[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08L 23/00
C08L 23/04 C08L 23/10
C08L 23/12 C08L 23/16

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98805412.4

[43]公开日 2000年6月21日

[11]公开号 CN 1257525A

[22]申请日 1998.3.24 [21]申请号 98805412.4

[30]优先权

[32]1997.3.24 [33]US [31]08/822,865

[32]1998.2.20 [33]US [31]60/075,297

[32]1998.3.20 [33]US [31]09/033,172

[86]国际申请 PCT/US98/05979 1998.3.24

[87]国际公布 WO98/42780 英 1998.10.1

[85]进入国家阶段日期 1999.11.24

[71]申请人 亨特斯曼聚合物公司

地址 美国犹他州

[72]发明人 M·T·撒克尔 F·加林多 D·贾尼 A·苏斯蒂克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 温宏艳

权利要求书3页 说明书56页 附图页数0页

[54]发明名称 用于非织造物和粘合剂用途的聚烯烃共混物

[57]摘要

本发明涉及制备包含具有至少约100,000的高重均分子量的、熔 化热为约15～60J/g的基本无规立构挠性聚烯烃聚合物以及等规立构 聚丙烯聚合物的聚合物共混物的纤维、丝或纱的方法,还涉及将聚合 物共混物成形为应用于非织造产品的纤维、丝或纱的方法;其中挠性聚合物的存在量足以使纤维、丝或纱的弹性增加到基本防止断头的程 度。本发明还涉及包含这些聚合物的纤维、丝或纱,以及以其制造的 非织造产品。此外,本发明还涉及包含纤维、丝或纱和粘合剂组合物 的复合制品,以及应用于这些粘合剂组合物的聚合物共混物。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种制备纤维、丝或纱的方法，包括：

制备聚合物共混物，其方法是通过将主要是至少约 100,000 的高重均分子量的、熔化热约 0.4 J/g～75 J/g 的无规挠性聚烯烃聚合物和等规聚丙烯聚合物混合；和

将聚合物共混物成形为纤维、丝或纱，其中，挠性聚合物的存在量应足以使纤维、丝或纱的弹性增加到抑制大量断头的程度。

2. 权利要求 1 的方法，其中，挠性聚烯烃聚合物是通过使丙烯与至少一种包括 C_2～C_{20} 聚 α－烯烃的第二单体进行聚合制备的。

3. 权利要求 2 的方法，其中，第二单体选择包括乙烯。

4. 权利要求 2 的方法，其中，在聚合物共混物中第二单体的量为挠性聚烯烃聚合物重量的约 1.5～20％（重量）。

5. 权利要求 3 的方法，其中，在聚合物共混物中第二单体的量为挠性聚烯烃聚合物重量的约 2～12％（重量）。

6. 权利要求 1 的方法，其中，等规聚丙烯聚合物通过使丙烯与至少一种包括 C_2～C_{20} 聚 α－烯烃的第二单体聚合制备。

7. 权利要求 6 的方法，其中，第二单体选择包括乙烯。

8. 权利要求 6 的方法，其中，在聚合物共混物中第二单体的量为等规聚丙烯聚合物重量的约 1.5～20％（重量）。

9. 权利要求 1 的方法，其中，挠性聚烯烃聚合物或等规聚丙烯聚合物中至少一种是丙烯均聚物。

10. 权利要求 1 的方法，其中，挠性聚烯烃聚合物的量为聚合物共混物重量的约 3～80％（重量）。

11. 权利要求 1 的方法，其中，聚合物共混物的断裂伸长为约 300～669％。

12. 权利要求 1 的方法，其中，纤维、丝或纱通过纺粘、熔体喷出、熔体喷洒或粘合梳理成形。

13. 权利要求 1 的方法，还包括将纤维、丝或纱成形为非织造产品。

14. 权利要求 13 的方法，其中，非织造产品选择包含至少一种纤维网、薄膜、泡沫或层压制品结构。

15. 权利要求 13 的方法，其中，纤维、丝或纱以重复方式成形。

16. 包含下述聚合物的聚合物共混物的纤维、丝或纱，即：主要是无规挠性聚烯烃聚合物，其具有至少约100,000的高重均分子量、熔体流动速率约0.3 g/10 min～30 g/10 min（230℃）、多分散性指数约10以下和熔化热约0.4 J/g～75 J/g；以及等规聚丙烯聚合物。

17. 包含权利要求16的纤维、丝或纱的非织造产品。

18. 权利要求17的非织造产品，其中，纤维以重复方式排列。

19. 权利要求16的纤维、丝或纱，其中，挠性聚烯烃聚合物或等规聚丙烯聚合物中至少一种是丙烯均聚物。

20. 权利要求16的纤维、丝或纱，其中，挠性聚烯烃聚合物包含与至少一种包括C_2～C_{20}聚α－烯烃的第二单体聚合的丙烯。

21. 一种复合制品，其包含与含下述聚合物的粘性聚合物共混物的粘合剂接触的许多权利要求16的纤维，所述共混物包括：

基本无规挠性聚烯烃聚合物，其具有至少约100, 000的高重均分子量，熔化热约0.4 J/g～75 J/g；和

无规立构聚烯烃聚合物，其具有约25, 000以下的低数均分子量，熔化热约0.1～20 J/g，其中高分子量聚合物和低分子量聚合物的相容性足以赋予聚合物共混物以单一玻璃化转变温度和露置时间，和，低分子量聚合物的存在量足以使粘合聚合物共混物室温下熔体粘度为约8,000 cP以上，结晶度为约28 J/g以下。

22. 一种复合制品，其包含以非织造方式排列的纤维、丝或纱；和包含下述聚合物的粘合剂组分，所述粘合剂包括：基本无规挠性聚烯烃聚合物，其具有至少约100, 000的高重均分子量，熔化热约0.4 J/g～75 J/g；和无规立构聚烯烃聚合物，其具有约25, 000以下的低数均分子量，熔化热约0.1～20 J/g，其中高分子量聚合物和低分子量聚合物的相容性足以赋予聚合物共混物以单一玻璃化转变温度和露置时间，和，低分子量聚合物的存在量足以使聚合物共混物室温下熔体粘度为约8,000 cP以上，结晶度为约28 J/g以下。

23. 一种聚合物共混物，包含

基本无规挠性聚烯烃聚合物，其包含与存在量为聚合物的约1～40％（重量）的乙烯共聚的丙烯，其中聚合物具有至少约100, 000的高重均分子量，熔化热约0.4 J/g～75 J/g；和无规立构聚烯烃聚合物，其具有约25, 000以下的低数均分子量，熔化热约0.1～20 J/g，其中高分

子量聚合物和低分子量聚合物的相容性足以赋予聚合物共混物以单一玻璃化转变温度和露置时间，和，低分子量聚合物的存在量足以使聚合物共混物室温下熔体粘度为约 8,000 cP 以上，结晶度为约 28 J/g 以下。

24. 权利要求 23 的聚合物共混物，其中，乙烯占挠性聚合物的约 1.5～20％（重量）。

25. 权利要求 24 的聚合物共混物，其中，乙烯占挠性聚合物的约 2～12％（重量）。

26. 权利要求 23 的聚合物共混物，其中无规立构聚烯烃聚合物包含与至少一种包括 C_2～C_{20} 聚 α－烯烃的第二单体聚合的丙烯。

27. 权利要求 26 的聚合物共混物，其中，第二单体占无规立构聚烯烃聚合物的约 2～70％（重量）。

28. 包含权利要求 23 的聚合物共混物的粘合剂。

说　明　书

用于非织造物和粘合剂用途的聚烯烃共混物

相关申请

本申请是1997年3月24日提交的申请No 08/822, 865、现在的美国专利No 5, 723, 546的部分继续，1997年6月10日提交的申请No 08/878, 129的部分继续。本申请也要求，1998年2月20日提交的。题为“非织造物用途聚烯烃共混物”、发明人与本申请相同的临时申请No 60/_____的优先权。

技术领域

本发明涉及由聚合物共混物制造的纤维、丝或纱，以及在诸如纤维网、薄膜和泡沫的种种非织造产品中使用它们的方法。尤其是，本发明涉及包括新颖挠性聚烯烃组分和等规聚丙烯组分的聚α－烯烃聚合物的共混物。

发明背景

在各种应用中，越来越喜爱使用热熔性粘合剂，作为传统溶剂基粘合剂的代用品，或者甚至取而代之，这是因为，挥发性有机化合物（VOC）的散发所引起的环保方面的关切、工作场所中工人的福利，以及其凝固时间比溶剂基粘合剂短。

种种热熔性粘合剂配方、聚合物改性剂和其他施加物均包含无定形聚α－烯烃（APAO）。在这类配方中，重要的是，使聚合物具有一系列下列特性：精确可控的布鲁克菲尔德熔体粘度（MV）范围，针入法硬度（NP）和环球法软化点（RBSP，或R & B SP），可控的和可预测的长露置时间（OT），低温挠性、对各种基材的粘合性和与各种增粘剂和蜡的相容性。希望所使用的这类原料具有可重现的技术规格，以便粘合剂所使用的配制物和其它配方得到始终如一的性能。

众所周知，结晶聚丙烯一般具有等规立构或间规立构结构，而无定形聚合物，例如无规立构聚丙烯，一般具有相当多的低结晶度的无规立构结构。例如，美国专利No 3, 112, 300和3, 112, 301叙述了等规立构聚丙烯，并且提出了等规立构和间规立构聚丙烯聚合物的结构式。前者丙烯单元为直链排列，其中甲基均排在聚合物链的一侧。后者，

甲基从链的一侧到另一侧交替排列。另一方面，无规聚丙烯的甲基链随机地排列在聚合物链的相对的两侧。在上述专利的等规立构和间规立构聚丙烯中，结构规整度往往使材料结晶度较高。低分子量无规聚丙烯聚合物一般得到拉伸强度极低的胶状材料。等规或间规立构聚合物有种种缺点，例如伸长性能低、没有露置时间，这是由于它们的结晶度高，结果在热熔粘合剂配方中它们是不受欢迎的。

大规模生产的大多数聚丙烯是结晶等规立构聚丙烯。这种类型的传统聚合物的结晶度，或熔化热一般为 70 J/g 或更高，更典型地为 90 J/g 或更高。这些聚合物是熟知的，并且是许多专利和论文的主题。

强度很低的 APAO 聚丙烯大规模应用于，例如，粘合剂中以及作沥青添加剂。结晶度往往低于 20 J/g 的传统无规聚丙烯的熔体流动速率一般极高，为约 2,000g/10 min 或更高（在 230℃）。一般说，这些无规聚丙烯聚烯烃是胶粘性的，这限制了其在大宗产品中可能的应用。传统低分子量（LMW）APAO 尚未大量应用于需要高抗张及伸长值的某些用途中，因为这类 APAO 没有这种特性。

对于在多种产品中的应用来说，高分子量（HMW）APAO，在本文中也称为挠性聚烯烃聚合物或 FPO 聚合物，例如丙烯的无定形均聚物和共聚物，是重要的。这类材料之所以得到广泛利用，在很大程度上是因为这类材料所具有的诸如化学药品惰性、柔软性、挠性等化学性质和物理性质的极好组合。传统无定形的或无规立构的聚丙烯在立体微观结构上不同于结晶聚丙烯，例如，通常拉伸强度不足。还已知，为得到特种应用的聚合物共混物，将不同聚合物相组合，制得传统共混物，然而，这些共混物往往有几个缺点，例如：熔体粘度低，造成视感浑浊的不溶混性，有两个独立的熔点（mp）和/或玻璃化转变温度（Tg），和露置时间差或者就没有露置时间。

许多参考文献公开了一些传统聚合物共混物，以下讨论其中一些。本文所使用的“共混物”一词包括，机械高分子共混物、力化学高分子共混物、化学高分子共混物、溶液流铸高分子共混物和胶乳高分子共混物，叙述在 Kirk－Othmer 简明化学工艺大全（Kirk－Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology）第三版，第 24 卷，第 920－922 页（Wiley & Sons，纽约，ISBN 0－471－86977－5），特意在此引入其内容供作参考。“共混物”一词包括至少两种聚

合物材料的物理混合物。

美国专利 No 3, 963, 659 公开了一种均匀的热塑性沥青组合物，其含有高达 25 重量份可交联乙烯－α－烯烃橡胶，还公开了其制备方法，提供供沥青用途之用的改进的性能。在沥青组合物中的可交联橡胶使我们得到拉伸强度高的终产品。

美国专利 No 4, 022, 728 公开了由无定形聚烯烃、LMW 基本无定形聚合物、液态增粘树脂和结晶聚丙烯的共混物制造的热熔压敏粘合剂、提供了极好的低温粘合性能。

美国专利 No 4, 075, 290 公开了一类聚合物共混物，其含有大量分子量为 500, 000～1, 750, 000 的等规聚丁烯－1，和少量分子量为 200,000～350,000 的低压乙烯与聚丙烯或丁烯－1 的共聚物，据说该共混物具有优良可焊接性和优良的抗撕裂性和抗断裂性。

