



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105778272 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610127379.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2009.09.28

C08L 23/12(2006.01)

(30)优先权数据

C08L 53/00(2006.01)

61/102,635 2008.10.03 US

C08K 3/34(2006.01)

C08F 297/08(2006.01)

(62)分案原申请数据

200980148639.1 2009.09.28

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 金·沃尔顿

特里萨·赫梅尔-戴维多克

亨利·赫克 菲利普·赫斯塔德

马克·伯拉德

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 刘彬

权利要求书1页 说明书86页 附图23页

(54)发明名称

具有乙烯/ α -烯烃互聚物的聚合物共混物

(57)摘要

本发明的实施方式提供抗冲改性的组合物,包括乙烯/ α -烯烃互聚物。该乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于平均嵌段指数ABI大于0并且至多为约1.0,以及分子量分布 M_w/M_n 大于约1.3。此外或者可选择地,该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的特征在于通过温升淋洗分级(“TREF”)获得的至少一种级分,其中该级分的嵌段指数大于约0.3并且至多约1.0,以及该乙烯/ α -烯烃互聚物的分子量分布 M_w/M_n 为大于约1.4。

1. 一种组合物,包括:

A)热塑性聚合物组分,和

B)抗冲改性量的乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物包括硬嵌段和软嵌段,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的特征在于分子量分布 M_w/M_n 为1.4至2.8和:

(a)具有至少一个熔点 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:

$T_m > -6553.3 + 13735(d) - 7051.7(d)^2$,或

(b)具有在25℃的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$,和在100℃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1:1至9:1;或

(c)平均嵌段指数大于0且至多1.0;

其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物是中间相分离的,并且具有软嵌段与硬嵌段之间的 α -烯烃含量摩尔百分数含量差异为大于18.5摩尔%。

2. 权利要求1的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的 xN 值为2至20,其中 N 为数均嵌段长度。

3. 权利要求2的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的 xN 值为2.5至15,其中 N 为数均嵌段长度。

4. 权利要求2的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的 xN 值为3至10,其中 N 为数均嵌段长度。

5. 权利要求1的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的特征在于平均分子量大于40,000g/mol。

6. 权利要求1或5的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物包括区域,其中该区域的最小尺寸为40nm至300nm。

7. 权利要求6的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的 α -烯烃是辛烯,以及软嵌段与硬嵌段之间的 α -烯烃含量摩尔百分数含量差异为大于20.0摩尔%。

8. 权利要求6的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的 α -烯烃是丁烯,以及软嵌段与硬嵌段之间的 α -烯烃含量摩尔百分数含量差异为大于30.8摩尔%。

9. 权利要求6的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的 α -烯烃为丙烯,以及软嵌段与硬嵌段之间的 α -烯烃含量摩尔百分数含量差异为大于40.7摩尔%。

10. 权利要求1或5的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的乙烯含量为大于50摩尔%。

11. 权利要求1或5的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的软链段包括小于90%重量乙烯。

12. 权利要求1或5的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物在红外光、可见光或紫外光区域中显示出达到至少12%的反射光谱。

13. 权利要求1的组合物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的特征在于 $I_{10}/I_2 > 8$ 。

具有乙烯/ α -烯烃互聚物的聚合物共混物

[0001] 本发明专利申请是基于申请号为200980148639.1,申请日为2009年9月28日,发明名称为“具有乙烯/ α -烯烃互聚物的聚合物共混物”的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2008年10月3日提交的美国专利申请61/102635的优先权。本申请也涉及到以下的美国专利申请:2008年1月30日提交的61/024,674,2006年3月15日提交的11/376,838和2006年3月15日提交的11/377,046。为了美国专利实践的目的,将这些申请的全部内容通过参考并入本申请。

发明领域

[0004] 本发明涉及提高的抗冲改性热塑性聚合物及其聚合物共混物。

[0005] 发明背景

[0006] 已经将许多不同的聚合物和材料加入到聚合物组合物中,来增强组合物的抗冲强度或者保持抗冲强度,同时增强其它性质。例如美国专利5,118,753(Hikasa等人)(在此引入作为参考)披露了热塑性弹性体组合物,据说该组合物具有低硬度和优异的挠性以及机械性质,该组合物基本上由油填充的烯烃共聚物橡胶和烯烃塑料的混合物组成。该烯烃塑料是聚丙烯或者聚丙烯和2个或更多个碳原子的 α -烯烃的共聚物。Modern Plastics Encyclopedia/89,mid October 1988Issue,Volume 65,Number 11,pp.110-117(其公开内容在此引入作为参考)也披露了使用各种热塑性弹性体(TPE),用于抗冲改性。这些包括:弹性合金TPE、工程TPE、烯烃TPE(也称作热塑性烯烃或TPO)、聚氨酯TPE和苯乙烯类TPE。

[0007] 热塑性烯烃(TPO)通常由弹性材料(例如乙烯/丙烯橡胶(EPM)或乙烯/丙烯二烯三元共聚物(EPDM))和更硬的材料(例如全同立构聚丙烯)的共混物制备。其它材料或组分可以加入到配方中,这取决于应用,这些材料或组分包括油、填料和交联剂。TPO的特征通常在于刚性(模量)和低温冲击性、良好的化学耐性以及宽广的使用温度的平衡。由于例如这些特征,TPO用于许多应用,包括机动车仪表板和线缆操作、硬质包装、模塑制品、仪表板等等。

[0008] Union Carbide Chemicals and Plastics Inc.在1990年声称他们已经开发了新的成本有效的聚烯烃,商标为Flexomer™ Polyolefins,其能够代替昂贵的EPM或EPDM橡胶。这些新型聚烯烃据说桥接了在橡胶和聚乙烯之间的间隙,在两个范围具有模量。然而,橡胶模量和制剂模量并不是评价TPO制剂的唯一标准。低温冲击性能,有时由在-30℃的Gardner Impact测量,有时对于TPO组合物的性能而言也是重要的。根据“Flexomer™ Polyolefins:A Bridge Between Polyethylene and Rubbers”,M.R.Rifi,H.K.Ficker and M.A.Corwin文章的图4中所含的数据,更多Flexomer™聚烯烃需要加入到TPO制剂中,以便达到与标准EPM橡胶相同的低温Gardner Impact性能,由此或多或少降低了较低成本的EPM/EPDM替换的益处。例如,使用Rifi等人的文章的图4的数据,聚丙烯中约20%(重量)的EPM得到了在-30℃的约22J的Gardner Impact,同时,相同量的Flexomer™聚烯烃得到在-30℃的约13J的Gardner Impact。

[0009] 在1991年9月24日发表的1991 Specialty Polyolefins Conference(SPO'91)(pp.43-55)in Houston, Tex., Michael P. Jeffries(Exxpol 乙烯Polymers Venture Manager of Exxon Chemical Company)中,也报告了Exxon's Exact™聚合物和弹性体可以共混到聚丙烯中,用于抗冲改性。Exxon Chemical Company在Preprints of Polyolefins VII International Conference, page 45-66, Feb. 24-27 1991也披露了由他们的EXXPOL™技术生产的窄分子量分布(NMWD)树脂具有与常规Ziegler树脂在相同熔体指数下较高的熔体粘度和较低的熔体强度。在近来的另一出版物中,Exxon Chemical Company还披露了使用单中心催化剂制备的NMWD聚合物产生熔体破裂的潜在可能("New Specialty Linear Polymers(SLP) For Power Cables," by Monica Hendewerk and Lawrence Spenadel, presented at IEEE meeting in Dallas, Tex., September, 1991)。

[0010] 公知的是,窄分子量分布的线性聚合物不利地具有低剪切敏感性或低 I_{10}/I_2 值,这限制了这些聚合物的挤出性。此外,这些聚合物具有低熔体弹性,导致熔体制造(例如成膜过程或吹塑过程)中的问题(例如,在吹膜过程中保持膜泡或者在吹塑过程中下垂等等)。最后,这些树脂还在较低挤出速率下具有表面熔体断裂,导致不可接受的加工以及在最终的产物中导致表面不规则性。

[0011] 因此,虽然开发了新型的低模量聚合物,例如Union Carbide的Flexomer™ Polyolefins或Exxon的Exact™ polymers,有助于TPO市场,持续需要其它更先进和成本有效的聚合物,用于与热塑性物质(例如,聚烯烃,如聚丙烯或HDPE)复合,从而改善或者保持在室温或更低温度的模量和/或冲击性能。

[0012] 嵌段共聚物含有相同单体单元的序列("嵌段"),其共价键合到不同类型的序列上。所述嵌段可以以各种方式连接,例如A-B二嵌段和A-B-A三嵌段结构,其中A表示一个嵌段,B表示不同的嵌段。在多嵌段共聚物中,A和B可以以许多不同的方式连接,并且可以重复多次。它还可包括另外的不同类型的嵌段。多嵌段共聚物可为线性多嵌段聚合物或者多嵌段星形聚合物(其中所有的嵌段都键合到相同的原子或者化学部分)或者梳状聚合物(其中B嵌段的一端附接至A主链上)。

[0013] 当两个或者更多个不同化学组成的聚合物分子彼此共价键合时,就形成了嵌段共聚物。虽然可能存在宽泛的嵌段共聚物结构,但是很多嵌段共聚物都涉及硬塑料嵌段(其是基本上结晶的或者玻璃状的)共价键合至弹性嵌段,形成热塑性弹性体。其它嵌段共聚物例如橡胶-橡胶(弹性体-弹性体),玻璃-玻璃,和玻璃-结晶嵌段共聚物也是可能的,并且可能具有商业重要性。

[0014] 制备嵌段共聚物的一种方法是产生"活性聚合物"。与典型的Ziegler-Natta聚合反应过程不同,活性聚合反应方法仅涉及链引发和链增长步骤,而基本上没有链终止副反应。这容许在嵌段共聚物中合成所需预定的和精确控制的(well-controlled)结构。在"活性"体系中产生的聚合物可具有窄的或者极其窄的分子量分布,并且可能是基本上单分散性的(即,分子量分布基本上为1)。活性催化剂体系的特征在于引发速率,引发速率与链增长速率为同一数量级,或者超过链增长速率,并且不存在链终止或者链转移反应。此外,这些催化剂体系的特征在于存在单一种类的活性位点。为了在聚合反应方法中产生高产率的嵌段共聚物,催化剂必需在很大程度上显示出活性特性。

[0015] 已经使用顺序的单体添加技术通过阴离子聚合反应合成了丁二烯-异戊二烯嵌段

共聚物。在顺序添加中,一定量的一种单体与所述催化剂接触。一旦第一种这种单体已经反应至基本上耗尽形成第一嵌段,就添加一定量的第二单体或单体物类,并容许反应形成第二嵌段。可使用相同的或者其它可阴离子聚合的单体重复该方法。但是,乙烯和其它 α -烯烃例如丙烯,丁烯,1-辛烯等不通过阴离子技术直接进行嵌段聚合。

[0016] 无论何时在静止的条件下发生结晶(这意味着该聚合物不经受外部的机械力或者不正常的快速冷却),由高度可结晶的单体制备的均聚物将会从熔体结晶,并且形成称为“球粒”的球形结构。这些球粒的大小为直径为几微米至几毫米。这一现象的描述可见于Woodward, A.E., *Atlas of Polymer Morphology*, Hanser Publishers, New York, 1988。该球粒由称为薄片的层状结晶构成。这样的描述可见于Keller, A., Sawada, S. *Makromol. Chem.*, 74, 190 (1964) 和 Basset, D.C., Hodge, A.M., Olley, R.H., *Proc. Roy. Soc. London*, A377, p 25, 39, 61 (1981)。球粒结构始于平行的薄片的芯,接着从芯开始沿径向方向朝外支化和生长。混乱的聚合链构成薄片支链之间的物质,如以下文献中所述:Li, L., Chan, C., Yeung, K.L., Li, J., Ng, K., Lei, Y., *Macromolecules*, 34, 316 (2001)。

[0017] 可迫使聚乙烯和乙烯的无规 α -烯烃共聚物在某些情况下采取非球粒的形态。一种情况发生在结晶条件不是静止的时,例如在吹膜或者流延薄膜工艺的过程中。在这两种情况下,熔体都经受强的外力和快速的冷却,这常常产生成列成核的(row-nucleated)或者“串晶(shish-kebab)”结构,这描述于A.Keller, M.J.Machin, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1, 41 (1967)中。非球粒形态在当分子含有足够的 α -烯烃或者另一类型的共聚单体从而防止形成薄片的情况下发生。晶体类型的这种变化的发生是因为该共聚单体常常太大而无法包在乙烯晶体中,因此,共聚单体之间的一串乙烯单元不能形成比该串在全反式构型中的长度更厚的结晶。最终,该薄片将必需变得太薄,从而使得折叠成薄片结构的链不再是有利的。在这种情况下,观察到具有流苏的胶束(fringed micellar)或者捆束的结晶,如以下文献所述:S.Bensason, J.Minick, A.Moet, S.Chum, A.Hiltner, E.Baer, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 34, 1301 (1996)。低分子量聚乙烯级分的研究使得理解了形成链折叠的薄片所需的连续乙烯单元的数目。如L.Mandelkern, A.Prasad, R.G.Alamo, G.M. Stack, *Macromolecules*, 23, 3696 (1990)中所述,需要至少100个乙烯单元的聚合物链链段来进行链折叠。低于这个数目的乙烯单元,低分子量级分形成伸长的链结晶,同时在典型的分子量的聚乙烯形成具有流苏的胶束,并形成颗粒型的形态。

[0018] 已经在通过丁二烯的分批阴离子聚合反应和接着氢化得到的聚合物而制备的 α -烯烃嵌段共聚物中观察到了第四种类型的固态聚合物形态。在乙烯链段的结晶温度,无定形嵌段可以是玻璃状的或者是弹性的。在玻璃状基质中的结晶研究已经使用了苯乙烯-乙烯(S-E)二嵌段,这描述于Cohen, R.E., Cheng, P.L., Douzinas, K., Kofinas, P., Berney, C.V., *Macromolecules*, 23, 324 (1990)中,和乙烯-乙烯环己烷(E-VCH)二嵌段,这描述于Loo, Y.L., Register, R.A., Ryan, A.J., Dee, G.T., *Macromolecules* 34, 8968 (2001)中。已经使用乙烯-(3-甲基-丁烯)二嵌段研究了在弹性体基质中的结晶,这描述于Quiram, D.J., Register, R.A., Marchand, G.R., Ryan, A.J., *Macromolecules* 30, 8338 (1997)中,和使用乙烯-(苯乙烯-乙烯-丁烯)二嵌段研究了在弹性体基质中的结晶,这描述于Loo, Y.L., Register, R.A., Ryan, A.J., *Macromolecules* 35, 2365 (2002)。当该基质是玻璃状的或者是弹性的并且在该嵌段之间具有高度的隔离时,固态结构显示出无定形嵌段共聚物例如苯乙

烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)的经典形态,其中不同的聚合物链段被约束为直径为约25nm的微域。这些体系中的乙烯链段的结晶主要拘束于所述的得到的微域。微域可采取球、圆柱、或薄片的形式。微域的最窄尺寸,例如垂直于薄片的平面,在这些系统中局限于<60nm。更典型地发现,对球和圆柱的直径,和薄片的厚度约束为<30nm。这些材料可称为微相分离的。图1显示出单分散的乙烯/辛烯二嵌段共聚物在不同的总分子量值和辛烯mol%的预测的薄片域厚度。该图证明,即使在嵌段的辛烯含量差别非常大的情况下,也需要超过180,000g/mol的分子量来获得50nm的域尺寸。在这种高分子量下所不可避免的高粘度大大地使这些物质的生产和加工复杂化了。这个计算采用了在140℃的温度,7.5的特征比率,和0.78g/cm³的熔体密度的Matsen,M.W.;Bates,F.S.Macromolecules(1996)29,1091的理论结果。辛烯mol%和x之间的相关性使用Reichart,G.C.et al,Macromolecules(1998)31,7886的实验结果测定。

[0019] 含有结晶和无定形嵌段的嵌段共聚物可从无序的(而不是微相分离的)熔体结晶,并且产生结晶薄片的有规律的排列,如Rangarajan,P.,Register,R.A.,Fetters,L.J.Macromolecules,26,4640(1993)中所述。这些材料的薄片厚度受两个嵌段的组成和分子量控制,以下文献在理论上描述了这一点:Dimarzio,E.A.,Guttmann,C.M.,Hoffman,J.D.,Macromolecules,13,1194和Whitmore,M.D.,Noolandi,J.,Macromolecules,21,1482(1988)。对于基于乙烯的嵌段共聚物,这些形态的结晶区域的最大厚度与高密度聚乙烯晶体的最大厚度相同,为约22nm。

[0020] 基于分批的阴离子聚合反应的这些材料特征还可在于:具有非常窄的分子量分布,通常 $M_w/M_n < 1.2$,和相应地它们每个链段的窄的分子量分布。它们也仅已经以二嵌段和三嵌段共聚物的形式进行的检测,这是因为这些通过活性阴离子聚合反应比具有更高数目的嵌段的结构更容易合成。

[0021] 最近以下文献综述了由烯烃单体使用活性聚合反应催化剂制备的嵌段共聚物:Donski,G.J.;Rose,J.M.;Coates,G.W.;Boliq,A.D.;Brookhart,M.,Prog.Polym.Sci.32,30-92,(2007)。这些单分散的嵌段共聚物的一些也显示出无定形嵌段共聚物例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)的经典形态。这些嵌段共聚物中的几种含有可结晶的链段或者嵌段,而这些体系中的链段的结晶化主要局限于所述得到的微域。间同立构的聚丙烯-嵌段-聚(乙烯-共聚-丙烯)和间同立构的聚丙烯-嵌段-聚乙烯(这描述于Ruokolainen,J.,Mezzenga,R.,Fredrickson,G.H.,Kramer,E.J.,Hustad,P.D.,and Coates,G.W.,Macromolecules,38(3);851-86023(2005)中)形成微相分离的形态,域尺寸与单分散的嵌段共聚物一致(<60nm)。类似地,聚乙烯-嵌段-聚(乙烯-共聚-丙烯)(描述于Matsugi,T.;Matsui,S.;Kojoh,S.;Takagi,Y.;Inoue,Y.;Nakano,T.;Fujita,T.;Kashiwa,N.Macromolecules,35(13);4880-4887(2002)中)描述为具有微相分离的形态。据称当与全同立构的聚丙烯共混时,具有窄分子量分布($M_w/M_n = 1.07-1.3$)的无规立构的丙烯-嵌段-聚(乙烯-共聚-丙烯)(描述于Fukui Y,Murata M.Appl.Catal.A 237,1-10(2002)中)形成微相分离的形态,其具有50-100nm的无定形聚(乙烯-共聚-丙烯)的域。在该本体嵌段共聚物中没有观察到微相分离。

[0022] 也已经使用活性烯烃聚合反应技术制备了两个嵌段类型都是无定形的微相分离的二嵌段和三嵌段烯烃嵌段共聚物。 $M_n = 30,900\text{g/mol}$ 和 $M_w/M_n = 1.10$ 的三嵌段聚(1-己

烯)-嵌段-聚(亚甲基-1,3-环戊烯)-嵌段-聚(1-己烯)共聚物(这描述于Jayaratne K.C., Keaton R.J., Henningsen D.A., Sita L.R., J. Am. Chem. Soc. 122, 10490-10491 (2000)中)显示出微相分离的形态,其中聚(亚甲基-1,3-环戊烷)的圆柱尺寸为约8nm宽。聚(亚甲基-1,3-环戊烷-共聚-乙烯基四亚甲基)-嵌段-聚(乙烯-共聚-降冰片烯)和聚(乙烯-共聚-丙烯)-嵌段-聚(乙烯-共聚-降冰片烯)(这描述于Yoon, J.; Mathers, R.T.; Coates, G.W.; Thomas, E.L. in *Macromolecules*, 39(5), 1913-1919 (2006)中)也显示出微相分离的形态。 $M_n=450,000\text{g/mol}$ 和 $M_w/M_n=1.41$ 的聚(亚甲基-1,3-环戊烷-共聚-乙烯基四亚甲基)-嵌段-聚(乙烯-共聚-降冰片烯)具有交替的68和102nm的域,而 $M_n=576,000\text{g/mol}$ 和 $M_w/M_n=1.13$ 的聚(乙烯-共聚-丙烯)-嵌段-聚(乙烯-共聚-降冰片烯)具有尺寸为35-56nm的域。这些样品证明获得 $>60\text{nm}$ 的域尺寸的困难,因为需要非常高的分子量来获得这种大的域。

[0023] 获得微相分离的嵌段共聚物形态常常需要不同嵌段的链段之间的不利的分散的相互作用(unfavorable dispersive interactions),其特征在于Flory-Huggins χ 参数,和高的分子量。将平均嵌段分子量表示为 N ,含有等体积量的所述两个嵌段的典型的窄多分散性二嵌段要求 χ 乘以 N 的值大于5.25,为了使熔体显示出如L. Leibler, *Macromolecules* 13, 1602 (1980)所示的有序的微相形态。对于具有等体积的两种嵌段类型的三嵌段共聚物,获得有序的 χN 的这个最小值增加至约6。随着每个分子的嵌段数目进一步增加,所需的 χN 也增加,并且渐近地接近每分子大量嵌段的极限7.55,如T.A. Kavassalis, M.D. Whitmore, *Macromolecules* 24, 5340 (1991)所示。虽然多嵌段例如五嵌段已经显示出提供机械性能的显著增加,如T.J. Hermel, S.F. Hahn, K.A. Chaffin, W.W. Gerberich, F.S. Bates, *Macromolecules* 36, 2190 (2003)中所述,为了满足有序的熔体形态的要求,这些多嵌段的总分子量必需是大的。由于加工聚合物的能量需要随着分子量的增加而急剧增加,可能限制了这些多嵌段的商业机会。

[0024] 但是, S.W. Sides, G.H. Fredrickson, J. Chem. Phys. 121, 4974 (2004)和D.M. Cooke, A. Shi, *Macromolecules* 39, 6661 (2006)的理论研究已经表明,有序形态的最小 χN 随着一种或者两种嵌段类型的多分散性的增加而减小。当两种嵌段类型都具有概率最大分布的长度时,即重均与数均嵌段分子量的比为2,为了获得有序形态,对于等体积的两种嵌段类型, χN 的最小值(其中 N 为数均嵌段长度)为2,如描述平均场限制(mean-field limit)中的多嵌段的I.I. Potemkin, S.V. Panyukov, Phys. Rev. E. 57, 6902 (1998)所示。这里的较低的 χN 值解释为熔体有序的多嵌段的总分子量的显著降低,以及因此加工成本的降低。

[0025] Potemkin, Panyukov和Matsen, M.W., Phys. Rev. Lett. 99, 148304 (2007)所做的另一预测是每个形态转变,包括从无序到有序的转变,不会突然发生,如在单分散的嵌段共聚物中就是这样。相反,在每个边界上有共同存在的相的区域。沿着有序-有序的边界,分子的总组成可决定它如何在相之间分割。例如,沿着圆柱形和薄片状相之间的边界的分散二嵌段可具有更多的对称的二嵌段形成薄片,而不对称的二嵌段将易于形成圆柱。在有序-无序边界的周围,具有较长嵌段的分子可形成有序形态,同时具有较短嵌段的那些保持为无序。在一些情况下,这些无序的分子可形成不同的宏观相。或者,可以以与域膨胀类似的方式使这些分子的位置指向有序的域的中心,所述域膨胀当均聚物与嵌段共聚物共混时发生(Matsen, M.W., *Macromolecules* 28, 5765 (1995))。

[0026] 除了以低的 χN 值获得微相分离之外,也已经假设了嵌段长度多分散性对有序结构

的域尺寸产生显著影响。在单分散的嵌段共聚物中微域的尺寸很大程度上是嵌段N的平均分子量的函数,并且通常为~20-50nm的水平。但是,已经预测,多分散性导致与相当的单分散嵌段共聚物相比较大的域尺寸(Cooke,D.M.;Shi,A.C.Macromolecules,39,6661-6671(2006);Matsen,M.W.,Eur.Phys.J.E,21,199-207(2006))。也已经实验证明了多分散性对相性质的影响。Matsushita和同事通过共混一系列的单分散聚苯乙烯-b-聚(2-乙烯基吡啶)模拟了多分散性(Noro,A.;Cho,D.;Takano,A.;Matsushita,Y.Macromolecules,38,4371-4376(2005))。Register和同事在使用受控的自由基聚合技术合成的一系列聚苯乙烯-b-聚(丙烯酸)中发现了有序的形态(Bendejacq,D.;Ponsinet,V.;Joanicot,M.;Loo,Y.L.;Register,R.A.Macromolecules,35,6645-6649(2002))。最近,Lynd和Hillmyer(Lynd,N.A.;Hillmyer,M.A.Macromolecules,38,8803-8810(2005))评价了使用将多分散性引入到聚(DL-丙交酯)嵌段中的合成技术用聚(DL-丙交酯)的嵌段扩链的一系列单分散聚(乙烯-交替-丙烯)。在所有的这些实例中,多分散性导致增加的域间隔,这表明较长的嵌段在确定域尺寸时具有较大的作用。在一些情况下,多分散性也使有序的形态产生变化。多分散的嵌段共聚物的合成技术的范围极其有限,尤其难以将多分散性引入到多嵌段中同时保持高分率的嵌段共聚物。

[0027] 较长嵌段长度在确定域尺寸时具有较大的作用的趋势,以及使域溶胀的能力,产生域尺寸远大于在通常的单分散嵌段共聚物中观察到的域尺寸的可能性。使一些分子有序和其它分子无序的能力有助于形成溶胀的域。这些体系的形态可称为嵌段共聚物-指向的中间相分离。

[0028] 有用的是,提供具有总的分子量分布和链段分子量分布使得 $M_w/M_n > 1.4$ (也即是中间相分离的)的烯烃嵌段共聚物。也有用的是,提供作为具有嵌段数目分布的多嵌段共聚物的材料。

[0029] 此外,存在对基于乙烯和 α -烯烃的中间相分离的嵌段共聚物的未实现的需要。也需要一种嵌段共聚物,其具有低分子量($M_w < 250,000 \text{ g/mol}$)并且形成比现有技术的单分散嵌段共聚物的域大的域,即最小尺寸大于60nm。也需要制备这些嵌段共聚物的方法。

发明内容

[0030] 本发明提供一种组合物,包括:

[0031] A)热塑性聚合物组分,和

[0032] B)抗冲改性量的乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物包括硬嵌段和软嵌段,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的特征在于分子量分布 M_w/M_n 为约1.4至约2.8和:

[0033] (a)具有至少一个熔点 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:

[0034] $T_m > -6553.3 + 13735(d) - 7051.7(d)^2$,或

[0035] (b)特征在于熔解热 ΔH ,以J/g计,和以摄氏度计的 ΔT ,定义为在最高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:

[0036] 对于 ΔH 大于0且至多130J/g, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

[0037] 对于 ΔH 大于130J/g, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,

[0038] 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的CRYSTAF峰,则CRYSTAF温度为30℃;或

[0039] (c)特征在于用乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量的在300%应变和1个循环时的弹性回复率 R_e ,以百分率计,以及具有密度 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 R_e 和 d 的数值满足以下关系:

[0040] $R_e > 1481 - 1629(d)$;或

[0041] (d)具有当使用TREF分级时在40℃和130℃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 -烯烃互聚物的这些性质相差 $\pm 10\%$ 以内;或

[0042] (e)具有在25℃的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$,和在100℃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;或

[0043] (f)平均嵌段指数大于0且至多约1.0;以及

[0044] 其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物是中间相分离的。

[0045] 从外。本发明提供一种组合物,包括乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物,其中该共聚物的特征在于平均分子量大于40,000g/mol,分子量分布 M_w/M_n 为约1.4至约2.8,和软嵌段和硬嵌段之间的摩尔% α -烯烃含量之差大于约20摩尔%;以及一种或多种烯烃共聚物。

[0046] 本发明还提供由上述组合物制备的制品。

[0047] 本发明涉及以下各项:

[0048] 项1.一种组合物,包括:

[0049] A)热塑性聚合物组分,和

[0050] B)抗冲改性量的乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物包括硬嵌段和软嵌段,其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的特征在于分子量分布 M_w/M_n 为约1.4至约2.8和:

[0051] (a)具有至少一个熔点 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:

[0052] $T_m > -6553.3 + 13735(d) - 7051.7(d)^2$,或

[0053] (b)特征在于熔解热 ΔH ,以J/g计,和以摄氏度计的 ΔT ,定义为在最高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:

[0054] 对于 ΔH 大于0且至多130J/g, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

[0055] 对于 ΔH 大于130J/g, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,

[0056] 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的CRYSTAF峰,则CRYSTAF温度为30℃;或

[0057] (c)特征在于用乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量的在300%应变和1个循环时的弹性回复率 R_e ,以百分率计,以及具有密度 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 R_e 和 d 的数值满足以下关系:

[0058] $R_e > 1481 - 1629(d)$;或

[0059] (d)具有当使用TREF分级时在40℃和130℃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 -烯烃互聚物的这些性质相差 $\pm 10\%$ 以内；或

[0060] (e)具有在25℃的储能模量 G' (25℃)，和在100℃的储能模量 G' (100℃)，其中所述 G' (25℃)与 G' (100℃)的比率为约1:1至约9:1；或

[0061] (f)平均嵌段指数大于0且至多约1.0；以及

[0062] 其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物是中间相分离的。

[0063] 项2.项1的组合物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的 xN 值为约2至约20，优选为约2.5至约15，和更优选为约3至约10，其中 N 为数均嵌段长度。

[0064] 项3.一种组合物，包括：

[0065] A)热塑性聚合物组分，和

[0066] B)抗冲改性量的乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物包括硬嵌段和软嵌段，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的特征在于平均分子量大于40,000g/mol，分子量分布 M_w/M_n 为约1.4至约2.8，和软嵌段与硬嵌段之间的 α -烯烃含量摩尔百分数含量差异为大于约18.5摩尔%。

[0067] 项4.项1或3的组合物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物包括区域，其中该区域的最小尺寸为约40nm至约300nm。

[0068] 项5.项4的组合物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的 α -烯烃是辛烯，以及软嵌段与硬嵌段之间的 α -烯烃含量摩尔百分数含量差异为大于约20.0摩尔%。

[0069] 项6.项4的组合物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的 α -烯烃是丁烯，以及软嵌段与硬嵌段之间的 α -烯烃含量摩尔百分数含量差异为大于约30.8摩尔%。

[0070] 项7.项4的组合物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的 α -烯烃为丙烯，以及软嵌段与硬嵌段之间的 α -烯烃含量摩尔百分数含量差异为大于约40.7摩尔%。

[0071] 项8.项1或3的组合物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的乙烯含量为大于约50摩尔%。

[0072] 项9.项1或3的组合物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的硬链段存在量为约10wt%至约40wt%。

[0073] 项10.项1或3的组合物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的软链段包括小于90%重量乙烯。

[0074] 项11.项1或3的组合物，其中该嵌段共聚物在红外、可见光和紫外区域中显示出达到至少12%的反射光谱。

[0075] 项12.一种组合物，包括：

[0076] A)热塑性聚合物组分，和

[0077] B)抗冲改性量的乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物包括硬嵌段和软嵌段，其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的特征在于分子量分布 M_w/M_n 为约1.4至约2.8和：

[0078] (a)具有至少一个熔点 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：

- [0079] $T_m > -6553.3 + 13735(d) - 7051.7(d)^2$, 或
- [0080] (b)特征在于熔解热 ΔH , 以 J/g 计, 和以摄氏度计的 Δ 量, ΔT , 定义为在最高 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:
- [0081] 对于 ΔH 大于 0 且至多 130 J/g, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,
- [0082] 对于 ΔH 大于 130 J/g, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,
- [0083] 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的 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度为 30°C ; 或
- [0084] (c)特征在于用乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量的在 300% 应变和 1 个循环时的弹性回复率 R_e , 以百分率计, 以及具有密度 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 R_e 和 d 的数值满足以下关系:
- [0085] $R_e > 1481 - 1629(d)$; 或
- [0086] (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 -烯烃互聚物的这些性质相差 $\pm 10\%$ 以内; 或
- [0087] (e)具有在 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; 或
- [0088] (f)平均嵌段指数大于 0 且至多约 1.0; 和
- [0089] (g)特征在于 $I_{10}/I_2 > 8$ 。
- [0090] 项 13. 项 1、3 或 12 的组合物, 其中该乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的存在量为约 5wt% 至约 45wt%, 基于该组合物的总重量。

附图说明

- [0091] 图 1 显示与常规的无规共聚物相比(由方形表示), 中间相分离的烯烃嵌段共聚物(由菱形表示)的熔点/密度关系。
- [0092] 图 2 示出各种聚合物的 Δ DSC-CRYSTAF 与 DSC 熔融焓的关系曲线。菱形表示无规乙烯/辛烯共聚物; 和圆圈表示聚合物实施例 29-40。
- [0093] 图 3 显示对于由烯烃嵌段共聚物(由方形和圆形表示)和常规的共聚物(由三角形表示, 其是 AFFINITY[®] 聚合物(The Dow Chemical Company))制成的未取向的膜, 密度对于弹性回复的影响。方形表示本发明的乙烯/丁烯共聚物; 圆形表示本发明的乙烯/辛烯共聚物。
- [0094] 图 4 是对于实施例 5 的聚合物(由圆形表示)和对比聚合物 E 和 F(由符号 “X” 表示), 温升淋洗分级(“TREF”)分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量与该级分的 TREF 洗脱温度的关系曲线。菱形表示常规的无规乙烯/辛烯共聚物。
- [0095] 图 5 是对于实施例 5 的聚合物和对比例 F*, TREF 分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量与该级分的 ATREF 洗脱温度的关系曲线。方形表示聚合物实施例 F*; 三角形表示聚合物实施例 5。也示出了实施例 5(曲线 1)和对比的 F*(曲线 2)的 ATREF 温度分布。
- [0096] 图 6 是对于对比的乙烯/1-辛烯共聚物(曲线 2)和丙烯/乙烯共聚物(曲线 3)和使用

不同量的链穿梭剂制备的两种乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲线1),储能模量的对数与温度的关系的图。

[0097] 图7是无规乙烯/ α -烯烃共聚物的乙烯摩尔分数的自然对数与DSC峰熔融温度或者ATREF峰温度的倒数的关系曲线。实心方块表示在ATREF中从无规均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物获得的数据点;而空心的方块表示在DSC中从无规均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物获得的数据点。“P”是乙烯摩尔分数;“T”是以开尔文计的温度。

[0098] 图8是为了说明“嵌段指数”的定义,基于无规乙烯/ α -烯烃共聚物的Flory方程构建的曲线。“A”表示整个完美的无规共聚物;“B”表示纯的“硬链段”;和“C”表示具有与“A”相同的共聚单体含量的整个完美的嵌段共聚物。A,B,和C限定了一个三角形区域,其中大部分TREF级分都落在这里。

[0099] 图9是对于四种聚合物的每个TREF级分计算的嵌段指数的曲线。菱形表示平均嵌段指数为0的聚合物F*;三角形表示平均嵌段指数为0.53的聚合物5;方形表示平均嵌段指数为0.59的聚合物8;和“X”表示平均嵌段指数为0.20的聚合物20。

[0100] 图10是对于两种嵌段共聚物的每个TREF级分计算的嵌段指数的曲线:实心的条表示聚合物18B;空心的条表示聚合物5。

[0101] 图11是在聚合反应过程中,对9个不同的聚合物计算的平均嵌段指数与以“ $[\text{Zn}/\text{C}_2\text{H}_4]*1000$ ”计的二乙基锌浓度的关系曲线。“x”表示乙烯/丙烯嵌段共聚物(聚合物23);两个三角形表示两种乙烯/丁烯嵌段共聚物(聚合物21和聚合物22);和方形表示以不同水平的二乙基锌(包括没有使用任何二乙基锌制备的一种)制备的乙烯/辛烯共聚物。

[0102] 图12是平均重均嵌段指数的二次矩的平方根与 $[\text{Zn}/\text{C}_2\text{H}_4]*1000$ 的关系曲线。

[0103] 图13表示烯烃嵌段共聚物的正常DSC曲线。

[0104] 图14是通过转换图13获得的加权DSC曲线。

[0105] 图15是聚合物19A的 ^{13}C NMR光谱。

[0106] 图16是在 $\sim 3,000\times$ 放大倍率下的实施例32的AFM图像。

[0107] 图17是在 $\sim 3,000\times$ 放大倍率下的实施例33的AFM图像。

[0108] 图18显示在 $\sim 3,000\times$ 放大倍率下的实施例34的AFM图像。

[0109] 图19显示在 $\sim 3,000\times$ 放大倍率下的实施例34的TEM图像。

[0110] 图20是在 $30,000\times$ 放大倍率下的苯乙烯类嵌段共聚物(SBC, 28wt% 苯乙烯, 83mol% 在B-嵌段中的“丁烷”, $M_n=64,000\text{g/mol}$)的AFM图。

[0111] 图21是实施例26, 27, 30和31的Shore A与密度的关系曲线。

[0112] 图22是实施例26, 27, 30和31的模量与密度的关系曲线。

[0113] 图23是实施例26, 27, 30和31的 70°C 压缩变定与Shore A的关系曲线。

[0114] 图24是实施例27和31的 $\log$ 储能模量与温度的关系曲线。

[0115] 图25是实施例27和31的 $\text{Tan}\delta$ 与温度的关系曲线。

[0116] 图26是实施例27和31的 $\text{Tan}\delta$ 与温度的关系曲线。

[0117] 图27是共混物1, 2, 3和4的 70°C 压缩变定与Shore A的关系曲线。共混物1和2包括35%OBC, 50%油和15%hPP, 共混物3和4包括28%OBC, 60%油和12%hPP。

[0118] 图28是使用50%的每种嵌段类型制备的单分散乙烯/辛烯二嵌段共聚物在不同的主链分子量值(通过常规的GPC测得), 和不同水平的 Δ 辛烯mol%下的每个域的预测的厚度

的曲线。

[0119] 图29显示实施例35-38和可得自The Dow Chemical Company的对比的无规共聚物AFFINITY®1280G的反射光谱。该无规共聚物对于考察范围内的光显示出很低的反射率(<10%),而本发明的实施例在该范围内显示出较高的反射率。

[0120] 图30显示实施例29,30,32,和33以及可得自The Dow Chemical Company的对比的AFFINITY®1280G的反射光谱。该无规共聚物对于考察范围内的光显示出很低的反射率(<10%),而本发明的实施例在该范围内显示出较高的反射率。

[0121] 图31显示实施例34,39,和40以及可得自The Dow Chemical Company的对比的AFFINITY®1280G的反射光谱。无规共聚物对于考察范围内的光显示出很低的反射率(<10%),而本发明的实施例在该范围内显示出较高的反射率。

[0122] 图32显示实施例25和26的反射光谱。这些实施例对于考察范围内的光显示出很低的反射率(<12%)。

[0123] 图33是 I_{10}/I_2 与硬链段和软链段的辛烯含量(mol%)之差(称作 Δ 辛烯)之间的关系曲线。

[0124] 图34显示无规乙烯-辛烯共聚物的级分和本发明的实施例34的级分的熔解热与ATREF洗脱温度的关系曲线。

[0125] 图35显示无规乙烯-辛烯共聚物的ATREF级分和本发明的实施例34的级分DSC T_m 与mol%辛烯的关系曲线。

[0126]

具体实施方式

[0127] 一般定义

[0128] “聚合物”是指通过将相同类型的单体或不同类型的单体聚合而制备的高分子化合物。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”。

[0129] “互聚物”是指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。

[0130] 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%,整体聚合物实质性剩余部分(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75摩尔%的乙烯含量和整体聚合物的约5摩尔%至约25摩尔%,优选为约10摩尔%至约20摩尔%,更优选为约15 摩尔%至约20摩尔%的辛烯含量。对于许多乙烯/丁烯共聚物,优选的组成包括大于整体聚合物的约60mol%的乙烯含量,和整体聚合物的约10至约40mol%,优选地约20至约35mol%,和更优选地约25至约30mol%的丁烯含量。对于许多乙烯/丙烯共聚物,优选的组成包括大于整体聚合物的约40mol%的

乙烯含量,和整体聚合物的约15至约60,优选地约25至约50mol%,更优选地约35至约45mol%的丙烯含量。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聚合过程反应产物的主要组分。

[0131] 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。结晶可作为紧密压紧的薄片结晶堆叠物、形成球粒的壁的薄片,或者作为分离的薄片或者具有流苏的薄片状晶体存在。术语“无定形”是指不具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。

[0132] 术语“多-嵌段共聚物”或“嵌段共聚物”是指含两个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(也称作“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,聚合物理理想地具有约1.4至约8,优选地约1.4至约3.5,更优选地约1.5至约2.5,和最优选地约1.6至约2.5或者约1.6至约2.1的PDI。当用间歇法或半间歇法制备时,聚合物具有约1.4至约2.9,优选地约1.4至约2.5,更优选地约1.4至约2.0,和最优选地约1.4至约1.8的PDI。注意,“嵌段”和“链段”在本申请种是可互换使用的。此外,聚合物的嵌段的PDI为约1.4至约2.5,优选地约1.4至约2.3,和更优选地约1.5至约2.3。

[0133] “抗冲改性量的乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物”是向给定聚合物组合物中加入一定量的乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物,使得组合物在室温或更低温度的缺口伊佐德抗冲强度得以保持或增加(与所述给定组合物在没有加入乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物时在相同温度的缺口伊佐德抗冲强度相比)或者使得组合物在-20℃的百分比延性大于或等于50%。

[0134] 本申请所用的“中间相分离(mesophase separation)”是指一种过程,其中聚合物嵌段是局部分离的,从而形成有序的域。乙烯链段在这些体系中的结晶主要拘束于得到的中间域(mesodomains),而这些体系可称为“中间相分离的”。这些中间域可具有以下形式:球形、圆柱形、薄片状或者嵌段共聚物的已知的其它形态。域的最窄尺寸,例如垂直于薄片平面的尺寸,通常在本发明的中间相分离的嵌段共聚物中为大于约40nm。

[0135] 乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物可具有 xN 值,其中 N 是数均嵌段长度,其在约2至约20,优选地约2.5至约15,和更优选地约3至约10的范围内。

[0136] 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。

[0137] 本发明的实施方式提供一种新类型的乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物(在下文中称为“本发明的聚合物”，“乙烯/ α -烯烃互聚物”，或其变体)。所述乙烯/ α -烯烃互聚物可包括聚合形式的乙烯和一种或者多种可共聚的 α -烯烃共聚单体，其特征在在于在化学或者物理性质上不同的两个或者更多个聚合的单体单元的多个嵌段或者链段，其中所述聚合物是中间相分离的。也即，该乙烯/ α -烯烃互聚物是嵌段互聚物，优选地多-嵌段互聚物或者共聚物。术语“互聚物”和“共聚物”在本申请中是可互换使用的。在一些实施方式中，多-嵌段共聚物可以用下式表示：

[0138] $(AB)_n$

[0139] 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以线型的方式连接，不以支化的或星型的方式连接。“硬”链段是指聚合的单元的嵌段，其中乙烯存在的量在一些实施方式中大于95wt%，在其它实施方式中大于98wt%。换句话说，硬链段中的共聚单体含量在一些实施方式中小于5wt%，优选小于2wt%。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，即其中共聚单体含量为5重量%，优选为大于8重量%，大于10重量%，大于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20重量%，大于25重量%，大于30重量%，大于35重量%，大于40重量%，大于45重量%，大于50重量%，或大于60重量%。

[0140] 在一些实施方式中，A嵌段和B嵌段是沿着聚合物链无规分布的。换句话说，所述嵌段共聚物通常不具有如下的结构：

[0141] AAA—AA—BBB—BB

[0142] 在其它实施方式中，嵌段共聚物通常不具有第三种嵌段。仍然在其它实施方式中，嵌段A和嵌段B的每一种都具有无规分布在该嵌段中的单体或共聚单体。换句话说，嵌段A和嵌段B都不包括两个或者更多个不同组成的链段(或者子嵌段)，例如与嵌段的其余部分具有不同的组成的末端链段。

[0143] 该乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数在190℃可以为0.1-15dg/min。复合材料密度可以为0.855g/cc至0.890g/cc，优选为0.860g/cc至0.880g/cc，和更优选为0.865g/cc至0.875g/cc。在某些实施方式中，硬嵌段的量为约10wt%至40wt%，优选为约15wt%至25wt%，和更优选为约15wt%至17wt%。在其它实施方式中，硬嵌段的量优选为约5wt%至约15wt%。 α -烯烃在软嵌段中的量可以为约20mol%至约40mol%，优选为约25至约35mole%，以及在某些实施方式中为约23wt%至约30wt%。1-丁烯、1-己烯，和1-辛烯是优选的 α -烯烃。1-辛烯是最优选的 α -烯烃。

[0144] 本发明的乙烯/ α -烯烃互聚物的特征可在于是中间相分离的。域尺寸通常为约40nm至约300nm，优选为约50nm至约250nm，更优选为约60nm至约200nm，通过最小的尺寸例如垂直于薄片平面的最小尺寸或者球或者圆柱的直径测得。此外，域的最小尺寸可为大于约60nm，大于约100nm，和大于约150nm。域的特征可在于为圆柱形，球形，薄片形，或者嵌段共聚物已知的其它形态。中间相分离的聚合物包括烯烃嵌段共聚物，其中共聚单体在软链段中的量与在硬链段中的量相比，使得该嵌段共聚物在熔体中进行中间相分离。所需的共

聚单体的量可以以摩尔百分数测得,并且随着每种共聚单体而变化。可针对任何期望共聚单体进行计算,从而确定获得中间相分离所需的量。在这些多分散的嵌段共聚物中获得中间相分离的不相容的最小水平,表示为 xN ,预测为是 $xN=2.0$ (I.I.Potemkin, S.V.Panyukov, Phys. Rev. E. 57, 6902(1998))。认识到波动常常使商业嵌段共聚物中的有序-无序转换达到稍微较高的 xN , xN 值=2.34已经用作以下计算的最小值。根据D.J.Lohse, W.W.Graessley, Polymer Blends Volume 1: Formulation, ed. D.R. Paul, C.B. Bucknall, 2000的方法,可将 xN 转化成 x/v 和 M/ρ 的乘积,其中 v 是参考体积, M 是数均嵌段分子量, ρ 是熔体密度。熔体密度取 $0.78\text{g}/\text{cm}^3$,嵌段分子量的通常值为约 $25,500\text{g}/\text{mol}$,基于二嵌段,总分子量为 $51,000\text{g}/\text{mol}$ 。对于共聚单体是丁烯或者丙烯的情况, x/v 使用 130°C 的温度测定,接着进行对Lohse和Graessley的参考文献的表8.1中所提供的数据进行插值或者外延。对于每种共聚单体类型,进行摩尔百分数共聚单体的线性回归。在辛烯是共聚单体的情况下,使用Reichart, G.C. et al, Macromolecules(1998), 31, 7886的数据进行相同的工序。以 kg/mol 计的在 413K (约 140°C)的缠结分子量认为是1.1。使用这些参数,当共聚单体为辛烯,丁烯,或者丙烯时,共聚单体含量的最小差别分别测定为 $20.0, 30.8$ 或者 $40.7\text{mol}\%$ 。当共聚单体为1-辛烯时,在硬链段和软链段之间的摩尔百分数辛烯的差, Δ 辛烯为大于或等于约 $20.0\text{mol}\%$,更优选大于或等于约 $22\text{mol}\%$,并且也可为大于或等于约 $23\text{mol}\%$,大于或等于 $24\text{mol}\%$,大于或等于约 $25\text{mol}\%$ 和大于或等于约 $26\text{mol}\%$ 。此外, Δ 辛烯值可为约 $20.0\text{mol}\%$ 至约 $60\text{mol}\%$,更优选为约 $22\text{mol}\%$ 至约 $45\text{mol}\%$ 。当所述共聚单体是1-丁烯时,硬链段和软链段之间的摩尔百分数丁烯的差, Δ 丁烯,为大于或等于约 $30.8\text{mol}\%$,更优选大于或等于约 $33.9\text{mol}\%$,并且也可为大于或等于约 $35.4\text{mol}\%$,大于或等于 $36.9\text{mol}\%$,大于或等于约 $38.5\text{mol}\%$,和大于或等于约 40.0 。此外,所述 Δ 丁烯值可为约 $30.8\text{mol}\%$ 至约 $80\text{mol}\%$,优选为约 $33.9\text{mol}\%$ 至约 $60\text{mol}\%$,优选约 $36\text{mol}\%$ 至约 $50\text{mol}\%$,更优选约 $37\text{mol}\%$ 至约 $40\text{mol}\%$ 。当共聚单体为丙烯时,硬链段和软链段之间的摩尔百分数丙烯的差, Δ 丙烯,为大于或等于约 $40.7\text{mol}\%$,大于或等于约 $44.7\text{mol}\%$,优选大于或等于约 $46.8\text{mol}\%$,更优选大于或等于约 $48.8\text{mol}\%$,和也可为大于或等于约 $50.9\text{mol}\%$,和大于或等于 $52.9\text{mol}\%$ 。此外, Δ 丙烯值可为约 $40.7\text{mol}\%$ 至约 $95\text{mol}\%$,优选约 $44.7\text{mol}\%$ 至约 $65\text{mol}\%$,和更优选为约 $48.8\text{mol}\%$ 至约 $60\text{mol}\%$ 。

[0145] 中间相分离的乙烯/ α -烯烃互聚物可具有以下特征:光子晶体,设计用来影响光子的运动的周期性光学结构。这些中间相分离的乙烯/ α -烯烃互聚物的某些组成对于肉眼来说似乎是具有珍珠般光泽的。在一些情况下,中间相分离的乙烯/ α -烯烃互聚物的膜反射范围为约 200nm 至约 1200nm 的波长带的光。例如,某些膜通过反射光看起来是蓝色的,但是通过透射光看起来是黄色的。其它组成反射在紫外(UV)范围,约 200nm 至约 400nm 的光,而其它的反射在红外(IR)范围,约 750nm 至约 1000nm 的光。

[0146] 所述乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于:平均嵌段指数ABI为大于0和至多约1.0,和分子量分布 M_w/M_n 为大于约1.3。平均嵌段指数ABI是在制备型TREF中从 20°C 至 110°C ,以 5°C 的增量(但是也可使用其它的温度增量例如 1°C , 2°C , 10°C)获得的每个聚合物级分(即,通过温升淋洗分级获得的聚合物级分)的嵌段指数("BI")的重量平均:

[0147]
$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

[0148] 其中 BI_i 是在制备TREF中得到的本发明的乙烯/ 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。类似地,平均值的二次矩的平方根,在下文中称为第二矩重量平均嵌段指数,可如下定义:

$$[0149] \quad \text{第二矩重量平均} \quad BI = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1) \sum w_i}{N}}}$$

[0150] 其中 N 定义为 BI_i 大于0的级分的数目。参考图9,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:

$$[0151] \quad BI = \frac{1/T_X - 1/T_{X0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或者 } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{X0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0152] 其中 T_x 是第 i 级分的ATREF(即,分析TREF)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,其可以通过如下所述的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。作为近似,或者对于“硬链段”组成未知的聚合物,将 T_A 和 P_A 值设定为高密度聚乙烯均聚物的值。

[0153] T_{AB} 是具有与本发明的共聚物相同组成(具有 P_{AB} 的乙烯摩尔分数)和分子量的无规共聚物的ATREF温度。 T_{AB} 可以使用以下方程从乙烯的摩尔分数(通过NMR测得)计算:

$$[0154] \quad \ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

[0155] 其中 α 和 β 是两个常数,其可以通过使用许多良好地表征的宽组成的无规共聚物的制备型TREF级分和/或良好表征的具有窄组成的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创建合适的校正曲线,其中,使用用于制备型TREF级分和/或无规共聚物的合适的分子量范围和共聚单体类型,用于建立所述校正。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。在如图8所示的一些实施方式中,无规乙烯共聚物和/或无规共聚物的制备型TREF级分满足以下关系:

$$[0156] \quad \ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

[0157] 以上校准方程对于窄组成的无规共聚物和/或宽组成的无规共聚物的制备型TREF级分,将乙烯的摩尔分数 P 与分析TREF洗脱温度 T_{ATREF} 关联了起来。 T_{X0} 是具有相同组成(即相同共聚物单体类型和含量)且具有 P_x 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的ATREF温度。 T_{X0} 可以从 $\ln P_x = \alpha/T_{X0} + \beta$ 由测量的 P_x 摩尔分数计算。相反地, P_{X0} 是具有相同组成(即相同共聚物单体类型和含量)和相同分子量并具有 T_x 的ATREF温度的无规共聚物的乙烯摩尔分数,其可以从 $\ln P_{X0} = \alpha/T_x + \beta$ 使用 T_x 的测量值计算。

[0158] 嵌段指数方法的另外描述可参考2006年9月7日公开的美国专利申请2006/0199930,其全部内容在此引入作为参考;以及Macromolecular Symposia, Vol 257, (2007), pp 80-93,将该参考文献的全部内容通过参考并入本申请。

[0159] 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0.4,或从约0.1至约0.3。在其它实施方式中, ABI 为大于约0.4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。

[0160] 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型TREF得到的聚合物级分,其中所述级分具有大于约0.1且最高约1.0的嵌段指数,及聚合物的分子量分布(M_w/M_n)大于约1.3。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且最高约1.0,大于约0.7且最高约1.0,大于约0.8且最高约1.0,或大于约0.9且最高约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且最高约1.0,大于约0.2且最高约1.0,大于约0.3且最高约1.0,大于约0.4且最高约1.0,或大于约0.4且最高约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且最高约0.5,大于约0.2且最高约0.5,大于约0.3且最高约0.5,或大于约0.4且最高约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且最高约0.9,大于约0.3且最高约0.8,大于约0.4且最高约0.7,或大于约0.5且最高约0.6。

[0161] 除了平均嵌段指数和各个级分的嵌段指数之外,乙烯/ α -烯烃互聚物的特征还在于以下所述性质的一种或者多种。

[0162] 一方面,本发明的实施方式中所用的乙烯/ α -烯烃互聚物具有约1.7至约3.5的 M_w/M_n ,和至少一个以摄氏度计的熔点 T_m ,和以克/立方厘米计的密度 d ,其中变量的数值对应于以下关系:

[0163] $T_m > -6553.3 + 13735(d) - 7051.7(d)^2$,和优选地

[0164] $T_m \geq -6880.9 + 14422(d) - 7404.3(d)^2$,和更优选地

[0165] $T_m \geq -7208.6 - 15109(d) - 7756.9(d)^2$ 。

[0166] 这种熔点/密度关系示于图1中。与传统的熔点随着密度的降低而降低的乙烯/ α -烯烃无规共聚物不同,本发明的互聚物(由菱形表示)显示出熔点基本上与密度无关,当密度为约0.87g/cc至约0.95g/cc时尤其是这样。例如,当密度为0.855g/cc至约0.895g/cc时,这些聚合物的熔点为约110°C至约125°C。在一些实施方式中,当密度为0.855g/cc至约0.895g/cc时,该聚合物的熔点为约110°C至约125°C。

[0167] 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计的 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,和以J/g计的熔解热 ΔH ,并且 ΔT 和 ΔH 满足以下关系:

[0168] 对于 ΔH 最高130J/g,

[0169] $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,和优选地

[0170] $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$,和更优选地

[0171] $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$ 。

[0172] 而且,对于 ΔH 大于130J/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,峰必须代表至少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为单位的熔解热的数值。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。对于用于对比的无规乙烯辛烯聚合物示出的对角线对应于方程 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

[0173] 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℃和130℃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 $\pm 10\%$ 重量%以内。

[0174] 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:

[0175] $Re > 1481 - 1629(d)$;并且优选为

[0176] $Re \geq 1491 - 1629(d)$;并且更优选为

[0177] $Re \geq 1501 - 1629(d)$;并且甚至更优选为

[0178] $Re \geq 1511 - 1629(d)$ 。

[0179] 图3示出由某些嵌段互聚物 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,嵌段互聚物具有明显更高的弹性回复。

[0180] 在一些实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有在11厘米/分钟的十字头分离速率时至少600%,更优选为至少700%,高度优选为至少800%,并且最优选为至少900%的断裂伸长率。

[0181] 在其它实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有(1)1至20,优选为1至10,更优选为1至5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℃压缩变定,最低为0%的压缩变定。

[0182] 在另外其它实施方式中,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℃压缩变定。优选地,所述互聚物的70℃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%。

[0183] 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℃压缩变定。

[0184] 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,并且具有最大概率嵌段长度分布。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)。

[0185] 此外,本发明的嵌段互聚物还具有另外的特性或者性质。一方面,该互聚物,优选地包括聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体,特征在于化学或者物理性质不同的两种或者更多种聚合的单体单元的多嵌段或者链段(嵌段互聚物),最优选地多-嵌段共聚物,所述嵌段互聚物当使用TREF分级时具有在40℃和130℃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,所述与之相当的互聚物的 M_w/M_n 也与所述嵌段互聚物的 M_w/M_n 相差 $\pm 10\%$ 以内和/或所述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 $\pm 10\%$ 以内。

[0186] 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与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。

[0187] 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)面积计算展开时具有通过红外光谱法估计的所述峰的共聚单体含量,其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)与嵌段互聚物的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)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 $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$,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 之间的曲线下面的面积,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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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洗脱温度的关系曲线拟合成代表 $(-0.2013)T+20.07$ 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-辛烯互聚物的级分的共聚单体含量。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。该结果是本发明烯烃嵌段共聚物的特征,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。

[0191] 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℃至130℃,优选为从60℃至95℃洗脱的峰以5℃的增量分级。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,可以对具有不同的共聚单体含量的互聚物构建适合的校正曲线,拟合到ATREF温度值。优选地,这种校准曲线使用相同单体的与之相当的互聚物(优选为使用金属茂或其它均相催化剂组合物制备的无规共聚物)获得。该烯烃嵌段共聚物的特征在于,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%。

[0192] 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℃和130℃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在相同洗脱温度之间洗脱的相当的无规乙烯互聚物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)与嵌段互聚物的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)相差±10%以内。优选地,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±10%以内,和/或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±10%以内。

[0193] 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0.890g/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℃和130℃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℃为单位测量。

[0194] 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℃和130℃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℃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℃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:

[0195] $T_m \geq (-5.5926)(\text{级分中共聚单体的摩尔百分数}) + 135.90$ 。

[0196] 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℃和130℃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℃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):

[0197] 熔解热(J/gm) $\leq (3.1718)(\text{以摄氏度为单位的ATREF洗脱温度}) - 136.58$ 。

[0198] 本发明嵌段互聚物当使用TREF增量分级时具有在40℃和130℃之间洗脱的分子级分,其特征在于ATREF洗脱温度在40℃和小于约76℃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):

[0199] 熔解热(J/gm) $\leq (1.1312)(\text{以摄氏度为单位的ATREF洗脱温度}) + 22.97$ 。

[0200] 通过红外检测器测量ATREF峰共聚单体组成

[0201] 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。

[0202] 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2800-3000cm⁻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。

[0203] 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与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。

[0204] 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[CH₃/CH₂],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T₁和T₂之间的曲线下面的面积,其中T₁和T₂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。

[0205] 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系统的大体上类似: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。

[0206] 应该指出,虽然以上所述的TREF级分以5℃的增量获得,但是其它温度增量也是可能的。例如,TREF级分可具有4℃增量,3℃增量,2℃增量,或者1℃增量。

[0207] 对于乙烯和 α -烯烃的共聚物,本发明的聚合物优选地具有:(1)PDI为至少1.3,更优选地至少1.5,至少1.7,或者至少2.0,和最优选地至少2.6,至多5.0的最大值,更优选地最多3.5的最大值,尤其是至多2.7的最大值;(2)90J/g或更小的熔解热;(3)至少50重量%的乙烯含量;(4)玻璃化转变温度 T_g 小于-25℃,更优选地小于-30℃,和/或(5)1个且仅1个 T_m 。

[0208] 此外,本发明的聚合物可单独地或者与本申请披露的任何其它性质一起具有储能模量 G' ,使得在100℃温度的 $\log(G')$ 为大于或等于400kPa,优选地大于或等于1.0MPa。而且,本发明的聚合物具有相对平的储能模量在0至100℃的范围内作为温度的函数(例如,如图6和图24中所说明的,它是嵌段共聚物的特征,因此迄今为止对于烯烃共聚物,尤其是乙烯与一种或者多种 C_{3-8} 脂肪族 α -烯烃的共聚物来说是未知的)。(在本申请中术语“相对平的”是指 $\log G'$ (以帕斯卡计)在50和100℃之间,优选地在0至100℃之间的降低小于1个数量级)。

[0209] 此外,该乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 I_2 可为0.01至2000g/10分钟,优选地0.01至1000g/10分钟,更优选地0.01至500g/10分钟,和尤其是0.01至100g/10分钟。在某些实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 I_2 为0.01至10g/10分钟,0.5至50g/10分钟,1至30g/10分钟,1至6g/10分钟或者0.3至10g/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1g/10分钟,3g/10分钟或者5g/10分钟。在其它实施方式中,熔体指数可为0.01至15dg/10分钟

[0210] 该聚合物的分子量 M_w 可为1,000g/mol至5,000,000g/mol,优选地1000g/mol至1,000,000g/mol,更优选地10,000g/mol至500,000g/mol,和尤其是10,000g/mol至300,000g/mol。

[0211] 该乙烯/ α -烯烃互聚物的 α -烯烃含量可以为约25mol%至约65mol%。当 α -烯烃是辛烯时,优选其存在量为约25mol%至约40mol%,更优选为约28mol%至38mol%。当 α -烯烃为丁烯时,优选其存在量为约40mol%至约60mol%,更优选为约45mol%至约55mol%。当 α -烯烃是丙烯时,优选其存在量为约45mol%至约60mol%,更优选为约47mol%至约57mol%。

[0212] 制备所述聚合物的一般方法已经公开于以下的专利申请和出版物中: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;2005年3月17日提交的PCT申请PCT/US2005/008917;2005年9月29日公开的PCT公开W0 2005/090425;2005年9月29日公开的PCT公开W0 2005/090426;和,2005年9月29日公开的PCT公开W0 2005/090427,将所有的这些参考文献的全部内容通过参考并入本申请。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:

[0213] 将以下物质混合而得到的混合物或反应产物:

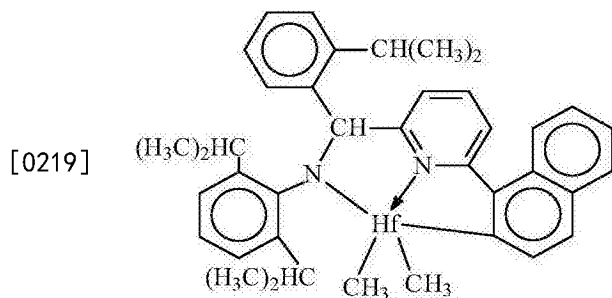
[0214] (A)具有高共聚单体结合指数的第一烯烃聚合催化剂,

[0215] (B)第二烯烃聚合催化剂,其共聚单体结合指数小于催化剂(A)共聚单体结合指数的90%,优选为小于50%,最优选为小于5%,和

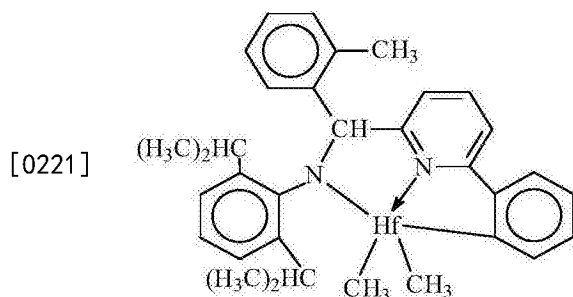
[0216] (C)链穿梭剂。

[0217] 代表性的催化剂和链穿梭剂如下。

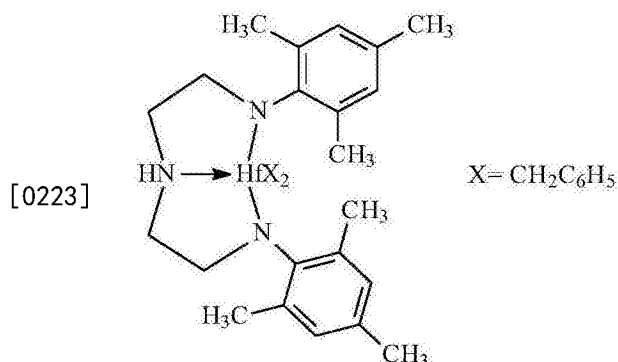
[0218] 催化剂(A1)是[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铪,根据根据W0 03/40195,美国专利6,953,764和6,960,635,和W0 04/24740的教导制备:



[0220] 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W0 03/40195,美国专利6,953,764和6,960,635,和W0 04/24740的教导制备:

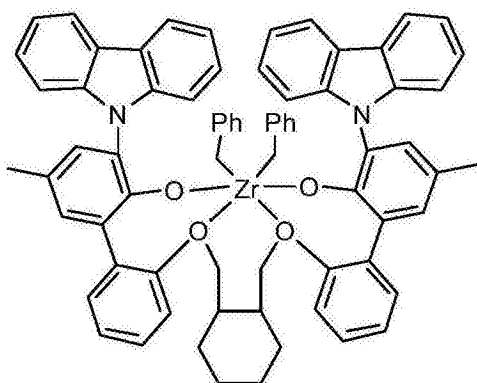


[0222] 催化剂(A3)是双[N,N'-(2,4,6-三(甲基苯基)胺基)乙二胺]·二苄基铪(bis[N,N'-(2,4,6-tri(methylphenyl)amido)ethylenediamine]hafnium dibenzyl):



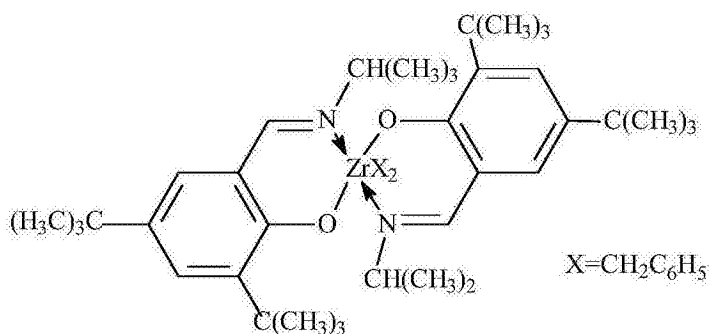
[0224] 催化剂(A4)是双((2-氧基(oxoyl)-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)环己烷-1,2-二基·二苄基铪(IV),基本上根据美国专利6,897,276的教导制备:

[0225]



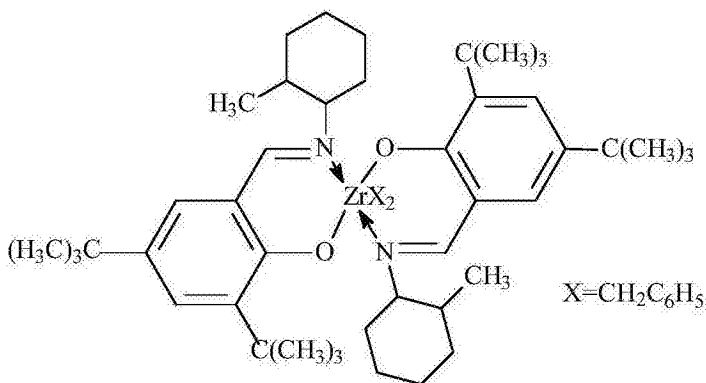
[0226] 催化剂(B1)是1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-氧基)·二苄基锆:

[0227]



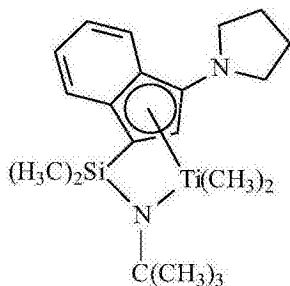
[0228] 催化剂(B2)是1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(2-甲基环己基)-亚胺基)-甲基)(2-氧基)·二苄基锆

[0229]



[0230] 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:

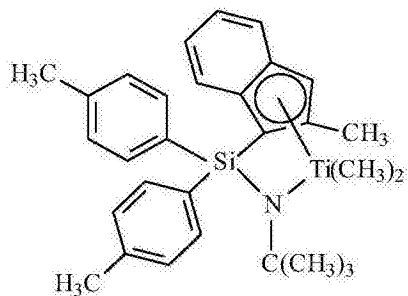
[0231]



[0232] 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)

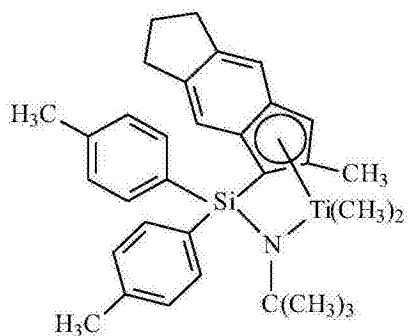
硅烷•二甲基钛,基本上根据美国专利6,825,295的教导制备:

[0233]



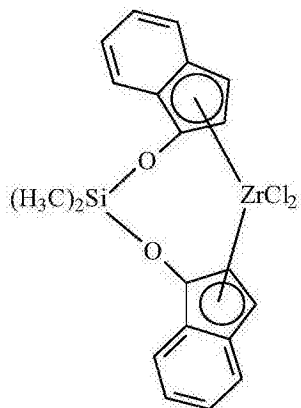
[0234] 催化剂(C3)是(叔丁基胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-对称-引达省(s-indacen)-1-基)硅烷•二甲基钛,基本上根据美国专利6,825,295的教导制备:

[0235]



[0236] 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:

[0237]



[0238] 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-azacycloheptanamide))、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)、乙基锌(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)))。

[0239] 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C₃₋₂₀烯烃或环烯烃,且最尤其是乙烯及C₄₋₂₀α-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。

[0240] 本发明互聚物可以与经顺序单体加入、循变催化剂(fluxional catalyst)、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、较高的结晶(固化)温度造成的较快的凝结(setup)、以及较好的油和填料接受性。

[0241] 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测量的作为熔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。

[0242] 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降低对结晶区域的分子间稀释作用。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。

[0243] 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-C20}α-烯烃的互聚物。乙烯和C_{3-C20}α-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-C18}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-C20}α-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)。

[0244] 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。

[0245] 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。

[0246] 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。

[0247] 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(dihydroocinenene)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)。

[0248] 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互聚物。用式 $CH_2=CHR^*$ 表示用于本发明实施方式的优选的 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。

[0249] 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。

[0250] 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。

[0251] 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%。

[0252] 关于嵌段指数的更多内容

[0253] 无规共聚物满足以下关系。参见P.J.Flory,Trans.Faraday Soc.,51,848(1955),将该文献的全部内容通过参考并入本申请。

$$[0254] \quad \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \ln P \quad (1)$$

[0255] 在方程1中,可结晶单体的摩尔分数P与所述共聚物的熔融温度 T_m 和纯的可结晶的均聚物的熔融温度 T_m^0 相关。这个方程类似于,对于各种均匀支化的乙烯和烯烃的共聚物,乙烯的摩尔分数的自然对数与ATREF洗脱温度($^{\circ}\text{K}$)的倒数的关系,如图7中所示。

[0256] 如图7中所示,对于各种均匀支化的共聚物,ATREF峰值洗脱温度的乙烯摩尔分数和DSC熔融温度的关系类似于Flory方程。类似地,除了小的分子量影响之外,几乎所有的无规共聚物和无规共聚物共混物的制备型TREF级分同样地落在这个线上。

[0257] 根据Flory方程,如果乙烯的摩尔分数P等于一个乙烯单元将在另一个乙烯单元之前或者之后的条件概率,那么该聚合物是无规的。另一方面,如果任何2个乙烯单元连续出现的条件概率大于P,那么该共聚物是嵌段共聚物。条件概率小于P的其它情况得到交替共聚物。

[0258] 乙烯在无规共聚物中的摩尔分数主要决定乙烯链段的具体分布,其结晶行为相应地受在给定的温度最小平平衡晶体厚度控制。因此,本发明的嵌段共聚物的共聚物熔融和TREF结晶温度与离图8中的无规关系的偏差大小相关,因此这种偏差是一种有用的方式来量化给定的TREF级分相对于它的与之相当的无规共聚物(或者与之相当的无规TREF级分)来说有多“嵌段(blocky)”。术语“嵌段(blocky)”是指特定的聚合物级分或者聚合物包括聚

合的单体或者共聚单体的嵌段的程度。存在两种无规等价物,一种对应于恒温,一种对应于恒定摩尔分数的乙烯。这些形成说明嵌段指数定义的图8中所示的直角三角形的边。

[0259] 在图8中,该点(T_X, P_X)表示制备型TREF级分,其中所述ATREF洗脱温度 T_X ,和NMR乙烯摩尔分数 P_X 是测量值。整个聚合物的乙烯摩尔分数 P_{AB} 也通过NMR测量。对于乙烯共聚物,“硬链段”洗脱温度和摩尔分数(T_A, P_A)可以估计,或者设置到乙烯均聚物的洗脱温度和摩尔分数。 T_{AB} 值对应于基于测量的 P_{AB} 计算的与之相当的无规共聚物ATREF洗脱温度。从测量的ATREF洗脱温度 T_X ,也可计算相应的无规乙烯摩尔分数 P_{X0} 。嵌段指数的平方定义为(P_X, T_X)三角形和(T_A, P_{AB})三角形的面积比。由于直角三角形是相似的,面积比也就是从(T_A, P_{AB})和(T_X, P_X)到无规线的距离的比的平方。此外,直角三角形的相似性是指任何相应边的长度的比可用来代替面积。

$$[0260] \quad BI = \frac{1/T_X - 1/T_{X0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{X0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0261] 应该指出,最完美的嵌段分布将对应于在点(T_A, P_{AB})具有单个洗脱级分的整个聚合物,这是因为这种聚合物将维持乙烯链段在“硬链段”中的分布,仍然含有所有的可获得的辛烯(可能在生产中几乎等于通过软链段催化剂产生的那些)。在大部分情况下,所述“软链段”在ATREF(或者制备型TREF)中将不会结晶。

[0262] 添加剂和助剂可包括在含有本发明的聚合物的任何制剂中。合适的添加剂包括填料,例如有机或者无机粒子,包括粘土,滑石,二氧化钛,沸石,金属粉,有机或无机纤维,包括碳纤维,氮化硅纤维,钢丝或者网,和尼龙或者聚酯绳索,纳米尺寸的粒子,粘土,等;增粘剂,油增量剂,包括链烷烃或者环烷烃油;和其它天然和合成的聚合物,包括根据本发明的实施方式的其它聚合物。

[0263] 用于与根据本发明的实施方式的聚合物共混的合适的聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物,包括天然的和合成的聚合物。用于共混的示例性聚合物包括聚丙烯,(抗冲改性的聚丙烯,全同立构聚丙烯,无规立构聚丙烯,和无规乙烯/丙烯共聚物),各种类型的聚乙烯,包括高压,自由基LDPE, Ziegler Natta LLDPE,茂金属PE,包括多反应器PE(Ziegler-Natta PE和茂金属PE的“反应器内”共混物,例如美国专利6,545,088,6,538,070,6,566,446,5,844,045,5,869,575,和6,448,341中公开的产物),乙烯-乙酸乙烯酯(EVA),乙烯/乙烯基醇共聚物,聚苯乙烯,抗冲改性的聚苯乙烯,丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS),苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物及其氢化的衍生物(SBS和SEBS),聚异丁烯(PIB)均聚物,PIB-异戊二烯共聚物,EPDM和热塑性聚氨酯。均聚物例如烯烃塑性体和弹性体,基于乙烯和丙烯-的共聚物(例如可以以商标名VERSIFY™得自The Dow Chemical Company,和可以以商标名VISTAMAXX™得自ExxonMobil Chemical Company的聚合物)也可在包括本发明的聚合物的共混物中用作组分。

[0264] 另外的最终用途包括弹性膜和纤维;软触觉的物品(soft touch goods)例如牙刷手柄和器具手柄;垫圈和型材;粘合剂(包括热熔粘合剂和压敏粘合剂);鞋类(包括鞋底和鞋垫);汽车内部部件和型材;泡沫体商品(包括开口的泡孔和闭口的泡孔);用于其它热塑性聚合物例如高密度聚乙烯,全同立构聚丙烯,或者其它烯烃聚合物的抗冲改性剂;涂覆的织物;软管;管材;挡风雨条;封口片;地板;和润滑剂的粘度指数改性剂,也称为倾点改性剂。

[0265] 在一些实施方式中,包括热塑性基质聚合物,尤其是全同立构聚丙烯,和根据本发明的实施方式的乙烯和可共聚的共聚单体的弹性多-嵌段共聚物的热塑性组合物,能够独特地形成具有硬结晶或者半结晶嵌段的芯-壳型粒子,呈现在禁锢的硬聚合物域周围形成“壳”的软或者弹性嵌段包围的芯的形式。这些粒子通过在熔融混配或者共混的过程中产生的力形成并分散于基质聚合物中。认为这种高度期望的形态是由于多-嵌段共聚物的独特的物理性质导致的,这种独特的物理性质使得相容的聚合物区域例如该基质和较高的共聚单体含量的多-嵌段共聚物弹性区域能够在熔体中由于热力学力而自组装。认为在混配过程中的剪切力产生被弹性体环绕的分离的基质聚合物区域。在固化时,这些区域变成包在聚合物基质中的禁锢的弹性体粒子。

[0266] 尤其期望的共混物是热塑性聚烯烃共混物(TPO),热塑性弹性体共混物(TPE),热塑性硫化橡胶(TPV)和苯乙烯类聚合物共混物。TPE和TPV共混物可通过结合本发明的多-嵌段聚合物,包括它的官能化的或者不饱和的衍生物与任选的橡胶,包括常规的嵌段共聚物,尤其是SBS嵌段共聚物,和任选的交联或者硫化剂而制备。TPO共混物通常通过共混本发明的多-嵌段共聚物与聚烯烃,以及任选的交联剂或者硫化剂而制备。前述的共混物可用于形成模制的物品,和任选地使得到的模制品交联。使用不同组分的类似方法以前已经披露于美国专利6,797,779中。

[0267] 用于本申请的合适的常规嵌段共聚物理想的门尼粘度(ML 1+4@100℃.)为10至135,更优选地25至100,和最优选地30至80。合适的聚烯烃尤其是包括线性或者低密度聚乙烯,聚丙烯(包括它的无规立构,全同立构,间同立构的和抗冲改性的变体)和聚(4-甲基-1-戊烯)。合适的苯乙烯类聚合物包括聚苯乙烯,橡胶改性的聚苯乙烯(HIPS),苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN),橡胶改性的SAN(ABS或者AES)和苯乙烯马来酸酐共聚物。

[0268] 该共混物可通过在一种或者两种组分的熔点温度附近或者该熔点温度以上的温度,混合或者捏合各个组分而制备。对于大部分的多嵌段共聚物,这个温度可为高于130℃,最通常地高于145℃,和最优选地高于150℃。可使用能够达到期望的温度并熔融塑炼所述混合物的典型的聚合物混合或者捏合设备。这些包括磨,捏合机,挤出机(包括单螺杆和双螺杆),Banbury混合机,压延机,等。混合的顺序和方法可取决于所期望的最终组成。也可使用Banbury分批混合机和连续混合机的组合,例如Banbury混合机后跟着磨混合机,后面跟着挤出机。通常,与TPO组合物相比,TPE或TPV组合物将具有较高含量的可交联的聚合物(通常该常规的嵌段共聚物含有不饱和度)。通常,对于TPE和TPV组合物,常规的嵌段共聚物与多-嵌段共聚物的重量比可为约90:10至10:90,更优选地80:20至20:80,和最优选地75:25至25:75。对于TPO应用,多-嵌段共聚物与聚烯烃的重量比可为约49:51至约5:95,更优选地35:65至约10:90。对于改性的苯乙烯类聚合物应用,多-嵌段共聚物与聚烯烃的重量比也可为约49:51至约5:95,更优选地35:65至约10:90。所述比例可通过改变各种组分的粘度比而改变。有大量的文献说明通过改变共混物的组分的粘度比而改变相连续性的技术,如果需要本领域技术人员可以参考。

[0269] 本发明的嵌段共聚物的某些组合物也可用作增塑剂。增塑剂通常为结合到高分子量聚合物,例如热塑性物质中的有机化合物,从而便于加工,增加它的实用性、柔性,和/或聚合物的膨胀性。例如聚丙烯是一种工程热塑性物质,它通常是刚性的并且在低于室温时甚至是脆性的,高有规立构的聚丙烯尤其是这样。

[0270] 本发明的一些实施方式提供具有聚丙烯的可混溶的共混物。通过将这种互聚物增塑剂与聚丙烯(全同立构聚丙烯,间同立构的聚丙烯和无规立构聚丙烯)共混,降低了共混的聚丙烯的玻璃化转变温度,储能模量和粘度。通过降低转变温度,储能模量和粘度,改善了聚丙烯的实用性,柔性,和膨胀性。因此,显然是拓宽了这些新的聚丙烯共混物在膜、纤维和模制的产品中的商业应用。此外,通过利用使用茂金属和其它均相催化剂可能获得的提高的共聚单体的结合和立构规整度控制,可进一步扩充利用这些新的共混物进行产品设计的灵活性,这两种催化剂都能够降低全同立构聚丙烯在与本发明的嵌段互聚物共混之前的结晶度。

