧烷, 可以从 Akzo-Nobel Corporation 商购得到的三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。

催化剂(B1)的制备如下进行。

a) 制备(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)甲基亚胺

向 10 mL 异丙基胺添加 3,5-二-叔丁基水杨醛(3.00 g)。溶液快速变成亮黄色。在环境温度搅拌 3 小时之后, 在真空下除去挥发物, 得到亮黄色的结晶固体(产率 97%)。

b) 制备 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-氧基)•二苄基锆

将(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(605 mg, 2.2 毫摩尔)于 5 mL 甲苯中的溶液缓慢加至 Zr(CH₂Ph)₄ (500 mg, 1.1 毫摩尔)于 50 mL 甲苯中的溶液。将所得的深黄色溶液搅拌 30 分钟。减压下除去溶剂, 得到目标产物, 为红棕色的固体。

催化剂(B2)的制备如下进行。

a) 制备(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺

将 2-甲基环己基胺(8.44 mL, 64.0 毫摩尔)溶于甲醇(90 mL)中, 并添加二-叔丁基水杨醛(10.00 g, 42.67 毫摩尔)。将反应混合物搅拌 3 小时, 然后冷却至 -25°C 达 12 小时。将所得的黄色固体沉淀通过过滤收集, 并用冷甲醇(2 × 15 mL)洗涤, 然后在减压下干燥。得到 11.17 g 黄色固体。¹H NMR

与目标产物(异构体混合物)一致。

b)制备二-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)•二苄基锆

将(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(7.63 g, 23.2 毫摩尔)于 200 mL 甲苯中的溶液缓慢添加至 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5.28 g, 11.6 毫摩尔)于 600 mL 甲苯中的溶液中。将所得的深黄色溶液在 25°C 搅拌 1 小时。用 680 mL 甲苯进一步稀释该溶液, 得到浓度为 0.00783 M 的溶液。

助催化剂 1 甲基二(C_{14-18} 烷基)铵盐的四(五氟苯基)硼化物(此后称为脂肪族长链铵硼化物(armeenium borate))的混合物, 其基本上如 USP 5,919,9883 的实施例 2 所披露, 通过长链三烷基胺(ArmeenTM M2HT, 可得自 Akzo-Nobel, Inc.)、HCl 和 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的反应而制备。

助催化剂 2 混合 C_{14-18} 烷基二甲基铵盐的双(三(五氟苯基)-铝烷)-2-十一烷基咪唑化物(imidazolide), 根据 USP 6,395,671 的实施例 16 制备。

穿梭剂 所使用的穿梭剂包括二乙基锌(DEZ, SA1)、二(异丁基)锌(SA2)、二(正己基)锌(SA3)、三乙基铝(TEA, SA4)、三辛基铝(SA5)、三乙基镓(SA6)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)(SA7)、异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)胺化物)(SA8)、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、双(正十八烷基)异丁基铝(SA10)、异丁基铝双(二(正戊基)胺化物)(SA11)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)(SA12)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)胺化物)(SA13)、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)(ethylaluminum bis(t-butyl dimethylsiloxide, SA14)、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)胺化物)(SA15)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(SA16)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(SA17)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)(SA18)、乙基铝双(2,6-二苯基苯氧化物)(SA19)和乙基铝双(叔丁基氧化物)(SA20)。

实施例 1-4, 对比例 A-C

通用高产量平行聚合条件

使用可得自 Symyx technologies, Inc. 的高产量平行聚合反应器(PPR)进行聚合, 且基本上根据美国专利 6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658 和 6,316,663 进行操作。在 130°C 和 200 psi (1.4 MPa) (在存在所需要的乙烯的情况下)使用以所用的总催化剂计 1.2 当量的助催化剂 1 (当 MMAO 存在时是 1.1 当量)进行乙烯共聚合反应。在含 6 × 8 排列的 48 个独立反应器单元(配

有预称重的玻璃管)的平行压力反应器(PPR)中进行一系列聚合。每一反应器单元中的工作体积为 6000 μL 。在独立搅拌桨提供搅拌的情况下,对每一单元进行温度和压力控制。将单体气体和淬灭气体直接送入(plumbed)PPR 单元内,且通过自动阀控制。通过注射器向每一反应器单元中自动加入液体试剂,并且储备溶剂是混合烷烃。添加顺序为混合烷烃溶剂(4 ml)、乙烯、1-辛烯共聚单体(1 ml)、助催化剂 1 或者助催化剂 1/MMAO 混合物、穿梭剂以及催化剂或者催化剂混合物。当使用助催化剂 1 和 MMAO 的混合物或者两种催化剂的混合物时,将这些试剂在小瓶中预混,然后立即加至反应器中。当在实验中省略了试剂时,维持上述其它添加顺序。聚合进行大约 1-2 分钟,直至达到预定的乙烯消耗。在用 CO 淬灭之后,冷却反应器并卸载玻璃管。将这些管转移至离心/真空干燥单元中,并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 小时。将含干燥聚合物的管称重,该重量与皮重之间的差值给出了聚合物的净收率。结果列于表 1 中。在表 1 和本申请的其它地方,对比化合物以星号(*)示出。

实施例 1-4 阐明通过本发明合成了线型嵌段共聚物,这由如下所证实:当存在 DEZ 时形成非常窄的 MWD,基本上是单峰共聚物;当不存在 DEZ 时形成双峰宽分子量分布的产物(分别制成的聚合物的混合物)。由于已知催化剂(A1)比催化剂(B1)使更多的辛烯结合,所以所得的本发明共聚物的不同嵌段或链段可以根据支化度或密度进行区分。

表 1

实施 例	催化剂 (A1) (μmol)	催化剂 (B1) (μmol)	助催化 剂 (μmol)	MMAO (μmol)	穿梭剂 (μmol)	产量 (g)	M_n	M_w/M_n	己基 ¹
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32	-
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 ²	5.5
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

¹ 每 1000 个碳的 C_6 或者更高级链含量

² 双峰分子量分布

可以看出,与在没有穿梭剂条件下制备的聚合物相比,根据本发明制备的聚合物具有相对窄的多分散性(M_w/M_n)和较大的嵌段-共聚物含量(三聚物、四聚物或更大)。

通过参考图测定了表 1 聚合物的进一步表征数据。更具体地, DSC 和 ATREF 结果显示如下:

实施例 1 的聚合物的 DSC 曲线显示 115.7°C 的熔点(T_m), 且具有 158.1 J/g 的溶解热。相应的 CRYSTAF 曲线在 34.5°C 显示最高峰, 且具有 52.9% 的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 81.2°C。

实施例 2 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 109.7°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 214.0 J/g 的溶解热。相应的 CRYSTAF 曲线在 46.2°C 显示最高峰, 且具有 57.0% 的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 63.5°C。

实施例 3 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.7°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 160.1 J/g 的溶解热。相应的 CRYSTAF 曲线在 66.1°C 显示最高峰, 且具有 71.8% 的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 54.6°C。

实施例 4 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 104.5°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 170.7 J/g 的溶解热。相应的 CRYSTAF 曲线在 30°C 显示最高峰, 且具有 18.2% 的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 74.5°C。

对比例 A 的 DSC 曲线显示 90.0°C 的熔点(T_m), 且具有 86.7 J/g 的溶解热。相应的 CRYSTAF 曲线在 48.5°C 显示最高峰, 且具有 29.4% 的峰面积。这些值均与低密度的树脂一致。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 41.8°C。

对比例 B 的 DSC 曲线显示 129.8°C 的熔点(T_m), 且具有 237.0 J/g 的溶解热。相应的 CRYSTAF 曲线在 82.4°C 显示最高峰, 且具有 83.7% 的峰面积。这些值均与高密度的树脂一致。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 47.4°C。

对比例 C 的 DSC 曲线显示 125.3°C 的熔点(T_m), 且具有 143.0 J/g 的溶解热。相应的 CRYSTAF 曲线在 81.8°C 显示最高峰, 且具有 34.7% 的峰面积, 以及在 52.4 °C 显示较低的结晶峰。两峰之间的间隔与高结晶和低结晶聚合物的存在一致。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 43.5°C。

实施例 5-19, 对比例 D-F, 连续溶液聚合, 催化剂 A1/B2 + DEZ

在配有内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器中进行连续溶液聚合。在配有用于控制温度的夹套和内部热电偶的 3.8 L 反应器中, 加入已纯化的混合烷烃溶剂(可得自 ExxonMobil Chemical Company 的 Isopar™ E)、