美国专利 No 4, 650, 830 公开了一种热塑性弹体组合物，据说具有良好的注射熔融粘结性和表面光泽，其由下述原料制造：无定形乙烯/α－烯烃共聚物和（i）丙烯和含有至少 4 个碳原子的α－烯烃的低结晶度共聚物，（ii）主要由 1－丁烯组成的聚合物，或（iii）上述低结晶度共聚物或主要为 1－丁烯的聚合物与一种主要为由丙烯构成的高结晶度聚合物的组合；其中至少某些组分被交联。

美国专利 No 4, 960, 820 公开了一种含约 10％（重量）以下 LMW、熔融指数为 100～1000 以上的等规聚－1－丁烯聚合物和至少约 90％（重量）熔融指数 60 以下的丙烯聚合物的共混物。

美国专利 No 5, 468, 807 公开了一种树脂组合物，其包含 20～80％（重量）含至少 50％（重量）丙烯和/或丁烯－1 成分的无定形聚烯烃，以及 20～80％（重量）结晶聚丙烯，据说机械强度和挠性达到良好平衡。

美国专利 No 5, 478, 891 公开了用于热熔粘合剂、涂料、密封剂、沥青改性剂和塑料添加剂的共混聚合物组合物，其组成包含（a）乙烯和含有至少 4 个碳原子的α－烯烃的 HMW（高分子量）共聚物，和（b）无定形聚丙烯和/或无定形聚烯烃，或其混合物。所称，组分（a）在室温下一般为刚性，组分（b）分子量范围为约 300～60, 000，其中共混物粘度为约 650～46, 000 cP。

美国专利 No 5, 512, 625 公开了一种自下述组分聚合物共混物制成

的热塑性热熔粘合剂：（a）在单体分子中含至少八个碳原子的α－烯烃的低聚物，低聚物分子量为5,000以下，和（b）基本上无定形的聚α－烯烃和基本上结晶聚α－烯烃的混合物，据说粘合剂的冲击强度有所改善，在180℃～200℃下其粘度为约130～18,000 cP和低温下有挠性。

还已知，在诸如纤维网、薄膜和泡沫等非织造应用的纤维中使用某些类型的聚合物和聚合物共混物。例如：欧洲专利出版物No 0,586,937 A1公开了一种多组分聚合物丝束制造的非织造织造物，所述丝束包含聚烯烃和弹性热塑性材料的共混物，其在多组分聚合物丝束的一侧或作为其皮层。

美国专利No 5,719,219公开了一种可熔融挤出的、可湿固化的、自硅烷改性弹性聚合物生产的热塑性聚合物。

美国专利No. 5,714,256公开了，通过将含0.5％（重量）～25％（重量）间无立构聚丙烯的热塑性聚合物共混物成形为纤维网，生产具有粘合操作范围的非织造织物的方法。然后可以将这样的纤维网热粘合到非织造纤维网上，具有的粘合操作范围比没有间规立构聚丙烯的相似纤维网的粘合窗宽出至少10°F。

然而，倘若所生产的应用于非织造产品的聚烯烃共混物具有改进的性能，例如加工特征和耐久性那将是有利的。还希望生产一种应用于非织造产品的聚合物共混物，其中共混物有足以提供拉伸强度的高熔体粘度，却又具有低结晶度和高拉伸性能。还希望得到具有足够的“露置时间”以具有粘合特性的聚合物共混物。还希望采用具有相似结晶度的两种溶混的聚合物生产用于粘合剂的聚合物共混物，结果，所得的聚合物共混物具有，例如，相当大的透明度、单一Tg和熔点。希望在聚合物共混物中有这些特性，以便形成具有各种新用途的、改进性能的聚合物，包括非织造产品和粘合剂。

发明概述

本发明涉及一种制备纤维、丝或纱的方法，包括：制备一种聚合物共混物，包含至少为约100,000的高重均分子量、熔化热约0.4 J/g～75 J/g的基本无规立构挠性聚烯烃聚合物以及等规立构聚丙烯聚合物；和将聚合物共混物成形为纤维、丝或纱，其中挠性聚合物的存在量应使纤维、丝或纱的弹性增加到足以基本防止其断头，从而制出伸长增

加、拉伸模量降低的纤维。

在一个实施方案中，挠性聚烯烃聚合物通过使丙烯和至少一种 C_2～C_{20} 聚 α－烯烃第二单体聚合来制备。在优选实施方案中，第二单体选为乙烯。在另一个实施方案中，在聚合物共混物中第二单体的量为挠性聚烯烃聚合物重量为约 2～20％（重量）。在优选实施方案中，在聚合物共混物中第二单体的量为挠性聚烯烃聚合物重量的约 6～14％（重量）。

在另一个实施方案中，等规立构聚丙烯聚合物是通过使丙烯和至少一种 C_2～C_{20} 聚 α－烯烃第二单体聚合制备的。在优选实施方案中，第二单体选为乙烯。在另一个实施方案中，在聚合物共混物中第二单体的量为无规立构聚丙烯聚合物重量的约 1.5～20％（重量）。在还有的另一个实施方案中，挠性聚烯烃聚合物或等规立构聚丙烯聚合物二者至少一种是丙烯均聚物。

在再一个实施方案中，挠性聚烯烃聚合物的量占聚合物共混物重量的约 3～80％（重量）。在另一个实施方案中，聚合物共混物的断裂伸长为约 300～669％。在另一个实施方案中，纤维、丝或纱是通过纺粘、熔体喷出、熔体喷洒或粘合梳理成形的。

在优选实施方案中，将纤维、丝或纱成形为非织布造产品。在另一个实施方案中，非织造产品选为纤维网、薄膜、泡沫或层压制品中的至少一种。在另一个实施方案中，将纤维、丝或纱按重复方式进行成形。

本发明还涉及下述聚合物共混物的纤维、丝或纱，该聚合物共混物包含：基本无规立构挠性聚烯烃聚合物，其具有至少约 100, 000 的高重均分子量、230℃下熔体流动速率为约 0.3 g/10 min～30g / 10 min，多分散性指数小于约 10、熔化热为约 0.4 J/g～75 J/g；还有等规立构聚丙烯聚合物。本发明还涉及包含纤维、丝或纱的非织造产品。在一个实施方案中，纤维以重复方式进行排列。在另一个实施方案中，至少一种挠性聚烯烃聚合物或等规聚丙烯聚合物是丙烯均聚物。在还有的另一个实施方案中，挠性聚烯烃聚合物包含与至少一种 C_2～C_{20} 聚 α－烯烃第二单体聚合的丙烯。

本发明还涉及许多纤维、丝或纱与含有粘性聚合物共混物的粘合剂相接触的复合制品；所述粘性聚合物共混物是基本无规立构挠性聚

烯烃聚合物，其具有至少约 100, 000 的高重均分子量、熔化热为约 0.4 J/g～75 J/g，还有无规立构聚烯烃聚合物，其具有约 25, 000 以下的低数均分子量、熔化热为约 0.1～20 J/g；其中高分子量聚合物和低分子量聚合物彼此的相容性足以赋予聚合物共混物以单一玻璃化转变温度和一定的露置时间，而低分子量聚合物的存在量足以赋予粘性聚合物共混物以高于约 8, 000 cP 的在室温下熔体粘度低于约 28 J/g 的结晶度。

本发明还涉及一种复合制品，包含以非织造方式排列的纤维、丝或纱，以及粘合剂成分，后者包含：基本无规立构挠性聚烯烃聚合物，其具有至少约 100, 000 的高重均分子量、熔化热为约 0.4 J/g～75 J/g，还有无规立构聚烯烃聚合物，其具有约 25, 000 以下低数分子量、熔化热为约 0.1～20 J/g，其中高分子量聚合物和低分子量聚合物的相容性足以赋予聚合物共混物以单一玻璃化转变温度和一定的露置时间，而低分子量聚合物的存在量足以使粘性聚合物共混物在室温下的熔体粘度高于约 8000 cP，结晶度低于约 28 J/g。

本发明还涉及一种聚合物共混物，它包括：一种基本无规立构挠性聚烯烃聚合物，它包含丙烯与占聚合物的 1～40％（重量）的乙烯的共聚物，其中聚合物具有至少约 100, 000 的高重均分子量、熔化热为约 0.4 J/g～75 J/g；还包含一种无规立构聚烯烃聚合物，其具有约 25, 000 以下的低数均分子量、熔化热为约 0.1～20 J/g，其中高分子量聚合物和低分子量聚合物的相容性足以赋予聚合物共混物以单一玻璃化转变温度和一定的露置时间；而低分子量聚合物的存在量足以使聚合物共混物以室温下的熔体粘度高于约 8000 cP、结晶度低于约 28 J/g。本发明还涉及包含该聚合物共混物的粘合剂。

在另一个实施方案中，乙烯存在量为挠性聚合物的约 1.5～20％（重量）。在优选实施方案中，乙烯存在量为挠性聚合物的约 2～12％（重量）。在另一个实施方案中，无规立构聚烯烃聚合物包含，与包括 C_2～C_{20} 聚 α－烯烃的第二单体共聚的丙烯。在优选实施方案中，第二单体的存在量为无规立构聚烯烃聚合物的约 2～70％（重量）。

发明详述

Huntsman Polymer 公司有利地发现，当某些挠性聚烯烃聚合物（FPO），——如美国申请 No. 08/878, 129 所述的，并且作为美国专利 No 5, 723, 546 中的共混物的一部分，——与等规聚丙烯聚合物共混

时，有利地提供了良好的聚合物共混物，该共混物与现有技术材料相比，具有改进的滞后性质、强度、减小的应力松弛、和蠕变性质，使得在本文中所制造的共混物特别用于制造应用于各种非织造产品的纤维、丝或纱。

还发现，将低结晶度、HMW APAO 与低分子量（“LMW”）APAO 共混，可提供所需要的高熔体粘度、露置时间、低结晶度伴随的拉伸强度和本文讨论的其它希望的性质。该聚合物共混物即使在低温下也具有高的伸长和挠性，还有优良的耐高温性。这类新的聚合物共混物也具有长的“露置时间”，足以赋予所要求的粘合特性，是基本透明的（即优良的透明度），并且优选地仅具有一个 Tg，因为两种聚合物组分是相容的。也可以有利地将这些粘合共混物与非织造产品共混物的组合使用，形成复合材料。

挠性聚烯烃（FPO）的制备

可以在，例如聚合反应器中，制备几种不同类型的以丙烯为基础的聚合物。这些类型聚合物的一些实例包括，但不限于，等规丙烯均聚物、等规丙烯/乙烯共聚物、无定形聚 α - 烯烃（“APAO”）丙烯均聚物、APAO 丙烯/乙烯共聚物、APAO 丙烯/丁烯共聚物、FPO 丙烯均聚物、FPO 丙烯/乙烯共聚物、和 FPO 丙烯/丁烯共聚物。在聚合反应后传统加工技术需要加入大量水，以便把聚合物输送到供以后加工用的体积庞大的储罐中。FPO 聚合物可以用这种传统的方法进行加工，或者可以将其从聚合反应器经捏合机 - 挤出设备直接输送到终挤出机，这有利于挥发脱除未反应的单体。一种优选的装置维持着基本恒定储量的聚合物，该装置公开在共同未决申请 No 08/598, 820 和 08/630,800 是，特意在此引入其公开内容，作为参考。将聚合物或者从传统贮罐或者从新式捏合 - 挤出机喂入最终挤出机。在挤出机中，一般将聚烯烃物料与少量水和抗氧剂混合，以便使物料中的任何剩余催化剂钝化。加热该物料可驱出任何未反应的单体、抗氧剂溶剂和在该步骤中加入的过量蒸汽。最后，一般将聚烯烃物料输送到造粒机进行造粒，以便贮藏和/或使用。

一般说，FPO 聚合物是丙烯均聚物，但是其也可以是丙烯与诸如 C_{2-12} 链烯之类的至少一种其他单体原料的混合物的形式。在优选实施方案中，该其它单体原料是 α - 烯烃，如：乙烯、1 - 丁烯、1 - 戊烯

和 1－辛烯。应用于丙烯的 FPO 聚合物的特别优选的组分是与乙烯的共聚物，乙烯的用量一般为聚合物组合物的约 1～40％（重量），优选为约 5～20％（重量），更优选为约 6～14％（重量）。在一个实施方案中，增加单体原料中的乙烯，以便抑制或基本消除外部体的作用，以便不同程度地，即抑制外部给体增加聚烯烃聚合物中丙烯区域结晶度的能力。