[0271] 这些增塑的聚丙烯热塑性物质可用于聚丙烯组合物的已知应用中。这些包括但不限于:热熔粘合剂;压敏粘合剂(作为粘合剂组分,尤其是当聚丙烯具有低水平的结晶度,例如为无定形聚丙烯时);膜(无论是挤出贴合,流延还是吹塑;这将显示出改善的热密封特性);片材(例如通过在单层或者多层片材中的挤出,其中至少一层是本发明的增塑的聚丙烯热塑性组合物);熔喷法或者纺粘的纤维;和,作为可热成型的热塑性烯烃("TPO")和热塑性弹性体("TPE")共混物中的热塑性组分,在所述共混物中已经依惯例证明聚丙烯是有效的。考虑到这些用途,凭借改善的低温性质和增加的实用性,增塑的聚丙烯热塑性物质可在所选的应用中合适地替换增塑的聚氯乙烯(PVC)。

[0272] 该共混物组合物可含有加工油,增塑剂,和加工助剂。橡胶加工油和链烷烃,环烷烃或者芳族加工油都适合使用。通常,每100份总的聚合物使用约0至约150份,更优选地约0至约100份,和最优选地约0至约50份的油。较高量的油可能往往会在损害一些物理性质的情况下,改善得到的产品的加工。另外的加工助剂包括常规的蜡,脂肪酸盐,例如硬脂酸钙或者硬脂酸锌,(多元)醇包括二醇,(多元)醇醚,包括二醇醚,(多元)酯,包括(聚)二醇酯,和其金属盐-,尤其是第1主族或者第2主族金属或者锌-盐衍生物。

[0273] 已知,与大部分或者高度饱和的橡胶相比,包括嵌段共聚物的非氢化橡胶例如包括聚合形式的丁二烯或者异戊二烯的那些(下文中称为二烯橡胶),具有对UV辐射,臭氧,和氧化反应的较低的耐性。在应用例如由含有较高浓度的基于二烯的橡胶的组合物制成的轮胎中,已知可添加炭黑,和添加抗臭氧添加剂和抗氧化剂来改善橡胶稳定性。根据本发明的多-嵌段共聚物具有极低水平的不饱和度,特别是可用作粘合至由常规的二烯弹性体改性的聚合物组合物形成的制品的保护性表面层(涂覆的,共挤出的或者层压的)或者耐候性的膜。

[0274] 对于常规的TPO,TPV,和TPE应用,炭黑是精选的用于UV吸收和稳定化性质的添加剂。炭黑的代表性实例包括ASTM N110,N121,N220,N231,N234,N242,N293,N299,S315,N326,N330,M332,N339,N343,N347,N351,N358,N375,N539,N550,N582,N630,N642,N650,N683,N754,N762,N765,N774,N787,N907,N908,N990和N991。这些炭黑的碘吸收值为9至145g/kg,平均孔体积为10至150cm³/100g。通常,在成本考虑允许的程度,使用较小粒度的炭黑。对于许多这种应用,本发明的多-嵌段共聚物及其共混物需要很少的或者不需要炭黑,由此容许很大的设计自由度来添加可供选择的颜料或者根本不添加颜料。一种可能性是多色调的轮胎或者与汽车的颜色匹配的轮胎。

[0275] 包括根据本发明的实施方式的热塑性共混物的组合物也可含有橡胶化学技术领域中已知的抗臭氧剂或者抗氧化剂。抗臭氧剂可以是物理保护剂例如与该表面接触并且保

护该部件不受氧气或者臭氧侵害的蜡状物质,或者它们可为与氧或者臭氧反应的化学保护剂。合适的化学保护剂包括苯乙烯化的苯酚,丁基化的辛基化的苯酚,丁基化的二(二甲基苄基)苯酚,对苯二胺,对甲酚和二环戊二烯(DCPD)的丁基化的反应产物,多元酚抗氧化剂,氢醌 衍生物,喹啉,二亚苯基抗氧化剂,硫酯抗氧化剂,及其共混物。这些产品的一些代表性的商标名是WingstayTMS抗氧化剂,PolystayTM100抗氧化剂,PolystayTM100AZ抗氧化剂,PolystayTM200抗氧化剂,WingstayTML抗氧化剂,WingstayTMLHLS抗氧化剂,WingstayTMK抗氧化剂,WingstayTM29抗氧化剂,WingstayTMSN-1抗氧化剂,和IrganoxTM抗氧化剂。在一些应用中,所用的抗氧化剂和抗臭氧剂将优选为不着色的和不迁移的。

[0276] 为了提供对UV辐射的另外的稳定性,也可使用受阻胺光稳定剂(HALS)和UV吸收剂。合适的实例包括可得自Ciba Specialty Chemicals的TinuvinTM123,TinuvinTM144,TinuvinTM622,TinuvinTM765,TinuvinTM770,和TinuvinTM780,以及可得自Cytex Plastics,Houston TX,USA的ChemisorbTMT944。还可将路易斯酸包含在HALS化合物中,从而获得优异的表面品质,如美国专利6,051,681中所披露的。

[0277] 对于一些组合物,可使用另外的混合过程来预分散所述抗氧化剂,抗臭氧剂,炭黑,UV吸收剂,和/或光稳定剂形成母料,并且接着由其形成聚合物共混物。

[0278] 用于本申请的合适的交联剂(也称为固化或者硫化剂)包括基于硫的,基于过氧化物的,或者基于酚类的化合物。前述物质的实例可在现有技术中找到,包括在美国专利:3,758,643;3,806,558;5,051,478;4,104,210;4,130,535;4,202,801;4,271,049;4,340,684;4,250,273;4,927,882;4,311,628和5,248,729中找到。

[0279] 当使用基于硫的固化剂时,也可使用促进剂和固化活化剂。使用促进剂来控制动态硫化所需的时间和/或温度,并且改善得到的交联的制品的性质。在一种实施方式中,使用单种促进剂或者主促进剂。所述的主促进剂(一种或多种)的总用量可为约0.5至约4phr,优选地约0.8至约1.5phr,基于组合物的总重量。在另一实施方式中,为了活化和改善固化制品的性质,可使用主和辅助促进剂的组合,其中辅助促进剂使用较少的量,例如约0.05至约3phr。促进剂的组合通常产生具有比使用单种促进剂产生的那些更好的性质的制品。此外,可使用延迟促进剂,其不受常规的加工温度的影响,但在普通的硫化温度产生满意的固化。也可使用硫化延迟剂。可用于本发明的合适类型的促进剂是胺,二硫化物,胍,硫脲,噻唑,秋兰姆,亚磺酰胺,二硫代氨基甲酸盐或酯和黄原酸盐或酯。优选地,主促进剂是亚磺酰胺。如果使用辅助促进剂,那么辅助促进剂优选为胍,二硫代氨基甲酸盐或酯或者秋兰姆化合物。也可使用某些加工助剂和固化活化剂例如硬脂酸和ZnO。当使用基于过氧化物的固化剂时,可与其一起使用助活化剂或者活性助剂。合适的活性助剂包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),三烯丙基氰尿酸酯(TAC),三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC),等。用于部分或者完全动态硫化的过氧化物交联剂和任选的活性助剂的使用在本领域中是已知的,并且披露于例如以下公开出版物中:“Peroxide Vulcanization of Elastomer”,Vol.74,No 3,July-August 2001。

[0280] 当含有该多-嵌段共聚物的组合物是至少部分交联的时,交联度可如下测得:将该组合物在溶剂中溶解指定的时间,并计算凝胶百分比或者不可萃取的组分(unextractable component)。凝胶百分比通常随着交联水平的增加而增加。对于根据本发明的实施方式的固化制品,凝胶百分比含量理想地为5至100%。

[0281] 根据本发明的实施方式的多-嵌段共聚物以及其共混物,与现有技术的组合物相比,具有改善的可加工性,认为这是由于较低的熔融粘度导致的。因此,该组合物或者共混物证实具有改善的表面外观,当形成为模制的或者挤出的制品时尤其是这样。同时,本发明的组合物和其共混物独特地具有改善的熔体强度性质,由此容许本发明的多-嵌段共聚物及其共混物,尤其是TPO共混物,有效地用于当前的熔体强度不够的泡沫体和热成型应用。

[0282] 根据本发明的实施方式的热塑性组合物也可含有有机或者无机填料或者其它添加剂例如淀粉,滑石,碳酸钙,玻璃纤维,聚合物纤维(包括尼龙,人造丝,棉花,聚酯,和聚芳酰胺),金属纤维,片或者粒子,可膨胀的分层的硅酸盐,磷酸盐或酯或者碳酸盐或酯,例如粘土,云母,二氧化硅,氧化铝,铝硅酸盐或者铝磷酸盐,碳晶须,碳纤维,纳米粒子包括纳米管,硅灰石,石墨,沸石,和陶瓷,例如碳化硅,氮化硅或者二氧化钛。也可使用基于硅烷的或者其它偶联剂用于更好的填料粘结。

[0283] 根据本发明的实施方式的热塑性组合物,包括前述的共混物,可通过常规的模塑技术加工,例如注塑,挤塑,热成型,搪塑,重叠模塑,嵌件模塑,吹塑,和其它技术。膜,包括多层膜,可通过流延或者扩幅方法,包括吹塑薄膜方法生产。

[0284] 可以增容的聚合物组合物

[0285] 聚烯烃

[0286] 本申请披露的聚合物共混物可以包括至少两种聚烯烃,以及至少一种上述乙烯/ α -烯烃互聚物。聚烯烃是来自两种或更多种烯烃(即,链烯烃)的聚合物。烯烃(即,链烯烃)是含有至少一个碳碳双键的烃。烯烃可以为单烯烃(即,具有一个碳碳双键的烯烃)、二烯(即,具有两个碳碳双键的烯烃)、三烯(即,具有三个碳碳双键的烯烃)、四烯烃(即,具有四个碳碳双键的烯烃),和其它多烯烃。烯烃或链烯烃,例如单烯烃、二烯、三烯、四烯和其它多烯烃,可以具有3个或更多个碳原子、4个或更多个碳原子、6个或更多个碳原子、8个或更多个碳原子。在某些实施方式中,烯烃具有3至约100个碳原子、4至约100个碳原子、6至约100个碳原子、8至约100个碳原子、3至约50个碳原子、3至约25个碳原子、4至约25个碳原子、6至约25个碳原子、8至约25个碳原子、3至约10个碳原子。在某些实施方式中,烯烃是直链或支化的,环状或无环的,具有2至约20个碳原子的单烯烃。在其它实施方式中,链烯烃是二烯,例如丁二烯和1,5-己二烯。在其它实施方式中,链烯烃中的至少一个氢原子被烷基或芳基取代。在具体实施方式中,链烯烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、丁二烯、1,5-己二烯、苯乙烯或其组合。

[0287] 聚合物共混物中聚烯烃的量可以为聚合物共混物总重量的约0.5至约99wt%、约10至约90wt%、约20至约80wt%、约30至约70wt%、约5至约50wt%、约50至约95wt%、约10至约50wt%,或约50至约90wt%。在一种实施方式中,聚合物共混物中聚烯烃的量为聚合物共混物总重量的约50%、60%、70%或80%。两种聚烯烃的重量比可以为约1:99至约99:1、优选为约5:95至约95:5、约10:90至约90:10、约20:80至约80:20、约30:70至约70:30、约40:60至约60:40、约45:55至约55:45至约50:50。在某些实施方式中,乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物的存在量为约0.5wt%至约45wt%,优选为约0.5wt%至约10wt%,约5wt%至约45wt%,或约0.5wt%至约18wt%,基于聚合物的总重量。

[0288] 可以使用本领域技术人员知道的任意聚烯烃制备本申请披露的聚合物共混物。聚烯烃可以是烯烃均聚物、烯烃共聚物、烯烃三元共聚物、烯烃四元共聚物等等,及其组合。

[0289] 在某些实施方式中,至少两种聚烯烃中的一种是烯烃均聚物。烯烃均聚物可以来自于一种烯烃。可以使用本领域技术人员已知的任何烯烃均聚物。烯烃均聚物的非限定性实例包括聚乙烯(例如,超低密度、低密度、线性低密度、中密度、高密度和超高密度聚乙烯)、聚丙烯、聚丁烯(例如,聚丁烯-1)、聚戊烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚癸烯-1、聚-3-甲基丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚-1,5-己二烯。

[0290] 在其它实施方式中,烯烃均聚物是聚丙烯。可以使用本领域技术人员知道的任何聚丙烯,制备本申请披露的聚合物共混物。聚丙烯的非限定性实例包括低密度聚丙烯(LDPP)、高密度聚丙烯(HDPP)、高熔体强度聚丙烯(HMS-PP)、高抗冲聚丙烯(HIPP)、全同立构聚丙烯(iPP)、间同立构聚丙烯(sPP)等等,及其组合。

[0291] 聚合物共混物中聚丙烯的量可以为聚合物共混物总重的约0.5至约99wt%、约10至约90wt%、约20至约80wt%、约30至约70wt%、约5至约50wt%、约50至约95wt%、约10至约50wt%,或约50至约90wt%。在一种实施方式中,聚合物共混物中聚丙烯的量为聚合物共混物的总重的约50%、60%、70%或80%。

[0292] 在其它实施方式中,至少两种聚烯烃中的一种是烯烃共聚物。烯烃共聚物可以来自于两种不同的烯烃。聚合物共混物中烯烃共聚物的量可以为聚合物共混物总重量的约0.5至约99wt%、约10至约90wt%、约20至约80wt%、约30至约70wt%、约5至约50wt%、约50至约95wt%、约10至约50wt%,或约50至约90wt%。在某些实施方式中,聚合物共混物中烯烃共聚物的量为聚合物共混物总重量的约10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%或50%。

[0293] 可以在本申请披露的聚合物共混物中使用本领域技术人员已知的任何烯烃共聚物。烯烃共聚物的非限定性实例包括来自于乙烯和具有3或更多个碳原子的单烯烃的共聚物。具有3或更多个碳原子的单烯烃的非限定性实例包括丙烯、丁烯(例如,1-丁烯、2-丁烯和异丁烯)以及烷基取代的丁烯;戊烯(例如,1-戊烯和2-戊烯)和烷基取代的戊烯(例如,4-甲基-1-戊烯);己烯(例如,1-己烯、2-己烯和3-己烯)和烷基取代的己烯;庚烯(例如,1-庚烯、2-庚烯和3-庚烯)和烷基取代的庚烯;辛烯(例如,1-辛烯、2-辛烯、3-辛烯和4-辛烯)和烷基取代的辛烯;壬烯(例如,1-壬烯、2-壬烯、3-壬烯和4-壬烯)和烷基取代的壬烯;癸烯(例如,1-癸烯、2-癸烯、3-癸烯、4-癸烯和5-癸烯)和烷基取代的癸烯;十二烯和烷基取代的十二烯;和丁二烯。在某些实施方式中,烯烃共聚物是乙烯/ α -烯烃(EAO)共聚物或乙烯/丙烯共聚物(EPM)。在某些实施方式中,烯烃共聚物是乙烯/辛烯共聚物。

[0294] 在其它实施方式中,烯烃共聚物来自于(i)由烷基或芳基取代的C₃₋₂₀烯烃(例如,4-甲基-1-戊烯和苯乙烯)和(ii)二烯(例如,丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯和1,9-癸二烯)。这些烯烃共聚物的非限定性实例包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物。

[0295] 在其它实施方式中,至少两种聚烯烃中的一种是烯烃三元共聚物。烯烃三元共聚物可以来自于三种不同的烯烃。聚合物共混物中烯烃三元共聚物的量可以为聚合物共混物总重量的约0.5至约99wt%、约10至约90wt%、约20至约80wt%、约30至约70wt%、约5至约50wt%、约50至约95wt%、约10至约50wt%或约50至约90wt%。

[0296] 本领域技术人员已知的任何烯烃三元共聚物可以用于本申请披露的聚合物共混物。烯烃三元共聚物的非限制性实例包括来自(i)乙烯、(ii)具有3个或更多个碳原子的单烯烃和(iii)二烯的三元共聚物。在某些实施方式中,烯烃三元共聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯三元共聚物(EAODM)和乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM)。

[0297] 在其它实施方式中,烯烃三元共聚物来自于(i)两种不同的单烯烃和(ii)被烷基或芳基取代的C₃₋₂₀烯烃。这些烯烃三元共聚物的非限定性实例包括苯乙烯-乙烯-共聚-(丁烯)-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物。

[0298] 在其它实施方式中,至少两种聚烯烃的一种可以为任何可硫化弹性体或橡胶,其来自于至少一种烯烃,条件是可硫化弹性体可以为通过交联剂交联的(即,硫化的)。可硫化弹性体和热塑性塑料例如聚丙烯一起在交联后可以形成TPV。尽管在未固化状态时通常是热塑性的,可硫化弹性体通常划为热固性物质,因为它们经历了不可逆的热固化过程,成为不可加工的状态。优选,可硫化弹性体作为域分散在热塑性聚合物的基质内。平均域尺寸可以为约0.1微米至约100微米、约1微米至约50微米、约1微米至约25微米、约1微米至约10微米或约1微米至约5微米。

[0299] 合适的可硫化弹性体或橡胶的非限制性实例包括乙烯/高级 α -烯烃/多烯烃三元共聚物橡胶,例如EPDM。任何这些三元共聚物橡胶(可以用酚类固化剂或其它交联剂完全固化(交联))是令人满意的。在某些实施方式中,三元共聚物橡胶可以是两种或更多种 α -烯烃的基本上非结晶的橡胶状三元共聚物,优选是与至少一种多烯烃(即,包含两个或更多个碳碳双键的链烯烃),通常是非共轭二烯共聚的。合适的三元共聚物橡胶包括来自单体聚合的产物,该单体包括两种具有仅仅一个双键的烯烃,通常为乙烯和丙烯,和少量量的非共轭二烯。非共轭二烯的量通常为橡胶的约2至约10重量%。任何具有与酚类固化剂的充分反应性从而完全固化的三元共聚物橡胶是合适的。三元共聚物橡胶的反应性基于聚合物中不饱和度的量和不饱和类型而变。例如,来自于乙叉降冰片烯的三元共聚物橡胶与酚类固化剂的反应性高于来自二环戊二烯的三元共聚物橡胶,来自于1,4-己二烯的三元共聚物橡胶与酚类固化剂的反应性低于来自于二环戊二烯的三元共聚物橡胶。然而,反应性的差异可以由向橡胶分子中聚合较大量的活性较低的二烯来克服。例如,2.5重量%的乙叉降冰片烯或二环戊二烯可以足以赋予三元共聚物足够的反应性,从而使其能够用包括常规固化活化剂的酚类固化剂完全固化,而需要至少3.0重量%或更高以便在来自于1,4-己二烯的三元共聚物橡胶中获得足够的反应性。适用于本发明实施方式的三元共聚物橡胶例如EPDM橡胶的等级是市售的。某些EPDM橡胶披露于Rubber World Blue Book 1975 Edition, Materials and Compounding Ingredients for Rubber, pages 406-410。

[0300] 通常而言,三元共聚物弹性体的乙烯含量为约10%至约90重量%,高级 α -烯烃含量为约10%至约80重量%,和多烯烃含量为约0.5%至约20重量%,所有重量基于聚合物的总重量。高级 α -烯烃含有约3至约14个碳原子。它们的示例为丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-辛烯、2-乙基-1-己烯、1-十二烯等等。多烯烃可以为共轭二烯,例如异戊二烯、丁二烯、氯丁二烯等等;非共轭二烯;三烯烃或更高级的多烯烃。三烯烃的实例为1,4,9-癸三烯、5,8-二甲基-1,4,9-癸三烯、4,9-二甲基-1,4,9-癸三烯等等。非共轭二烯是更优选的。非共轭二烯含有5至约25个碳原子。实例为非共轭二烯,例如1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、2,5-二甲基-1,5-己二烯、1,4-辛二烯等等;环状二烯,例如环戊二烯、环己二烯、环辛二烯、二环戊二烯等等;乙烯基环烯烃,例如1-乙烯基-1-环戊二烯、1-乙烯基-1-环己烯,等等;烷基双环壬二烯例如3-甲基-双环(4,2,1)壬-3,7-二烯、3-乙基双环壬二烯等等;茛,例如甲基四氢茛等;链烯基降冰片烯,例如5-乙叉-2-降冰片烯、5-丁叉-2-降冰片烯、2-甲代烯丙基-5-降冰片烯、2-异丙烯基-5-降冰片烯、5-(1,5-己二烯基)-2-降冰片烯、5-(3,7-辛二烯

基)-2-降冰片烯等等;和三环二烯,例如3-甲基-三环-(5,2,1,0²,6)-3,8-癸二烯等等。

[0301] 在某些实施方式中,三元共聚物橡胶含有约20%至约80重量%的乙烯、约19%至约70重量%的高级 α -烯烃和约1%至约10重量%的非共轭二烯。更优选的高级 α -烯烃为丙烯和1-丁烯。最优选的多烯烃为乙叉降冰片烯、1,4-己二烯和二环戊二烯。

[0302] 在其它实施方式中,三元共聚物橡胶的乙烯含量为约50%至约70重量%,丙烯含量为约20%至约49重量%,和非共轭二烯含量为约1%至约10重量%,所有重量基于聚合物的总重量。

[0303] 可以使用的某些三元共聚物橡胶的非限定性实例包括得自DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE的NORDEL® IP 4770R, NORDEL® 3722 IP, 和得自DSM Elastomers Americas, Addis, LA的KELTAN® 5636A。

[0304] 其它合适的弹性体披露于下面的美国专利:4,130,535、4,111,897、4,311,628、4,594,390、4,645,793、4,808,643、4,894,408、5,936,038、5,985,970、和6,277,916,所有这些专利在此将其全部内容引入作为参考。

[0305] 抗冲改性组合物

[0306] 具体的乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物及其作为抗冲改性剂的用量随着待抗冲改性的聚合物类型、应用以及所需性质等等变化。已经发现,如果需要改善的低温冲击性,则使用较多链穿梭剂制备的乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物可能更有用。虽然可以使用任意量的链穿梭剂,通常优选使用约50至约300ppm的链穿梭剂来制备互聚物。不希望受限于任何具体理论,相信这通常导致有利的多芯-壳形态,如例如PCT申请PCT/US2005/008917所述,其于2005年3月17日申请,并要求2004年3月17日申请的美国临时申请60/553,906的优先权。对于美国专利实践,所述临时申请和PCT申请的内容在此全部引入作为参考。

[0307] 还已经发现随着该乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物的密度增加,一定程度上改善了增韧效率(由最少量的抗冲改性剂预期的改善量)。为此,通常希望使用密度为约0.85至约0.89g/cc的互聚物。

[0308] 乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物的用量将取决于待抗冲改性的聚合物、应用和 希望的性质等等。通常而言,使用抗冲改性量,从而相对于不含乙烯/ α -烯烃多嵌段三元共聚物的类似组合物相比,将20℃的缺口伊佐德抗冲强度保持或增加至少约5%,优选至少约10%,更优选至少约15%。如果还期望低温抗冲性能,则可以相对于不含乙烯/ α -烯烃多嵌段三元共聚物的类似组合物相比,使用用量足以将-20℃的缺口伊佐德抗冲强度保持或增加至少约5%,优选至少约10%,更优选至少约15%。该量可以与用于保持或增加20℃的缺口伊佐德抗冲强度的量相同或不同。

[0309] 使用的组分的量随所需性能和应用等等变化。通常,多-嵌段共聚物与聚烯烃的重量比可以为约49:51至约5:95,更优选为35:65至约10:90。优选地,希望使用至少约1,优选至少约5,更优选至少约10,更优选至少约20重量%的该乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物或共混物作为抗冲改性剂。类似地,希望使用不超过约50,优选不超过约35,更优选不超过约25重量%的该乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物或共混物作为抗冲改性剂。

[0310] 几乎任何热塑性聚合物组合物可以通过加入一种或多种上述的乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物来加以改性。这些聚合物组合物包括热塑性聚氨酯(例如,The Dow Chemical Company制造的Pellathane™或Isoplast™ made by)、聚氯乙烯(PVCs)、苯乙烯类、聚烯烃

(包括,例如,乙烯-一氧化碳共聚物(ECO)或线性交替ECO共聚物,例如以John G.Hefner的名义于1993年1月22日提交的U.S.Ser.No.08/009,198披露的,(现在放弃了),和Brian W.S.Kolthammer的名称为“Improved Catalysts For The Preparation of Linear Carbon Monoxide/A Olefin Copolymers”,其公开内容在此引入作为参考,和乙烯/丙烯-一氧化碳聚合物(EPCO)),各种热塑性工程塑料(例如,聚碳酸酯、热塑性聚酯、聚酰胺(例如,尼龙)、聚缩醛或聚砜),及其混合物。通常,可能最常用的聚烯烃聚合物为聚乙烯(例如,高密度聚乙烯,例如由淤浆或气相聚合法制备的那些)或聚丙烯或基于丙烯的聚合物。

[0311] 可用于本发明的高密度聚乙烯(HDPE)的性质取决于所需应用而变化。通常而言,有用的HDPE的密度为大于 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 。优选,该密度大于 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$,但是小于约 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 。HDPE可以通过任何方法制备,该方法包括Cr和Ziegler-Natta催化剂工艺。用于本发明的HDPE的分子量基于应用而变化,但是可以常规地使用熔体流动测量来指示,根据ASTM D-1238-03条件 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 和条件 $190^\circ\text{C}/5.0\text{kg}$,其分别称为 I_2 和 I_5 。熔体流动测量也可以使用甚至更高的重量来进行,例如根据ASTM D-1238,条件 $190^\circ\text{C}/10.0\text{kg}$ 和条件 $190^\circ\text{C}/21.6\text{kg}$,和分别称为 I_{10} 和 I_{21} 。熔体流动速率用于基于丙烯的聚合物,并与聚合物的分子量成反比。熔体流动速率(MFR)根据ASTM D1238,条件 $230^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ (以前的条件L)测量。因此,分子量越高,熔体流动速率越低,然而该关系不是线性的。可用于本申请HDPE的熔体指数(I_2)的下限随应用(例如吹塑或注塑等等)而宽泛变化,但是通常至少约 $0.1\text{g}/10\text{分钟}(\text{g}/10\text{min})$,优选约 $0.5\text{g}/10\text{min}$,特别是约 $1\text{g}/10\text{min}$,至熔体指数上限约 $80\text{g}/10\text{min}$,优选至约 $25\text{g}/10\text{min}$,和特别至约 $20\text{g}/10\text{min}$ 。用于本发明的HDPE的分子量(特别是用于管路应用)随着应用而变化,也可以使用熔体流动测量来指示,根据ASTM D-1238,条件 $190^\circ\text{C}/5\text{kg}$ (也称作 I_5)。用于本申请的HDPE熔体指数(I_5)的下限通常为约 $0.1\text{g}/10\text{分钟}(\text{g}/10\text{min})$,优选约 $0.2\text{g}/10\text{min}$,至熔体指数上限约 $0.6\text{g}/10\text{min}$ 。所选HDPE的分子量分布(M_w/M_n)可以较窄或较宽,例如, M_w/M_n 为约2至高达约40。