2.70 磅/小时(1.22 千克/小时)的乙烯、1-辛烯和氢气(如果使用)。通过质量流量控制器测量进入反应器的溶剂进料。变速隔膜泵控制进入反应器的溶剂流速和压力。在泵排放时,取侧流提供用于催化剂和助催化剂注射管线以及反应器搅拌器的冲洗流。通过 Micro-Motion 质量流量计测量这些流,并通过控制阀或通过针阀的手工调节进行控制。将剩余的溶剂与 1-辛烯、乙烯和氢(如果使用)合并,并供至反应器中。使用质量流量控制器来按需要向反应器输送氢。在进入反应器之前,使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。此流进入反应器的底部。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液,且将其与催化剂冲洗溶剂合并,并引入反应器的底部。在剧烈搅拌条件下将反应器在 500 psig (3.45 MPa)全液体(liquid-full)运行。通过反应器顶部的排出管线将产物移除。反应器的所有排出管线都用蒸汽加热并绝热。将少量水与任何稳定剂或其它添加剂一起添加至排出管线中并使该混合物通过静态混合器,由此终止聚合。然后使产品流在脱挥发分之前通过热交换器进行加热。使用排气式挤出机和水冷造粒机挤出,从而回收聚合物产品。工艺细节和结果示于表 2 中。选择的聚合物的性质列于表 3。

表 2 制备示例性聚合物的工艺细节

实施 例	C ₈ H ₁₆ kg/hr	溶剂	H ₂ scm ¹	T °C	Al ² ppm	Al ² kg/hr	催化剂 B2 ³ ppm	B2 kg/hr	DEZ 浓度 %	DEZ 流速 kg/hr	DEZ 流速 kg/hr	助催化 剂浓度 ppm	助催化 剂流速 kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	聚合 速度 ⁵ kg/hr	转化 率 %	固体 %	效率 ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	--	0.19	0.32	820	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	--	--	109	0.10	0.19	"	1743	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	--	--	"	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

* 对比例, 不是本发明的实施例

¹ 标准 cm³/min² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基](2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]•二甲基铵³ 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)•二苄基铵⁴ 在反应器中的摩尔比⁵ 聚合物生产速度⁶ 在反应器中乙烯转化百分率⁷ 效率, kg 聚合物/g M, 其中 g M = g Hf + g Zr

表 3 示例性聚合物的性质

实施 例	密度 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	溶解热 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面积 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

如前实施例，用 DSC 和 ATREF 测试所得的聚合物。结果如下：

实施例 5 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 119.6°C 熔点(T_m)的峰，且具有 60.0 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 47.6°C 显示最高峰，且具有 59.5%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 72.0°C。

实施例 6 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 115.2°C 熔点(T_m)的峰，且具有 60.4 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 44.2°C 显示最高峰，且具有 62.7%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 71.0°C。

实施例 7 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 121.3°C 熔点(T_m)的峰，且具有 69.1 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 49.2°C 显示最高峰，且具有 29.4%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 72.1°C。

实施例 8 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 123.5°C 熔点(T_m)的峰，且具有 67.9 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 80.1°C 显示最高峰，且具有 12.7%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 43.4°C。

实施例 9 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.6°C 熔点(T_m)的峰，且具有 73.5 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 80.8°C 显示最高峰，且具有 16.0%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 的差是 43.8°C。

实施例 10 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 115.6°C 熔点(T_m)的峰，且具有 60.7 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 40.9°C 显示最高峰，且具有 52.4%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 74.7°C。

实施例 11 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 113.6°C 熔点(T_m)的峰，且具有 70.4 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 39.6°C 显示最高峰，且具有 25.2%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 74.1°C。

实施例 12 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 113.2°C 熔点(T_m)的峰，且具有 48.9 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线显示无等于或高于 30°C 的峰。(为进一步计算，将 T_{crystaf} 设定为 30°C)。DSC T_m 和 T_{crystaf} 的差是 83.2°C。

实施例 13 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 114.4°C 熔点(T_m)的峰，且具有 49.4 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 33.8°C 显示最高峰，且具有 7.7%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 84.4°C。

实施例 14 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.8°C 熔点(T_m)的峰，且具有 127.9 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 72.9°C 显示最高峰，且具有 92.2%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 的差是 47.9°C。

实施例 15 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 114.3°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 36.2 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 32.3°C 显示最高峰, 且具有 9.8% 的峰面积。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 间的差是 82.0°C。

实施例 16 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 116.6°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 44.9 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 48.0°C 显示最高峰, 且具有 65.0% 的峰面积。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 间的差是 68.6°C。

实施例 17 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 116.0°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 47.0 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 43.1°C 显示最高峰, 且具有 56.8% 的峰面积。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 间的差是 72.9°C。

实施例 18 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.5°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 141.8 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 70.0°C 显示最高峰, 且具有 94.0% 的峰面积。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 的差是 50.5°C。

实施例 19 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.8°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 174.8 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 79.9°C 显示最高峰, 且具有 87.9% 的峰面积。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 间的差是 45.0°C。

对比例 D 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 37.3°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 31.6 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线显示无等于或高于 30°C 的峰。这些数值皆与低密度的树脂一致。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 间的差是 7.3°C。

对比例 E 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.0°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 179.3 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 79.3°C 显示最高峰, 且具有 94.6% 的峰面积。这些数值皆与高密度的树脂一致。DSC T_m 与 $T_{crystaf}$ 间的差是 44.6°C。

对比例 F 的聚合物的 DSC 曲线显示出具有 124.8°C 的熔点(T_m)的峰, 且具有 90.4 J/g 的溶解热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 77.6°C 显示最高峰, 且具有 19.5% 的峰面积。此二峰间的间隔与高结晶和低结晶聚合物的存在一致。DSC T_m 与 $T_{crystaf}$ 间的差是 47.2°C。

物理性质测试

评估聚合物样品的物理性质, 例如耐高温性质(以 TMA 温度测试证实)、粒料粘连强度、高温回复性、高温压缩变定和储能模量比率($G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$)。在测试中包含数种可商购得到的聚合物: 对比例 G* 是基本线型的乙烯/1-辛烯共聚物(AFIFINITY[®], 可得自 The Dow Chemical

Company), 对比例 H*是弹性体的基本线型的乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY[®] EG8100, 可得自 The Dow Chemical Company), 对比例 I 是基本线型的乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY[®] PL1840, 可得自 The Dow Chemical Company), 对比例 J 是氢化的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯的三嵌段共聚物(KRATON[™] G1652, 可得自 KRATON Polymers), 对比例 K 是热塑性硫化橡胶(TPV, 含有分散在其内的交联弹性体的聚烯烃共混物)。结果列于表 4。

表 4: 高温机械性质

实施例	TMA-1mm 针入(°C)	粒料粘连强度 lb/ft ² (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	300 %应变回复 率(80°C)(%)	压缩变定 (70°C) (%)
D*	51	-	9	失败	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6.8)	9	失败	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失败	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463 (22.2)	89	失败	100
H*	70	213 (10.2)	29	失败	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	失败	100
K*	152	-	3	-	40

在表 4 中, 对比例 F(其是同时使用催化剂 A1 和 B1 聚合得到的两种聚合物的物理共混物)的 1 mm 针入温度为约 70°C, 而实施例 5-9 的 1 mm 针入温度为 100°C 或更高。此外, 实施例 10-19 的 1 mm 针入温度均高于 85°C, 其中大多数的 1 mm TMA 温度高于 90°C 或者甚至高于 100°C。这显示与物理共混物相比新型聚合物在较高的温度具有较好的尺寸稳定性。对比例 J(商用 SEBS)具有约 107°C 的良好 1 mm TMA 温度, 但其具有约 100%的极差(高

温 70°C)压缩变定,且在高温(80°C)300%应变回复期间也未回复(样品断裂)。因此,此示例性聚合物具有独特的性质组合,这些独特的性质组合即使在一些可购得的高性能热塑性弹性体中也不可获得。

相似地,表 4 对于本发明聚合物显示 6 或更低的低(良好)储能模量比率 $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$,而物理共混物(对比例 F)具有 9 的储能模量比率,并且相似密度的无规乙烯/辛烯共聚物(对比例 G)具有高一数量级的储能模量比率(89)。理想的是,聚合物的储能模量比率尽可能接近 1。这些聚合物相对较不受温度影响,且从这些聚合物制得的制品可在广泛温度范围内有效地使用。此低储能模量比率和不受温度影响的特征在弹性体应用中,例如在压敏性粘合剂制剂中特别有用。

表 4 中的数据还阐明本发明聚合物具有改进的粒料粘连强度。具体地,实施例 5 的粒料粘连强度为 0 MPa,这意味在测试条件下其是自由流动的,作为比较,对比例 F 和 G 显示出相当的粘连作用。粘连强度是重要的,这是因为具有大的粘连强度的聚合物的大批运输可导致在储藏或运输时产品结块或者粘在一起,从而得到差的操作性。

本发明聚合物的高温(70°C)压缩变定通常是良好的,这意味着通常少于约 80%,优选为少于约 70%,并且特别为少于约 60%。相反地,对比例 F、G、H 和 J 皆具有 100%的 70°C 压缩变定(最大可能值,表示无回复)。良好的高温压缩变定(低数值)对于例如垫片、窗框和 o 形环等的应用是特别需要的。

表 5 环境温度机械性能

实施 例	挠曲 模量 (MPa)	拉伸模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa) ¹	断裂 伸长率 ¹ (%)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	磨损： 机械损失 (mm ³)	拉伸切口 撕裂强度 (mJ)	21℃的 100%应变 回复率 (%)	21℃的 300 %应变 回复率 (%)	150%应变 时的回缩 应力(kPa)	21℃的压缩 应变 (%)	50%应变时 的应力松弛 ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