FPO 聚合物用各种性能表征。这些性能中最重要的是结晶度和聚合度。结晶度或熔化热（ΔH_f）一般用 ASTM 方法 D－3417（DSC）测定。本发明聚合物的熔化热范围为约 0.4 J/g～75 J/g，优选为约 15 J/g～60 J/g，更优选为约 25 J/g～55 J/g，其熔体流动速率为约 0.3～15g/10min（230℃）。本文讨论更优选的熔体流动速率。用 FPO 聚合物生产的产品有利的是，往往触感较软、较光滑并具有丝一般的手感，而不是象用传统催化剂生产的产品那样，较僵硬、较发粘和稍有胶粘感。通过增加重均分子量，和，特别是减少低分子量组分和减小分子量分布范围（band of molecular weights），降低了胶粘性。这赋予挠性聚烯烃聚合物以改进的加工特性。这据信又是由于使用了一种内改性剂而实现的，内改性剂存在于在聚合本发明的聚烯烃聚合物时所存在的催化剂中的副催化剂部分（pro－catalyst portion）之中。内改性剂的实例是本发明的以氮为基础的电子给体，优选 2, 6－二甲基吡啶和 6－氯－2－甲基吡啶。当希望改变聚烯烃聚合物的结晶度时，可以加入外改性剂硅烷。

MFR（熔体流动速率）按照 ASTM－D 1238 标准方法 A/B（2.16kg / 230℃），例如，用 Kayness Galaxy I 熔体流动指数测定仪，进行测定。甲基乙基甲酮（“MEK”）溶液百分数是用 100 ml 沸腾甲基乙基甲酮对 5g 聚合物萃取 6 小时测定的。拉伸试验（ASTM－D 638）是在 Instron 1125 上采用 I 型注塑拉力试条，以 2″/min 的试验速度进行的。维卡软化点按照 ASTM－D 1525 进行测试。肖尔 D 硬度按照 ASTM－ D 2240 进行测试。拉伸残余形变百分数是在伸长 300％之后进行测定，并按下式计算获得的：

$$\%\text{拉伸残余形变} = (L_f - L_i)\,(L_n - L_i) \times 100\%$$

式中 L_i 为初始间距，L_n 为伸长和 L_f 为最终间距。也可以使用各种其它特征描述这些聚合物，例如，维卡软化点约 40℃～75℃，优选为 45℃～70℃；肖氏 D 硬度约 30～65，更优选约 40～55；拉伸模量；拉伸应力；熔体挤出胀大比约等于或小于 1.6，优选约等于或小于 1.5，最优选约等于或小于 1.4；等等。维卡软化点和肖氏 D 硬度将随着聚合物产物的熔化流动速率和熔化热变化。这些性能的变化依赖于所生产的具体 FPO 聚合物，聚合物又依赖于 Al : Ti（助催化剂比副催化剂）和 Si : Ti（外改性剂比副催化剂）的恰当比例，以及在副催化剂和外改性剂中所使用的具体硅烷或其它相似的化合物。这样，这些聚合物主要由其结晶度或熔化热、其熔体流动速率，和其分子量分布或多分散性指数（“MWD”或“PDI”）来确定。

FPO 聚合物的分子量分布或多分散性指数约等于或小于 10，优选约等于或小于 9，最优选约等于或小于 8.5。PDI 是重均分子量（M_w）与数均分子量（M_n）的比。熔体挤出胀大比是由挤出聚合物丝的直径与挤出聚合物的孔径之比度量的。熔体挤出胀大比较低表明 PDI 较低，这本身说明分子量分布较窄，和所以 FPO 聚合物产品具有较小胶粘性，粘性低 PDI 和低熔体流动速率相有利组合提供了具有本领域所需特性的本发明聚合物。例如：低 MFR 表征与聚合物加工——在生产期间和作为消费终产品或工业应用两者——有关的胶粘性降低。另外，FPO 聚合物的 MFR 低，往往导致熔体强度较高和粘度较大，这非常有利于生产诸如吹胀薄膜等各种有用的制品。本文所用的“减小的胶粘性”和“胶粘性减小”一般由聚合物的 MEK 可溶部分度量。胶粘性减小的聚合物在 MEK 中可溶部分一般为聚合物的约 1～12％（重量），优选约 2～5％（重量）。虽然不想被任何特定的理论所束缚，但是认为 FPO 聚合物使等规聚丙烯聚合物软化，即，使结晶度下降，还使共混物弹性，即伸长，增加。

在 FPO 聚合物中，可以包含各种添加剂，如抗氧剂、防粘连剂、滑爽剂或防滑剂、紫外稳定剂和颜料等。在本文所述的聚合期间加入氢或除去氢可以影响 FPO 聚合物的 MFR，而对结晶度的影响较小。

在本文中，或在本文中引用作为参考的申请或专利中所公开的所有 FPO 聚合材料可以用于本发明的所有聚合物共混物。这些 FPO 材料的典型制备所采用的新催化剂材料为本文所描述的以及共同未决美国

申请 No 08/878, 129 和 08/779, 762 中所提到的，特意在此引入有关内容作为参考。然而，应该指出，在用于制备 FPO 聚合物的一类催化剂中使用的硅烷成分也包含任何芳基，优选 $C_{5\sim12}$ 芳基化合物，而不是仅仅 $C_{1\sim6}$ 芳基化合物。这样，FPO 材料可以和许多现有技术中任何无定形聚烯烃材料混合或共混，以便得到适用于诸如粘合剂、非织造产品和本文所用的纤维、纱或丝等各种应用的新的有用共混物配方。

本文公开的催化剂材料的发现，使得许多包含 FPO 聚合物新共混物配制物成为可能。在优选实施方案中，聚合物共混物应用在非织造产品中，共混物含有按本文所述生产的 FPO 聚合物约 3～80％（重量），优选约 20～50％（重量），更优选约 25～45％（重量）。

近年烯烃聚合广泛使用的另一种催化剂是茂金属催化剂。一般说，茂金属催化剂含有过渡金属原子，一般是锆、铪、钒或钛、含有至少一个π键键合其上的环戊二烯基配位体。过渡金属原子经常位于两个环戊二烯基配位体之间，其中，据说金属原子被“夹”在两个配位体之间。称作二茂铁的著名化合物是这种结构的典型例子。

在烯烃聚合催化领域中，进行了许多创造性的工作以改进二茂铁的基本结构。用一种上述过渡金属代替铁原子为研究者提供了一种基本构架，带着生产具有迄今未知的有益物理性能的聚合物的希望进行改性工作。通过将各种有机基和无机部分取代基本构架的氢原子，发现了许多在烯烃聚合中有用的化合物，几乎每种化合物对用其作催化剂生产的聚合物都有其自身的独特影响。作为对基本构架进行这些改进的结果，得到了许多美国专利，其例子有 5,594,080；4,769,510；4,808,561；4, 871, 705；4, 935, 397；5, 578, 690；5, 132, 262；5, 208, 357；5,232,993；5, 280, 074；5, 314, 973；5, 322, 902；5, 349, 100；5, 496, 781；5,525,690；5, 585, 108；5, 631, 202；5, 637, 744；5, 329, 033；5, 243, 001；5,241,025；5, 278, 264；5, 227, 440；5, 214, 173；5, 162, 466；5, 145, 819；5,120,867；5, 103, 030；5, 084, 534；5, 064, 802；5, 057, 475；5, 055, 438；5, 017,714；5, 008, 228；4, 937, 299；5, 081, 322 和 5, 036, 034；其全部内容，包括本文所参考的专利和出版物，在此引入作为参考，其目的是教会本领域普通技术人员如何应用茂金属催化剂聚合获得各种聚合产物。也说是说，对于生产按照本发明的共混物来说，是使用齐格勒/纳塔催化剂还是使用茂金属催化剂对于制备与本发明的 FPO 聚合物

混合的给定聚丙烯不是关键因素。这样，从任何类型的催化剂制备的任何 FPO 聚合产物，或包含这样的 FPO 聚合物的共混物，均可以用于生产按照本发明的非织造产品、复合材料，或纤维、丝或纱。然而，优选使用本文所讨论的齐格勒/纳塔催化剂聚合得到本发明各种共混物的 FPO 聚合物组分。

FPO 聚合物/等规聚丙烯聚合物共混物

为了制备本发明的共混物，将 FPO 聚合物和等规聚丙烯聚合物或低分子量无规 APAO 按如下方式混合。提供各种聚合物组分，优选以粒状提供，使其彼此混合。实现该工序的方法是首先在转鼓室中将干燥状态的各种材料的粒料混合，粒料在转鼓室中借助室的转动反复受到搅拌，室围绕着垂直重力的轴线转动足够的时间，以便实现良好的混合，即，提供本领域普通技术人员已知的均匀度。混合物也可以含有如本文所述的认为不久将来的应用需要的、本领域普通技术人员已知的添加剂。一旦各组分以干燥状态得到良好混合，一般就将它们喂入挤出机，例如 Haake Model TW－100，在其中各种物料彼此共同熔化，借助单螺杆或多螺杆送料经过挤出机，并迫使其经过装有切断刀片的模头，如此形成了按照本发明的均匀聚合物共混组合物的粒料。例如，以下实例 100～104 简述了所得的一些本发明的共混物。

各种添加剂可以包含在挠性聚烯烃聚合物中或者与其共混的聚合物中，或者包含在将 FPO 与其它聚合物的混合成聚合物共混物的过程中。适宜的添加剂包括抗氧剂、紫外稳定剂、颜料、增粘剂、石蜡、增塑剂和防滑剂等。所优选的防滑剂，当使用时，包含 Ciba－Geigy 公司市售的 IRGAFOS 1010，或 Dover Chemical 公司市售的 DOVERFLOUS S 9228。在本文中所述的聚合过程中加入或除去氢可以影响 FPO 聚合物的 MFR，而对结晶度的影响极小。本领域普通技术人员已知并熟悉加入或除去氢的作用。

本发明的 FPO 聚合物/等规聚丙烯聚合物共混物还优选地具有改进的滞后性、减小的应力松弛、和改进的蠕变性能，被有利地加工成非织造产品。这类非织造产品包括纤维网、薄膜、泡沫、层压制品和本领域普通技术人员已知的各种其它有用的形式。这些非织造产品有许多用途，包括农业、加工和贮藏，特别是贮藏诸如食品等的易腐败物，医疗护理、诸如尿布等的衣着和个人护理用品等。

本文公开的共混物可以经纺粘、熔体喷出、熔体喷雾或粘合梳理等生产出组合物的复丝、纤维或纱，然后可以制成非织造纤维网或本文讨论的或本领域普通技术人员已知的其它产品。可以使用诸如本文公开的聚合物共混物等具有高弹性的材料得到由于该材料而一般具有改进的加工性和耐用性的非织造纤维网。本文使用的术语“非织造织物”或“非织造纤维网”或“非织造产品”均意指由本文所公开的聚合物共混物形成的材料的纤维网。该材料含以某种方式但不是机织方式缠结的单根纤维、丝或纱（统称“纤维”）。纤维可以通过可看作不可辨认的（不重复方式）或者可辨认的(重复方式）缠结结合在一起。从共混物制备按照本发明的非织造产品用纤维、丝和纱的各种方法公开在美国专利 No 5, 719, 219 和 5, 714, 256 以及欧洲专利出版物 No 0,586,937 A1 中，特意在此引入其内容作为本主题的参考。本发明还包括从共混物制备用于本领域普通技术人员已知的非织造产品的纤维、丝和纱的任何其它方法。

在共混物中使用的等规聚丙烯聚合物可以是任何适合供与其它传统聚合物的共混物之用的等规聚丙烯。该聚丙烯聚合物的存在量一般为按照本文所述制备的聚合物共混物的约 20～97％（重量），优选为约 50～80％（重量），更优选为约 55～75％（重量）。聚丙烯聚合物的结晶度一般为约 40 J/g～100 J/g，优选为约 60 J/g～90 J/g，尽管等规聚丙烯聚合物的结晶度易于被本领域普通技术人员确定。

也可以使等规聚丙烯聚合物与至少一种其它 C_2～C_{12} 链烯进行共聚。优选链烯是另一种 α－烯烃，例如乙烯、1－丁烯、1－戊烯和 1－辛烯。特别优选的用于 FPO/等规聚丙烯聚合物共混物的等规聚合物部分的组分是乙烯或 1－丁烯的共聚物，乙烯或 1－丁烯的一般存在量为聚合物组合物的约 1～40％（重量），优选为约 1.5～20％（重量），更优选为约 2～12％（重量）。适用于本发明的等规聚丙烯的均聚物实例包括，Huntsman Polymers 公司（得克萨斯州，敖德萨）市售的 41E4，31S4 和 11S1A。适用于本发明的等规聚丙烯与乙烯共聚物的共聚物实例包括 13R9A 和 23N10，也是 Huntsman Polymers 公司的市售品。

FPO 聚合物/LMW APAO 粘合剂

如下讨论的低结晶度 HMW APAO（FPO）和 LMW APAO 的共混物具有所需要的高熔体粘度、露置时间、伴随低结晶度的拉伸强度和

本文讨论的其它希望的性能。聚合物共混物即使在低温下也具有高伸长和挠性，还有优良的耐高温性。新聚合物共混物也有足够长的“露置时间”，从而赋予所需要的粘合特性。其是基本透明的（即：优良的透明度）和优选具有仅仅一个 Tg，这是由于两种聚合物组分的相容性所致。因此，这些聚合物共混物作为粘合剂组合物是特别有效的，或者以与任何传统粘合剂组合物的组合形式提供强化的粘合剂组合物。