[0312] 聚丙烯通常是聚丙烯均聚物的全同立构形式,然而也可以使用其他形式的聚丙烯(例如,间同立构或无规立构)。聚丙烯抗冲共聚物(例如,使用二次共聚步骤将乙烯与丙烯反应的那些)和无规共聚物(以及反应器改性的和通常含有与丙烯共聚的1.5-7%乙烯),然而,也可以用于本申请披露的TPO制剂中。各种聚丙烯聚合物的完全论述见于Modern Plastics Encyclopedia/89,mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp.86-92,其全部内容在此引入作为参考。用于本发明的聚丙烯的分子量以及熔体流动速率随着应用而变化。用于本申请的聚丙烯的熔体流动速率通常为约 $0.1\text{g}/10\text{分钟}(\text{g}/10\text{min})$ 至约 $100\text{g}/10\text{min}$,优选为约 $0.5\text{g}/10\text{min}$ 至约 $80\text{g}/10\text{min}$,和特别是约 $4\text{g}/10\text{min}$ 至约 $70\text{g}/10\text{min}$ 。丙烯聚合物可以是聚丙烯均聚物,或者其可以是无规共聚物或甚至是抗冲共聚物(其已经含有橡胶相)。这些丙烯聚合物的实例包括VISTAMAX(Exxon Mobil制备)、VERSIFY和INSPIRE(The Dow Chemical Co.制备)。

[0313] 制备共混的组合物的方法

[0314] 本发明的共混的组合物通过任何常规方法制备,包括干混各个组分和接着熔体混合,直接在使用挤出机中以制备最终的制品(例如,机动车部件),或在单独的挤出机(例如,Banbury混合机)中预先熔体混合。可替换地,各个组分可以单独经由重力供料器进料到复合挤出机中。通常而言,通过在一种或两种组分的熔点温度附近或之上的温度混合或

者啮合各个组分制备共混物。对于大部分多嵌段共聚物,该温度可以高于130℃,最通常是高于145℃,和最优选高于150℃。可以使用能够达到所需温度并且熔体塑化混合物的典型的聚合物混合或啮合设备。这些设备包括磨、捏合机、挤出机(单螺杆和双螺杆)、Banbury混合机、压延机等等。混合的顺序和方法可以取决于最终组合物。Banbury间歇混合机和连续混合机的组合也可以使用,例如Banbury混合机接着混合磨接着挤出机。

[0315] 模塑操作

[0316] 存在多种可以用于形成由本申请披露的TPO制剂得到的有用制造制品或部件的模塑操作,包括各种注塑工艺(例如,描述于Modern Plastics Encyclopedia/89,Mid October 1988Issue,Volume 65,Number 11,pp.264-268,"Introduction to Injection Molding"和pp.270-271,"Injection Molding Thermoplastics",其披露内容在此引入作为参考)和吹塑工艺(例如,描述于Modern Plastics Encyclopedia/89,Mid October 1988Issue,Volume 65,Number11,pp.217-218,"Extrusion-Blow Molding",其披露内容在此引入作为参考)和型材挤出。某些制造制品包括油箱、室外家具、管材、机动车容器应用、机动车保险杠、饰面、轮罩和grilles以及其它家居和个人制品,包括冷冻机容器。当然,本领域技术人员还可以结合聚合物,以便有利地利用折射率,从而改善或保持最终用途制品(例如,冷冻机容器)的透明性。

[0317] 添加剂

[0318] 在TPO制剂中还可以包含添加剂,例如抗氧化剂(例如,受阻酚(例如,Irganox™ 1010)、亚磷酸酯(例如,Irgafos™ 168))、附着添加剂(例如,PIB)、抗粘连剂、颜料、填料(例如,滑石、硅藻土、纳米填料、粘土、金属颗粒、玻璃纤维或颗粒、炭黑、其它增强纤维等等),等等,其程度不会影响本申请的申请人所发现的增强的制剂性能。

[0319] 改善的抗冲强度

[0320] 本发明的组合物具有改善的抗冲强度。可以使用,例如缺口伊佐德冲击测试来测量抗冲强度。缺口伊佐德冲击是单点测试,其测量材料对摆动的摆锤冲击的耐性。伊佐德冲击定义为需要引发断裂并使得断裂持续直至试样破碎的动态能量。对伊佐德试样切口,从而防止试样在接受冲击时变形。测试根据ASTM D56进行。通常而言,本发明的组合物将20℃的伊佐德缺口抗冲强度保持或增加至少约5%,优选至少约10%,更优选至少约15%,相对于不含乙烯/ α -烯烃多嵌段三元共聚物的类似组合物而言。此外,本发明的组合物通常将-20℃的伊佐德缺口抗冲强度保持或增加至少约5%,优选至少约10%,更优选至少约15%,相对于不含乙烯/ α -烯烃多嵌段三元共聚物的类似组合物而言。这些新颖的抗冲组合物也具有改善的延性-脆性转变温度-也就是说,比使用无规乙烯/ α -烯烃共聚物(在与多嵌段共聚物大致相同的密度和熔体指数)作为抗冲改性剂进行抗冲改性的组合物和聚合物相比,由延性断裂转变到脆性断裂在较低的温度,通常低至少约5℃,优选10℃,和更优选至少15℃的温度出现。

[0321] 实施例

[0322] 给出以下实施例以说明本发明的聚合物的合成。使用一些现存的聚合物进行某些比较。给出以下实施例以例示本发明的实施方案,但是并不意图将本发明限制为所列的具体实施方式。如果没有相反说明,所有的份和百分数均以重量计。所有数值均是近似的。当给出数值范围时,应理解的是,在规定的范围以外的实施方案仍可能落在本发明的范围内。

不应将在每个实施例中描述的具体细节视为本发明的必要特征。

[0323] 测试方法

[0324] 在下列实施例中,使用了下列分析技术:

[0325] 用于样品1-4和A-C的GPC方法

[0326] 使用配有设定为160℃的热针的自动化液体处理机械臂将足够的用300ppm Iono1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250rpm旋转的加热轨道式摇床上加热至160℃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℃的热针稀释至1毫克/毫升。

[0327] 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300ppm Iono1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℃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℃,喷雾器设定为165℃,氮气流速设定为1.8SLM(N_2 压强为60-80psi(400-600kPa))。将聚合物样品加热至160℃,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,以及记录分子量信息,其未对照聚苯乙烯标准校正曲线进行修正。

[0328] 标准CRYSTAF法

[0329] 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℃的1,2,4-三氯苯(0.66毫克/毫升)1小时,并在95℃稳定45分钟。取样温度以0.2℃/min的冷却速率从95℃变动至30℃。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。

[0330] 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℃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。

[0331] DSC标准方法(排除样品1-4和A-C)

[0332] 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Q1000DSC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℃熔融,然后空气冷却至室温(25℃)。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℃并恒温保持3分钟,以除去任何先前的热历史。然后以10℃/min的冷却速率将样品冷却至-40℃并在-40℃保持达3分钟。其后以10℃/min的加热速率将样品加热至150℃。记录冷却和第二加热曲线。

[0333] 相对于在-30℃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,熔解热测量为-30℃和熔化终止间的熔融曲线下的面积。

[0334] DSC的校准如下完成。首先,在铝DSC盘中没有任何样品的情况下,通过从-90℃运行DSC而获得基线。然后通过如下步骤分析7毫克的新鲜钢样品:将样品加热至180℃,以10℃/min的冷却速度将样品冷却至140℃,接着将样品在140℃等温地保持1分钟,接着以10℃/min的加热速度将样品从140℃加热至180℃。确定钢样品的熔解热和熔融开始,并核对为:熔融的开始为 $156.6^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$,熔解热为 $28.71\text{J/g} \pm 0.5\text{J/g}$ 。然后通过如下方法分析去离子水:将DSC盘中的一小滴新鲜样品以10℃/min的冷却速度从25℃冷却至-30℃。将样品在-30℃等温地保持2分钟,并以10℃/min的加热速度加热至30℃。确定熔融的开始,并核对为: $0^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

[0335] GPC方法(排除样品1-4和A-C)

[0336] 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。柱和传送带隔室在140℃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200ppm丁基化羟基甲苯(BHT)的溶剂中的浓度制备。通过在160℃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。

[0337] 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间隔为10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1,000,000以在50毫升溶剂中0.05克制备聚苯乙烯标准物。在80℃温和搅拌30分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物,并按最高分子量组分递减的顺序,以使降解最小化。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: $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

[0338] 使用Viscotek TriSEC软件版本3.0进行聚乙烯当量分子量计算。

[0339] 压缩变定

[0340] 压缩变定是根据ASTM D 395测量。样品通过以下方法制备:堆积3.2mm、2.0mm和0.25mm厚的25.4mm直径圆盘,直至达到12.7mm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℃以0压力持续3分钟,然后在190℃以86MPa持续2分钟,然后在86MPa用冷流水在压机内部冷却。

[0341] 密度

[0342] 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。

[0343] 挠曲模量/割线模量/储能模量

[0344] 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。

[0345] 光学性质

[0346] 使用热压机(Carver型号#4095-4PR1001R)压塑0.4mm厚的膜。将粒料置于聚四氟乙烯片之间,在190℃于55psi(380kPa)加热3分钟,再于1.3MPa达3分钟,然后于2.6MPa达3分钟。然后,在1.3MPa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。

[0347] 使用BYK Gardner Haze-gard如ASTM D 1746所规定测量透明度。

[0348] 使用BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45°如ASTM D-2457所规定测量45°光泽度。

[0349] 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。

[0350] 机械性质:拉伸、滞后和撕裂

[0351] 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℃拉伸样品。根据5个试样的平均值记录拉伸强度和断裂伸长率。

[0352] 用Instron™仪器,使用ASTMD 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℃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℃的循环性实验。在80℃实验中,在测试前,使样品在测试温度平衡45分钟。在21℃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:

$$[0353] \quad \% \text{ 回复} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

[0354] 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。

[0355] 使用配有环境室的Instron™仪器在50%应变和37℃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℃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:

$$[0356] \quad \% \text{ 应力松弛} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

[0357] 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。

[0358] 在具有0.88g/cc或更少的密度的样品上使用Instron™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2mm切口。将样品在21℃以 $508\text{mm} \text{分钟}^{-1}$ 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。记录至少3个样品的平均值。

[0359] TMA

[0360] 在30mm直径 $\times$ 3.3mm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℃和10MPa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TMA7。在该测试中,将具有1.5mm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 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 从25℃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1mm时,结束实验。

[0361] DMA

[0362] 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℃和10MPa压力下进行5分钟,然后在压机中以 $90^\circ\text{C}/\text{min}$ 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。

[0363] 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℃至200℃的连续温阶(每阶是5℃)。在每一温度时,以10rad/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。

[0364] 保持10g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65mm时,停止试验。

[0365] 粒料粘连强度

[0366] 粒料粘连强度可如下测量:将粒料(150g)装载到2”(5cm)直径的中空圆筒中,该圆筒由通过软管夹保持在一起的两半构成。将2.75lb(1.25kg)载荷施加到该圆筒的粒料上,在45℃保持3天。3天之后,粒料松散地结成一体形成圆柱形的塞子。以该形式取下该塞子,并通过对处于压缩状态的粘连粒料的圆柱加载荷而测量粒料粘接力,使用Instron™仪器来测量将圆柱破成粒料所需的压缩力。

[0367] 熔体指数

[0368] 根据ASTM D 1238,条件190℃/2.16千克测量熔体指数或 I_2 。也根据ASTM D 1238,条件190℃/10千克测量熔体指数或 I_{10} 。

[0369] ATREF

[0370] 根据美国专利4,798,081和Wilde,L.;Ryle,T.R.;Knobeloch,D.C.;Peat,I.R.;Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers,J.Polym.Sci.,20,441-455(1982)中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℃/分钟的冷却速率将温度缓慢降至20℃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℃/min的速率将洗脱溶剂(三氯苯)的温度从20℃缓慢升至120℃来从柱中洗脱结晶聚合物样品,从而产生ATREF色谱曲线。

[0371] ^{13}C NMR分析

[0372] 通过向10mm NMR管中的0.4g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℃使样品溶解和均化。对应100.5MHz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25000Hz,最小文件大小为32K数据点。在130℃以10mm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。

[0373] 通过TREF(也称为制备型TREF)的聚合物分级

[0374] 通过在160℃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℃的热控油套中。首先将管柱弹道式(ballistically)冷却至125℃,然后,以0.04℃/分钟缓慢冷却至20℃,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℃/分钟升高。

[0375] 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。使用旋转蒸发仪将每一级分中的聚合物浓缩,直至剩余约50至100ml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300–500ml的甲醇)。过滤步骤是利用5.0μm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℃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。关于该方法的进一步的信息教导于Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymer, J. Polym. Sci., 20, 441–455(1982)中。

[0376] 熔体强度

[0377] 熔体强度(MS)是使用配有2.1mm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℃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℃。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100mm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。

[0378] 仪表化落镖冲击(Instrumented Dart Impact, IDI)

[0379] 在-20℃和-30℃的仪表化落镖冲击(IDI)根据ASTM D3763进行测量,并以英寸-磅测定。

[0380] 仪表化落镖冲击测试的测试试样制备

[0381] 将弹性体混合到硬质TP0制剂中。使用Coperion ZSK-25同向旋转全啮合双螺杆挤出机(带有TP0/Talc螺杆设计)来混合材料。该双螺杆挤出机在500RPM工作,全部聚合物进料为50磅/小时。使用单独的重量(减重)进料器将聚丙烯和其它共混物组分进料到挤出机中。将滑石用重量进料器进料到侧臂挤出机中,侧臂挤出机将其引入到挤出机筒的第三区中。侧臂挤出机与主双螺杆挤出机相遇的机筒区域配置有滑石排气口,从而能够将携带进入双螺杆挤出机的大量环境空气排放到挤出机外。TP0/滑石螺杆设计为接受大量的滑石,然后啮合、混合和压制该熔融化合物。在挤出机出口之前不远,双螺杆挤出机的体积增大,从而能够将聚合物真空脱挥发份。真空设定在20英寸Hg(约677mbar)。利用Toyo注模和通用嵌模(insert tools)将测试样品注塑,以便允许使用不同的嵌件,制备拉伸狗骨或4英寸(约10cm)直径和0.125英寸(约0.32cm)厚的仪表化落镖冲击测试试条。对于仪表化落镖冲击试样,所用注射速率为28立方厘米/秒。熔体温度控制在400°F(约200℃)和模具温度为100°F(约37℃)。所有样品在实验室中在室温调节至少7天,然后测试。每个制剂测试10个试样。

[0382] 催化剂

[0383] 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℃的温

度,以及术语“混合烷烃”是指可以从ExxonMobil Chemical Company以商品名IsoparE[®]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。

[0384] 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。

[0385] 催化剂(B1)的制备如下进行。

[0386] a)制备(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)甲基亚胺

[0387] 向10mL异丙基胺添加3,5-二-叔丁基水杨醛(3.00g)。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%)。

[0388] 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

[0389] 将(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(605mg,2.2毫摩尔)于5mL甲苯中的溶液缓慢加至Zr(CH₂Ph)₄(500mg,1.1毫摩尔)于50mL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。

[0390] 催化剂(B2)的制备如下进行。

[0391] 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

[0392] 将2-甲基环己基胺(8.44mL,64.0毫摩尔)溶于甲醇(90mL)中,并添加二-叔丁基水杨醛(10.00g,42.67毫摩尔)。将反应混合物搅拌3小时,然后冷却至-25℃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(2×15mL)洗涤,然后在减压下干燥。得到11.17g黄色固体。¹H NMR与目标产物(异构体混合物)一致。

[0393] 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

[0394] 将(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(7.63g,23.2毫摩尔)于200mL甲苯中的溶液缓慢添加至Zr(CH₂Ph)₄(5.28g,11.6毫摩尔)于600mL甲苯中的溶液中。将所得的深黄色溶液在25℃搅拌1小时。用680mL甲苯进一步稀释该溶液,得到浓度为0.00783M的溶液。

[0395] 助催化剂1甲基二(C₁₄₋₁₈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(Armeen[™] M2HT,可得自Akzo-Nobel,Inc.)、HCl和Li[B(C₆F₅)₄]的反应而制备。

[0396] 助催化剂2混合C₁₄₋₁₈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。

[0397] 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-

butyldimehtylsiloxide, 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)、乙基锌(2,6-二苯基苯氧化物)(SA19)和乙基锌(叔丁氧化物)(SA20)。

[0398] 实施例1-4,对比例A-C

[0399] 通用高产量平行聚合条件

[0400] 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℃和200psi(1.4MPa)(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6000μL。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(4ml)、乙烯、1-辛烯共聚单体(1ml)、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℃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。

[0401] 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,所以所得的本发明实施方式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。

[0402] 表1

[0403]

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

[0404] ¹每1000个碳的C₆或者更高级链含量

[0405] ²双峰分子量分布

[0406] 可以看出,与在没有穿梭剂时制备的聚合物相比,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)。

[0407] 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:

[0408] 实施例1的聚合物的DSC曲线显示115.7℃的熔点(T_m),且具有158.1J/g的熔解热。相应的CRYSTAF曲线在34.5℃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℃。

[0409] 实施例2的聚合物的DSC曲线显示具有109.7℃熔点(T_m)的峰,且具有214.0J/g的熔解热。相应的CRYSTAF曲线在46.2℃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℃。

[0410] 实施例3的聚合物的DSC曲线显示具有120.7℃熔点(T_m)的峰,且具有160.1J/g的熔解热。相应的CRYSTAF曲线在66.1℃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℃。

[0411] 实施例4的聚合物的DSC曲线显示具有104.5℃熔点(T_m)的峰,且具有170.7J/g的熔解热。相应的CRYSTAF曲线在30℃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℃。

[0412] 对比例A的DSC曲线显示90.0℃的熔点(T_m),且具有86.7J/g的熔解热。相应的CRYSTAF曲线在48.5℃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℃。

[0413] 对比例B的DSC曲线显示129.8℃的熔点(T_m),且具有237.0J/g的熔解热。相应的CRYSTAF曲线在82.4℃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℃。

[0414] 对比例C的DSC曲线显示125.3℃的熔点(T_m),且具有143.0J/g的熔解热。相应的CRYSTAF曲线在81.8℃显示最高峰,且具有34.7%的峰面积,以及在52.4℃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℃。

[0415] 实施例5-19,对比例D-F,连续溶液聚合,催化剂A1/B2+DEZ

[0416] 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3.8L反应器中,加入已纯化的混合烷烃溶剂(可得自ExxonMobil Chemical Company的IsoparTME)、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1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500psig(3.45MPa)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。

[0417]

表 2 制备乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的工艺细节

实施 例	C ₃ H ₆ kg/hr	溶剂 kg/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	催化剂 Al ² ppm	催化剂 流速 kg/hr	Al ² ppm	B2 ³ ppm	B2 流 速 kg/hr	DEZ 浓 度 %	DEZ 流 速 kg/hr	助催化 剂浓度 ppm	助催化 剂流速 kg/hr	[C ₃ H ₆]/ [DEZ] ⁴	聚合速 度 ⁵ kg/hr	转化率 % ⁶	固体 % ⁷	效率 ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	-	-	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	"	"	109	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	30.8	0.06	"	"	"	0.11	"	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	"	"	"	0.14	30.8	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	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	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	30.3	0.14	0.34	0.19	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	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	"	0.09	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/min
2 [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)]•二甲基硅
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)•二苄基砷
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，聚合物千克数/M 克数，其中 M 克数 = Hf 克数 + Zr 克数

[0418]

表3 乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的性质

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

[0419] 物理性质测试

[0420] 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。

[0421] 表4:高温机械性质

[0422]

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

[0423] 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1mm针入温度为约70°C,而实施例5-9的1mm针入温度为100°C或更高。此外,实施例10-19的1mm针入温度均高于85°C,其中大多数的1mm 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1mm 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。

[0424] 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°C)/G'(100°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。

[0425] 表4中的数据还阐明本发明实施方式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0MPa,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。

[0426] 本发明聚合物的高温(70℃)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℃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。

[0427]

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 时的回复 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

[0428] 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90mm³,优选为少于约80mm³,且特别是少于约50mm³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。

[0429] 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1000mJ或更高,如

表5所示。本发明聚合物的撕裂强度可高达3000mJ,或甚至高达5000mJ。对比聚合物一般具有不高于750mJ的撕裂强度。

[0430] 表5也显示本发明实施方式聚合物的在150%应变的回缩应力比一些对比样品的在150%应变的回缩应力更好(由较高的回缩应力值证明)。对比样品F、G和H在150%应变时具有400kPa或更少的回缩应力值,而本发明聚合物在150%应变时具有500kPa(实施例11)至最高约1100kPa(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。

[0431] 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。

[0432] 光学测试

[0433] 表6聚合物的雾度、透明度和光泽度

[0434]

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

[0435] 表6中给出的雾度、透明度和光泽度值是基于基本缺乏取向的压塑膜。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。此外,结晶尺寸也可通过各种工艺方法和猝灭条件以及通过操纵共聚单体的含量和硬链段含量控制。

[0436] 多嵌段共聚物的萃取

[0437] 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表瓶内的醚,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℃真空干燥过夜。用氮气将萃取器中的所有残余醚吹扫干燥。

[0438] 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℃真空干燥过夜。

[0439] 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℃真空干燥过夜。结果列于表7。

[0440] 表7使用醚和己烷的萃取结果

[0441]

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

[0442] ¹通过¹³C NMR测定

[0443] 其它聚合物实施例19A-I,连续溶液聚合,催化剂A1/B2+DEZ

[0444] 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550psig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。

[0445] 聚合物实施例20-23使用类似于如上所述的方法制备。工艺细节和结果包含在表8A-C中。所选的聚合物的性质示于表9A-B。表9C示出了根据以上所述的方法测量和计算的各种聚合物的嵌段指数。对于本申请所进行的计算,T_A为372°K,P_A为1。

[0446]

表 8A 聚合物 19A-J 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				助催化				聚合物中 的[Zn] ⁴ ppm		
						催化 剂 A1 ² 浓度 ppm	Cat A1 流速 lb/hr	催化 剂 B2 ³ 浓度 ppm	催化 剂 B2 流速 lb/hr	DEZ 浓度 wt%	DEZ 流速 lb/hr	助催化 剂 1 浓度 ppm	助催化 剂 1 流速 lb/hr		助催化 剂 2 浓度 ppm	助催化 剂 2 流速 lb/hr
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248
19B	53.95	28.96	325.3	577	“	“	0.25	“	0.55	3.0	0.24	“	0.63	“	0.11	90
19C	55.53	30.97	324.37	550	“	“	0.216	“	0.609	3.0	0.69	“	0.61	“	0.33	246
19D	54.83	30.58	326.33	60	“	“	0.22	“	0.63	3.0	1.39	“	0.66	“	0.66	491
19E	54.95	31.73	326.75	251	“	“	0.21	“	0.61	3.0	1.04	“	0.64	“	0.49	368
19F	50.43	34.80	330.33	124	“	“	0.20	“	0.60	3.0	0.74	“	0.52	“	0.35	257
19G	50.25	33.08	325.61	188	“	“	0.19	“	0.59	3.0	0.54	“	0.51	“	0.16	194
19H	50.15	34.87	318.17	58	“	“	0.21	“	0.66	3.0	0.70	“	0.52	“	0.70	259
19I	55.02	34.02	323.59	53	“	“	0.44	“	0.74	3.0	1.72	“	0.70	“	1.65	600

¹ 标准 cm³/min
² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)脲基)(2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基脲
³ 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)·二甲基脲
⁴ 通过质量平衡计算的最终产物中的 ppm

[0447]

表 8B 聚合物 19A-J 的另外的聚合反应条件

实施 例	聚合速 率 ⁵ lb/hr	转化 率 ⁶ wt%	聚合物 wt%	[C ₂ H ₄]/[Zn] ⁷	[Zn]/[C ₃ H ₄] *1000 ⁸	Eff. ⁹
19A	83.94	88.0	17.28	775	1.29	297
19B	80.72	88.1	17.2	2222	0.45	295
19C	84.13	88.9	17.16	775	1.29	293
19D	82.56	88.1	17.07	395	2.53	280
19E	84.11	88.4	17.43	513	1.95	288
19F	85.31	87.5	17.09	725	1.38	319
19G	83.72	87.5	17.34	1000	1.0	333
19H	83.21	88.0	17.46	752	1.33	312
19I	86.63	88.0	17.6	317	3.15	275

⁵ 聚合物生产率

⁶ 在反应器中的以重量%计的乙烯转化率

⁷ 反应器中的摩尔比; $Zn/C_2 * 1000 = (Zn \text{ 进料流} * Zn \text{ 浓度} / 1000000 / Zn \text{ 的 Mw}) / (总 \text{ 乙烯进料流速} * (1 - 部分 \text{ 乙烯转化率} / 乙烯的 Mw) * 1000)$ 。请注意, “Zn/C₂*1000”中的“Zn”是指锌在聚合工艺中所用的二乙基锌(“DEZ”)中的量, 和“C2”是指在聚合工艺中所用的乙烯的量。

⁸ 反应器中的摩尔比

⁹ 效率, lb 聚合物/lb M, 其中 lb M = lb Hf + lb Z

[0449]

表 9A 聚合物物理性质

实施例	密度 (g/cc)	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 (wt%)
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

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 之后瞬时 应变 (%)	300%应变 之后瞬时 应变 (%)	500%应变 之后瞬时 应变 (%)	在 100%-之后的 回复率 (%)	在 300%-之后的 回复率 (%)	在 500%-之后的 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	-

[0450]

表 9C. 所选的聚合物的嵌段指数

实施例	共聚单体	密度 (g/cc)	I ₂ g/10 min.	Zn/C ₂ H ₄ *1000	平均嵌段指数 ("BI")	
					重量平均 BI	平均重量平均 BI 的二次矩
F*	辛烯	0.8895	0.9	0	0	0
L*	辛烯	0.905	0.8	-	0	0.01
M*	辛烯	0.902	1.0	-	0	0
20	辛烯	0.8841	1.0	0.11	0.2	0.45
8	辛烯	0.8828	0.9	0.56	0.59	0.32
19A	辛烯	0.8781	0.9	1.3	0.62	0.17
5	辛烯	0.8786	1.5	2.4	0.53	0.136
19B	辛烯	0.8749	0.9	0.45	0.54	0.35
19I	辛烯	0.8774	11.2	3.15	0.59	0.22
21	丁烯	0.8795	0.9	1.89	0.65	0.22
22	丁烯	0.8802	1.1	1.71	0.66	0.33
23	丙烯	0.883	1.2	0.97	0.61	0.24

- 1) L*是由 Ziegler-Natta 催化剂制备的极低密度聚乙烯, 可以商标名 ATTANE™ 4203 得自 The Dow Chemical Company
- 2) M*是由几何形受限的催化剂(即, 单中心催化剂)制成的聚乙烯共聚物, 可以商标名 AFFINITY® PL1880G 得自 The Dow Chemical Company。