1. 以 51 厘米/分钟进行测试

2. 在 38℃测量 12 小时

表 5 显示新型聚合物以及各种对比聚合物在环境温度的机械性质结果。可看出, 本发明聚合物在依据 ISO 4649 测试时具有良好耐磨性, 一般是显示少于 90 mm³, 优选为少于约 80 mm³, 且特别是少于约 50 mm³ 的体积损失。在此测试中, 较高数值表示较高体积损失和从而耐磨性较低。

本发明聚合物的通过拉伸切口撕裂强度测量的撕裂强度一般是 1000 mJ 或更高, 如表 5 所示。本发明聚合物的撕裂强度可高达 3000 mJ, 或甚至高达 5000 mJ。对比聚合物一般具有不高于 750 mJ 的撕裂强度。

表 5 也显示本发明聚合物具有比一些对比样品更好的在 150%应变的回缩应力(由较高的回缩应力值证明)。对比例 F、G 和 H 在 150%应变时具有 400 kPa 或更少的回缩应力值, 而本发明聚合物在 150%应变时具有 500 kPa(实施例 11)至高达约 1100 kPa(实施例 17)的回缩应力值。对于弹性应用, 例如弹性纤维和织物, 特别是非织造的织物, 具有高于 150%回缩应力值的聚合物是相当有用的。其它应用包括尿布、卫生用品和医疗用衣物的束腰带应用, 例如, 垂悬带(tabs)和弹性带。

表 5 还显示, 相对于例如对比例 G, 本发明的聚合物还具有改善的(较低的)应力松弛(在 50%的应变时)。较低的应力松弛意味着该聚合物在应用中较好地保持其力, 例如尿布和在体温时期望长期保持弹性性质的其它衣物。

光学测试

表 6 聚合物光学性质

实施例	内雾度(%)	透明度(%)	45° 光泽度(%)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60

19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

表 6 中报告的光学性质是基于基本缺乏取向的压模成型膜。由于在聚合中使用的链穿梭剂量变化而造成的结晶尺寸变化，聚合物的光学性质可在广泛范围内变化。

多嵌段共聚物的萃取

进行实施例 5、7 和对比例 E 的聚合物的萃取研究。在实验中，将聚合物样品称取至玻璃烧结萃取套管中，且装配至 Kumagawa 型萃取器内。用氮气吹扫具有样品的萃取器，且将 350 毫升的二乙醚装入 500 毫升圆底烧瓶。然后，将烧瓶装配至萃取器。将醚加热并同时搅拌。在醚开始冷凝在套管内时记录时间，且在氮气下进行萃取 24 小时。此时，停止加热，且使溶液冷却。将萃取器中剩余的任何醚返回至烧瓶。在真空下于环境温度蒸发烧瓶内的醚，且用氮气将所得的固体吹扫干燥。使用己烷连续清洗，将所有残留物转移至已称重的瓶内。然后，用另一氮气吹扫将混合的己烷清洗物蒸发，且使残留物在 40°C 真空干燥过夜。用氮气将萃取器中的所有残余醚吹扫干燥。

然后，将装有 350 毫升己烷的第二个干净圆底烧瓶与萃取器连接。在搅拌下将己烷加热至回流，且在第一次注意到己烷冷凝至套管内后维持回流 24 小时。然后，停止加热，并使烧瓶冷却。将萃取器内剩余的所有己烷转移回到烧瓶。通过在真空下于环境温度蒸发将己烷除去，且使用连续的己烷清洗将烧瓶内剩余的所有残留物转移至已称重的瓶内。通过氮气吹扫将烧瓶内的己烷蒸发，且使残留物在 40°C 真空干燥过夜。

将萃取后留在套管内的聚合物样品从套管转移至已称重的瓶内，且在 40°C 真空干燥过夜。结果列于表 7。

表 7

样品	重量 (g)	醚可溶 物(g)	醚可溶 物(%)	C ₈ mol% ¹	己烷可 溶物(g)	己烷可 溶物 (%)	C ₈ mol% ¹	残余 C ₈ mol% ¹
对比例 F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5

实施例 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
实施例 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹ 通过 ¹³C NMR 测定

其它聚合物实施例 19 A-J, 连续溶液聚合, 催化剂 A1/B2 + DEZ

对于实施例 19A-I

在计算机控制的充分混合反应器内进行连续溶液聚合反应。将纯化的混合烷烃溶剂(Isopar™ E, 可得自 Exxon Mobil Inc.)、乙烯、1-辛烯和氢(如果使用)混合并供应至 27 加仑的反应器。通过质量流量控制器测量进入反应器的进料。在进入反应器之前通过使用乙二醇(glycol)冷却热交换器控制进料流的温度。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液。在约 550 psig 压力以全液体运行反应器。当离开反应器时, 将水和添加剂注入聚合物溶液中。水将催化剂水解并终止聚合反应。然后将后反应器溶液加热, 为二-阶段脱挥发分作准备。在脱挥发分过程中将溶剂和未反应单体除去。将聚合物熔体泵送至模头, 用于水下粒料切割。

对于实施例 19J

在配有内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器内进行连续溶液聚合。将纯化的混合烷烃溶剂(Isopar™ E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、2.70 磅/小时(1.22 千克/小时)的乙烯、1-辛烯和氢(如果使用)供应至配有用于控制温度的套管和内部热电偶的 3.8 升反应器。通过质量流量控制器测量进入反应器的溶剂进料。变速隔膜泵控制进入反应器的溶剂流速和压力。在泵排放时, 取侧流提供用于催化剂和助催化剂注射管线以及反应器搅拌器的冲洗流。通过 Micro-Motion 质量流量计测量这些流, 并通过控制阀或通过针阀的手工调节进行控制。将剩余的溶剂与 1-辛烯、乙烯和氢(如果使用)合并, 并供至反应器中。使用质量流量控制器来按需要向反应器输送氢。在进入反应器之前, 使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。此流进入反应器的底部。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液, 且将其与催化剂冲洗溶剂合并, 并引入反应器的底部。在剧烈搅拌条件下将反应器在 500 psig (3.45 MPa)全液体运行。通过反应器顶部的排出管线将产物移除。反应器的所有排出管线都用蒸汽加热并绝热。将少量水与任何稳定剂或其它添加剂一起添加至排出管线中并使该混合物通过静态混合器, 由

此终止聚合。然后使产品流在脱挥发分之前通过热交换器进行加热。使用排气式挤出机和水冷造粒机挤出，从而回收聚合物产品。

方法的细节和结果列于表 8。表 9A-C 提供了所选的聚合物性质。

在表 9B 中，本发明实施例 19F 和 19G 在伸长 500%后显示出大约 65-70%应变的低的瞬时永久变形。

表 8: 聚合条件

Ex.	lb/hr	lb/hr	溶剂	H ₂	T	催化劑		催化劑		催化劑		DEZDEZ助催化劑		助催化		助催化		聚合物		聚合速		转化		聚合	
						A1 ²	A1	B2 ³	B2	浓度	流速	1	浓度	流速	剂 1	剂 2	浓度	流速	中的 Zn ⁴	率 ⁵	率 ⁵	率 ⁶	率 ⁶	物	物
	lb/hr	lb/hr	lb/hr	lb/hr	°C	ppm	lb/hr	ppm	lb/hr	ppm	wt% lb/hr	ppm	ppm	lb/hr	ppm	lb/hr	ppm	lb/hr	ppm	lb/hr	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
19A	55.2932	0.3	323.03	101	120600	0.25	200	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297					
19B	53.9528	0.96	325.3	577	120600	0.25	200	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295					
19C	55.5330	0.97	324.37	550	120600	0.216	200	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293					
19D	54.8330	0.58	326.33	60	120600	0.22	200	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280					
19E	54.9531	0.73	326.75	251	120600	0.21	200	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288					
19F	50.4334	0.80	330.33	124	120600	0.20	200	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319					
19G	50.2533	0.08	325.61	188	120600	0.19	200	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333					
19H	50.1534	0.87	318.17	58	120600	0.21	200	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312					
19I	55.0234	0.02	323.59	53	120600	0.44	200	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275					
19J	7.46	9.04	50.6	47	120150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ 标准 cm³/min² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)胺基)(2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铝³ 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)·二甲基铝⁴ 通过质量平衡计算的最终产物中 ppm⁵ 聚合物产率⁶ 反应器中乙烯转化重量百分率⁷ 效率, 聚合物千克数/M 克数, 其中 M 克数 = Hf 克数 + Z 克数

表 9A 聚合物理性质

实施例	密度 (g/cc)	L ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	溶解热 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面积 (重量%)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

表 9B 压塑膜的聚合物物理性质

实施例	密度 (g/cm ³)	熔体指数(g/10 min)	100%应变后瞬时 变形(%)	300%应变后瞬时 永久变形(%)	500%应变后瞬时 永久变形(%)	100%后回复率 (%)	300%后回复率 (%)	500%后回复率 (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0.865	0.9	-	-	66	-	-	87
19H	0.865	0.92	-	39	-	-	87	-