本文 APAO 共混物扩大了和增加了传统聚合物共混物的可应用熔体粘度范围。随着 APAO 共混物分子量的增加，它们变得更具刚性，具有改进的拉伸性能和较高的伸长（断裂拉伸应变）。即使本发明共混物的熔体粘度和结晶度增加，共混物一般也具有可精细控制的 RBSP、OT 和熔体粘度性能。这些共混产品具有改进的粘附力和剪切粘合失效温度值，以及良好的“生强度”，这有利地改善了其非织造用途、热熔粘合剂用途、聚合物改性剂、屋顶组分、如改性沥青屋顶膜或屋顶结构配制物，以及在沥青和其它改性沥青用途方面的加工性。

例如，有几种不同类型的以丙烯为基础的聚合物可用于制备本发明的聚合物共混物、方法和复合材料。这些类型 APAO 聚合物的某些实例包括，但不限于：APAO 丙烯均聚物、APAO 丙烯/乙烯共聚物、APAO 丙烯/丁烯共聚物、FPO 丙烯均聚物、FPO 丙烯/乙烯共聚物和 FPO 丙烯/丁烯共聚物。一般说，可将乙烯、丙烯和丁烯的任何组合混合用于形成聚合物共混物的 LMW 或 HMW APAO（FPO）聚合物中。

在共混物中使用的 LMW APAO 聚合物可以是上述任何类型聚合物，只要聚合物具有本文所叙述的适当特性，例如：分子量、结晶度和熔体粘度等。优选，LMW APAO 聚合物主要包含乙烯、丙烯、丁烯或其共聚物或混合物。更优选，LMW APAO 聚合物是乙烯/丙烯共聚物或丁烯/丙烯共聚物，最优选，LMW APAO 聚合物是约 1～20％（重量）乙烯和约 80～99％（重量）丙烯的共聚物，或者，在共聚物中含约 2～70％（重量）丁烯，优选 30～65％（重量）丁烯，与约 30～98％（重量）丙烯，优选约 35～70％（重量）丙烯。优选 LMW APAO 聚合物数均分子量为约 4,000～16,000 g/mol，更优选为约 6,000～12,000g/mol，最优选为约 8, 000～12, 000g/mol。LMW APAO 聚合物的结晶度，或熔化热，为约 0.1～20 J/g，优选为约 0.5～15 J/g，更优

选为约 1～10 J/g，通过 DSC 测定（ASTM D－3417）。此外，LMW APAO 一般可以选自宽范围的熔体粘度者，其范围为约 400～20, 000 cP（在 190℃以下）。因为聚合物共混物和自其生产的产品的熔体粘度较高是所需要的特性，所以优选使用熔体粘度较高的 LMW APAO。Huntsman Polymers 公司（得克萨斯州，敖德萨）市售的 REXTAC®（LMW APAO）系列聚合物以及本文所讨论的各种其它聚合物可用于聚合物共混物的 LMW APAO 部分。

上述任何类型的聚合物也都可以用来作 HMW APAO（FPO）聚合物，只要该类具有本文所述的恰当特性，如分子量、结晶度和熔体流动速率等。对于在聚合物共混物中使用的 HMW APAO（FPO）聚合物来说，优选包括主要是乙烯、丙烯、丁烯的聚合物，或其共聚物或混合物的 FPO 型聚合物，因为它们具有本文所述的各种所要求的性能。这些性能中最重要的是结晶度、聚合度，分别用熔化热和熔体流动速度度量。熔化热（ΔH_f）一般采用 ASTM 标准方法通过 DSC 进行测定。本发明的 FPO 聚合物（HMW APAO）的熔化热范围可以为约 15～60 J/g，熔体流动速率为约 0.3～100 g/10 min（在 230℃下）。有利的是，单独采用 FPO 聚合物生产的制品往往感觉更柔软、更光滑和具有更象丝绸的触感，而不是象用传统等规聚丙烯所制的产品那样较硬、触感较干。

在共混物中使用的 FPO 聚合物的 $\bar{M}_n$ 为约 15, 000 g/mol～30,000 g/mol，优选约 20,000～25, 000 g/mol，更优选约 21, 000～24, 000 g/mol。具体的 $\bar{M}_n$ 依所使用的特定 HMW APAO 而变化，后者又取决于所需要的聚合物的最终性能及其适宜的应用。重均分子量总是更显著地依所使用的 HMW APAO 而变化，但是一般在 100, 000 以上，优选为约 130,000 g/mol～230,000 g/mol，更优选为约 150, 000～200, 000 g/mol。

使用下述 FPO 聚合物有助于制造具有粘合剂配方和其它应用需要的特性能再现的聚合物共混物，所述 FPO 聚合物具有低结晶度，可以采用生产具有恰当规定的物理性能的聚合物的催化剂进行制备。这种催化剂系统，以及借其制造的适于本发明应用的各种低结晶度 HMW APAO 聚合物，公开在共同未决美国专利申请 No 08/779, 762，特意在此引入其公开内容作为参考。

本文公开的聚合物是供本发明聚合物共混物用的优选的 HMW

APAO，因为，有利的是，它们具有本发明需要的低结晶度，为约 15～60 J/g，而且还具有约 0.3～100 g/10 min 的熔体流动速率，和在其间的每个整数。优选，本发明的 HMW APAO 的熔体流动速率（在 230℃下）为约 0.4～50 g/10min，更优选为约 0.5～20 g/10 min，最优选为约 1～15g/10min，和在其间的每一个整数。按照本文所公开的，MFR 可以通过改变催化剂配方得到相应的改变。采用下述催化剂能有利地制造这些 HMW APAO（“FPO 聚合物”）聚合物，也称作挠性聚烯烃；所用催化剂包含副催化剂、有机金属化合物及任选的外改性剂，其中副催化剂能够赋予聚合物约 15 J/g 的低结晶度以及低熔体流动速率，而外改性剂能够使低结晶度增加达到 60 J/g 那么高，这取决于催化剂中所包含的部位控制外催化剂的量和类型。

种种优选的这类 HMW APAO 聚合物可得自 Huntsman Polymers 公司（得克萨斯州，敖德萨），商品名为“FPO polymer”或“FPD”，如：FPD－100、FPD－400、FPD－2300、FPD－1700、FPD－1710、FPD－1720、FPD－1800、FPD－1810 和 FPD－1820。所有这些 HMW APAO 聚合物的结晶度均为约 15～65 J/g，所有的都是提供本发明使用的优选 HMW APAO，但是，FPD－100、FPD－400 和 FPD－2300 是 HMW APAO 聚合物更优选类型。

虽然结晶度，或熔化热，为约 15～60 J/g 适用于本发明聚合物共混物，但是优选使用结晶度较低的 HMW APAO，以便使聚合物共混物的结晶度降低。优选，熔化热为约 18～50 J/g，更优选为约 20～35 J/g，最优选熔化热为约 22～30 J/g。

将具有高熔体粘度数和低结晶度 HMW 的 APAO，优选弹性的，与 LMW APAO，优选也具有高熔体粘度，共混，以便得到本文所要求的特性。

这些个别的聚合物，以及由它们制备的共混物，可以按照美国材料试验学会（ASTM）提出的标准试验方法表征，这些方法也是热熔粘合剂工业广泛使用的。现将这些试验方法概述如下。

熔体粘度，MV（cP 或 mPa · s）一般按照 ASTM D－3236 测定；熔体粘度是液体或熔融聚合物内摩擦的度量，即其流动阻力。该鉴别性性能决定了熔融聚合物的可流动性、和对基材的润湿度或渗透度；其提供了材料的可加工性指标。一般说，熔体粘度与聚合物的分子量

有直接关系，其单位为毫帕斯卡·秒（mPa·s）或厘泊，使用BROOKFIELD® THERMOSEI、RVT粘度计进行测定。

针入法硬度，NP（dmm）通常按照ASTM D－1321进行测定。对于热塑性塑料和弹体来说，经常使用这种试验方法作为刚度（或柔软度）的一种简单的测定方法；该方法测定定重针穿入聚合物表面的深度，测定聚合物对穿入变形的抵抗能力。

环球软化点，RBSP（℃/°F）一般按照ASTM E－28进行测定。由于在本发明APAO聚烯烃的基本无定形性，熔融并不发生在明显确定的温度下。说得硬确切些是，随着温度的增加，这些APAO聚合物从固体渐渐地变软，然后再变或液体材料。这种试验方法一般是，将盘状聚合物样品浸沉在甘油浴中，并以5.5℃/min（10°F/min）的速度升温，.该样品变软，其间测定足以使试验物钢球穿过样品而堕落的精确温度。聚合物的软化点的单位为℃（°F），这是一个重要参数，因为它一般说明聚合物的耐热性、使用温度和固化点。

露置时间，OT（秒）一般采用ASTM D－4497进行测定在施涂热熔粘合剂薄膜和热熔薄膜因固化而失去润湿能力（粘性）的即刻之间的时间间隔，以秒为单位。更具体地说，可以采用的测定它的方法是，刮涂成形聚合物薄膜，再隔一定时间间隔采用两磅的辊将一英寸宽的纸条施加到薄膜上。一般说，在薄膜刮涂之后10、20、40、60、90、120和240秒时贴上纸条。在等待约5分钟之后，将纸条撕离薄膜。当纸撕破时，则还在露置时间。按ASTM方法规定，若要还处于露置时间，必须保留至少50％的纸。而按照应用于本申请的更严格的REXENE®方法，在聚合物上必须保留至少90％纤维。

还可以使用其它标准试验方法测定聚合物的熔化热和熔点（ASTM D－3417）、玻璃化转变温度（ASTM D－3418）和拉伸性能（ASTM D－638）。

本发明的聚合物共混物可以通过任何传统的或其它适宜的聚合物混合方法进行制备。例如，LMW APAO和HMW APAO可以在间歇混合器中混合，或者用Σ形浆式捏合机进行捏合，该捏合机以其Σ形的浆叶而得名，其通过实际上刮擦容器侧壁，而促进聚合物共混。选择LMW和HMW APAO聚合物是制得本发明聚合物共混物的关键，尽管自然须适当地共混，但是当通过混合或捏合进行混合时，只要求APAO简

单地处于熔融状态。混合 LMW 和 HMW APAO 的另一个适宜方法是在挤出机中进行。当使用挤出法时，应当将 APAO 聚合物加热到软化点以上。自然，LMW 和 HMW APAO 的熔融或软化的温度总依所选择的具体 APAO 而变化。应当理解，一旦选择了聚合物，本领域的普通技术人员就能确定聚合物变成适宜混合所需要的熔融或软化状态的温度。

作为粘合剂或在复合材料中使用的聚合物共混物包含约 2～40％（重量）HMW APAO 聚合物，和约 60～98％（重量）LMW APAO 聚合物。优选，聚合物共混物含有约 5～35％（重量）HMW APAO，更优选为约 10～30％（重量）HMW APAO，其余是 LMW APAO。如果包含添加剂，一般其量最高达整个聚合物共混物的约 5％（重量），那末 HMW 和 LMW APAO 聚合物之一或两者的量可以相应减少。

可以用下述各种特性描述本发明的聚合物共混物。例如，聚合物共混物最好具有宽分子量分布。希望具有高断裂拉伸应力，该值一般为约 20 psi～800 psi，优选为约 50 psi～700 psi，更优选为约 100 psi～600 psi。希望有一个长露置时间，一般至少约 10 秒，优选至少约 30 秒，更优选至少约 50 秒，最优选为至少约 100 秒。另外还希望熔体粘度高，一般为约 8, 000～340, 000 cP，优选为约 15, 000～320, 000 cP，更优选为约 25, 000～300, 000 cP，以及最优选为约 50, 000～250, 000 cP，和在其间的每个一千的整数倍。

聚合物共混物的熔点一般为约 95℃～155℃，优选为约 137℃～153℃，更优选为约 139℃～151℃。所优选的聚合物共混物是仅存在一个熔点者，这说明 LMW 和 HMW APAO 聚合物基本相容。最优选的聚合物共混物仅呈现一个落在较优选的熔点范围之间的熔点，以及共混物含有的交联最少，如果有的话。Tg 是比熔点更好的 HMW 和 LMW APAO 混溶性的标志，Tg 一般为约-5℃～-35℃，优选为约-10℃～-30℃，更优选为约-15℃～-25℃。聚合物共混物的光学外观也是重要的，优选基本透明的共混物。在聚合物共混物中应用基本可混溶的 HMW 和 LMW APAO 能够大幅度降低不相容的聚合物共混物一般具有的浑浊现象。