[0451] 如表9C中所示,所有的本发明的聚合物的重量平均嵌段指数都大于0,而无规共聚物(聚合物F*,L*,和M*)的嵌段指数都为0。

[0452] 图9示出了聚合物F*, 聚合物20, 聚合物8, 和聚合物5的嵌段指数分布与ATREF温度的关系。对于聚合物F*, 所有的ATREF级分的嵌段指数都为0或者基本上为0(即, ≤ 0.01)。聚合物20使用较低水平的穿梭剂二乙基锌(“DEZ”)制备。虽然整个聚合物的重量平均嵌段指数为约0.2, 但是该聚合物包括四个嵌段指数为约0.7至约0.9的级分。对于聚合物5和8, 考虑到DEZ水平为约四倍的差别, 它们的重均嵌段指数没有显著不同(0.52对0.59)。此外, 它们的大部分级分的嵌段指数为约0.6或更高。类似的结果见于聚合物5和聚合物19B之间, 这示于图10中。但是, 在对于从约70℃至约90℃洗脱的级分而言, 嵌段指数存在一些显著的差别。聚合物19B使用比聚合物5水平高的(为约四倍高)DEZ制备。但是, 聚合物5具有更多的具有较高嵌段指数的级分。这似乎表明可能存在用于制备具有较高嵌段指数(即, 大于约0.6)的级分的最优DEZ水平。

[0453] 对于表9C中的一些聚合物, DEZ浓度水平对平均嵌段指数的影响示于图11中。曲线似乎表明, 平均嵌段指数最初随着DEZ的增加而增加。一旦 $Zn/C_2H_4 \times 1000$ 超过约0.5, 平均嵌段指数看起来变稳定并且如果使用了太多的DEZ甚至是降低。

[0454] 图12是相对于平均重量平均嵌段指数的二次矩的平方根与 $[Zn/C_2H_4] \times 1000$ 的关系曲线。看起来它随着DEZ增加而降低。这似乎表明级分的嵌段指数的分布正变得较窄(即, 更加均匀)。

[0455] TREF和NMR数据

[0456] 表10-14列出了聚合物5, 8, 14, 和19和各种对比的聚合物的TREF, DSC, IR, 和NMR数据

[0457] 表10-来自Ziegler-Natta LLDPE的TREF级分

[0458] 实施例L*-Ziegler-Natta实施例(Attane™4203, $0.90g/cm^3$, $0.8I_2$)

[0459]	分级温度	ATREF T (°C)	Mol % 辛烯 (NMR)	Tm (°C)	熔融的 ΔH (J/g)
	35-40	49	8.0	82	84
	40-45	56.5	7.0	86	97
	45-50	57.5	6.6	89	101
	50-55	61	6.0	92	96
	55-60	63.5	5.4	95	99
	60-65	67.5	4.9	98	104
	65-70	72	4.3	101	112
	70-75	75.5	3.7	104	112
	75-80	79	3.1	107	122
	80-85	83.5	2.5	112	131
	85-90	90	1.7	116	154
	90-95	95.5	1.1	123	160
	95-100	100	0.5	128	185
	100-105	101	0.2	130	195

[0460] 表11-来自无规共聚物的TREF级分

[0461] 实施例M*-无规共聚物实例(AFFINITY® PL1880, $0.90g/cm^3$, $1I_2$)

	分级温度	ATREF T (°C)	Mol % 辛烯 (NMR)	T _m (°C)	熔融的 ΔH (J/g)
[0462]	35-40	51.5	NM	83	102
	40-45	56	7.3	87	96
	45-50	61.5	6.5	90	101
	50-55	63.5	5.7	93	100
	55-60	66.5	5.3	95	104
	60-65	69.5	4.9	97	105
	65-70	72	4.4	99	111
	70-75	74	4.2	101	111
	75-80	76.5	3.8	106	112

[0463] 表12-来自本发明的实施例5的TREF级分

[0464] 本发明的实施例5

	分级温度	ATREF T (°C)	Mol % 辛烯 (NMR)	T _m (°C)	熔融的 ΔH (J/g)
[0465]	60-65	70.5	12.6	106	45
	65-70	73	12.2	108	48
	70-75	77	11.7	111	51
	75-80	81	10.5	113	57
	80-85	84	9.8	115	68
	85-90	88.5	7.0	119	83
	90-95	92	5.2	123	110

[0466] 表13-来自本发明的实施例8的TREF级分

[0467] 本发明的实施例8

	分级温度	ATREF T (°C)	Mol % 辛烯 (NMR)	T _m (°C)	熔融的 ΔH (J/g)
[0468]	50-55	20	16.5	98	28
	55-60	57.5	16.2	104	29
	60-65	61.5	16.5	106	28
	65-70	65.5	16.2	109	29
	70-75	70.5	15.7	112	31
	75-80	73	15.5	114	32
	80-85	81.5	11.6	117	37
	85-90	89.5	10.7	120	58
	90-95	96	4.6	126	125
	95-100	96.5	1.5	129	180

[0469] 表14-用于无规共聚物和实施例5,8,14,19的ATREF峰值共聚单体组成

[0470]

实施 例	密度(g/cc)	I2	Mol % 辛烯 (NMR)	T _{ATREF} (°C)	Mol % 辛 烯 TREF 峰 (红外线)	红外 FWHM CH ₂ 面积	红外 FWHM CH ₃ 面积	红外 FWHM CH ₃ /CH ₂ 面积比
N*	0.96	1.0	0	102	0.0	37.5	28.2	0.753
O*	0.9371	2.0	0.69	95	1.2	29.0	22.2	0.765
M*	0.9112	1.0	3.88	79	4.0	77.5	61.0	0.786
P*	0.9026	1.1	5.57	70	5.1	74.3	59.0	0.794
Q*	0.8872	0.9	9.06	57	9.2	30.9	25.5	0.824
Ex. 5	0.8786	1.5	NA	82	11.4	77.5	61.0	0.841
Ex. 8	0.8828	0.9	NA	90	12.2	34.0	28.8	0.846
Ex. 14	0.9116	2.6	NA	92	6.5	23.4	18.8	0.805
Ex. 19	0.9344	3.4	NA	97	2.8	25.3	19.7	0.777

[0471] 红外探测器校准: Mol % 辛烯 = 133.38(FWHM CH₃/CH₂面积) - 100.8

[0472] N*是乙烯均聚物

[0473] O*是乙烯/辛烯共聚物, 可以以 AFFINITY® HF1030 得自 The Dow Chemical Company。

[0474] P*是乙烯/辛烯共聚物, 可以以 AFFINITY® PL1880 得自 The Dow Chemical Company。

[0475] Q*是乙烯/辛烯共聚物, 可以以 AFFINITY® VP8770 得自 The Dow Chemical Company。

[0476] 嵌段指数的计算

[0477] 参考图7-8, 对于聚合物5, 示例嵌段指数的计算。在该计算中, 使用以下校准方程:

[0478] $\ln P = -237.8341/T_{ATREF} + 0.6390$ [0479] 其中P为乙烯摩尔分数, 和T_{ATREF}为ATREF洗脱温度。此外, 使用以下参数:

参数	值	解释
T _A	372.15	硬链段的分析TREF洗脱温度(°K)
P _A	1.000	硬链段的乙烯摩尔分数
P _{AB}	0.892	整个聚合物的乙烯摩尔分数
T _{AB}	315.722	从整个聚合物的乙烯含量计算的整个聚合物的当量分析TREF洗脱温度(°K)

[0481] 表15给出了聚合物5的计算的详细情况。聚合物5的加权平均嵌段指数ABI为0.531, 加权平均值的加权平方偏差之和的平方根为0.136。级分BI大于0的重量的部分和(参见以下的注意2)为0.835。

[0482] 硬链段和软链段的重量百分比的测量

[0483] 如上所述, 该嵌段共聚物包括硬链段和软链段。软链段在嵌段共聚物中存在的量可为嵌段共聚物总重量的约1重量%至约99重量%, 优选地约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%，或者约45重量%至约55重量%。相反，硬链段可以以类似于以上的范围存在。软链段重量百分比(和由此硬链段重量百分比)可通过DSC或者NMR测量。

[0484]

表15 级分嵌段指数(BI)计算

级分 编号 #	回收重量(g)	ATRE F洗脱 温度 (°K)	乙烯摩尔 分数 (NMR)	回收的 重量分 数	来自 NMR乙 烯重量分 数的无规 当量 ATREF温 度(°K)	从 ATREF 温度得 得的乙 烯无规 当量摩 尔分数	BI_i	基于温 度公式 的级分 嵌段指 数	基于摩 尔分数 公式的 Log_e 的级 分嵌段 指数	加权的 级分嵌 段指数	加权的级 分嵌段指 数 $\frac{w_i}{BI_i} * \frac{w_i}{ABI}$	加权的平均 值的加平方 偏差 (注2)
列的变量名->	T_x	P_x	w_i	T_{X0}	P_{X0}	BI_i	BI_i	BI_i	BI_i	BI_i	BI_i	BI_i
1	(注1)	0.859	0.165	(注1)	(注1)	0	0	0	0	0	(注1)	
2	340	0.873	0.106	307	0.941	0.659	0.659	0.659	0.659	0.070	0.0017	
3	343.5	0.883	0.041	312	0.948	0.622	0.622	0.622	0.622	0.025	0.0003	
4	346	0.882	0.054	311	0.953	0.676	0.676	0.676	0.676	0.037	0.0011	
5	350	0.896	0.128	318	0.960	0.607	0.607	0.607	0.607	0.078	0.0007	
6	354	0.895	0.225	317	0.968	0.684	0.684	0.684	0.684	0.154	0.0052	
7	357	0.902	0.195	320	0.973	0.665	0.665	0.665	0.665	0.130	0.0035	
8	361.5	0.930	0.067	334	0.981	0.470	0.470	0.470	0.470	0.031	0.0003	
9	365	0.948	0.020	343	0.987	0.357	0.357	0.357	0.357	0.007	0.0006	
	总重量		1.000	标准化检查		加权之和				$\frac{ABI}{ABI}$	0.531	0.0135

注1: #1级分在分析ATREF中不结晶, 记为 $BI_i = 0$

注2: 相对于加权平均值的加权平方偏差仅使用 $BI_i > 0$

[0485] 通过DSC测得的硬链段重量分数

[0486] 对于具有硬链段和软链段的嵌段聚合物, 整个嵌段聚合物的密度, ρ_{overall} , 满足以

下关系:

$$[0487] \quad \frac{1}{\rho_{\text{overall}}} = \frac{x_{\text{hard}}}{\rho_{\text{hard}}} + \frac{x_{\text{soft}}}{\rho_{\text{soft}}}$$

[0488] 其中 ρ_{hard} 和 ρ_{soft} 分别是硬链段和软链段的理论密度。 x_{hard} 和 x_{soft} 分别是硬链段和软链段的重量分数,加起来为1。假设 ρ_{hard} 等于乙烯均聚物的密度,即,0.96g/cc,并变换以上方程,对于硬链段的重量分数获得以下方程:

$$[0489] \quad x_h = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{Overall}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Soft}}}}{-\frac{1}{\rho_{\text{Overall}}} + \frac{1}{0.96\text{g/cc}}}$$

[0490] 在以上方程中, ρ_{overall} 可通过嵌段聚合物测量。因此,如果 ρ_{soft} 是已知的,那么硬链段的重量分数就可相应地计算得到。通常,软链段密度与软链段熔融温度具有线性关系,这个关系可通过DSC在一定的范围内测得:

$$[0491] \quad \rho_{\text{soft}} = A * T_m + B$$

[0492] 其中A和B为常数, T_m 是软链段的以摄氏度计的熔融温度。A和B可通过在各种具有已知密度的共聚物上运行DSC获得校准曲线而测定。优选在嵌段共聚物中存在的组成范围内(共聚单体类型和含量)建立软链段校准曲线。在一些实施方式中,校准曲线满足以下关系:

$$[0493] \quad \rho_{\text{soft}} = 0.00049 * T_m + 0.84990$$

[0494] 因此,如果以摄氏度计的 T_m 是已知的,就可使用以上方程计算软链段的密度。

[0495] 对于一些嵌段共聚物,在DSC中存在可识别的峰,其与软链段的熔化相关。在这种情况下,可较直接地确定软链段的 T_m 。一旦从DSC测定了以摄氏度计的 T_m ,就可计算软链段密度,以及由此可计算硬链段的重量分数。

[0496] 对于其它嵌段共聚物,与软链段的熔化相关的峰要么是基线上的小的隆起(或者突起),或者要么有时并不可见,如图13中所示。这种困难可通过将正常的DSC曲线转化成加权的DSC曲线而得到克服,如图14中所示。使用以下的方法来将正常的DSC曲线转化成加权的DSC曲线。

[0497] 在DSC中,热流(heat flow)取决于在某一温度熔化的物质的量,以及取决于与温度相关的比热容。在线性低密度聚乙烯的熔融范围内比热容的温度依赖性导致熔解热随着共聚单体含量的减少而增加。也即,熔解热值变得越来越高,因为结晶度随着共聚单体含量的增加而减小。参见Wild,L.Chang,S.;Shankernarayanan,MJ.Improved method for compositional analysis of polyolefins by DSC.Polym.Prep 1990;31:270-1,将该文献的全部内容通过参考并入本申请。

[0498] 对于DSC曲线中给定的点(通过它的以瓦每克计的热流和以摄氏度计的温度限定),通过取线性共聚物所预期的熔解热与随温度变化的熔解热($\Delta H(T)$)的比,可将DSC曲线转化成随重量变化的分布曲线。

[0499] 随温度变化的熔解热曲线可从两个连续的数据点之间的积分热流的总和计算,然后总体上通过累积焓曲线(cumulative enthalpy curve)表示。

[0500] 线性乙烯/辛烯共聚物在给定温度和熔解热之间所预期的关系通过熔解热与熔融

温度曲线示出。使用无规乙烯/辛烯共聚物,可获得以下关系:

[0501] 熔化焓(J/g)= $0.0072 \times T_m^2(^{\circ}\text{C}) + 0.3138 \times T_m(^{\circ}\text{C}) + 8.9767$

[0502] 对于每个积分的数据点,在给定的温度,通过取在该温度下线性共聚物的来自于累积焓曲线的焓与预期的熔解热的比,可使部分的权重归属给DSC曲线的每个点。

[0503] 应该指出,在上述方法中,加权的DSC在0℃直到熔化的终点的范围内计算。该方法可应用于乙烯/辛烯共聚物,但是可适用于其它聚合物。

[0504] 将上述方法应用于各种聚合物,计算硬链段和软链段的重量百分数,其列于表16中。应该指出,有时候期望将0.94g/cc分配给理论硬链段密度,而不是使用均聚乙烯的密度,这是由于硬链段可能包括少量的共聚单体的这一事实。

[0505] 表16对于各种聚合物计算的硬和软链段的重量百分比

[0506]

聚合物 实施例号	总密度	从加权的 DSC 获得的软链段 $T_m(^{\circ}\text{C})$	计算的软链 段密度	计算的硬链 段重量百分 数	计算的软链 段重量百分 数
F*	0.8895	20.3	0.860	32%	68%
5	0.8786	13.8	0.857	23%	77%
6	0.8785	13.5	0.857	23%	77%
7	0.8825	16.5	0.858	26%	74%
8	0.8828	17.3	0.858	26%	74%
9	0.8836	17.0	0.858	27%	73%
10	0.878	15.0	0.857	22%	78%
11	0.882	16.5	0.858	25%	75%
12	0.870	19.5	0.859	12%	88%
13	0.872	23.0	0.861	12%	88%
14	0.912	21.8	0.861	54%	46%
15	0.8719	0.5	0.850	22%	78%
16	0.8758	0.3	0.850	26%	74%
18	0.9192	-	-	-	-
19	0.9344	38.0	0.869	74%	26%
17	0.8757	2.8	0.851	25%	75%
19A	0.8777	11.5	0.856	23%	77%
19B	0.8772	14.3	0.857	22%	78%

[0507] 通过NMR测量硬链段重量百分数

[0508] ^{13}C NMR光谱是现有技术中已知的用于测量结合到聚合物中的共聚单体的许多技术中之一。这种技术的一种实例,针对测定乙烯/ α -烯烃共聚物的共聚单体含量,描述于Randall(Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29(2&3), 201-317(1989))中,将该文献的全部内容通过参考并入本申请。用于测定乙烯/烯烃互聚物的共聚单体含量的基础工序涉及到,在对应于样品中不同碳的峰强度与在该样品中起作用的核子的总数成正比的条件下获得 ^{13}C NMR光谱。确保这种比例的方法是现有技术中已知的,包括允许足够的时间在脉冲之后松弛,使用门控去耦合技术(gated-decoupling techniques),松弛剂,等。峰或者峰的组的相对强度在实践中得自它的计算机产生的积分。在获得光谱并且对峰积分之后,分配与共聚单体相关的那些峰。这种分配可通过参考已知的光谱或文献进行,或者通过模型化合物的合成和分析进行,或者通过使用同位素标记的共聚单体进行。共聚单体的摩尔百分数可通过对应于共聚单体的摩尔

数的积分与对应于互聚物中所有单体的摩尔数的积分的比测定,这描述于前述的Randall参考文献中。

[0509] 由于该硬链段通常具有小于约2.0wt%的共聚单体,它对光谱的主要贡献仅是在约30ppm的积分。在分析的开始假设硬链段对不在30ppm的峰的贡献是可忽略的。所以对于起始点,假设不在30ppm的峰的积分仅来自于软链段。使用线性最小二乘法(linear least squares minimization)将这些积分拟合到共聚物的第一级马尔可夫统计模型,由此产生用于计算软链段对于30ppm峰的贡献的拟合参数(即,辛烯插入到辛烯之后的几率, P_{oo} ,和辛烯插入到乙烯之后的几率, P_{eo})。总的测量的30ppm峰的积分和计算的软链段对30ppm峰的积分贡献之间的差是来自于硬链段的贡献。因此,现在将实验光谱去卷积成分别描述软链段和硬链段的两个积分列表。硬链段的重量百分数的计算是直接的,通过硬链段光谱的积分之和与整个光谱的积分之和的比计算。

[0510] 对于去卷积的软链段积分列表,共聚单体组成可根据例如Randall的方法计算。从整个光谱的共聚单体组成和软链段的共聚单体组成,可使用物质平衡来计算硬链段的共聚单体组成。从硬链段的共聚单体组成,使用Bernoullian统计学来计算硬链段对非30ppm峰的积分的贡献。常常在硬链段中有太少的辛烯,通常为约0至约1mol%,从而使得Bernoullian统计学是有效并且有效的(robust)近似。然后从非30ppm峰的实验积分中减去这些贡献。然后将得到的非30ppm峰积分拟合到前一段中所述的共聚物的第一级马尔可夫统计模型。以以下的方式进行迭代过程:拟合总的非30ppm峰,然后计算软链段对30ppm峰的贡献;然后计算软/硬链段比率(split),然后计算硬链段对非30ppm峰的贡献;然后校正硬链段对非30ppm峰的贡献,并拟合得到的非30ppm峰。将此进行重复直到软/硬链段比率的值收敛到最小误差函数(minimum error function)。记录每个链段的最终的共聚单体组成。

[0511] 通过分析几种原位聚合物共混物完成测量的确认。通过聚合反应和催化剂浓度的设计,将预期的比率与测量的NMR比率值比较。将软/硬催化剂浓度指定为74%/26%。软/硬链段分率的测量值为78%/22%。表17显示了乙烯辛烯聚合物的化学位移分配。

[0512] 表17乙烯/辛烯共聚物的化学位移分配

[0513]

41-40.6 ppm	OOOE/EOOO $\alpha\alpha$ CH ₂
40.5-40.0 ppm	EOOE $\alpha\alpha$ CH ₂
38.9-37.9 ppm	EOE CH
36.2 – 35.7 ppm	OOE 中心 CH
35.6 – 34.7 ppm	OEO $\alpha\gamma$, OOO 中心 6B, OOEE $\alpha\delta+$, OOE 中心 6B CH ₂
34.7 – 34.1 ppm	EOE $\alpha\delta+$, EOE 6B CH ₂
33.9 – 33.5 ppm	OOO 中心 CH
32.5 – 32.1 ppm	3B CH ₂
31.5 – 30.8 ppm	OEEEO $\gamma\gamma$ CH ₂
30.8 – 30.3 ppm	OE $\gamma\delta+$ CH ₂
30.3 – 29.0 ppm	4B, EEE $\delta+\delta+$ CH ₂
28.0 – 26.5 ppm	OE $\beta\delta+$ 5B
25.1 – 23.9 ppm	OEO $\beta\beta$
23.0 – 22.6 ppm	2B
14.5 – 14.0 ppm	1B

[0514] 使用以下实验工序。样品通过添加0.25g到具有2.5mL储备溶剂(stock solvent)的10mm NMR管中制备。所述储备溶剂通过将1g全氘化的1,4-二氯苯溶解在具有0.025M乙酰丙酮化铬(松弛剂)的30mL邻二氯苯中而制备。该管的顶部空间用纯的氮气置换而清除氧。然后将样品管在设置在150℃的加热段中加热。使样品管重复地涡动并加热直到溶液稳定地从溶液柱的顶部流到底部。然后将样品管留到加热段至少24小时,从而获得最优的样品一致性。

[0515] ¹³C NMR数据使用探针温度设置在125℃的Varian Inova Unity 400MHz系统收集。激发带宽的中心设置在32.5ppm,光谱宽度设置在250ppm。优化获得的参数用于定量,包括90°脉冲,反转的门控¹H去耦合,1.3秒获得时间,6秒延迟时间,和用于数据平均的8192次扫描。对磁场小心地补偿从而在数据获得之前对于溶剂峰全宽半最大值(full width half maximum)处产生小于1Hz的线形。使用NUTS处理软件(可得自在Livermore,CA的Acorn NMR, Inc.)对原始数据文件进行加工,并产生积分的列表。

[0516] 分析本发明的聚合物19A的软/硬链段分率和软/硬共聚单体组成。以下 是该聚合物的积分的列表。聚合物19A的NMR光谱示于图15中。

积分区间	积分值
41.0 – 40.6 ppm	1.067
40.5 – 40.0 ppm	6.247
38.9 – 37.9 ppm	82.343
36.2 – 35.7 ppm	14.775
35.6 – 34.7 ppm	65.563
34.7 – 34.1 ppm	215.518
33.9 – 33.5 ppm	0.807
[0517] 32.5 – 32.1 ppm	99.612
31.5 – 30.8 ppm	14.691
30.8 – 30.3 ppm	115.246
30.3 – 29.0 ppm	1177.893
28.0 – 26.5 ppm	258.294
25.1 – 23.9 ppm	19.707
23.0 – 22.6 ppm	100
14.5 – 14.0 ppm	99.895

[0518] 使用Randall的实验方法(三元组法),在该样品中的总辛烯重量百分数测定为34.6%。使用不包含30.3-29.0ppm积分的所有的上述积分来拟合第一级马尔可夫统计模型, P_{oo} 和 P_{eo} 的值分别测定为0.08389和0.2051。使用这两个参数,计算的软链段对30ppm峰的积分贡献为602.586。从观察到的30ppm峰的总积分1177.893减去602.586,得到硬链段对30ppm峰的贡献为576.307。使用576.307作为硬链段的积分,硬链段的重量百分数确定为26%。因此,软链段重量百分数为 $100-26=74\%$ 。使用 P_{oo} 和 P_{eo} 的以上值,软链段的辛烯重量百分数确定为47%。使用总的辛烯重量百分数和软链段的辛烯重量百分数以及软链段重量百分数,计算得到硬链段中的辛烯重量百分数为负2wt%。这个值在测量的误差范围内。因此不需要迭代回去计算硬链段对非30ppm的贡献。表18总结了聚合物19A,B,F和G的计算结果。

[0519] 表18. 聚合物19A,B,F和G的硬和软链段数据

实施例	wt%软链段	wt%硬链段	软链段中的wt%辛烯
[0520] 19A	74	26	47
19B	74	26	48
19F	86	14	49
19G	84	16	49

[0521] 另外的实施例组1

[0522] 实施例24-28以与实施例5-19类似的方式制备。表19显示出这些实施例的聚合条件,表20显示出这些聚合物的物理性质。

[0523]

表 19 – 实施例 24 – 28 的聚合条件

实 施 例	C ₈ H ₁₆ kg/hr	溶剂 kg/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	催化 剂 Al ² ppm	催化 剂 Al 流速 kg/hr	B2 ³ ppm	B2 流速 kg/hr	DEZ 浓度 ppm Zn	DEZ 流速 kg/hr	助催化 剂浓度 ppm	助催化 剂流速 kg/hr	[C ₈ H ₁₆]/ [DEZ] ⁴	聚合 速率 ⁵ kg/hr	转化 率 ⁶ %	固体 %	EFF ⁷
24	15.82	150.2	150	120	600	0.089	200	0.271	30000	0.335	4500	0.235	769	38.8	87.5	17.1	319
25	35.82	362.0	263	“	568	0.586	100	0.377	50000	0.259	5500	0.582	1377	92.7	88.1	17.7	117
26	47.77	414.4	195	“	“	0.864	“	1.111	“	0.370	“	0.968	1047	106	87.8	17.8	104
27	38.36	357.7	323	“	“	0.636	“	0.682	15000	0.891	“	0.886	1282	93	89.3	17.8	112
28	14.52	2	101	“	600	0.113	200	0.191	30000	0.318	4500	0.295	775	38.0	88.0	17.3	297

1. 标准 cm³/min
2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)脒基](2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)-2-甲基
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)-2-苯基
4. 反应器中的摩尔比
5. 聚合物生产速率
6. 反应器中的乙烯百分比转化率
7. 效率, kg 聚合物/g M₁, 其中 g M₁ = g Hf + g Zr

[0524] 表20示出了实施例24-28的聚合物性质,表21显示出通过¹³C NMR测得的聚合物中的共聚单体水平。实施例24在硬链段和软链段中的辛烯含量之差,或者 Δ 辛烯,为

表 20 – 实施例 24 – 28 的聚合物性质

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)	Tm- T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面 积(百分比)
24	0.865	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	90
25	0.875	0.5	3.7	7.3	146900	66600	2.2	51	120	101	52	68	39
26	0.866	1.0	7.3	7.3	134900	63300	2.1	22	119	98	36	83	6
27	0.877	0.5	3.9	7.2	144500	69400	2.1	48	120	99	49	71	72
28	0.878	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	51	67	31

16.7mol%。实施例25和26的 Δ 辛烯=17.5mol%，实施例27的 Δ 辛烯=18.2mol%，和实施例28的 Δ 辛烯=16.2mol%。这些样品的 I_{10}/I_2 值都 <7.3 。 I_{10}/I_2 和 Δ 辛烯之间的关系图示于图33中。

[0525] 表21-共聚单体含量

[0526]

实施例	总辛烯 (mol %)	软链段中的 辛烯(mol %)	硬链段中的 辛烯(mol %)	Δ 辛烯
24	15.2	17.1	0.4	16.7
25	12.3	18.0	0.5	17.5
26	15.7	18.4	0.5	17.5
27	12.83	19.1	0.9	18.2
28	11.9	16.6	0.4	16.2

[0527] 另外的实施例组2-中间相分离的聚合物

[0528] 实施例29-40以与实施例5-19类似的方式制备。表22显示出这些实施例的聚合条件，表23显示出这些聚合物的物理性质。一些这些聚合物通过反射光显示出带蓝色的色彩，当通过透射光观察时显示出黄色。

[0529]