表 9C 示例性聚合物¹的平均嵌段指数

实施例	Zn/C ₂ ²	平均 BI
聚合物 F	0	0
聚合物 8	0.56	0.59
聚合物 19a	1.3	0.62
聚合物 5	2.4	0.52
聚合物 19b	0.56	0.54
聚合物 19h	3.15	0.59

1. 关于各种聚合物的嵌段指数的计算的其它信息披露于2006年3月15日以Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt等人名义提交并转让给Dow Global Technologies Inc.的美国专利申请11/376,835，标题为“Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers”，将其披露的全部内容通过引用的方式并入本文。

2. $Zn/C_2 * 1000 = (Zn \text{ 进料流速} * Zn \text{ 浓度} / 1000000 / Zn \text{ 的 } M_w) / ((1 - \text{乙烯转化速率分数} * (1 - \text{乙烯转化速率分数})) / \text{乙烯的 } M_w) * 1000$ 。请注意，在“ $Zn/C_2 * 1000$ ”中的“Zn”是指用于聚合工艺的二乙基锌(“DEZ”)中的锌的量，以及“C2”是指用于聚合工艺的乙烯的量。

实施例 20 和 21

实施例 20、21 和 21A 的乙烯/ α -烯烃互聚物以与上面实施例 19A-I 基本相似的方式，用下表 11 中所示的聚合条件制备。这些聚合物表现出的性质示于表 10 和 10A 中。表 10 和 10A 也示出了这些聚合物使用的任何添加剂。

表 10 - 实施例 20-21 的性质和添加剂

密度(g/cc)	实施例 20	实施例 21
	0.8800	0.8800
MI	1.3	1.3
添加剂	去离子水 100	去离子水 75
	Irgafos168 1000	Irgafos168 1000
	Irganox1076 250	Irganox1076 250
	Irganox1010 200	Irganox1010 200
	Chimmasorb 2020 100	Chimmasorb 2020 80
硬链段含量(split) (wt%)	35%	35%

表 10A - 实施例 21A 的性质和添加剂

	实施例 21A
密度(g/cc)	0.88
MI	1.3
添加剂(ppm)	去离子水 100
	Irgafos 168 1000
	Irganox 1076 250
	Irganox 1010 200
	Chimmasorb 2020 100
硬链段含量 (wt%)	35%

Irganox 1010 是四亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷。
Irganox 1076 是十八烷基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯。Irgafos 168 是三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯。Chimasorb 2020 是 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与 2,3,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物, N-丁基-1-丁胺和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物。

表 11 – 实施例 20-21A 的聚合条件

实施 例	C ₂ H ₄ lb/hr	C ₈ H ₁₆ lb/hr	溶剂 lb/hr	H ₂ scm ¹	T °C	催化 剂 A1 ²		催化 剂 B2		DEZ		助催化 剂浓度		助催化 剂流速		[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴		聚合 速率 ⁵		转化 率 ⁶		聚合 物 ⁷	
						浓度 ppm	流速 lb/hr	浓度 ppm	流速 lb/hr	浓度 wt%	流速 lb/hr	ppm	lb/hr	lb/hr	lb/hr		lb/hr	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	效率 ⁷
20	130.7	196.17	712.68	1767	120	499.98	1.06	299	0.57	4.8	0.48	5634	1.24	2860	177	89.3	16.9	252					
21	132.1	199.22	708.23	1572	120	462.4	1.71	299	0.6	5.0	0.47	5706	1.61	2220	183	89.2	17.5	188					
21A	150.9	88.6	1176	1174	120	600	2.43	100	1.66	1.5	1.61	7500	1.52	1299	228	90.5	16.8	189					

¹ 对比例, 不是本发明实施例

² 标准 cm³/min

³ [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]•二甲基铝

⁴ 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)•二甲基铝

⁵ 反应器中的摩尔比率

⁶ 聚合物制备速率

⁷ 反应器中乙烯转化重量百分率

⁸ 效率, 聚合物的克数/M 的克数, 其中 M 克数 = Hf 克数 + Z 克数

实施例 22 – 弹性乙烯/ α -烯烃互聚物纤维

使用实施例 20 的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物制造纤维。在制造纤维之前，向聚合物添加下列添加剂：7000 ppm PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]])和 0.5 重量%的滑石。使用以下条件制造纤维：口型剖面(die profile)为宽度与高度的比率为 5:1 的矩形，纺丝温度为 270°C，卷绕机速度为 500 米/分钟，纺丝油剂(spin finish)为 1%，冷拉伸率(cold draw)为 2%，以及线团重量(spool weight)为 300g。

在纤维的熔纺期间，使用了特殊的骤冷空气系统设计(quench air system design)，使得存在两个骤冷空气冷却区域，每一区域约为 2000 mm 长。通常将骤冷空气流速控制为 0.25 m/s $\pm$ 10%，使其以此速率来回通过所述腔室。将两个区域中的骤冷空气温度维持在 16 和 18°C 之间。在上部区域中的骤冷空气流动方向为从左至右，而在底部区域中的骤冷空气流动方向为从右至左。这种骤冷空气流动设置通过较好地平衡了作用在每一骤冷室中十二个单根纤维上的物理力而将丝缕歪斜(bowing)或单丝纤维在骤冷室中变形的量最小化。然后，使用 166.4 kGy 辐射作为交联剂将纤维交联，同时维持线团温度低于约 30°C。

实施例 23 – 弹性乙烯/ α -烯烃互聚物的纤维

使用实施例 20 的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物制造纤维。在制造纤维之前，向聚合物添加下列添加剂：7000 ppm PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]])和 0.5 重量%的滑石。使用以下条件制造纤维：口型剖面为宽度与高度的比率为 3:1 的矩形，纺丝温度为 270°C，卷绕机速度为 500 米/分钟，纺丝油剂为 1%，冷拉伸率为 2%，以及线团重量为 300g。然后，使用 166.4 kGy 辐射作为交联剂将纤维交联，同时维持线团温度低于约 30°C。

实施例 24 – 共混物的纤维

将 63.83 重量%的 ENGAGE ENR7467.01 (可得自 The Dow Chemical Company, 为具有 1.2 g/10 min 熔体指数(190 °C, 2.16 kg)和 0.862 g/cc 密度的乙烯-丁烯共聚物且含有 100 ppm Irganox 1076 和 3000 ppm 滑石)与 34.37 重量%的 AFFINITY PL1880 (可得自 The Dow Chemical Company, 为具有 1.0 g/10 min.熔体指数(190 °C, 2.16 kg)和 0.902 g/cc 密度的乙烯-辛烯共聚物且含有 1000 ppm Irgafos 168、200 ppm Irganox 1010 和 250 ppm Irganox 1076)、0.7 重量%的 PDMSO、0.3 重量%的 Cyanox 1790、0.3 重量%的 CH944 和 0.5 重量%的滑石进行共混。

使用以下条件制造纤维: 口型剖面为宽度与高度的比率为 5:1 的矩形, 纺丝温度为 299°C, 卷绕机速度为 325 米/分钟, 纺丝油剂为 1%, 冷拉伸率为 5%, 以及线团重量为 300g。然后, 使用 166.4 kGy 辐射作为交联剂将纤维交联, 同时维持线团温度低于约 30°C。

实施例 25 – 无规乙烯共聚物的纤维

使用具有通称 AFFINITY™ KC8852G (可得自 The Dow Chemical Company)的无规共聚物制造具有近似矩形截面的 140 旦尼尔单丝纤维。AFFINITY™ KC8852G 的特征在于具有 3 g/10min.的熔体指数、0.875 g/cm³ 的密度和类似于实施例 21 的添加剂。在制造纤维之前, 向聚合物添加下列添加剂: 7000 ppm PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]))、0.5 重量%的滑石和 0.2 重量%的 TiO₂。使用以下条件制造纤维: 口型剖面为宽度与高度的比率为 3:1 的矩形, 纺丝温度为 295°C, 卷绕机速度为 500 米/分钟, 纺丝油剂为 1%, 冷拉伸率为 18%, 以及线团重量为 300g。然后, 使用 176.4 kGy 辐射作为交联剂将纤维交联, 同时维持线团温度低于约 30°C。

实施例 26 – 典型的厚重织物

使用实施例 22、23、24 和 25 的纤维制造四种不同的试验性织物, 每种织物具有以下结构:

经纱支数:	9 Ne, 100%棉
纬纱支数:	8.9 Ne
织机上的经密度:	25
织机上的纬密度:	18
箱幅(cm):	178 cm
最高洗涤温度	95°C
烘筒	115°C
烧毛	是, 条件为 18 mBar/90m/min/织物最高温度 T=83°C
柔软整理+干燥	是
预缩	是

对四种织物进行下表中所示的测试。使用在 3 次家庭洗烫之后的数据模拟衣物洗涤, 因为这是典型的工业实践。3 次家庭洗烫的洗涤条件遵循 AATCC 方法 135-1999 和用于洗涤条件的使用选项 V。

织物测试方法包括:

根据 ASTM D3107 测量拉伸百分率、次级蠕变百分率和回复百分率;

根据 ASTM D1424 测量织物撕裂强度;

根据 ASTM D5034 测量织物拉伸强度或抓样强力;