该聚合物共混物比较软，这样，以肖氏 A 刻度计量，为约 40～80，优选为约 50～70，更优选为约 55～65。以肖氏 D 刻度计量，本发明的

聚合物共混物一般为约 6～14，优选为约 7～13，更优选为约 8～12。断裂拉伸应变一般为：对于较低的 Mw 聚合物共混物来说约 30％伸长至“无断裂”应变，即：在约 310％伸长下聚合物共混物不断裂。虽然共混物颇软，但在 23℃下的拉伸模量为约 500 psi～20, 000 psi，或者大约为 100～1400 kg/cm^2。优选拉伸模量为约 750 psi～15, 000psi，更优选为约 1, 000 psi～10, 000 psi。

该聚合物共混物还具有较低的结晶度，一般说熔化热低于约 28 J/g，优选低于约 20 J/g，更优选低于约 10 J/g。这样的共混物一般使用具有低结晶度的 HMW APAO 组分制得。

本发明的复合制品包含上述的 FPO 和无规立构聚烯烃聚合物的聚合物共混物，作为粘合剂组分，以及非织造产品。应当理解，任何粘合剂组分也都可以与本发明的纤维、丝或纱一起使用，而且任何非织造制品的可与本发明的粘合剂组分一起使用，以便制得本发明的复合制品。非织造织物制品可以是本领域技术人员已知的任何传统非织造制品，但是优选使用本文所述的 FPO 和等规聚丙烯聚合物的聚合物共混物的非织造制品。例如：复合制品包括含有粘合剂组合物的任何非织造制品，如：衣着物品。一种这样的复合制品的实例是在层间含有粘合剂的层状非织造用可弃尿布。

应当理解，本文所述的所有的量、特性和性能等范围包括在所述的每个范围中的每个整数。

实　例

参照如下实例进一步说明本发明使用的聚合物共混物，其详述了在本文公开的共混产物中使用的化合物和组合物的制备。本领域技术人员显而易见，在不偏离本发明的主题和研究内容的条件下可以对材料和制法进行许多改进。

制备和试验了各种制备 FPO 聚合物的催化剂。聚合反应试验在装有搅拌器的 1.0 L 不锈钢高压釜中以液态聚丙烯进行。在用氮气彻底清扫反应釜除去任何催化剂毒物之后，例如水分和氧，将 10 mg 固体副催化剂组分，以干矿物油中的 1％（重量）混合物形式，加入到反应器中，随后加入规定量的三乙基铝共催化剂，得到 Al / Ti 摩尔比为约 200：1。然后在反应釜中加入 300 g 液态丙烯，聚合反应在足以将各组分混合的搅拌条件下，在 60℃未进行 1 小时。在 1 小时结束时，排出未反

应的丙烯并回收聚合物产物。

“C－给体”是环己基甲基二甲氧基硅烷，“D－给体”是二环戊基二甲氧基硅烷。

实例 1～2：传统催化剂

可以按照美国专利 No 4,347,158 的公开内容制备传统催化剂。'158 专利的实例 1 叙述了按照如下方法制备这类催化剂。无水 $MgCl_2$ 是在 HCl 氛围下在 350℃干燥 4 小时制备的。将 25g 这种无水 $MgCl_2$、4.34g $AlCl_3$ 和 7.01g 茴香醚在氮气氛围下加入振动球磨中，球磨容积为 0.6 L，装有总重 3250g 316 不锈钢球，球的直径为 12mm。在不对温度进行控制的条件下，将该混合物一起粉碎 24 小时。将四氯化钛在正庚烷中约 50℃下与苯甲酸乙酯（EB）预配合。然后将 6.19g 所得 $TiCl_4$ EB 配合物，在其它物料共粉碎上述 24 小时之后，装入振动球磨中，再将所得混合物在室温下惰性氛围中共粉碎另外 20 小时。这样生产了可应用的固体催化剂组分，不需要萃取或催化剂洗涤。

为了与本发明催化剂进行比较，制备了另一种传统催化剂，大致按照如下方法：将 30g（0.315mol）$MgCl_2$ 在 RBM（转动球磨）中 N_2 氛围下与 5.22g（0.0391mol）$AlCl_3$ 共同粉碎 24 小时。然后加入 4.02g（0.0212mol）$TiCl_4$。再继续球磨另外 24 小时。收集到 30g 黄色副催化剂粉末。计算得出：钛组分为约 2.6％（重量），铝组分为约 2.7％（重量），Mg 组分为约 19.3％（重量），和 Mg：Al：Ti 之比为约 8：1：0.5。

实例 3～19 I 型内给体的影响

制备了各种副催化剂和催化剂，以便研究 I 型内给体对有效表面面积和催化剂活性的影响：

实例 3：与下述实例 6 相同，只是使用 1.18g $EtOB_2$。计算得出：Ti％ = 2.50；EB/Mg = 0.025（mol/mol）。

实例 4：将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$ 和 2.36g（0.0158mol）$EtOB_2$ 球磨〔振动球磨（VBM）〕16h，加入 $TiCl_4$ 4.02g，将所得混合物再球磨另外 16h。计算得出：Ti％ = 2.43，EB/Mg = 0.05（mol/mol）。

实例 5：与实例 6 相同，只是使用 4.72g $EtOB_2$。计算得出：Ti％ = 2.31，EB/Mg = 0.10（mol/mol）。

实例 6：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨〔转动球磨（RBM）〕

24 小时，然后加入 1.55g（0.0131 mol）(EtO)$SiMe_3$ 和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 7：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24 小时，然后加入 3.1g（0.0263 mol）(EtO)$SiMe_3$ 和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 8：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 6.15ml（0.0394 mol）(EtO)$SiMe_3$ 和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 9：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 2.47g（0.0131 mol）C－给体和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 10：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 7.42g（0.0394 mol）C－给体和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 11：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 3.0g（0.0131 mol）D－给体和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 12：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 9.0g（0.0394 mol）D－给体和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 13：将 5g 实例 2 产品悬浮在 100 mL 甲苯中，在 60℃下搅拌 1h，过滤，再悬浮在 30mL 新鲜甲苯中。加入 16.5mL $TiCl_4$ 和 0.74mL（3.2mmol）D－给体（二环戊基二甲氧基硅烷）。将所得混合物在 90℃下搅拌 1h，过滤（固体暗棕色），用庚烷和甲苯洗涤（庚烷转成绿黄色，甲苯转到暗棕色），再悬浮在 30ml 甲苯中。加入 17ml $TiCl_4$，将所得混合物在 90℃下再搅拌另外 1h。过滤出固体，并用庚烷彻底洗涤。

实例 14：1）将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$ 和 7.02g（0.0394 mol）$(EtO)_3SiMe$ 球磨 24h。2）将 5g 上述母体悬浮在 100ml 甲苯中，在 60℃下搅拌 1h，过滤，用庚烷洗涤固体，再用甲苯洗涤，然后将其悬浮在 30ml 新鲜甲苯中。加入 16.5ml（150mmol）$TiCl_4$（淤浆转变或棕色）。淤浆在 90℃下搅拌 1 小时，过滤，用庚烷洗涤固体，再用甲苯洗涤，

再悬浮在 30ml 甲苯中。加入 16.5ml $TiCl_4$ 并在 90℃下反应 1h。用庚烷洗涤固体。固体在甲苯中是橙红色，但在用庚烷洗涤之后变黄色。

实例 15：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24 小时，然后加入 6.69g（0.0394 mol）$SiCl_4$ 和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 16：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 和 2.76g 邻苯二甲酸二丁酯共同球磨 24 小时，然后加入 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 17：将 30g $MgCl_2$ 和 2.76g 邻苯二甲酸二丁酯共同球磨 24 小时，然后加入 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 18：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 7.68g（0.0212mol）邻苯二甲酸二庚酯和 4.02g（0.0212mol）$TiCl_4$，再球磨另外 24h。

实例 19：与实例 14 相同，只是没有 $(EtO)_3SiMe$，但是滴加 1.17ml 邻苯二甲酸二庚酯（颜色转暗），然后在 90℃下反应 1h。

这些副催化剂用于聚合制备聚丙烯用的催化剂中，制得用作挠性聚合物组分的聚合物，其特性如下表 I 和 II 所示。

表 I

实例序号	组合物	给体	给体/Ti	聚合反应流水号	C.E. g/g-cat	ΔH_f J/g	m.p. ℃	MFR g/10min	MEK sol%
1	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /EB/茴香醚	EB & 茴香醚	nd	2507-39	11900	42.9	155.9	11	nd
2	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl$ (BM)	无	0	2536-1	16500	30	154	11	11
3	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /EB(BM)	苯甲酸乙酯	0.37	2536-25	17600	31.8	153.8	10.3	12.5
4	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /EB(BM)	苯甲酸乙酯	0.74	2536-21	18500	35.1	154.5	9.6	11.1
5	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /EB(BM)	苯甲酸乙酯	1.48	2536-27	13800	39.2	154.7	7.4	12.2
6	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /(EtO)$SiMe_3$(BM)	(EtO)$SiMe_3$	0.62	2540-31	18800	36.1	153.9	8.4	10.4
7	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /(EtO)$SiMe_3$(BM)	(EtO)$SiMe_3$	1.24	2536-99	23300	39.6	153.5	8.9	7.6
8	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /(EtO)$SiMe_3$(BM)	(EtO)$SiMe_3$	1.86	2536-97	21000	43.9	152.4	15.3	7.8
9	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /C－给体(BM)	C-给体	0.62	2540-7	19400	33.7	153.1	8.6	7.8
10	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /C－给体(BM)	C-给体	1.86	2536-95	13400	40.9	152.8	7.5	5.5

（接下页）

表 II

实例序号	组合物	给体	给体/Ti	聚合反应流水号	C.E. g/g-cat	ΔH_f J/g	m.p. ℃	MFR g/10min	MEK sol%
11	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /D－给体(BM)	D-给体	0.62	2540-6	19800	35.9	153.7	9.9	5.7
12	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /D－给体(BM)	D-给体	1.86	2536-93	13800	36.9	154.4	3.6	4.7
13	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /D－给体(溶液)	D-给体	nd	2536-62	27300	37.7	154.2	12.7	9.4
14	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /$(EtO)_3SiMe$(溶液)	$(EtO)_3SiMe$	nd	2536-54	18200	51.1	155.2	4.6	7.9
15	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /$SiCl_4$(BM)	$SiCl_4$	1.86	2536-91	17500	34.2	153.6	13.7	7.1
16	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /DBP(BM)	邻苯二甲酸二丁酯	0.47	2541-59	13900	46.9	156.0	4.2	8.4
17	$TiCl_4/MgCl_2$/DBP (BM)	邻苯二甲酸二丁酯	0.47	2541-62	9900	44.2	155.4	4.0	6.8
18	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /DHP(BM)	邻苯二甲酸二庚酯	1	2536-58	10700	49.7	156.1	0.75	4.5
19	$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ /DHP(溶液)	邻苯二甲酸二庚酯	nd	2536-56	9700	49.7	156.7	1.2	7.1

注：nd = 未测

聚合条件：10mg 催化剂、300g 丙烯，Al/Ti = 200，60℃，进行 1h。

实例 3～19 示出各种 I 型给体和其对聚合物性能的影响。它们一般在加入 $TiCl_4$ 之前与催化剂载体（$MgCl_2/AlCl_3$）进行共研磨，溶剂法制催化剂除外。球磨法生产的给体对生产能力的影响说明，在低用量下，硅烷给体在提高生产能力方面比其它给体更有效。溶剂法制备的那些给体显示，随着给体用量增加，生产能力提高，这还表明聚合物的熔化热增加。所需要的给体是生产能力增加最大，同时熔化热变化最小者。硅烷给体有利地最有效地满足了这个准则。

实例 20～31：II 型内给体的影响

检验各种此类催化剂的 II 型内给体特性，试图找出能制备与典型催化剂相比，产生较少数量的低分子量 FPO 聚合物的催化剂。

实例 20：见实例 2。

实例 21：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 4.46g（0.0394 mol）顺－2, 6－二甲基哌啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 22：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 5.56g（0.0393 mol）2, 2, 6, 6－四甲基哌啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 23：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 4.19ml（0.0394 mol）2, 5－二甲基呋喃和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 24：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 3.95g（0.0394 mol）2, 5－二甲基四氢呋喃和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 25：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 3.67g（0.0394 mol）2－甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 26：将 21.4g $MgCl_2$ 和 3.75g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 5.0g（0.0281 mol）4－氯喹哪啶（4－chloroquinaldine）和 2.85g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 27：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 4.59ml（0.0394 mol）2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24 小时，得到副催化剂。

实例 28：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 4.77g（0.0393 mol）2, 4, 6－三甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24 小时，得到副催化剂。

实例 29：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 5.0g（0.0394 mol）6－氯－2－甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24 小时，得到副催化剂。

实例 30：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 5.83g（0.0393 mol）2, 6－二氯吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24 小时，得到副催化剂。

实例 31：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 9.33g（0.0394 mol）2, 6－二溴吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24 小时，得到副催化剂。