表 22—实施例 29-40 的聚合条件

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/hr	溶剂 kg/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	催化 剂 A1 ² ppm	催化 剂 A1 流速 kg/hr	催化 剂 A2 ³ ppm	A2 流速 kg/hr	DEZ 浓度 (ppm Zn)	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 速率 ⁵ kg/hr	转化 率 % ⁶	固体 % ⁷	Eff. ⁷
29	5.21	9.53	3	120	93.2	0.111	15.9	0.119	2690	0.086	952	0.111	2113	1.6	79.6	9.6	128
30	5.24	9.89	0	"	"	0.144	"	0.152	"	0.145	"	0.150	1147	1.9	84.4	11.3	120
31	5.19	9.53	0	"	56.20	0.193	"	0.126	"	0.122	525.5	0.213	1725	1.6	79.9	9.9	127
32	5.19	9.52	8	"	93.20	0.092	"	0.097	"	0.060	951.5	0.093	2976	1.6	80.1	9.8	156
33	5.21	9.89	5	"	"	0.128	"	0.135	"	0.112	"	0.126	1385	2.0	85.3	11.7	139
34	4.62	9.89	3	"	92.90	0.183	"	0.338	"	0.101	"	0.214	1382	1.5	86.3	9.3	68
35	34.55	341.5	161	"	568	0.441	100	0.682	50000	0.518	5500	0.314	693	92	88.9	17.6	131
36	33.55	340.3	290	"	"	0.359	"	0.759	"	0.186	"	0.505	1518	92	89.3	17.4	148
37	37.55	313.8	136	"	"	0.318	"	0.814	"	0.314	"	0.482	943	89	88.0	16.8	148
38	56.1	541.6	370	"	"	0.508	"	0.590	"	0.377	5535	0.572	973	111.0	86.1	18.1	320
39	5.21	9.52	0	"	56.2	0.196	15.9	0.094	2690	0.126	526	0.203	1706	1.6	80.2	9.9	131
40	4.76	9.89	0	"	92.9	0.181	"	0.332	"	0.147	952	0.214	1042	1.6	85.6	9.7	74

1. 标准 cm³/min
2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)咪唑基)(2-异丙基苯基)(*o*-苯-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基锌
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)-二苄基镁
4. 反应器中的摩尔比
5. 聚合物生产率
6. 反应器中的乙烯百分比转化率
7. 效率, kg 聚合物/g M, 其中 g M = g Hf + g Zr

[0530]

表 23 – 实施例 29-40 的聚合物性质

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 _g (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面 积(百分比)
29	0.876	0.5	4.9	9.7	151500	70300	2.2	47	117	100	72	45	52
30	0.867	1.0	9.9	9.9	152000	56940	2.7	31	114	92	44	71	24
31	0.874	0.5	4.8	9.0	151200	68500	2.2	43	117	97	62	55	26
32	0.875	0.5	5.4	10.2	157400	69600	2.3	44	118	101	73	44	18
33	0.866	1.1	11.7	10.5	157900	61640	2.6	26	115	93	44	71	7
34	0.894	0.5	4.4	8.8	136000	66300	2.1	86	118	104	72	46	86
35	0.889	1.1	7.8	6.9	110000	57800	1.9	70	120	102	61	59	53
36	0.888	0.9	6.7	7.7	126900	55100	2.3	69	122	104	75	47	44
37	0.884	0.9	7.3	7.9	130700	58200	2.2	62	119	102	74	45	41
38	0.872	1.0	8.9	8.5	144000	72200	2.0	36	118	96	73	46	10
39	0.871	0.7	6.0	9.1	154800	72800	2.1	47	116	97	59	57	37
40	0.888	0.6	4.9	8.4	131000	63800	2.1	75	117	101	69	48	86

[0531]

表 24 - 实施例 29-40 的共聚单体含量

实施例	总辛烯 (mol %)	软链段中的辛烯 (mol %)	硬链段中的辛烯 (mol %)	Δ 辛烯
29	15.1	26	1.4	24.6
30	21.3	29.7	1.7	28.0
31	16.6	26.5	1.3	25.2
32	16.3	26.6	1.4	25.2
33	21.5	29.3	1.6	27.7
34	11.3	27.5	1.4	26.1
35	10.8	20.9	0.7	20.2
36	11.0	22.4	0.9	21.5
37	12.8	25.8	1.1	24.7
38	18.0	26.0	1.2	24.8
39	17.2	26.1	1.4	24.7
40	11.6	29.2	1.6	27.6

[0532] 本发明的嵌段互聚物的一种另外的特征是它在熔融状态时显示出不寻常的剪切变稀特性。在给定的熔体指数(I_2),具有高 α -烯烃物质的本发明的嵌段互聚物的一些实施方式比具有较低的 α -烯烃含量的嵌段互聚物具有较高的分子量和 I_{10}/I_2 值。实施例24-28的 Δ 辛烯 $<18.5\text{mol}\%$, $I_{10}/I_2<7.3$ 。从表24中看出,实施例29-40的 Δ 辛烯都 $>18.5\text{mol}\%$ 。实施例35的 Δ 辛烯 $=20.2$, $I_{10}/I_2=6.9$,但是剩余的实施例(实施例29-34,36-40)的 $I_{10}/I_2\geq 7.7$ 。这种较高的 I_{10}/I_2 可用于将这些实施例与 Δ 辛烯 $<18.5\text{mol}\%$ 的实施例区分。样品的 I_{10}/I_2 和 Δ 辛烯的差别图示于图33中。较高的 I_{10}/I_2 值表明该聚合物在高的剪切应力下比具有低辛烯含量的嵌段互聚物更容易流动。这种提高的流动性可能例如对于涂布压敏粘合剂是有用的,该涂布需要容易流动;可能也容许在粘合剂制剂中使用较高分子量的聚合物,这可

导致改善的抗蠕变力和保持力。

[0533] 显微镜研究

[0534] 压塑的样品的制备

[0535] 在Carver压塑机中将约40g的所述聚合物压塑成在夹在金属压盘之间的Mylar片材之间的2英寸x 2英寸x 0.06英寸的试验样片,在190℃保持3分钟,2kpsi压力保持3分钟,190℃,20kpsi压力保持3分钟,然后在15℃,20kpsi冷却3分钟。

[0536] AFM研究的实施例32-34的制备

[0537] 用轻敲模式原子力显微镜(AFM)研究实施例32-34。首先使用超微切片机(Reichert-Jung Ultracut E)在-120℃垂直于试验样片在接近芯区域的中心处将压塑的样品抛光。使用操作在轻敲模式下具有相探测的DI NanoScope IV, MultiMode AFM,将薄片置于用于AFM成像的云母表面上。将针尖调节至3V的电压,轻敲比率(tapping ratio)为0.76-0.83。以下针尖参数使用纳米传感器针尖(Nano-sensor tips): $L=235\mu\text{m}$,针尖比率=5-10nm,弹簧常数=37-55N/m, $F_0=159-164\text{kHz}$ 。

[0538] 图16-18显示出通过AFM在约3,000X放大倍数取得的实施例32-34的图像。这些图像除了观察到的域的尺寸范围之外,显示出类似于SBC形态的中间相形态;所述域比具有类似的分子量的单分散嵌段共聚物的那些大得多。图20中示出了在约30,000X放大倍率下的SBC聚合物的实例(28 wt% 苯乙烯, B-嵌段中83mol% “丁烯”, $M_n=64,000\text{g/mol}$)。

[0539] 制备实施例34用于TEM研究

[0540] 使用透射电子显微镜(TEM)研究实施例34。修剪压塑的片材,从而能够收集在表皮和芯之间的切片。在着色之前,通过在一60℃从样品块上除去切片而将修剪的样品冷抛光(cryo-polished),从而防止弹性体相的拖尾效应。将冷抛光的样品块用2%四氧化钨水溶液的蒸气在环境温度染色3小时。染色溶液通过如下方法制备:称取0.2g氯化钨(III)水合物($\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$),放入具有螺旋盖的玻璃瓶中,添加10ml 5.25%次氯酸钠水溶液到该瓶中。使用具有双面带(double sided tape)的载玻片将样品放入该玻璃瓶中。将该载玻片放入该瓶中,从而使得该样品块悬在该染色溶液上方约1英寸处。在环境温度使用金刚石刀在Leica EM UC6显微镜上用薄片切片机(microtome)收集厚度为约100纳米的切片,并将其置于400目的纯净的TEM格栅上用于观测。

[0541] 在操作在100kV加速电压的JEOL JEM 1230上收集图象,并收集到Gatan 791和Gatan 794数码相机上。使用Adobe Photoshop 7.0进行图像后处理。图19显示在约30,000X放大倍率的实施例34的TEM显微图。

[0542] 制备实施例29,30,32,和33-40用于反射光谱研究

[0543] 使用Labsphere™(模型60MM RSA ASSY)积分球收集实施例29,30,32,和33-40的反射光谱。首先将Spectralon™散射反射率标样安装于两个样品和积分球的参考部分上,对于200-1200nm的光谱范围进行基线校准。裂缝宽度和光谱解析度为2nm,并且该光谱以1nm/点获得。然后从样品部分上取下Spectralon™标样,并将膜样品以相对于样品光束90度的入射角安装在样品部分。没有使用衬垫材料,该膜本身提供光反射的唯一方式。

[0544] 图29,30和31分别显示出实施例35至38,实施例29,30,32和33和实施例34,39和40的压塑膜的反射光谱。也在每个图中提供AFFINITY® PL1280G(可得自The Dow Chemical Company))的压塑膜用于比较。与 AFFINITY®材料的膜的反射光谱(其在整个测量的波

长范围内显示出很小的或者不显示出反射)相反,每个实施例的膜显示出峰值反射率为12至45%反射率。图32显示出不是中间相分离的实施例25和26的反射光谱,其显示出峰值反射率小于约12%。

[0545] 实施例26,27,和30-32的物理性质

[0546] 表25中示出的数据证明,与具有较低的 Δ 辛烯值的样品相比,在相同的密度时,中间相分离的材料具有较低的肖氏A硬度,和100%割线模量。相同的数据图示于图21和图22中,图21示出了实施例26,27,30和31的肖氏A硬度和密度的关系,图22示出相同的这些实施例的100%模量与密度的关系。这表明可使基于乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的材料在给定的密度具有较低的模量或者肖氏A硬度。当在相同的肖氏A硬度比较时(实施例26和实施例31),与非-中间相分离的材料相比,中间相分离的材料具有显著较低的70°C ASTM压缩变定(35%比64%)。图23示出了这些实施例以及实施例27和30的70°C压缩变定与肖氏A硬度的关系。中间相分离的实施例显示出:当拉伸至300%应变时,在约相同的密度,与非相分离的材料相当的永久变定。

[0547] 表25

实施例	密度 (g/cm ³)	肖氏 A 硬度 (0.5 sc)	100% 割线模 量 (MPa)	压缩变定 (70 °C)	300% 永 久变定(%)
26	0.866	61	1.5	64	36
27	0.877	75	2.4	39	44
30	0.867	46	0.8	46	41
31	0.874	61	1.5	35	43

[0549] 对于实施例26和30和实施例27和31,分别将动态力学松弛响应与温度的函数关系作为Tan δ 曲线示于图25和26。来自Tan δ 曲线的玻璃化转变温度T_g和峰强度列表于表26中。在类似的密度,中间相分离的材料显示出T_g比非-中间相分离的材料低约7°C。较低的T_g给予当用作抗冲改性剂时较低的使用温度范围的优点。

[0550] 表26

[0551]

实施例	密度(g/cm ³)	T _g (°C)	最大tan δ
26	0.866	-48	0.44
27	0.877	-45	0.45
30	0.867	-55	0.86
31	0.874	-52	0.55

[0552] 图24显示,中间相分离的材料显示出与非-中间相分离的材料所显示出的类似的平储能模量。

[0553] 与油和聚丙烯的共混物

[0554] 使用本发明的实施例29和对比例25的具有油和聚丙烯的共混物制剂列于表27中,一起列出的有肖氏A硬度和70°C压缩变定结果。也如在实施例30和实施例31中观察到的,本发明的实施例29具有比类似密度的非-中间相分离的材料低的肖氏A硬度。也在具有本发明

的实施例的共混物中观察到较低的肖氏A硬度。这意味着使用中间相分离的物质可获得更软的共混物。图27显示出共混物3,4,7和8的70℃压缩变定与肖氏A硬度的关系。观察到,在类似的肖氏A硬度,具有中间相分离的物质的共混物导致较低的70℃压缩变定。在配制的软混配物中,使用本发明的聚合物可获得具有较低的压缩变定的更软的物质。

[0555] 表27

[0556]

实施例	wt.%实施例 25 聚合物	Wt. % 实 施例 29 聚 合物	wt.% 油 ¹	wt.% hPP ²	密度 (g/cc)	肖氏 A 硬 度 (5 sec)	压缩变 定(70°C)
实施例 25	100	0	0	0	0.875	75	45
实施例 29	0	100	0	0	0.876	61	35
共混物 1	35	0	50	15		53	64
共混物 2	28	0	60	12		31	60
共混物 3	0	35	50	15		31	54
共混物 4	0	28	60	12		19	53

[0557] 1Chevron ParaLux 6001R油(Chevron U.S.A.Inc.)

[0558] 2聚丙烯H314-02Z(The Dow Chemical Company)

[0559] 实施例34的嵌段指数

[0560] 实施例34的加权的平均嵌段指数ABI是0.75,和加权平均值的加权平方偏差的和的平方根为1.12(表28)。

[0561] 表28

[0562] 本发明的实施例34

[0563]

						级分
分级温度	回收的重量 分数	ATREF T (°C)	Mol % 辛烯 (NMR)	T _m (°C)	熔融 ΔH (J/g)	嵌段指 数
20	0.0387	20	25.4	115.1	5.4	0
20-60	0.0154	53.5	22.4	115.3	22.7	1.38
60-65	0.0126	63	20.8	105.2	32.4	1.39
65-70	0.0111	69.5	19.2	109.5	42.6	1.33
70-75	0.0199	75	18.3	112.3	48.5	1.33
75-80	0.0497	80.5	16.1	114.3	58.3	1.19
80-85	0.2059	87	12.4	114.7	72.4	0.93
85-90	0.4877	90	8.3	116.9	97.4	0.59
90-95	0.1585	93	4.4	120.0	127.2	0.28
重量平均嵌段指数						0.75

加权平均值的加权平方偏差的和的平方根

1.12

[0564] 图34图示出实施例34的ATREF级分的熔解热(通过DSC测定)为显著低于无规乙烯辛烯共聚物(ATTANE[®] 4203, 0.90g/cm³, 0.8I₂和AFFINITY[®] PL1880, 0.90g/cm³, 1I₂-各自都得自The Dow Chemical Company)的ATREF级分的熔解热。具体地,所述嵌段互聚物具

有在40℃和130℃之间洗脱的分子级分,当使用TREF增量分级时,其特征在于ATREF洗脱温度大于或等于约76℃的每个级分的通过DSC测得的熔融焓(熔解热),对应于以下方程:熔解热(J/gm) $\leq (3.1718)(\text{以摄氏温度计的ATREF洗脱温度}) - 136.58$,同时ATREF洗脱温度在40℃和小于约76℃之间的每个级分的通过DSC测得的熔融焓(熔解热),对应于以下方程:熔解热(J/gm) $\leq (1.1312)(\text{以摄氏温度计的ATREF洗脱温度}) + 22.97$ 。

[0565] 图35图示出实施例34的ATREF级分的熔点显著高于无规乙烯辛烯共聚物 **ATTANE**[®] 4203, 0.90g/cm³, 0.8I₂和 **AFFINITY**[®] PL1880, 0.90g/cm³, 1I₂-各自可得自The Dow Chemical Company)的熔点,其拟合至表示下式的直线: $(-5.5926(\text{ATREF级分的共聚单体的mol}\%) + 135.90)$ (实线)。

[0566] 另外的实施例组3-聚丙烯的抗冲改性

[0567] 实施例41-50以与上面实施例5-19类似的方式制备。

[0568] 表29

	实施例	共聚单体	密度 (g/cc)	MI	Mw	Mn	Mw / Mn
[0569]	41	辛烯	0.867	0.3	179800	76330	2.4
	42	辛烯	0.863	0.4	188300	62780	3.0
	43	辛烯	0.867	0.4	182800	81120	2.3
	44	辛烯	0.860	0.3	254100	87550	2.9
	45	辛烯	0.863	0.3	223900	77940	2.9
	46	辛烯	0.862	0.2	273600	97460	2.8
	47	辛烯	0.858	0.3	278800	75790	3.7
	48	辛烯	0.864	0.3	233600	87040	2.7
	49	丁烯	0.865	0.8	127700	53010	2.4
	50	辛烯	0.863	0.5	179700	71620	2.5

[0570] 表30-在T=120℃¹进行的实施例41-50的工艺条件

[0571]

Ex.	C ₂ H ₄ 浓 度 g/L	共聚单 体 浓 度 g/L	溶剂 kg/hr	H ₂ Scm ²	催 化 剂 A1 ³ ppm	催化 剂 A1 流速 kg/hr	[A1]/ ([A1]+[B2]) 催化剂比例 ⁴	聚 合 物 中的 Zn ppm	[DEZ]/ [C ₂ H ₄] *1000 ⁵	聚 合 速率 ⁶ kg/hr	停 留 时 间 (min)	效率 ⁷
41	7.5	83.1	215	0	206	1.1	0.76	141	0.26	67	21.9	131
42	6.8	94.0	215	0	222	1.0	0.80	125	0.26	68	22.0	145
43	7.6	92.5	232	0	200	1.2	0.74	142	0.28	77	20.2	146
44	7.6	120	166	0	200	0.71	0.74	71	0.17	52	28.5	166
45	7.5	121	199	0	180	1.1	0.69	102	0.22	63	23.7	148
46	7.2	120	199	0	182	1.1	0.69	74	0.16	64	23.7	145
47	7.4	146	166	0	277	0.52	0.80	62	0.17	55	28.3	173
48	7.2	144	183	0	245	0.68	0.68	87	0.20	59	25.8	162
49	6.9	70.0	213	0	332	1.0	0.93	229	0.38	70	21.9	95
50 ⁸	7.2	115	256	45	169	0.74	0.88	103	0.23	65	33.9	233

[0572] 1.除非指明,聚合使用助催化剂和全部催化剂的摩尔比为1.5摩尔当量,和DEZ与MMAO的比为100:6。

[0573] 2.标准cm³/min

[0574] 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)]·二甲基铅

[0575] 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)·二苄基锆

[0576] 5.反应器中的摩尔比

[0577] 6.聚合物生产速率

[0578] 7.效率,kg聚合物/g M,其中g M=g Hf+g Zr

[0579] 8.聚合使用助催化剂和全部催化剂的摩尔比为1.2摩尔当量,和DEZ与MMAO的比为100:8。

[0580] 表31-实施例41-50的聚合物性质

[0581]

Ex.	Tc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	溶解热 (J/g)	催化 剂%	全部共聚单体 Mol%	软链段, 共聚单 体 Mol%	硬链段, 共聚 单体 Mol%	Wt % 软 链段
41	87.6	117	-66.3	29	10	18.0	22.6	1.13	84
42	82.1	116	-67.1	21	7	20.6	25.0	1.28	87
43	89.5	116	-66.9	30	10	18.7	24.2	1.23	83
44	75.5	114	-68.8	15	5	25.5	30.8	1.68	90
45	76.9	114	-68.4	23	8	22.7	29.7	1.6	85
46	75.9	114	-68.5	21	7	22.9	30.0	1.62	85
47	74.1	112	-68.8	11	4	29.8	34.9	2.0	92
48	77.0	113	-68.7	24	8	24.3	34.0	1.93	82
49	76.0	115	-67.5	13	4	25.0	35.7	2.06	85
50	90.2	119	-65.8	31	10	20.0	23.9	1.2	88

[0582] TPO制剂及其仪表化落镖冲击结果示于下表。调节聚合物的重量%,从而使得聚合物重量比保持70/30重量%的聚丙烯/抗冲改性剂。D221是聚丙烯均聚物,得自The Dow Chemical Company,MFR为35和密度为0.900g/cc。Jetfill 700C是压缩的高纯度North American滑石,平均粒度为1.5微米。Irganox B-225为酚类主抗氧化剂和磷酸盐辅助抗氧化剂的1/1共混物。

[0583]

表 32 – 弹性体/聚丙烯制剂

组分	F1	F2	F3	F4	CF- 1	CF- 2	F5	F6	F7	F8	CF- 3	F9	CF- 4
D221	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
41	24												
42		24											
43			24										
44				24									
45							24						
46								24					
47									24				
48										24			
49												24	
R*						24					24		24
JetFil 700C	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Irganox B225	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0.2	0.2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0.2	0. 2	0.2
全部	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2

*对比例 R 是无规乙烯/辛烯共聚物，密度为 0.863，熔体指数为 0.5，以 ENGAGE™ 8180 购自 The Dow Chemical Company

[0584]

表 33 —20 °C 和-30 °C 的仪表化落镖冲击测试

	F1	F2	F3	F4	CF-1	CF-2	F5	F6	F7	F8	CF-3	F9	CF-4
平均 IDI (in-lbs) -20 °C	363	332	364	370	319	309	333	347	335	323	277	321	338
% 延性, -20 °C	80	50	80	70	20	10	80	70	70	70	0	80	10
平均 IDI (in-lbs) -30 °C	332	329	387	350	297	317	334	330	340	363	273	340	261
% 延性, -30 °C	20	20	10	40	0	0	40	50	30	0	0	20	0
挠曲模量, MPa	2087	2104	2094	1980	2216	2140	1913	1943	1634	1772	2099	1925	2077

[0585] 向聚丙烯抗冲共聚物加入

[0586] 聚丙烯抗冲共聚物是聚丙烯C700-35N, 得自The Dow Chemical Company。该聚丙

烯的密度为约0.9g/cc,熔体流动速率为(230℃)为约35dg/min和挠曲模量为约1520MPa,按照ASTM D790A测量。C700-35N与弹性体、滑石和前述抗氧剂复合物,使用前述复合方法。所用组分以及含量示于表38。

[0587] 表38使用聚丙烯抗冲共聚物的制剂

[0588]

制剂#	F10	CF-5
组分	份	份
C700-35N	62.3	62.3
R	0	17.7
Ex.50	17.7	0
JetFil 700C	20	20
Irganox B225	0.2	0.2

[0589] 将各复合物在前述条件下注塑成试验试样。挠曲模量和仪表化落镖冲击测试如前所述进行。缺口伊佐德抗冲强度按照ISO 180测试。

[0590] 这两个复合物的物理性质结果示于表39。可以看出,本发明的弹性体在两个试验温度都取得了显著更高的仪表化落镖冲击延性。其还在-10℃获得了显著更高的伊佐德抗冲能量,而复合物的模量变化较小。

[0591] 表39物理性质试验结果,制剂F10和CF-5

[0592]

制剂		F10	CF-5
	单位	值	值
挠曲模量, 平均	MPa	1730	1777
仪表化落镖冲击	单位	值	值
温度	°C	-30	-30
% 延性		50	0
总能量, 平均	inch-lb s	336	325
温度	°C	-20	-20
% 延性		90	70
总能量, 平均	inch-lb s	341	348
伊佐德抗冲, -10 °C	kJ/m2	27.3	10.8

[0593] 另外的实施例组4-OBC作为次要组分用于改善的抗冲改性

[0594]

表 40. 实施例 S 和 51 的聚合条件, T=120 °C, DEZ 浓度 (ppm Zn) = 3016

Ex.	C ₄ H ₁₀ kg/hr	溶剂, kg/hr	H ₂ secm ¹	催化 剂 A ppm	催化 剂 A 流速 g/hr	催化 剂 B ppm	催化 剂 B Flow g/hr	DEZ 流速 g/hr	助 催化 剂 浓度 ppm	助 催化 剂 流速 g/hr	[DEZ]/ [C ₄ H ₁₀] *1000 ¹	聚 合 速 率, kg/hr	转 化 率 ²	Eff. ³
S*	10.5	20.3	5.0	129	83	16	110	79	1413	76	0.61	1.94	85	146
51	10.6	20.4	4.8	"	80	"	70	55	"	68	0.40	2.06	82	143

* 对比例, 不是本发明的实施例

1. 标准 cm3/min
2. [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
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
4. 反应器中的摩尔比
5. 聚合物生产速率
6. 反应器中的乙烯百分比转化率
7. 效率, kg 聚合物/g M, 其中 g M = g Hf + g Zr

表 41. 对比例 R 和 S 和实施例 51 的聚合物性质

Ex.	密度 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/ Mn	T _c (°C)	T _m (°C)	T _g (°C)	溶解热 (J/g)	Zn (ppm)
R*	0.863	0.5	na	na	182500	93600	1.9	na	50.0	-55.0	39.8	0
S	0.873	1.0	10.4	10.0	126700	57130	2.2	98.8	117	-67.6	46.4	170
51	0.868	0.7	8.4	11.5	160800	62260	2.6	91.5	115	-68.2	26.8	130

*对比例 R 是无规乙烯/辛烯共聚物, 密度为 0.863 和熔体指数为 0.5, 以 ENGAGE™ 8180 购自 The Dow Chemical Company

[0595] OBC的特征在于分子量、熔体指数和组成, 结果总结于表41和42。熔体指数按照 ASTM D1238测试。

[0596] 本发明和对比聚合物样品特征的结果示于表42。

[0597] 表42-对比例R和S和实施例51的共聚单体含量,通过¹³C NMR确定

[0598]

实施例	总辛烯 (mol %)	软链段中的 辛烯 (mol %)	软链段 (wt %)	硬链段 中的辛 烯 (mol %)	HS (wt %)	Δ 辛烯
R*	12.5 ¹	12.5 ¹	100	na	na	na
S	18.5	29.9	73	1.6	27	28.3
51	24.3	32.3	84	1.8	16	30.5

[0599] *对比例R是无规乙烯/辛烯共聚物,密度为0.863和熔体指数为0.5,以ENGAGE™ 8180购自The Dow Chemical Company

[0600] 1.由FT-IR测量

[0601] TP0制剂及其仪表化落镖冲击结果示于表43。调节聚合物的重量%,使得聚合物体积比例保持在65/35聚丙烯/抗冲改性剂。所用聚丙烯是上述D221。Jetfill 700C是压实的滑石微粒。Irganox B-225是酚类主抗氧剂和磷酸盐辅助抗氧剂的1/1共混物。

[0602] 表43.TP0制剂

[0603]

制剂#	CF-6	CF-7	F11
组分	份	份	份
PP(D221)	56	56	56
R	24	20	20
S		4	
51			4
JetFil 700C	20	20	20
Irganox B225	0.2	0.2	0.2

[0604] 表44物理性质实验结果,制剂CF-6,CF-7和F11

制剂		CF-6	CF-7	F11
	单位	值	值	值
挠曲模量, 平均	MPa	2190	2076	2055
[0605] 仪表化落镖冲击	单位	值	值	值
温度	°C	-30	-30	-30
% 延性		40	50	90
总能量, 平均	inch-lbs	326	331	352

[0606] 含有实施例51的制剂F11在-30℃产生高水平的延性冲击失效,而没有丧失挠曲模量性能。对比的制剂CF-6和CF-7在-30℃不显示完全的延性冲击性能。

[0607] 不希望受限于具体理论,相信使用F11的改善结果来自于聚丙烯和组分R改善的相容性。

[0608] 另外的实施例组5-实施例52-56

[0609] 实施例52-56以上述实施例5-19类似的方法制备。表45和46显示了这些聚合物的

物理性质。以类似于上面实施例41-51的方式确定性质。

[0610] 表45

[0611]