根据 AATCC 135 用 65°C 洗涤温度测量尺寸稳定性;

使用测试方法 ASTM 3776 测量织物重量。

样式	纤维类型	在 3 次家庭洗 烫之后的重量 oz/yd ² (盎司/平方码)	宽度收缩 百分率 (width %shk)	在 3 次家 庭洗烫之 后的拉伸 百分率	次级 蠕变 百分 率	次级蠕变 百分率:拉 伸百分率 比率
测试织物 1	实施例 22	~13	2.4	14	4	0.3
测试织物 2	实施例 23	~13	2.6	12.4	3	0.2
测试织物 3	实施例 24	~13	3.8	14	3	0.21
测试织物 4	实施例 25	~13	1	8	2.8	0.4

含乙烯/ α 烯烃互聚物的织物(测试织物 1 和测试织物 2)具有高温耐受性, 这使织物能够具有尺寸稳定性, 在织物整理温度(50-90°C)具有高收缩

力,从而容许织物在整理步骤期间收缩得更多,因此,织物具有比由标准交联的均匀支化的乙烯聚合物如 XLA™制造的织物较高的弹力。所述织物具有出众的耐化学性和在例如高达 200°C 的温度具有稳定性。

实施例 27 – 不同的纤维交联量

将实施例 20 的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物用于制造具有近圆形截面的 40 旦尼尔的单丝纤维。在制造纤维之前,向聚合物添加下列添加剂: 7000 ppm PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基])和 0.5%重量的 TiO₂。使用以下条件制造纤维: 口型剖面具有圆形的 0.8 mm 直径,纺丝温度为 299°C,卷绕机速度为 650 米/分钟,纺丝油剂为 2%,冷拉伸率为 6%,以及线团重量为 150g。然后,使用不同量的电子束辐射作为交联剂将纤维交联。

凝胶含量-辐射量关系示于图 8。通过量取约 25 mg 纤维样品(保留 4 位有效数字)确定凝胶含量。然后将该样品在加盖的 2-打兰(dram)瓶中与 7 ml 二甲苯结合。将该瓶在 125°C 至 135°C 加热 90 分钟,且每 15 分钟倒转混合(即将瓶顶部翻转至下方)以提取所有未交联的聚合物。一旦该瓶冷却至约 25°C,便将二甲苯从凝胶中析出。并用少量新鲜的二甲苯在小瓶中漂洗该凝胶。将漂洗过的凝胶转移至一配衡的铝制称量盘中。将具有凝胶的配衡的盘在 125°C 真空干燥 30 分钟以通过蒸发除去二甲苯。将具有干燥的凝胶的盘在分析天平上称重。基于提取的凝胶重量和原始的纤维重量计算凝胶的含量。图 8 表明当电子束剂量增加时,交联量(凝胶含量)也增加。本领域技术人员应该理解的是,交联量与电子束剂量之间的精确关系可以受到给定聚合物的性质(例如分子量或熔体指数)的影响。

实施例 28 – 实施例 21A 的乙烯/ α -烯烃互聚物的纤维

将实施例 21A 的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物用于纤维。在制造纤维之前,向聚合物添加下列添加剂: 7000 ppm PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚胺基]六亚甲基

[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]]。使用以下条件制造纤维：具有 0.8mm 直径的圆形口型剖面，纺丝温度为 280°C，卷绕机速度为 930 米/分钟，纺丝油剂为 1%，以及线团重量为 365g。然后，使用 117.6 kGy 辐射作为交联剂将纤维交联，同时维持线团温度低于约 30°C。

实施例 29 – 双弹力粗斜棉布织物

制造了斜纹 3/1 双弹力粗斜棉布织物，其中经纱具有 100%的环锭包芯纱(ring core-spun yarn)。经向上的纱线支数为 9 Ne。所述环锭包芯纱具有作为硬质纤维外皮的 100%的棉和纱芯中的实施例 28 的纤维。经纱中的弹性纱芯纤维的旦数为 75 旦尼尔。纬纱由 100%聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的圆形的光亮的(brilliant)和变形的纤维(型号 527W, Trevira 制造)所组成。用于纬纱的号数为 600 分特，且每股纱线具有 128 根单丝。织机上的经密度为 24.8 ends/cm(每厘米经数)，以及将纬纱设置成 16.3 picks/cm(每厘米纬数)。所述织物在织机上为 179 cm 宽，以及在坯布状态为 171 cm 宽。在染色和整理后，所述织物呈现出以下性质：

经密度(ASTM D3775-03): 30.8 ends/cm

纬密度(ASTM D3775-03): 18.1 picks/cm

宽度(ASTM D3774-96 选项 b): 145 cm

重量(ASTM D3776-96 选项 c): 390 gr/sq.m

将整理过的织物根据标准 ISO 6330:2000 操作 5A 洗涤并干燥三次，干燥在转筒干燥机中进行。在三次洗烫循环之后，所述织物呈现出以下性质：

经密度(ASTM D3775-03): 33.1 ends/cm

纬密度(ASTM D3775-03): 20.2 picks/cm

宽度(ASTM D3774-96 选项 b): 136 cm

重量(ASTM D3776-96 选项 c): 450 gr/sq.m

经纱伸长率(ASTM D3107): 18%

经纱次级蠕变率(ASTM D3107): 0.5%

纬纱伸长率(ASTM D3107): 14%

纬纱次级蠕变率(ASTM D3107): 3.9%。

实施例 30 – 双弹力粗斜棉布织物

制造了斜纹 3/1 双弹力粗斜棉布织物，其中经纱和纬纱具有 100%的环锭包芯纱。经纱中的纱线支数为 9 Ne。纬纱中的纱线支数为 10 Ne。所述环

锭包芯纱具有作为硬质纤维外皮的 100%的棉和纱芯中的实施例 28 的纤维。在经纱和纬纱中的弹性纱芯纤维的旦数为 75 旦尼尔。织机上的经密度为 24.8 ends/cm, 以及将纬纱设置成 17 picks/cm。所述织物在织机上为 180 cm 宽以及在坯布状态为 173 cm 宽。在染色和整理之后, 所述织物呈现出以下性质:

经密度(ASTM D3775-03): 28 ends/cm

纬密度(ASTM D3775-03): 17.9 picks/cm

宽度(ASTM D3774-96 选项 b): 154 cm

重量(ASTM D3776-96 选项 c): 303.3 gr/sq.m

将整理过的织物根据标准 ISO 6330:2000 操作 2A 洗涤并干燥三次, 干燥在转筒干燥机中进行。在三次洗烫循环之后, 所述织物呈现出以下性质:

经密度(ASTM D3775-03): 30 ends/cm

纬密度(ASTM D3775-03): 19.8 picks/cm

宽度(ASTM D3774-96 选项 b): 143.2 cm

重量(ASTM D3776-96 选项 c): 399.7 gr/sq.m

经纱拉伸率(ASTM D3107): 16.2%

经纱次级蠕变率(ASTM D3107): 8.2%

纬纱拉伸率(ASTM D3107): 18%

纬纱次级蠕变率(ASTM D3107): 8.2%。

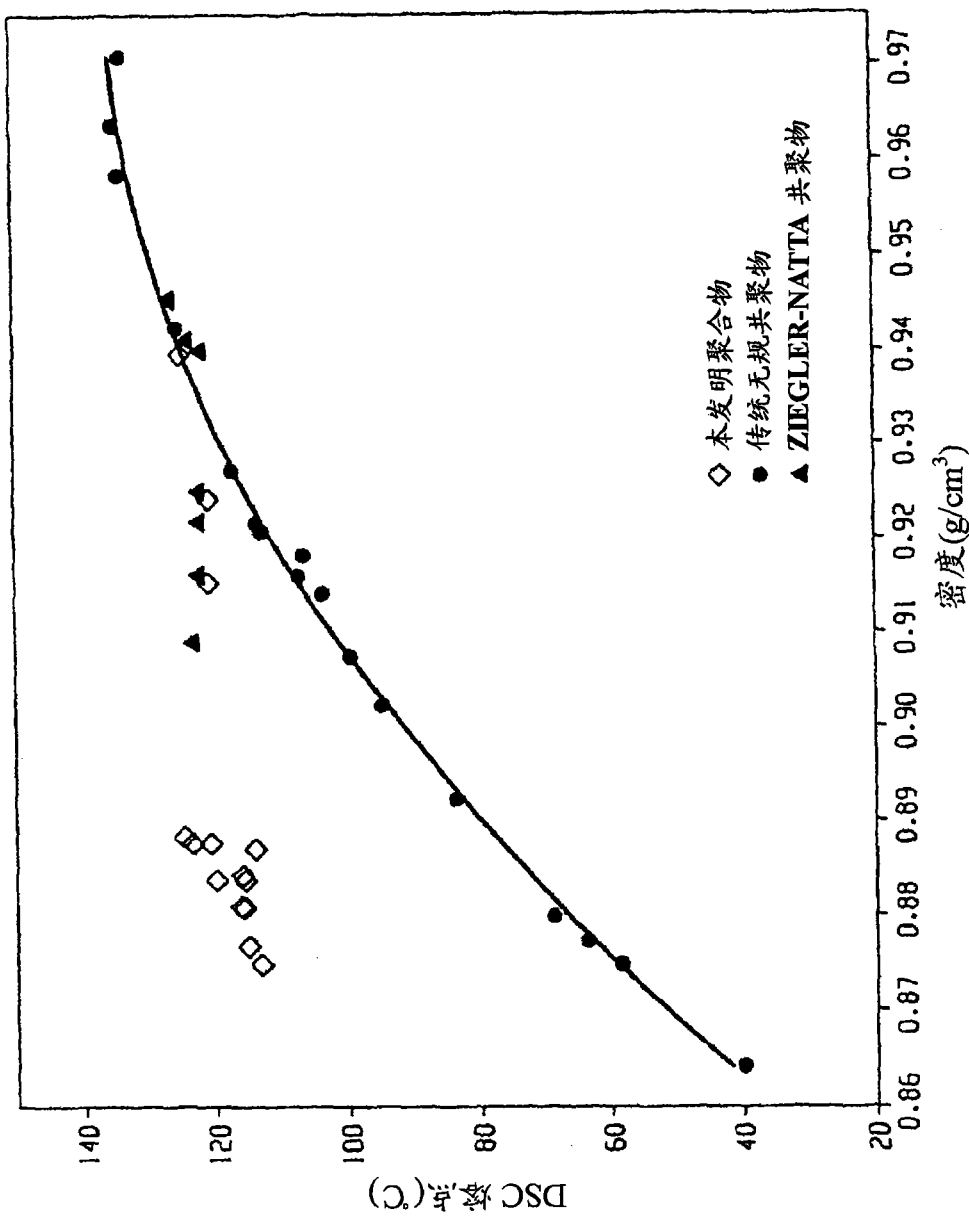


图 1

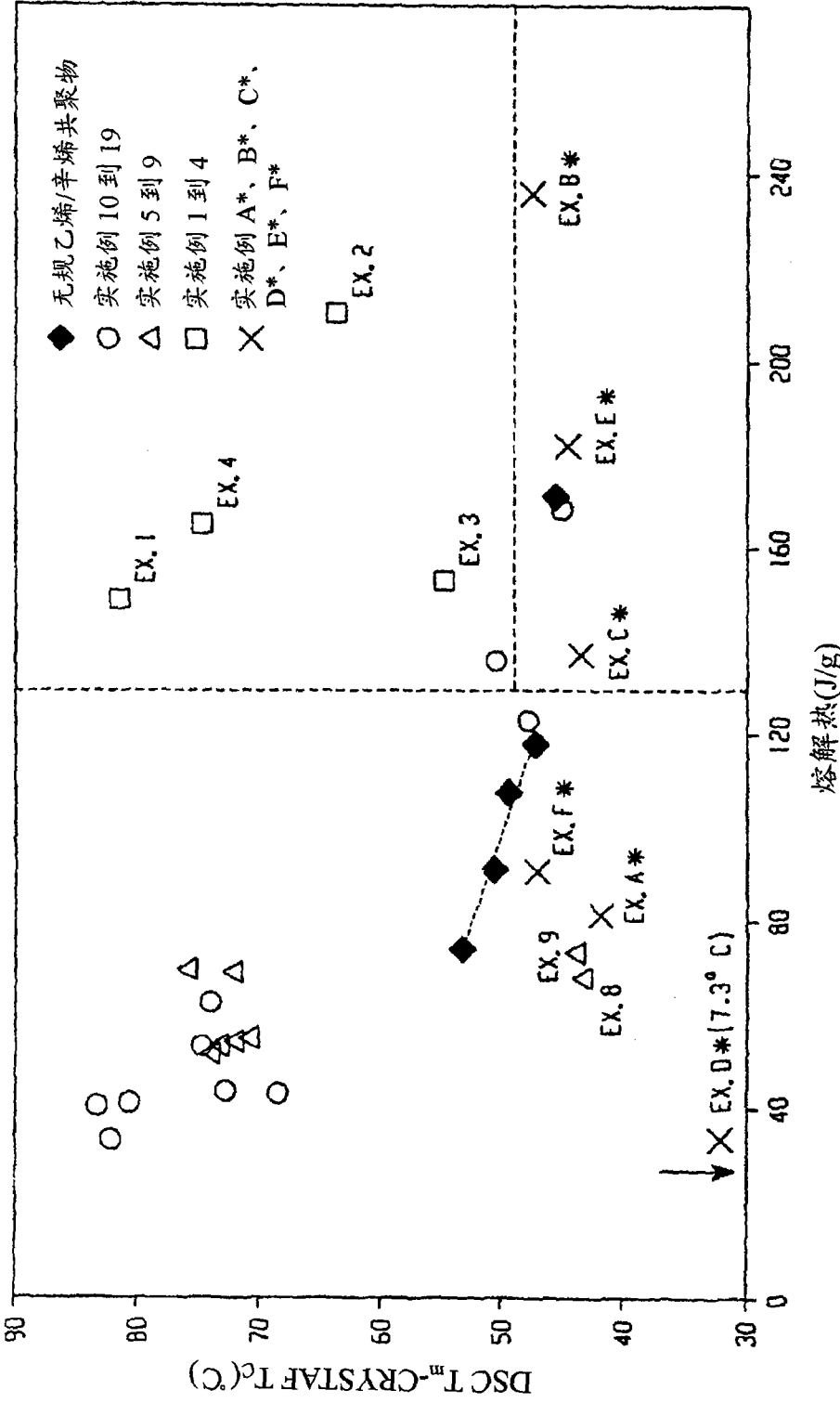


图 2

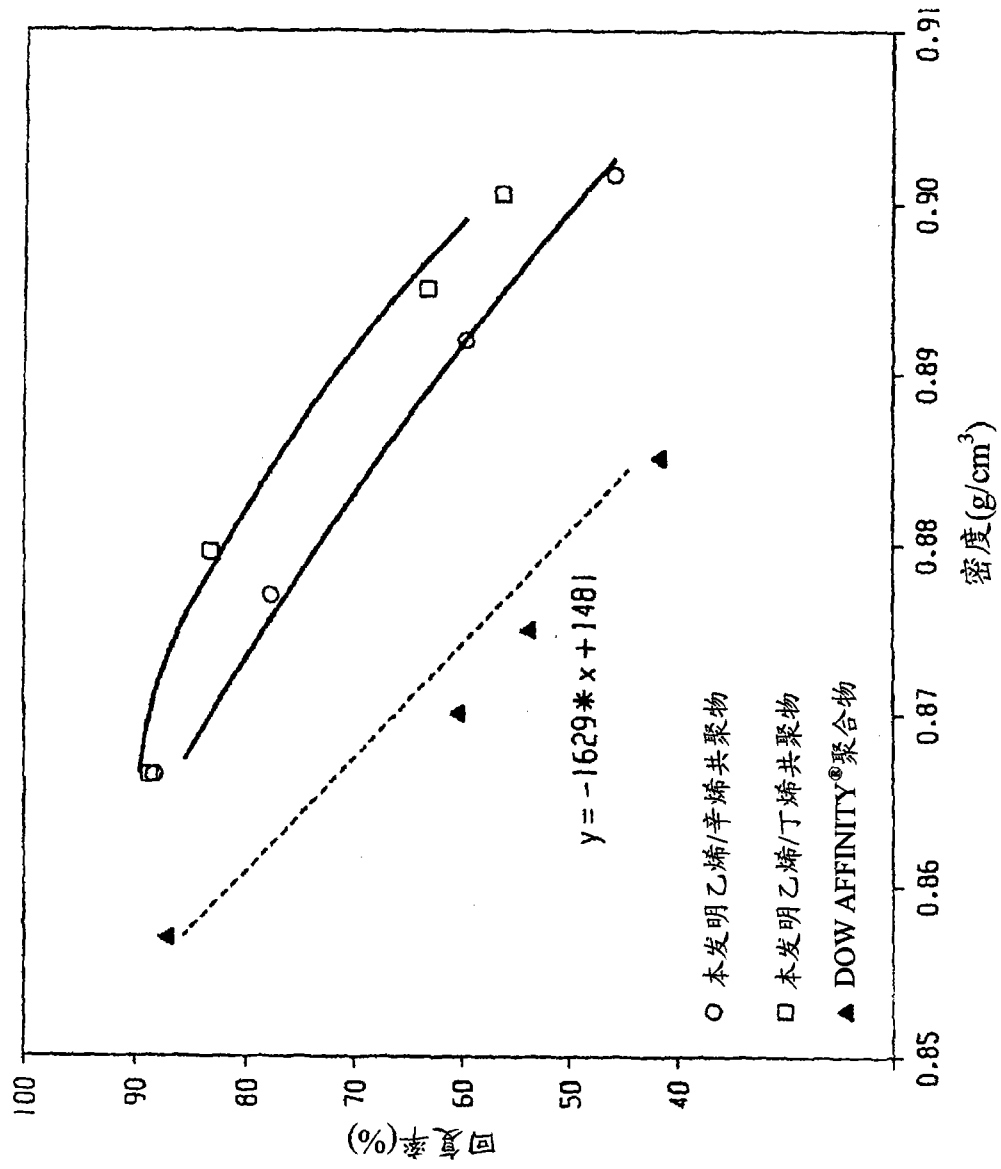


图 3

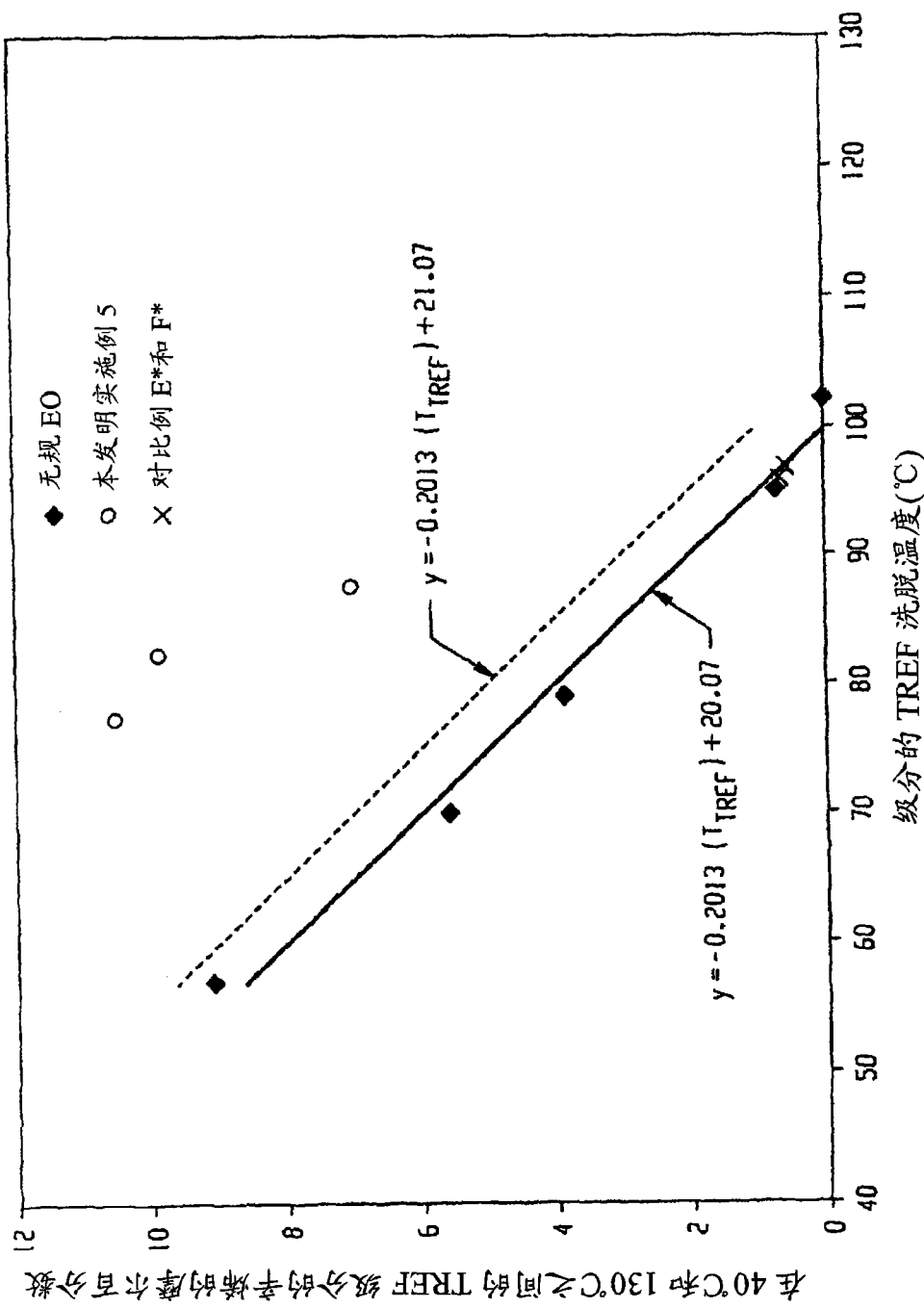