将这些催化剂用于聚丙烯聚合中，制得具有下表所列特性的聚合物：

表 III

实例序号 [a]	给体	聚合反应流水号 [b]	C. E. g/g-cat.h	ΔH_f J/g	M.P. ℃	MFR g/10 min	MEK Sol%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	PDI
20	无	2536-1	16500	30	154	11	11	21	209	9.9
21	2,6-二甲基哌啶	2536-79	7900	35.9	154.3	4.0	6.0	28	239	8.47
22	2,2,6,6-四甲基哌啶	2540-51	7400	51.1	156.4	0.68	5.9	33	385	12.2
23	2,5-二甲基呋喃	2536-76	14000	35.1	154.1	6.4	8.4	27	277	9.6
24	2,5-二甲基四氢呋喃	2536-80	14700	28.4	153.6	18.4	9.2	20	201	9.9
25	2-甲基吡啶	2540-84	13700	27.8	153.6	7.3	11.0	22	214	9.7
26	4-氯喹哪啶	2536-86	6500	30.2	154.4	3.6	7.6	25	239	9.4

（接下页）

表 IV

实例序号 [a]	给体	聚合反应流水号 [b]	C. E. g/g-cat.h	ΔH_f J/g	M.P. ℃	MFR g/10 min	MEK Sol%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	PDI
27	2, 6－二甲基吡啶	2536-68	6800	27.5	155.0	1.4	4.8	36	283	7.8
28	2, 4, 6－三甲基吡啶	2540-37	9000	29.7	154.7	1.22	4.62			
29	6-氯-2-甲基吡啶	2536-83	9300	27.5	154.5	1.2	3.8	36	280	7.8
30	2, 6－二氯吡啶	2540-35	9100	26.9	154.4	3.1	8.1	32	265	8.29
31	2, 6－二溴吡啶	2540-86	9300	27.6	153.6	2.1	8.9	29	295	10.3

a. 催化剂一般组成：$TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$/给体，球磨，给体/Ti = 1.86。

b. 聚合条件：10mg 催化剂；Al/Ti = 200；60℃，反应 1h。

实例 20～31 举例说明各种 II 型给体，包括以芳族空间位阻氮为基础的路易斯碱给体。希望的是得到较高分子量，这由 MFR 较低来表明，同时对结晶度具有极小影响。上述结果提示：（1）与以氧为基础的给体相比，以氮为基础的给体一般能更有效地增加分子量（如，实例 23 和 24）；（2）以非芳族氮为基础的路易斯碱，如，实例 21 和 22，比芳族衍生物，对聚合物熔化热具有更显著的影响，后者是较弱的路易斯碱；和（3）显著的是，氮原子周围的空间位阻看来似乎是随着空间位阻随着从 2－甲基吡啶到 2, 6－二甲基吡啶再到 2, 6－二溴吡啶而增加，伴随着低分子量部分首先减少，然后再增加。在降低 LMW 部分方面，2, 6－二甲基吡啶和 6－氯－2－甲基吡啶更有效。意欲将这些聚合物用作本发明各种共混物的挠性聚烯烃聚合物组分。

实例 32～44：I 型和 II 型给体的组合

制备和试验各种催化剂，以便得到良好生产能力，同时得到较高分子量和较低结晶度。

实例 32：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）5h，加入 1.55g（0.0131mol）$(EtO)SiMe_3$，并球磨 19 小时，然后加入 4.22g（0.0394 mol）2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。将混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 33：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 3.1g（0.026mol）$(EtO)SiMe_3$ 和 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24 小时。将 10g 所得混合物悬浮在 30ml 甲苯中，向其中加入 33ml $TiCl_4$ 和 0.75ml（0.0064 mol）2, 6－二甲基吡啶。将所得混合物在 90℃下搅拌 1 小时，然后过滤（滤液为橙色）并用庚烷洗涤 3 次，得到黄色副催化剂。

实例 34：将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$ 和 0.74g 二乙氧基二甲基硅烷共同球磨 24h，然后加入 1.41g 2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 35：将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$ 和 0.95g C－给体球磨（RBM）24h，然后加入 1.41g（0.0131 mol）2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实例 36：将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$ 和 1.23g 二环戊基二甲氧基硅烷球磨 24h，然后加入 1.41g 2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。

所得混合物再球磨另外24h，得到副催化剂。

实例37：将30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$和1.38g邻苯二甲酸二丁酯球磨24h，然后加入1.41g 2,6－二甲基吡啶和4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外24h，得到副催化剂。

实例38：将30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$和0.95gC－给体球磨（RBM）24h，然后加入1.66g（0.0131mol）6－氯－2－甲基吡啶和4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外24h，得到副催化剂。

实例39：将30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$和0.95gC－给体球磨（RBM）24h，然后加入3.32g（0.0262mol）6－氯－2－甲基吡啶和4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外24h，得到副催化剂。

实例40：将5g实例2副催化剂悬浮在100ml甲苯中，在60℃下搅拌1h。过滤出固体，再悬浮在30ml甲苯中。将16.5ml $TiCl_4$和0.1ml（0.0005mol）C－给体加到悬浮体中。然后将混合物在90℃下搅拌1h，过滤，先用庚烷后用甲苯洗涤。将所得固体再悬浮在30ml甲苯中，并与16.5ml $TiCl_4$和0.41g（0.0032mol）6－氯－2－甲基吡啶混合。使所得混合物在90℃下反应另1小时，然后过滤，用庚烷洗涤3次，得到副催化剂。

实例41：将5g实例2副催化剂悬浮在100ml甲苯中，在60℃下搅拌1小时。过滤出固体，将其再悬浮在30ml甲苯中。将16.5ml $TiCl_4$和0.25ml（0.001mol）D－给体加到悬浮体中。然后将所得混合物在90℃下搅拌1h，过滤，并用庚烷洗涤2次。将所得固体再悬浮在30ml甲苯中，并与16.5ml $TiCl_4$和0.41g（0.0032mol）6－氯－2－甲基吡啶混合。使所得混合物在90℃下反应另1小时，然后过滤和用庚烷洗涤3次，得到副催化剂。

实例42：将5g实例2副催化剂悬浮在100ml甲苯中，在60℃下搅拌1h。过滤出固体，将其再悬浮在30ml甲苯中。将16.5ml $TiCl_4$和0.1ml（0.0004mol）D－给体加到悬浮体中。然后将所得混合物在90℃下搅拌1h，过滤，并且先用庚烷再用甲苯洗涤。再将所得固体悬浮在30ml甲苯中，并与16.5ml $TiCl_4$和0.41g（0.0032mol）6－氯－2－甲基吡啶混合。使所得混合物在90℃下反应另1小时，然后过滤和用庚烷洗涤3次，得到副催化剂。

实例43：将30mg $MgCl_2$和5.25g $AlCl_3$球磨（RBM）24h，然

后加入 1.55g（0.013mol）$(EtO)SiMe_3$ 和 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h。将 5g 该混合物悬浮在 100ml 甲苯中，在 80℃下搅拌 1h。过滤,出固体，将其再悬浮在 30ml 甲苯中。将 16.5ml $TiCl_4$ 和 0.41g（0.0032 mol）6－氯－2－甲基吡啶加到悬浮体中。然后将所得混合物在 90℃下搅拌 1h，过滤，再用庚烷洗涤三次，得到副催化剂。

实例 44：将 5g 实例 43 的混合物悬浮在 100ml 甲苯中，在 80℃下搅拌 1h。将所得固体过滤出，再将其悬浮在 30ml 甲苯中。将 16.5ml $TiCl_4$ 和 0.0032mol 2, 6－二氯吡啶（溶在甲苯中）加到悬浮液中。然后，在 90℃下搅拌所得混合物 1h，过滤，再用庚烷洗涤 3 次，得到副催化剂。

将这些副催化剂用于聚丙烯聚合的催化剂中，制得具有下表所示特性的挠性聚合物。

表 V

实例序号	A- 型给体 (给体/Ti)	B-型给体 (给体/Ti)	聚合反应流水号	C. E. g/g-cat.h	ΔH_f J/g	M.P. ℃	MFR g/10 min	MEK Sol%
32 (BM)	$(EtO)SiMe_3$ Si/Ti=0.62	2,6-二甲基吡啶 N/Ti=1.86	2540-24	4500	36.8	153.5	1.2	7.1
33 (溶液)	$(EtO)SiMe_3$ Si/Ti nd	2,6-二甲基吡啶 N/Ti nd	2540-39	10900	42.6	155.3	1.3	4.4
34 (BM)	$(EtO)_2SiMe_2$ Si/Ti=0.23	2,6-二甲基吡啶 N/Ti=0.62	2541-53	14300	36.6	154.2	1.9	7.2
35 (BM)	C-给体 Si/Ti=0.23	2,6-二甲基吡啶 N/Ti=0.62	2540-91	15500	28.3	152.9	1.6	8.0
36 (BM)	D-给体 Si/Ti=0.23	2,6-二甲基吡啶 N/Ti=0.62	2541-51	14000	38.3	154.5	1.3	5.3
37 (BM)	邻苯二甲酸二丁酯 DBP/Ti=0.23	2,6-二甲基吡啶 N/Ti=0.62	2541-23	10500	32.9	154.5	nd	7.4
38 (BM)	C-给体 Si/Ti=0.23	6-氯-2-甲基吡啶 N/Ti=0.62	2540-96	14700	29.6	153.7	3.1	7.4

（接下页）

表 VI

实例 序号	A-型给体 (给体/Ti)	B-型给体 (给体/Ti)	聚合反应 流水号	C. E. g/g-cat.h	ΔH_f J/g	M.P. ℃	MFR g/10 min	MEK Sol%
39 (BM)	C-给体 Si/Ti=0.23	6-氯-2-甲基吡啶 N/Ti=1.24	2540-98	10500	27.8	153.8	1.2	7.0
40 (溶液)	C-给体 Si/Ti n.d.	6-氯-2-甲基吡啶 N/Ti n.d.	2540-77	9300	26.7	154.1	1.0	6.5
41 (溶液)	D-给体 Si/Ti n.d.	6-氯-2-甲基吡啶 N/Ti n.d.	2540-53	15700	29.7	153.3	1.8	5.7
42 (溶液)	D-给体 Si/Ti n.d.	6-氯-2-甲基吡啶 N/Ti n.d.	2540-67	9700	28.1	155.0	1.7	5.7
43 (溶液)	$(EtO)SiMe_3$ Si/Ti n.d.	6-氯-2-甲基吡啶 N/Ti n.d.	2540-47	8300	35.7	155.4	1.0	6.8
44 (溶液)	$(EtO)SiMe_3$ Si/Ti n.d.	2, 6-二氯吡啶 N/Ti n.d.	2540-49	19100	36.1	154.1	4.2	6.9

BM = 球磨

'实例 32～44 的目标是制得具有良好生产能力的催化剂，同时生成较高分子量和较低结晶度的聚合物。实施例 32～44 举例说明通过两次球磨和溶液法使这些给体混合。似乎最有利的组合是 C－给体、D－给体和 2, 6－二甲基吡啶、6－氯－2－甲基吡啶之间的组合。D－给体和 2, 6－二甲基吡啶似乎使熔化热稍高。另外，似乎溶液法较球磨法的优点少。

实例 45～53：具有 C－给体（I 型）和 2, 6－二甲基吡啶（II）型的催化剂配方的优化

对可能具有所有要求性能的候选催化剂进行筛选，以便使催化剂和所得 FPO 聚合物的全部特性达到最佳：

实例 45：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后，加入 4.59ml（0.0394 mol）2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实施例 46：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 2.81g（0.0262 mol）2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实施例 47：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 1.41g（0.0131 mol）2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实施例 48：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 0.74g（0.0069 mol）2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实施例 49：将 30g $MgCl_2$ 和 5.25g $AlCl_3$ 球磨（RBM）24h，然后加入 1.41g（0.0131 mol）2, 6－二甲基吡啶和 8.04g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实施例 50：将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$ 和 0.95g C－给体球磨（RBM）24h，然后加入 1.41g（0.0131 mol）2, 6－二甲基吡啶和 8.04g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实施例 51：将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$ 和 0.48g C－给体球磨（RBM）24 小时，然后加入 1.41g（0.0131 mol）2, 6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实施例 52：将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$ 和 0.95g C－给体球磨

（RBM）24h，然后加入 1.41g（0.0131 mol）2,6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

实施例 53：将 30g $MgCl_2$、5.25g $AlCl_3$和 1.43g C－给体球磨（RBM）24h，然后加入 1.41g（0.0131 mol）2,6－二甲基吡啶和 4.02g $TiCl_4$。将所得混合物再球磨另外 24h，得到副催化剂。

将这些副催化剂用于聚丙烯聚合的催化剂，制得具有下表所示特性的聚合物。

表 VII

实例序号	Ti%	C-给体 (Si/Ti)	2,6-二甲基吡啶 (N/Ti)	聚合反应流水号	C.E. g/g-cat.h	ΔH_f J/g	M.P. ℃	MFR g/10 min	MEK Sol%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	PDI
45	2.33	0	1.86	2540-1	6400	31.8	154.8	1.5	6.8	36	283	7.78
46	2.41	0	1.24	2540-71	8800	27.4	154.2	1.6	7.2	40	299	7.45
47	2.50	0	0.62	2540-75	12700	27.3	153.4	1.9	6.9	32	273	8.4
48	2.54	0	0.32	2540-82	15900	29.5	152.6	3.2	10.1	26	247	9.41
49	4.54	0	0.31	2540-80	12600	32.7	154.6	1.9	6.6	31	242	7.74
50	4.47	0.118	0.31	2540-89	15100	38.8	154.0	2.4	5.5	36	263	7.37
51	2.47	0.118	0.62	2541-6	14300	29.5	153.6	2.3	8.0			
52	2.44	0.23	0.62	2540-91	15500	28.3	152.9	1.6	8.0	32	274	8.48
53	2.41	0.35	0.62	2541-8	15000	37.1	153.5	1.8	5.9			

实例 45～53 表明，通过确定下述最佳位置使给体剂量最佳化，即：MFR 足够低，但对于聚合来说，催化剂生产能力达到了可接受的高水平，以及在维持改进的生产能力处于最佳水平的同时，得到低熔化热。实例 52 似乎是有利地以最佳配方制得的副催化剂出现，同时与其它催化剂配方比较，本催化剂生产能力较高，达 15,500g/gcat，H_f 较低，为约 28.3 J/g，MFR 相当低，为约 1.6g / 10 min。

实例 54：制备优选催化剂的方法

将 120 lb 固体氯化镁（$MgCl_2$）和 21 lb 固体氯化铝（$AlCl_3$）加到 250 l 振动球磨机中，混合约 15 分钟。然后，将 3.8 lb 环己基甲基二甲氧基硅烷喷入不锈钢容器之中。或者，换个方法，将硅烷与其它两个组分一起加入，然后再球磨。然后将所得混合物在室温下球磨 16h。

在初期球磨之后，向混合物中加入 3.7 lb 液态 2, 6－二甲基吡啶和 16.1 lb 液态四氯化钛（$TiCl_4$）。能够用备择的杂环芳胺代替，例如约 4.5 lb 液态 6－氯－2－甲基吡啶。可以将二甲基吡啶直接加到这些组分之中，但是将两种液态组分在约 2～3 小时之内喷雾加到现有混合物中也是适宜的。然后将 5 种组分球磨另外 16h。球磨机装有振动钢球，用来击碎组分颗粒，并赋予球磨容器热量，然而，在球磨期间，容器是控温的，维持在近于室温。

在制备各种 FPO 聚合物中，本催化剂的生产能力比传统催化剂增高约 30～55％。

实例 55～62：中试装置连续操作

挠性聚烯烃聚合物是采用大规模中试装置连续运转制备的，其中，将单体、氢和催化剂组分独立地、连续地加到带搅拌的反应器中。单体总进料速率相当于在反应器中的停留时间为 1.8h。三乙基铝（“TEA”）和外改性剂环己基甲基二甲氧基硅烷（“CMDS”）分别以约 5％（重量）和 0.25％（重量）庚烷溶液的形式泵入反应器中。固体催化剂组分的钛含量为约 2.2％（重量），按照实例 54 进行制备。固体催化剂组分以在矿脂中含 25％（重量）混合物的形式泵入反应器中。催化剂组分以与聚合物生产率成正比的速率加入，其量应足以使反应器浴浆的聚合物固体浓度一般维持在约 30～50％（重量）。催化剂生产能力（lb 聚合物/lb 固体催化剂）是从聚合物固体排出速率和固体催化剂组分加入速率计算出的。从未反应的单体中分离出聚合物产

物，经失活、稳定和造粒，然后进行试验以测定聚合物特性。下表总结了相关的操作条件和聚合物特性的物理实验结果。

表 VIII

实例	55	56	57	58	59	60	61	62
反应器温度 °F	135	135	135	135	135	135	140	140
丙烯 (lbs/hr)	138	154	136	146	142	147	147	135
乙烯 (lbs/hr)	-	-	1.5	1.1	-	-	-	-
氢(lbs/hr)	-	0.028	-	0.028	0.026	0.040	0.027	0.04
固体催化剂 (lbs/hr)	0.0045	0.0038	0.0029	0.0026	0.0045	0.0048	0.0055	0.0046
Al/Ti 摩尔比	162	210	256	364	155	184	161	191
CMDS/Ti 摩尔比	-	-	-	-	0.77	0.87	2	2
生产能力 (lbs/hr)	9880	11600	16110	16890	9630	10420	8480	10090
乙烯－wt％	-	-	2.2	2.6	-	-	-	-
ΔH_f (J/g)	26.6	23.8	17.8	18.2	33.5	36.1	50.4	53.4
MFR (g/10 min)	4.6	13.6	4.9	15.8	7.4	30	4.8	25.9
拉伸模量 (kpsi)	11	9	5	3	20	20	40	43
拉伸应变在 311％应变下, psi	1330	935	983	660	1400	1087	2100	1720
%拉伸残余形变, 0/24 hr	36/23	34/19	31/17	30/17	46/31	45/29	63/45	69/50
维卡软化点 (℃)	58	46	41	42	66	57	95	97
肖氏硬度 D	46	45	38	34	51	50	61	62

实例 63～71：各种聚合物的制备

采用本发明的球磨催化剂研究了几个 FPO 聚合物的聚合反应，这决不是表示出本发明意欲包括的聚合物的宽范围。以下列出一些这类聚合物的特性：

表 IX

实例序号	63	64	65	66	67	68	69	70	71
副催化剂, mg	10	10	10	10	10	10	10	10	10
助催化剂	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
Al/Ti, mol/mol	200	200	200	200	200	200	200	200	200
改性剂		CMDS		CMDS					
改性剂/Ti, mol/mol		1		1					
H_2, psig	0	0	5	5	0	0	0	0	0
乙烯, g/min[a)]	0	0	0	0	0.27	0	0	0	0
丙烯, mL	660	660	660	660	660	610	460	610	460
1－丁烯, mL	0	0	0	0	0	50	200	0	0
1－戊烯, mL	0	0	0	0	0	0	0	50	200
C.E. g/g cat/h	15300	10400	17500	13100	19600	11000	10600	9400	8000
H.F., J/g	32.2	57.2	34.8	62.7	25.6	21.8	13.8	21.9	6.6
m.p. ℃	153.7	156.4	155.9	158.3	146.7	137.3	109.7	141.0	126.9
MFR, g/10 min	2.16	0.3	12.0	21.9	2.24	4.1	6.3	4.4	10.2

间歇聚合，在 1 L 高压釜内 60℃下进行 1h。

a) 在 1h 反应时间内乙烯连续喂料。

实例 72～83：各种共聚物的制备

列在下表的实例 72～83 中每种 FPO 聚合物产物一般采用上述实例中所述的方法制备。首先，用氮气清扫装有搅拌器的 1 L 清洁的不锈高压反应器，以便清除杂质。然后，向反应器中加入三乙基铝，其量应足以使 Al：Ti 原子比为约 200：1，随后加入含约 10mg 本文所述的固体副催化剂的矿物油悬浮体。然后将 660ml 液体混合单体原料在有效压力下加到反应器中，反应在热控制下保持 60℃反应温度进行 1h。"C"和"D"给体为以前所用者。在 1h 之后，排出未反应单体，使用惯用技术回收聚合物产物。如下列出一些这类 FPO 聚合物产物的特性：

表 X

实例序号	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83
丙烯, mL	640	610	560	460	640	610	560	460	640	610	560	460
1-丁烯, mL	20	50	100	200	0	0	0	0	0	0	0	0
1-戊烯, mL	0	0	0	0	20	50	100	200	0	0	0	0
1-辛烯, mL	0	0	0	0	0	0	0	0	20	50	100	200
C.E. g/g-cat/h	13200	11000	10600	10700	13000	10400	10300	8000	12600	12200	12300	11000
wt % C_{4-8}[a]	1.8	5.9	11.4	28.7	3.5	4.2	8.9	26.4	1.2	3.0	8.5	13.8
nc_3[b]	69.7	21.8	11.3	4.6	65.7	39.8	19.5	8.0	186.2	84.7	32.7	17.4
nc_{4-8}[c]	-	1.1	1.1	1.4	-	-	1.1	1.6	-	-	-	1.1
H. F., J/g	28.3	25.4	18.3	7.4	23.9	18.4	16.9	10.4	26.2	24.0	19.9	14.3
m.p., ℃	149.0	136.6	131.6	110.1	146.5	139.9	132.5	130.0	150.5	147.2	144.2	144.4
T_g, ℃	-1.5	-3.0	-5.1	-9.8	-2.1	-3.4	-3.9	-6.8	-2.8	-3.0	-5.6	-11.9
MFR, g/10 min	3.2	4.0	2.8	6.6	3.8	5.0	6.8	10.2	2.9	3.8	5.3	8.9
密度, g/cm^3	0.873	0.865	0.869	0.864	0.871	0.868	0.866	0.856	0.87	0.874	0.866	0.863
MEK sol %	8.1	6.8	5.2	4.6	8.0	7.2	8.2	6.1	7.6	8.1	7.4	7.1

在 1 L 高压釜内进行间歇聚合。催化剂 10mg; TEA/Ti 200; 液体单体总加料量 660ml; 60℃; 1 h。

a) 混入共聚单体的重量百分数。

b) 丙烯单元数均序列长度。

c) 共聚单体单元数均序列长度。

实例 84～99：乙烯共聚单体聚合物

如下实例举例说明，采用较高量乙烯和至少一种其它共聚单体作单体原料，按照本发明制备的各类 FPO 聚合物。各表中的“焓”值以正能值和负能值表示，因为最左边的值是熔化热，最右边的值是结晶热。还应当理解，本文所研究的所有 FPO 聚合物可以用在本发明的任何共混物、丝、产物和方法中。

表 XI　较高乙烯含量 FPO 产物

实例序号	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93
LOT 熔体流动速率 g/10min 在 230℃下	5.3	5	5.8	5.7	5.5	5.3	4.7	5	5.5	5.2
乙烯含量, wt%	2.2	3.8	5.7	7.3	9.7	9.6	14.8	17.7	15	16.6
DSC M_p/F_p(°C)	147.2/93.8	144.5/92.2	136.6/88.1	132.0/85.3	127.6/84.4	127.9/84.5	123.3/80.9	118.9/77.6	120.5/77.7	114.9/73.5
焓 (J/g)	17.5/21.6	14/-19.7	14.1/-13.1	11.5/-12.6	7.9/-10.6	8.1/-9.6	5.7/-7.7	4/-4.4	5.2/-6.8	4.5/-4.9
密度, g/cm^3	—	—	0.8683	—	—	0.8597	—	0.8446	—	—
DSC T_g, °C	—	-6.7	-9.3	-16.2	—	-17.7	-24.1	-26.1	—	—
MEK 可溶物, wt%	9.03	9.42	7.89	7.67	7.07	6.77	6.8	7.2	—	—
二乙醚可溶物, wt%	31.5	35.9	41.5	45.2	47	45.5	48.2	47.4	—	—
己烷可溶物, wt%	39.5	45.6	51.8	62.6	70.5	68.6	77.3	81.6	80.6	82.3
肖氏硬度, A/D 刻度	377-	337-	28/85	25/81	20/75	20/76	15/67	12/61	15/66	12/62
收缩试验:										
长 (in / in)	—	0.0363	—	—	—	0.0669		0.0838	—	—
宽 (in / in)	—	0.0016	—	—	—	-0.0078		-0.0065	—	—
分子量测定										
GPC Mn(x1000)	27	26	27	27	27	27	27	28	32	27
Mw(x1000)	219	221	222	224	222	226	218	207	219	203
Mz(x1000)	792	836	873	889	905	916	968	850	857	821

实例序号	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93
PDI	8.1	8.5	8.22	8.3	8.22	8.4	8.1	7.4	6.8	7.5
纯聚合物 IV, dl/g	1.48	1.96	1.24	1.63	1.25	1.67	1.37	1.23	—	—
醚可溶物 IV, dl/g	0.826	0.87	0.61	0.82	0.87	0.79	0.9	0.91	—	—
流延薄膜 1mil x 6in										
测量厚度(mil)	1.6-2.1	—	1.6-1.7	—	—	1.3	—	1.7-1.8	—	—
机器方向										
屈服应力(psi)	733	—	NY	—	—	NY	—	NY	—	—
断裂应力(psi)	1761	—	1468	—	—	1052	—	870	—	—
断裂应变(%)	549	—	568	—	—	415	—	656	—	—
机器横向										
屈服应力(psi)	539	—	401	—	—	NY	—	NY	—	—
断裂应力(psi)	NB(989)	—	NB(728)	—	—	NB(516)	—	NB(226)	—	—
断裂应变(%)	NB(>700)	—	NB(>700)	—	—	NB(>700)	—	NB(>700)	—	—
拉伸模量 (kpsi)	5.1	3.8	2.6	2.2	1.6	1.6	1.2	0.87	1.11	0.88
屈服拉伸应变(%)	NY	NY	NY	NY	NY	NY	NY	NY	NY	NY
屈服拉伸应变(psi)	NY	NY	NY	NY	NY	NY	NY	NY	NY	NY
断裂拉伸应变(%)	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
断裂拉伸应变(psi)	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
最大应变下的拉伸应变 (311%) (psi)	936	844	699	626	550	547	359	270	354	291