图 4

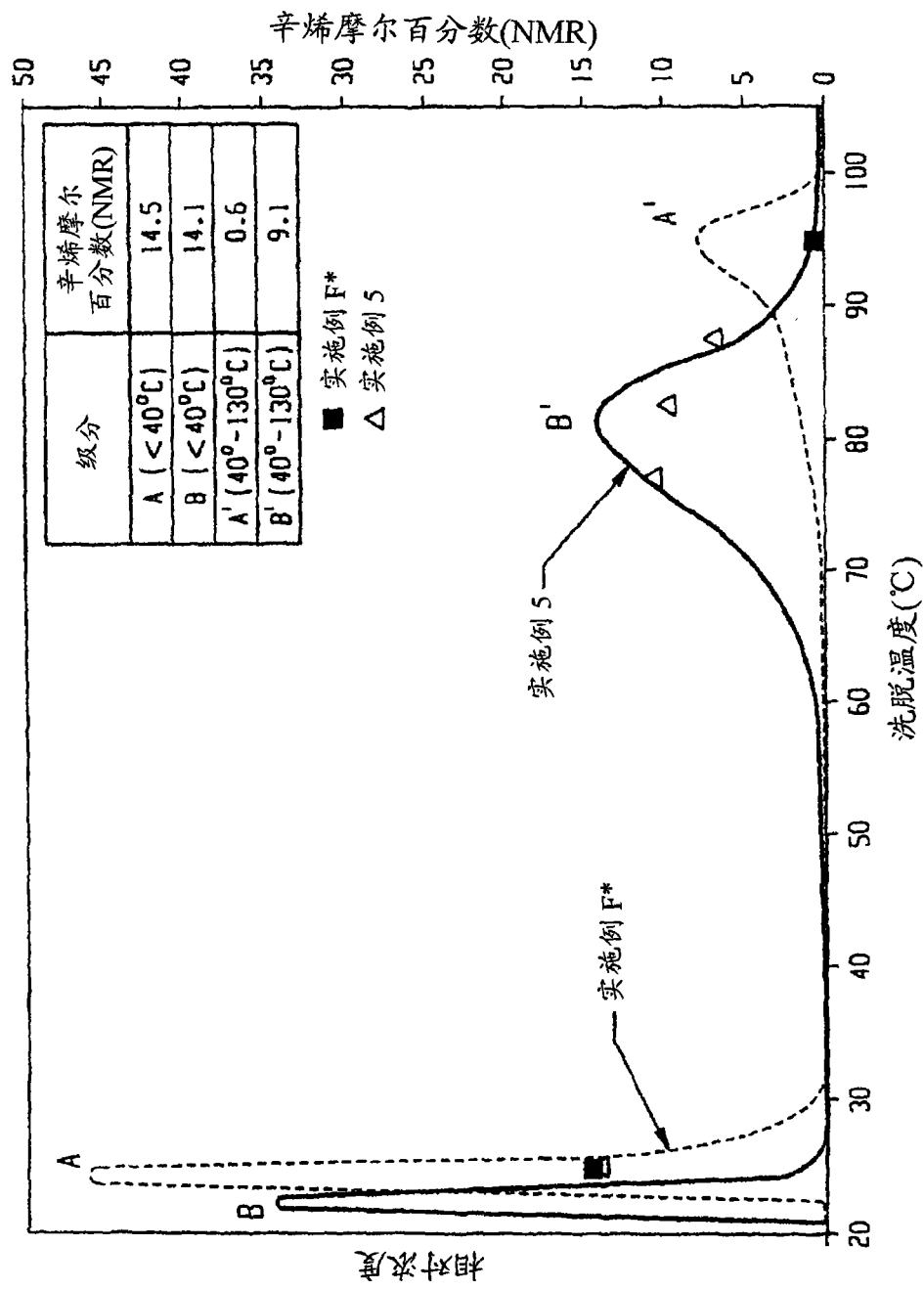


图 5

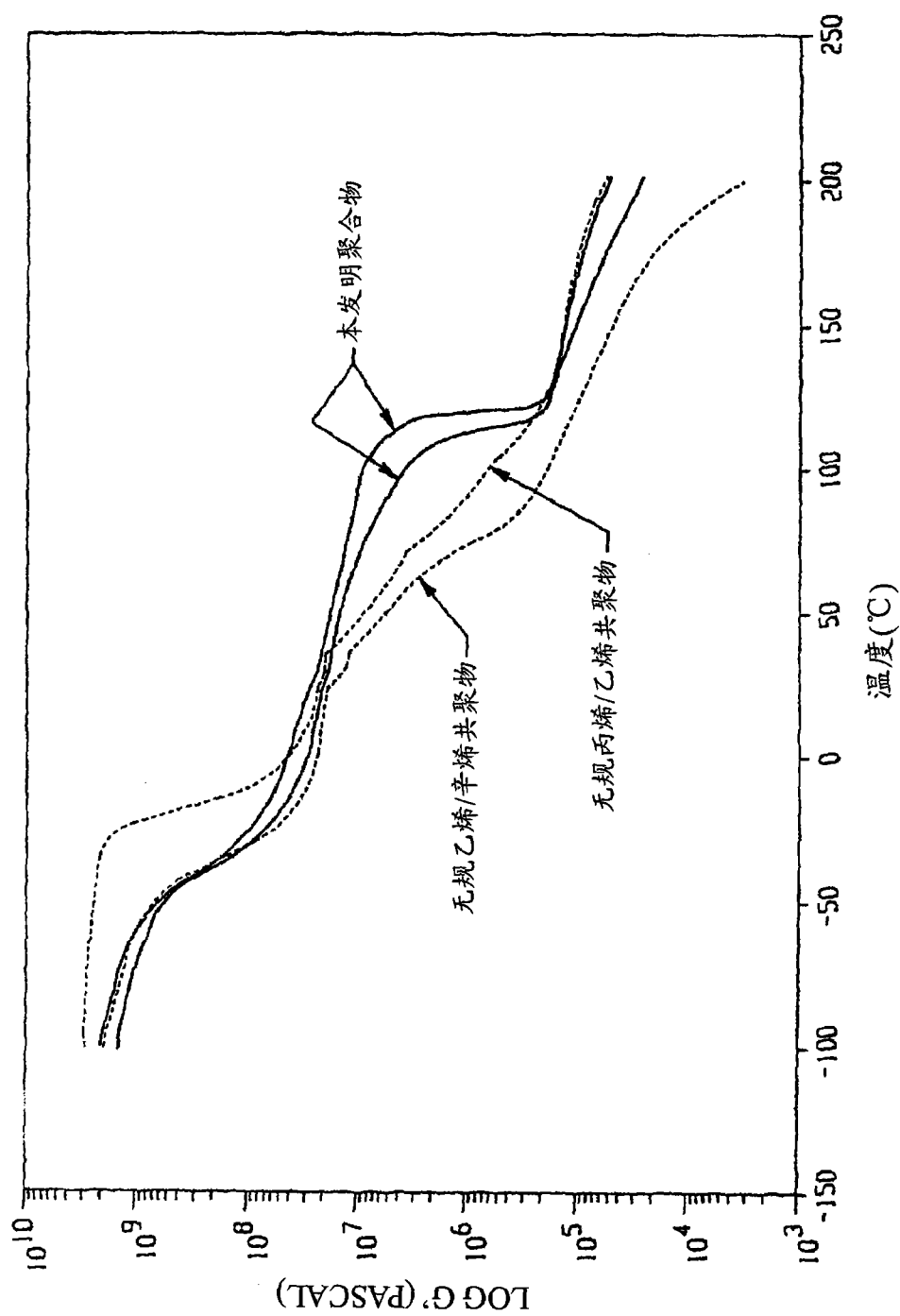


图 6

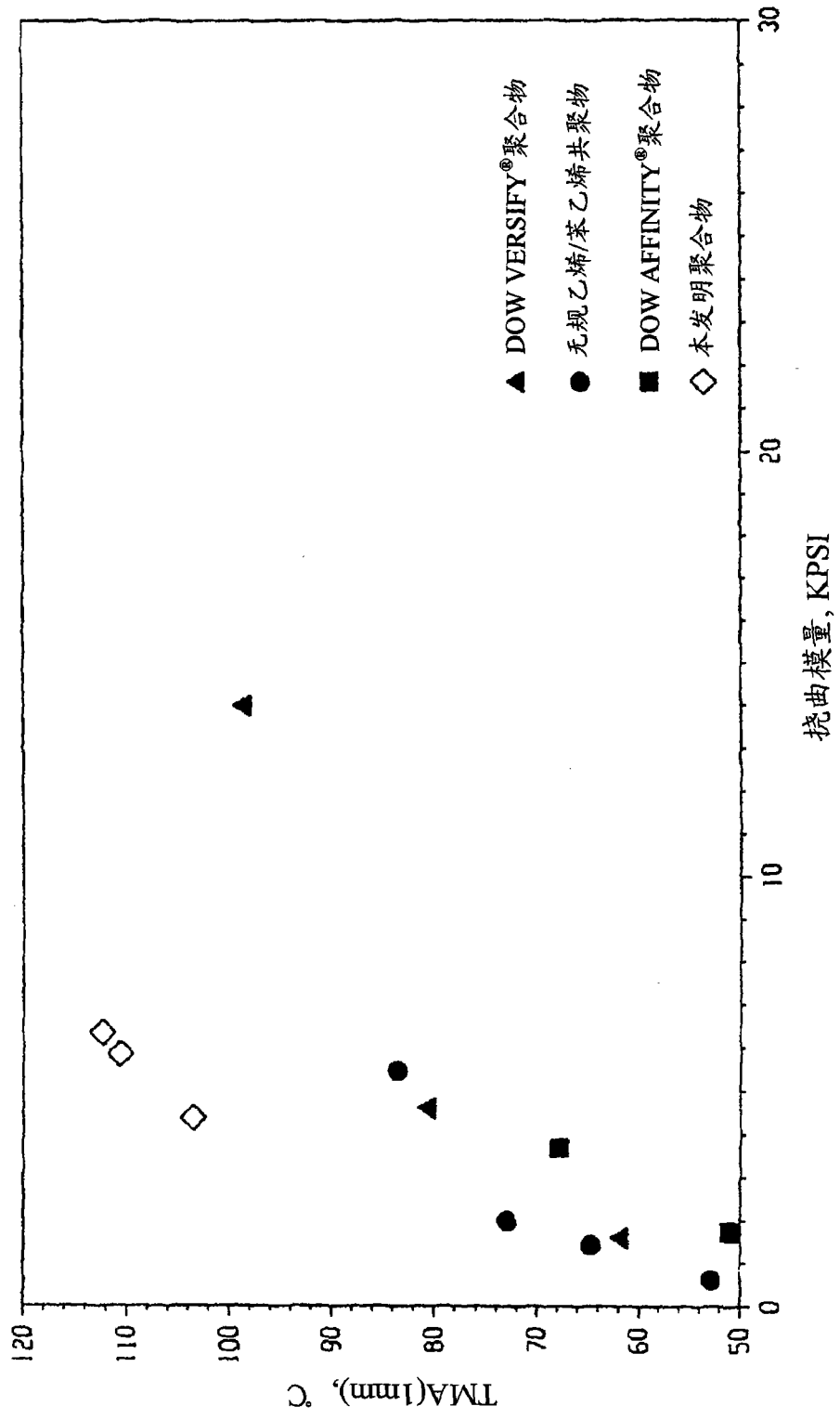


图 7

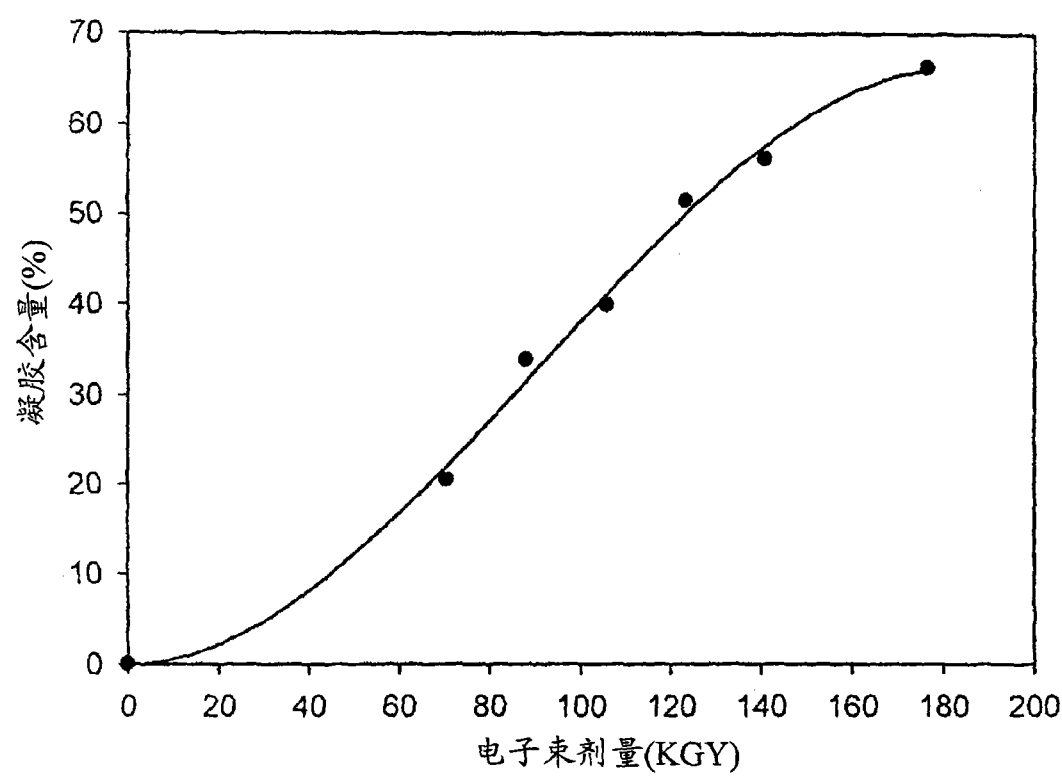


图 8