（接下页）

实例序号 .	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93
300%拉伸后拉伸残余形变 (%) (0/24h)	31/16	30/17	30/15	29/15	29/13	29/13	35/13	38/13	36/14	36/13
维卡软化温度(℃) (°C)	40	40	40	39	43	43	23	23	23	23
熔体挤出胀大比(210℃/5kg)	1.502	1.52	1.55	1.566	1.524	1.536	1.486	1.49	1.498	1.46
零切粘度(Pa-s)	9675	8823	8312	8796	8456	8624	8713	7945	7984	7740
交叉模量(Pa)	22044	22277	22461	22800	24509	24638	29304	31881	29641	30252
PDI = 100,000/Gc	4.54	4.49	4.45	4.38	4.08	4.06	3.41	3.14	3.37	3.31
交叉频率, rad/s	21.09	23.2	25.6	25.13	27.75	27.99	34.04	40.21	37.17	39.79

TABLE XI

（接下页）

表 XII　采用加入给体的较高乙烯含量的 FPO 产物

实例序号	94	95	96	97	98	99
LOT 熔体流动速率 g/10min 在 230℃下	5.5	8.4	4	4.8	5.6	6.9
乙烯含量, wt%	9.7	6.2	14.7	12.6	9.8	9.8
DSC M_p/F_p(°C)	132.2/86.6	136.3/93/1	121.9/81.1	126/84.6	130.8/88.8	130.8/87.5
焓 (J/g)	27.3/-30.7	23/-24.7	14.6/-19.4	17.8/20.3	21/-18.9	29.4/-30.7
密度, g/cm³	—	—	—	—	0.874	0.878
MEK可溶物, wt%	4.96	6.31	3.4	—	—	—
二乙醚可溶物, wt%	23	27.7	29.5	—	—	
收缩试验:						
长 (in / in)	—	0.0125	0.0181	—	0.0131	0.0125
宽 (in / in)	—	0.0137	0.0143	—	0.0133	0.0136
纯聚合物 IV, dl/g	1.9	1.3	1.65	—	—	—
醚可溶部分 IV, dl/g	0.57	0.37	0.8	—	—	—
流延薄膜 1mil × 6 in						
测定厚度 (mil)	1.4-1.5	1.4-1.7	1.4-1.5	—	—	—
机器方向			711	—	—	—
屈服应力(psi)	1047	959	1356	—	—	—
断裂应力(psi)	2760	2043	552	—	—	—
断裂应变(%)	538	653	—	—	—	—

实例序号	94	95	96	97	98	99
机器横向						
屈服应力(psi)	733	774	566	-	-	-
断裂应力(psi)	NB(1500)	NB(1510)	NB(1190)	-	-	-
断裂应变(%)	NB	NB	NB	-	-	-

实例 100～104：非织造用途共混物

制备几种用于按照本发明的非织造产品或复合标材料的聚合物共混物。如下这些实例中叙述的所有商品名称聚合物均为 Huntsman Polymers 公司（得克萨斯州，敖德萨，S. Grandview 大道 2502 号）市售。以下叙述这些有用的共混物的制备方法。

实例 100 是通过将 28 磅 W 209 和 72 磅 RT 2780 共混制备的；W 209 按照实例 88 制备，具有含 10％（重量）乙烯的共聚物。

实例 101 是通过将 15 磅 W 201 和 85 磅 E－21 共混制备的；W 201 为含 2％（重量）乙烯的无规聚丙烯共聚物。

实例 102 是通过将 10 磅 W 110 丙烯均聚物与 90 磅 RT 2780 共混制备的。

实例 103 是通过将 10 磅 W 209 与 90 磅 E－21 共混制备的。

实例 104 是通过将 65 磅 RT 2780 与 35 磅 W 209 共混制备的。

实例 105～108：用作粘合剂的优选共混物

制备了几种用作粘合剂的和用在包含按照本发明的粘合剂的复合非织造产品中的聚合物共混物。以下这些实例中叙述的所有商品名聚合物均为 Huntsman Polymers 公司（得克萨斯州，敖德萨，S. Grandview 大道 2502 号）市售。

表 XIII：APAO/FPO 共混物的物理性能

物理性能 A.R.#: 13868	实例 105： RT 2780 + 28 % W 209	实例 106： RT 2780 + 10 % W 110	实例 107： E 21 + 15 % W 201	实例 108： E 21 + 12 % W 209
拉伸模量（kpsi）	2.5	2.7	15.2	14
屈服拉伸应变（%）	32	25	10	11
屈服拉伸应力（psi）	99	72	439	420
断裂拉伸应变（%）	258	40	42	30
断裂拉伸应力（psi）	101	NA	312	363
肖氏硬度（A/D）	69/16	70/15	96/35	95/32
熔体粘度（cP）	115,000	12,500	16,500	17,500
针入法硬度（dmm）	16	13	5	8
露置时间（sec）	10	30	90	50
环球法软化点（°F）	275	239	267	223

上表所述聚合物共混物具有适当的高粘合性，正如露置时间环状法软化点所测定的。

实例 109～119：LMW 乙烯/丙烯共聚物与 HMW 丙烯共混

将 LMW APAO 乙烯/丙烯共聚物与低结晶度、HMW APAO 丙烯（名称：FPD）共混，形成本发明的某些聚合物共混物。REXTAC®2385 是约 7.5％（重量）乙烯和 92.5％（重量）丙烯的 LMW APAO。FPD－100 HMW APAO 的熔化热为约 23～27 J/g。FPD 400 HMW APAO 熔化热约 17～20 J/g。FPD－2300 HMW APAO 熔化热为约 33～37 J/g。熔化热数据以范围提供，因为其依测定方法稍有变化。下表 XIV 列出 LMW APAO 聚合物（实例 109），和本发明的各种 LMW APAO 与 HMW APAO 的聚合物共混物（实例 110～119）的特性。

这些共混物可用于本发明的复合材料和粘合剂组合物。

表 XIV：高熔体粘度乙烯/丙烯 APAO 的物理机械性能

聚合物类型 (wt%)	MV (cPs) mPa x s	NP (dmm)	R & B SP °C (°F)	OT (sec)	拉伸模量 MPa (psi)	断裂拉伸应变 (%)	T_g (°C)	H.F. (°C)	mp (°C)
100% REXTAC® 2385	8,500	20	141 (285)	20	6.9 (1000)	55	-29	< 5	139
97.5% 2385/ 2.5% FPD-400	10,800	21	141 (286)	10	(1000)	56	-20	6.8	140.4
92.5% 2385/ 7.5% FPD-400	21,000	18	142 (288)	10	7.6 (1100)	45	-20	7	142.4
85% 2385/ 15% FPD-400	50,800	17	149 (300)	10	(1600)	150	-20	12.1	140.3
80% 2385/ 20% FPD-400	81,000	17	149 (301)	10	(1600)	125	-19	14.3	140.1
85% 2385/ 15% FPD-100	51,000	17	149 (300)	10	11.0 (1600)	150	-20	12	141.2
80% 2385/ 20% FPD-100	81,000	17	149 (301)	10	11.0 (1600)	125	-20	14	136.5
97.5% 2385/ 2.5% FPD-2300	12,400	28	138 (280)	10	(1780)	60	--	5.9	140.6
90% 2385/ 10% FPD-2300	37,300	18	151 (304)	10	(1700)	87	--	11.2	145.6
80% 2385/ 20% FPD-2300	165,000	14	158 (316)	0	23.4 (3400)	120	-19	19	152.4
65% 2385/ 35% FPD-400	205,000	10	158 (316)	0	15.2 (2200)	265	-18	14	145

实例 120～127：LMW　1－丁烯/丙烯与 HMW 丙烯共混

将 LMW APAO　1－丁烯/丙烯共聚物与低结晶度、HMW APAO 丙烯（名称：FPD）共混，形成本发明的某些聚合物共混物。REXTAC® 2780 为 LMW APAO，为约 35％（重量）1－丁烯和 65％（重量）丙烯的共聚物。FPD－100，－400 和－2300 的熔化热如上所述。LMW APAO 1－丁烯/丙烯共聚物（实例 120），以及本发明的 LMW APAO 和 HMW APAO 的各种聚合物共混物（实例 121～127）的特性如下表所示。

这些共混物可用于本发明的复合材料和粘合剂组合物。

表 XV：高熔体粘度 1－丁烯/丙烯 APAO 的物理机械性能

聚合物类型 (wt%)	MV (cPs) mPa x s	NP (dmm)	R & B SP °C (°F)	OT (sec)	拉伸模量 MPa (psi)	断裂拉伸应变 (%)	T_g (°C)	H.F. (°C)	mp (°C)
100% REXTAC® 2780	8,000	25	107 (225)	240	3.5 (500)	130	-23	< 2	83
97.5% 2780/ 2.5% FPD-400	11,200	33	111 (232)	210	(1200)	106	-19	< 2	89.8
92.5% 2780/ 7.5% FPD-400	16,000	32	123 (254)	160	6.2 (900)	81	-19	< 2	98, 146.9
90% 2780/ 10% FPD-400	28,500	25	139 (282)	140	6.9 (1000)	315	-18	4.3	104.5, 146.2
80% 2780/ 20% FPD-400	70,000	17	144 (291)	100	(1700)	N.B.	-17	6.3	101.4
90% 2780/ 10% FPD-2300	37,000	23	154 (310)	60	(1900)	142	--	2.2	152
85% 2780/ 15% FPD-2300	70,000	17	144 (291)	120	11.7 (1700)	N.B.	-17	6.3	153
80% 2780/ 20% FPD-2300	145,000	15	158 (316)	20	17.2 (2500)	N.B.	-16	8	153.3

N.B. = 在 311％伸长下未断裂

实例 128～134：LMW　1－丁烯/丙烯与 HMW 丙烯共混

将 LMW APAO　1－丁烯/丙烯共聚物与低结晶度、HMW APAO 丙烯（名称：FPD）共混，形成本发明的某些聚合物共混物。E21 聚合物是 LMW APAO，为约 65％（重量）1－丁烯和 35％（重量）丙烯的共聚物。FPD－100，－400 和－2300 的熔化热如上所述。下表 XVI 列出 LMW APAO－1－丁烯/丙烯共聚物（实例 128），和本发明的 LMW APAO 与 HMW APAO 的各种聚合物共混物。

这些共混物可用于本发明的复合材料和粘合剂组合物。

表 XVI：高熔体粘度 1－丁烯/丙烯 APAO 的物理机械性能

聚合物类型 (wt%)	MV (cPs) mPa x s	NP (dmm)	R & B SP °C (°F)	OT (sec)	拉伸模量 MPa (psi)	断裂拉伸应变 (%)	T_g (°C)	H.F. (°C)	mp (°C)
100% E21 LMW APAO	3,750	7	90 (195)	300	82.7 (12,000)	20	-28	< 2	--
95% E21/ 5% FPD-400	11,100	9	113 (235)	240	83.4 (12,100)	305	-25	9	76
90% E21/ 10% FPD-400	15,500	9	123 (253)	180	123 (17,900)	271	-25	27	72.2
85% E21/ 15% FPD-400	22,500	8	135 (275)	150	84.1 (12,200)	N.B.	-25	13	70.9
80% E21/ 20% FPD-100	37,500	8	152 (305)	60	93.1 (13,500)	N.B.	-25	18	70.9, 150.5
85% E21/ 15% FPD-2300	53,500	8	156 (313)	60	110 (16,000)	N.B.	-25	21	71.5, 153.2
80% E21/ 20% FPD-2300	103,000	8	157 (315)	40	138 (20,000)	N.B.	-23	23	71.4, 153.4

N.B. = 在 311％伸长下未断裂

实例 135：LMW 乙烯/丙烯与 HMW 丙烯共混

LMW APAO 乙烯/丙烯共聚物与不同量低结晶度。HMW APAO 丙烯（名称：FPD）共混，形成本发明的某些聚合物共混物。REXTAC®2585 是 LMW APAO，为约 15％（重量）乙烯和 85％（重量）丙烯共聚物。REXTAC®2585 LMW APAO 部分与不同量 HMW APAO 聚合物共混。FPD－100、－400 和－2300 具有上述熔化热。研究了这些共混物的特征，一般说，它们虽然具有较低断裂拉伸应变，但是已发现，与相应量实例 109～119 HMW APAO 相比，它们较软，NP 较高，露置时间较长。这些共混物可用于本发明的复合材料和粘合剂组合物中。

虽然上文叙述了本发明的优选实施方案，但是总会理解，本发明并不限于本文公开的具体实施方案，本领域普通技术人员能够进行许多改进。还总会理解，在不偏离本发明公开和叙述的方法和组合物的条件下，所使用的材料和化学详情可以与本文所述稍有不同或进行改进。