实施例	密度 (g/cc)	MI @ 190°C (g/10min)	Mw	Mn	Mw / Mn
52	0.8628	5.36	102,600	37,970	2.7
53	0.8655	0.427	179,600	69,740	2.58
54	0.8679	0.578	162,800	76,160	2.14
55	0.8683	4.46	108,800	45,610	2.39
56	0.8698	0.52	177,200	76,640	2.31

[0612] 表46

[0613]

实施例	Tc °C	Tm °C	Tg °C	溶解热 (J/gr)	结晶 wt%	全部共聚 单体 Mole %	软链段, Mole %	硬链段, Mole %	Wt % 软链段
52	96.02	120	-66.4	25.49	9	20.83	27.1	1.42	84
53	89.96	119	-66.7	41.64	14	20.32	27.5	1.45	82
54	92.26	116	-56.5	31.04	11	19.53	26.5	1.38	81
55	95.28	119	-66.9	35.36	12.19	20	27.7	1.46	81
56	90.82	117	-66.2	31.37	10.82	19.68	27.4	1.44	80

[0614] TPO制剂F12-F16分别使用20.7份实施例52-56来制备；制剂CF8和CF9分别使用对比R和对比T制备。各自复合到59.3份ProFax Ultra SG853(LyondellBasell Polyolefins)。各制剂还含有20份JetFil 700C滑石和0.2份Irganox B225。如上所述配制复合物。使用4英寸直径0.125英寸厚的注塑试样来测试仪表化落镖冲击。对于每个制剂以6.7m/sec测试10个试样。物理测试结果示于表47中。对比T是无规乙烯/辛烯共聚物，密度为0.87g/cc和熔体指数为5，以ENGAGE™ 8200得自The Dow Chemical Company。

[0615]

表 47

制剂	CF8	CF9	F12	F13	F14	F15	F16
平均 Chord 模量	1620.0	1582.0	1544.0	1591.0	1589.0	1506.0	1653.0
MFR	17.0	27.7	30.2	18.8	18.1	29.3	19.3
平均峰值能量 (-20C)	242.7	251.0	255.3	248.0	257.2	259.3	261.8
平均峰值能量 (-30C)	261.4	234.2	255.3	240.7	268.5	248.6	258.7
平均总能量 (-20C)	366.8	385.0	326.9	342.1	326.8	321.4	328.7
平均总能量 (-30C)	334.9	329.2	309.8	338.3	349.9	325.9	365.5
% 延性, -20C	100%	100%	90%	90%	90%	100%	80%
% 延性, -30C	47%	33%	80%	73%	73%	80%	70%
ISO 平均能量 (32F); kJ/m2	54.9	46.6	47.9	55.5	54.0	46.5	50.8
ISO 平均能量 (14F); kJ/m2	47.5	35.6	39.1	42.8	44.7	37.8	40.2
ISO 平均能量 (-4F); kJ/m2	23.4	9.7	12.3	19.4	17.9	11.0	13.6
ISO 平均能量 (-22); kJ/m2	11.0	6.3	7.8	10.0	9.7	8.2	10.0

[0616] 图36显示了F15的形态(左边),与CF9的形态相比(右边)。可以看出,CF9中的弹性体颗粒更加拉长,而F15的弹性体颗粒是更圆的颗粒,其优选用于抗冲改性目的。

[0617] 如上所证实的,本发明的实施方式提供一类新的乙烯和 α -烯烃嵌段互聚物。该嵌段互聚物的特征在于平均嵌段指数大于0,优选大于0.2。由于该嵌段结构,该嵌段互聚物具有未见于其它乙烯/ α -烯烃共聚物的独特的性质或者特征的组合。此外,该嵌段互聚物包括具有不同的嵌段指数的各种级分。这种嵌段指数的分布对嵌段互聚物的整体物理性质具有影响。可以通过调节聚合反应条件改变嵌段指数的分布,由此获得调节期望的聚合物的能力。这些嵌段互聚物具有许多最终用途的应用。例如,该嵌段互聚物可用于制备聚合物共混

物,纤维,膜,模制品,润滑剂,基础油,等。其它优点和特征对于本领域技术人员来说是显然的。

[0618] 尽管已经关于有限数量的实施方案描述了本发明,但是不应将一个实施方案的特定特征归因于本发明的其它实施方案。无单一的实施方案代表了本发明的所有方面。在一些实施方案中,组合物或方法可以包括本申请未提及的大量化合物或步骤。在其它实施方案中,组合物或方法不包括(或基本上不含)本申请未列举的任何化合物或步骤。存在所述实施方案的变型和改变形式。制备树脂的方法描述为包括许多动作或者步骤。这些步骤或者动作可以以任何顺序或者次序实施,否则会另外指出。最后,应该将本申请披露的任何数字视为是近似的,无论在描述所述数字时是否使用了措辞“约”或“大概”。随附的权利要求意在覆盖落在本发明范围内的所有的那些变型和改变形式。

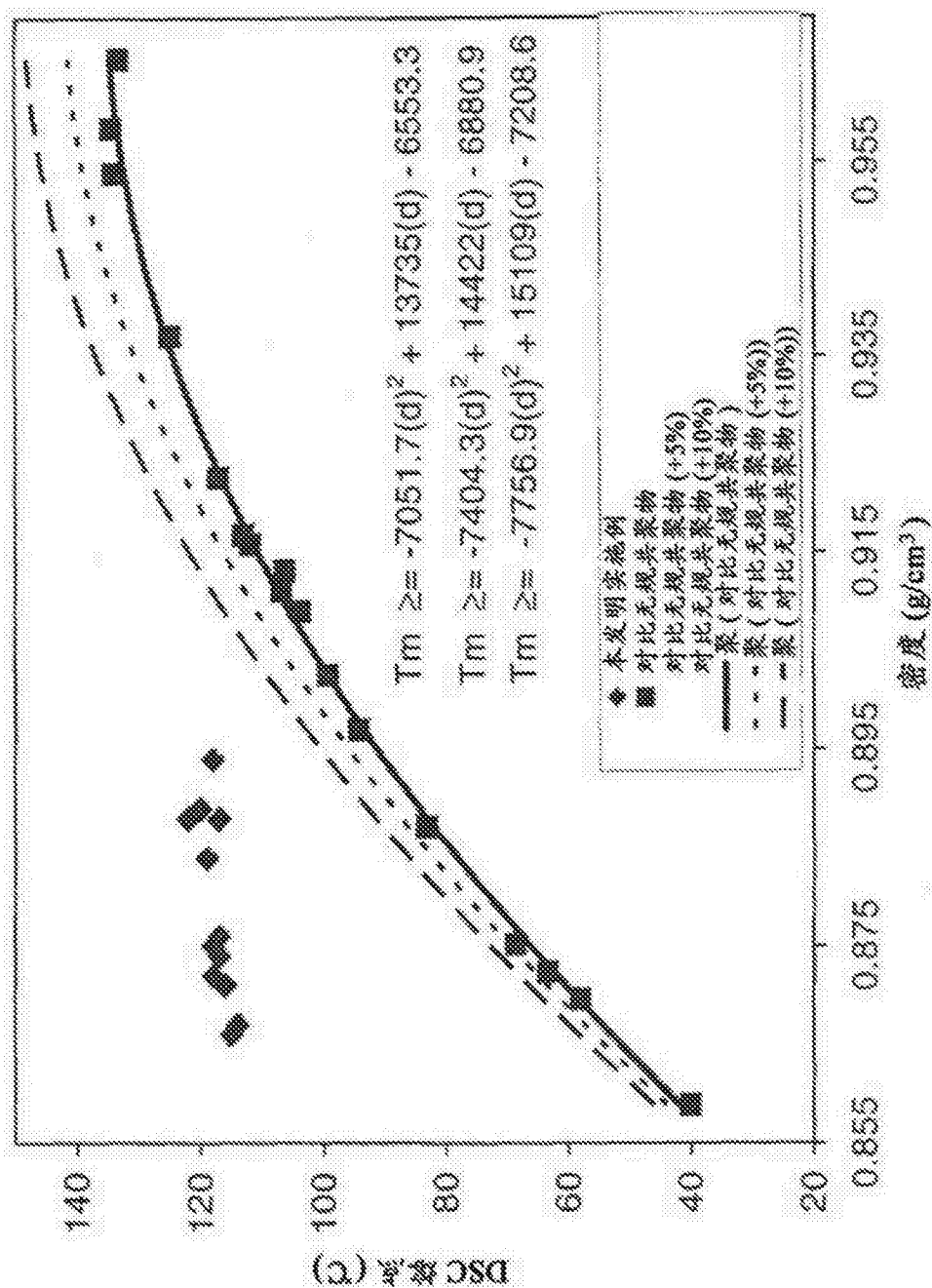


图1

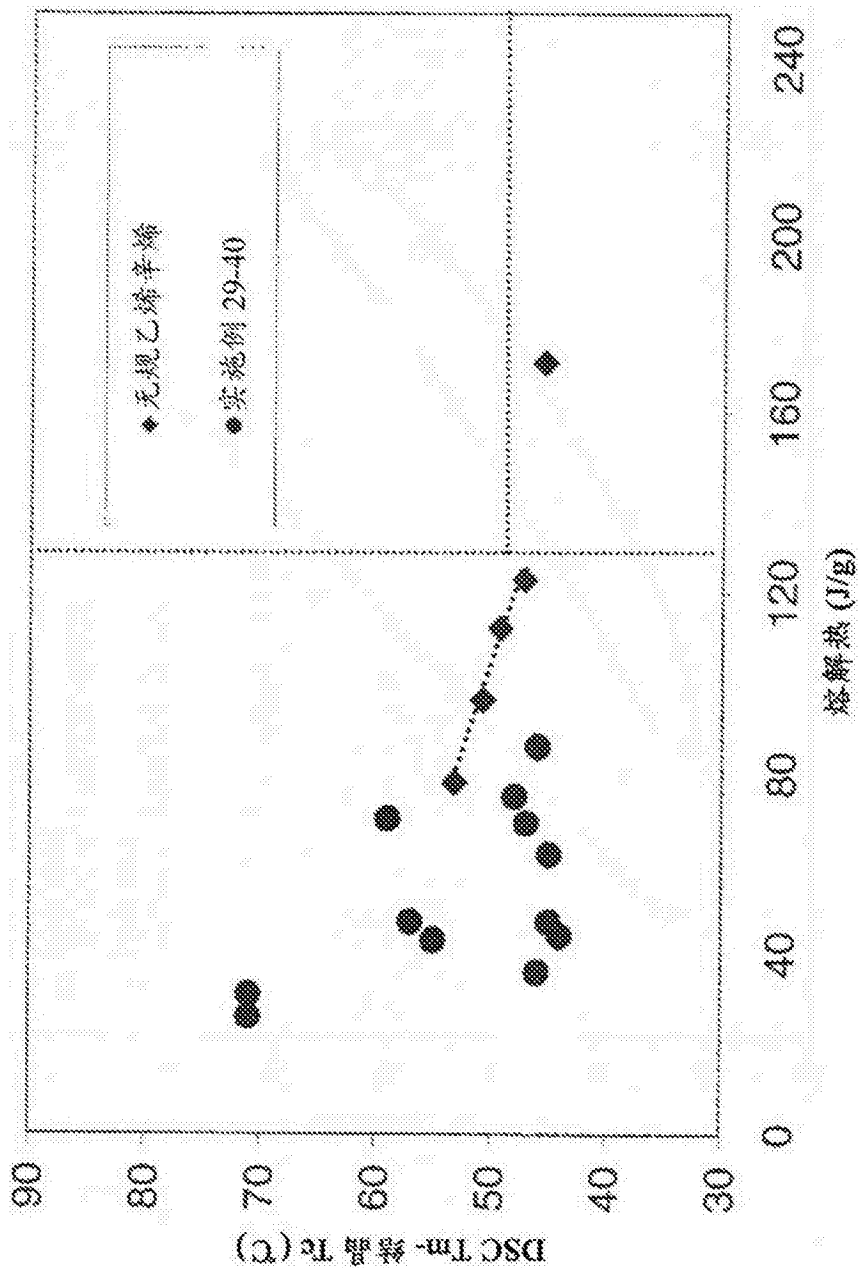


图2

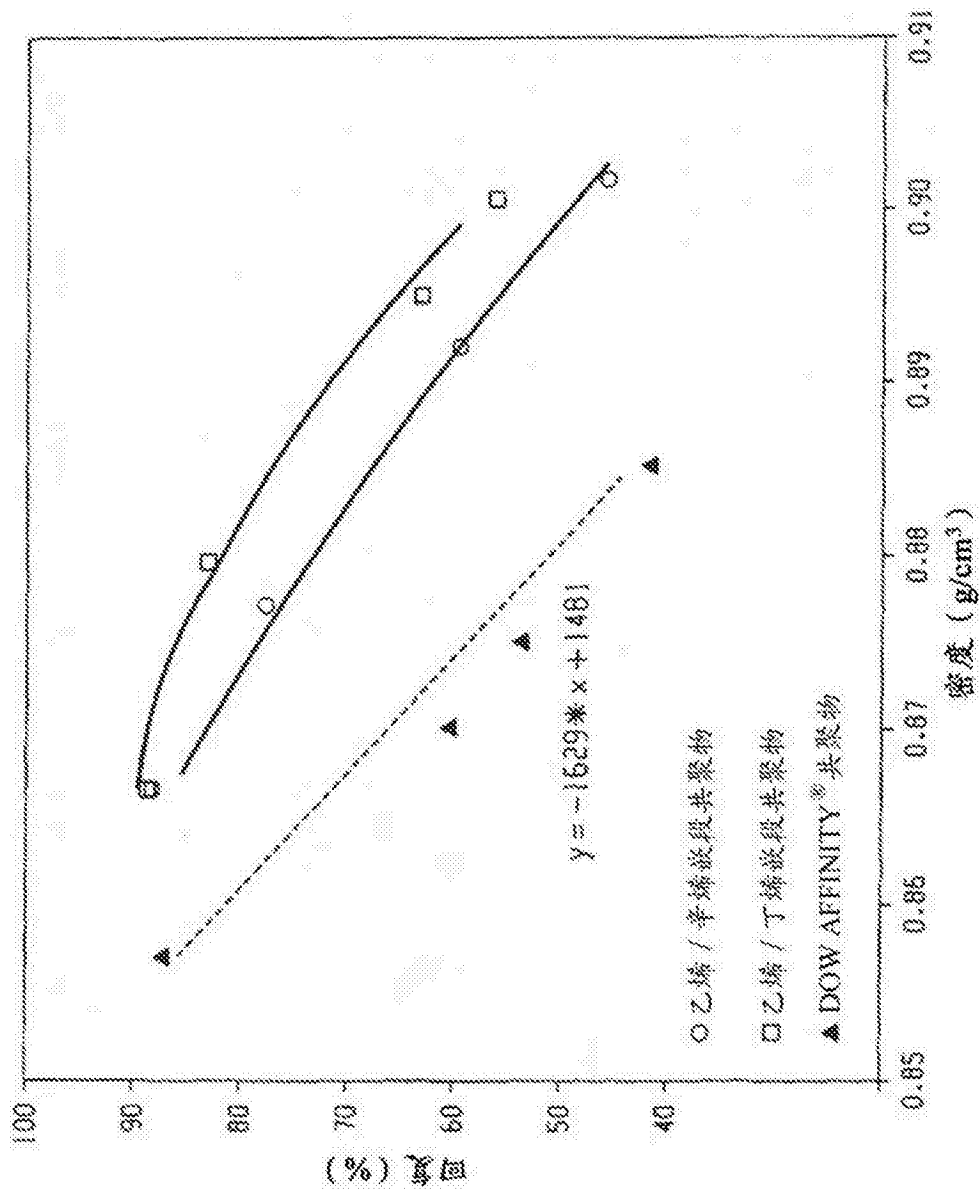


图3

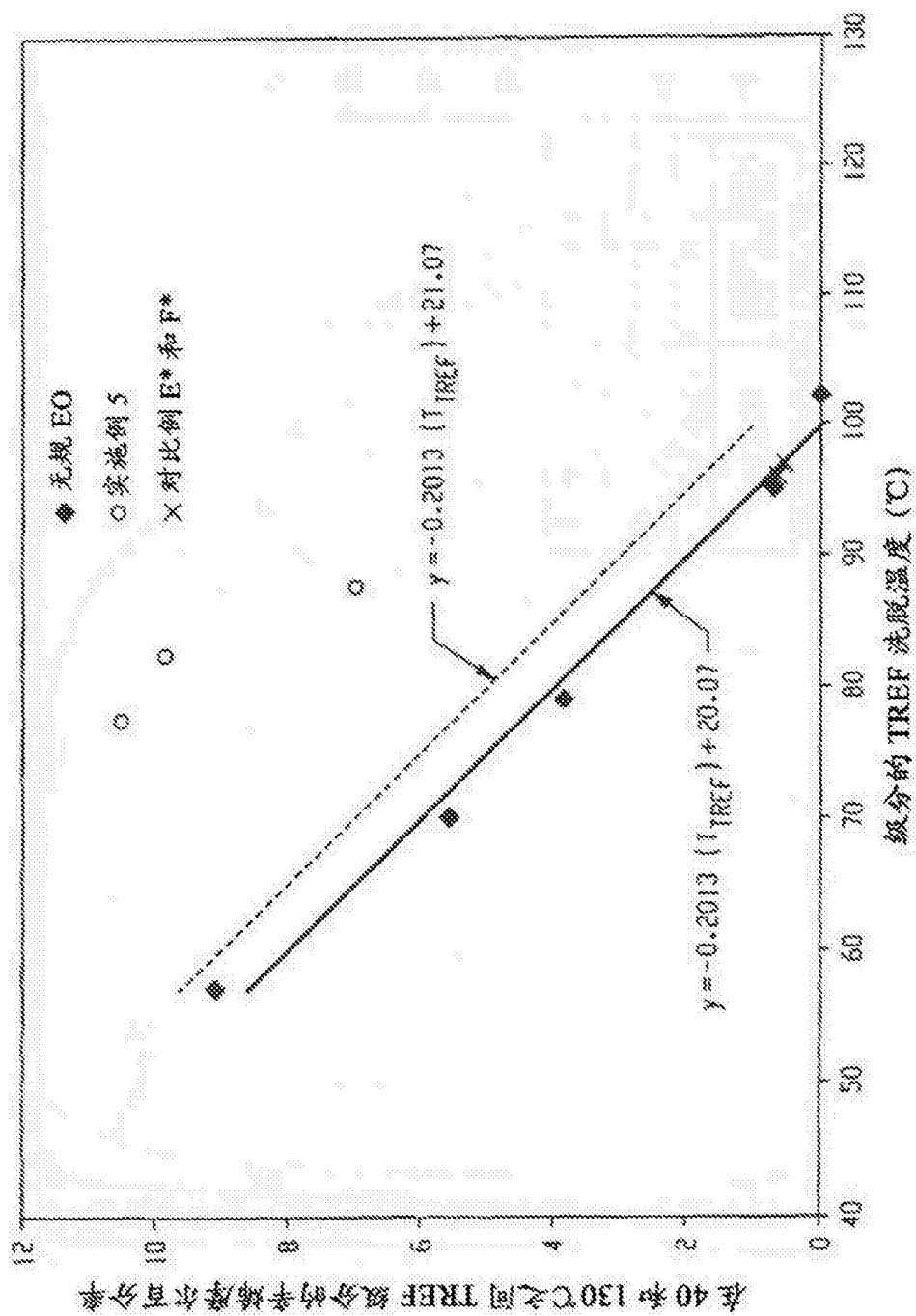


图4

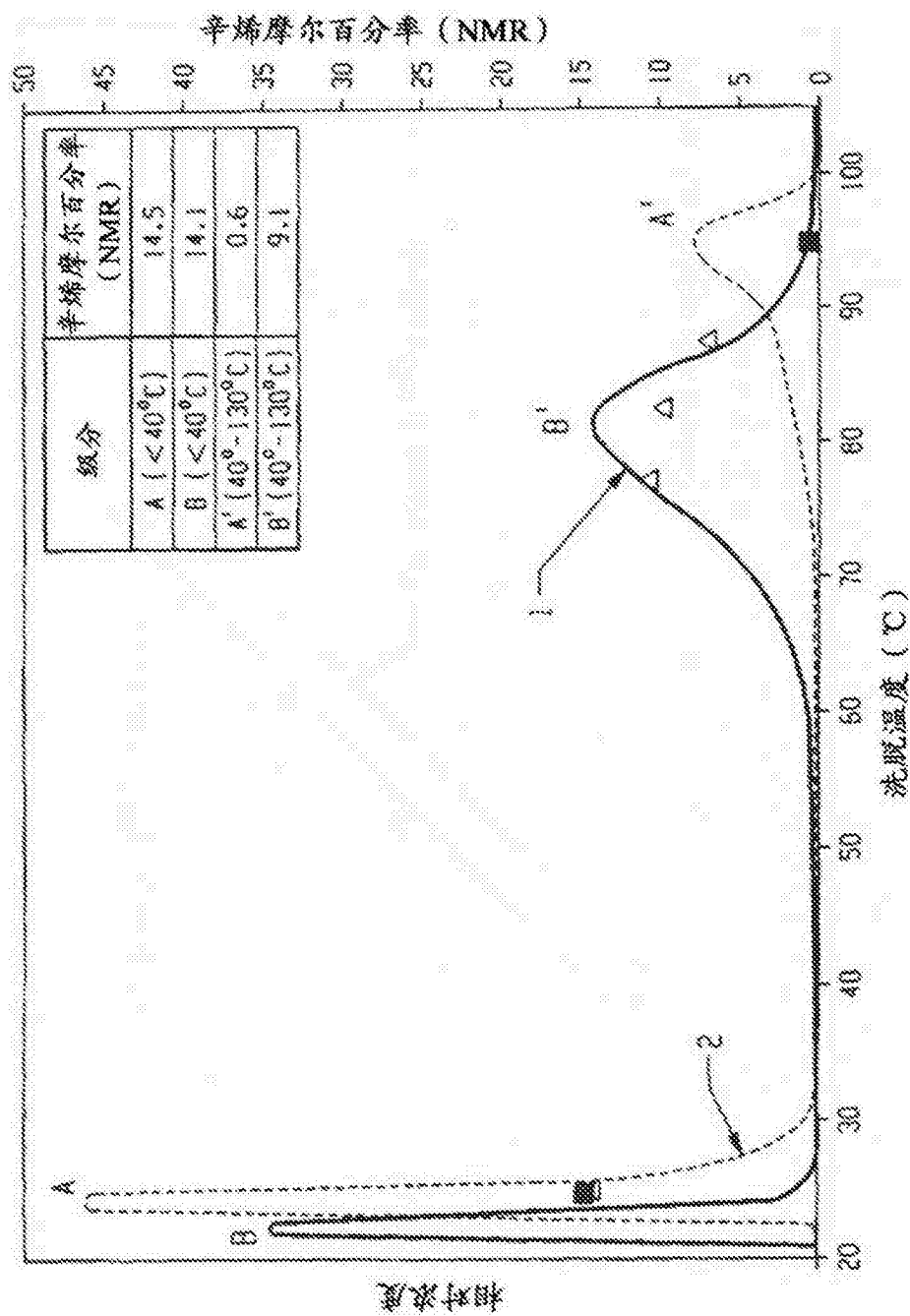


图5

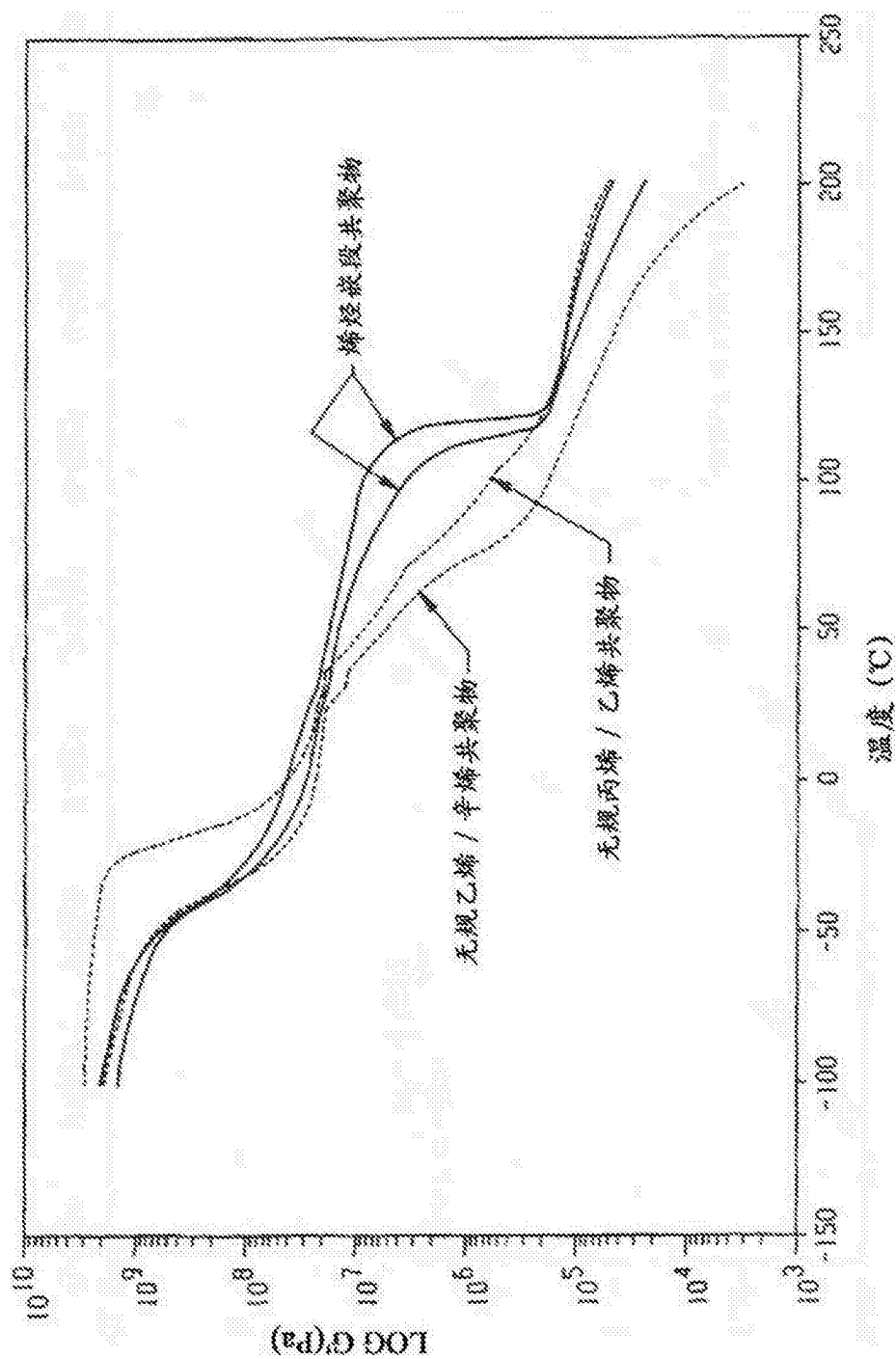


图6

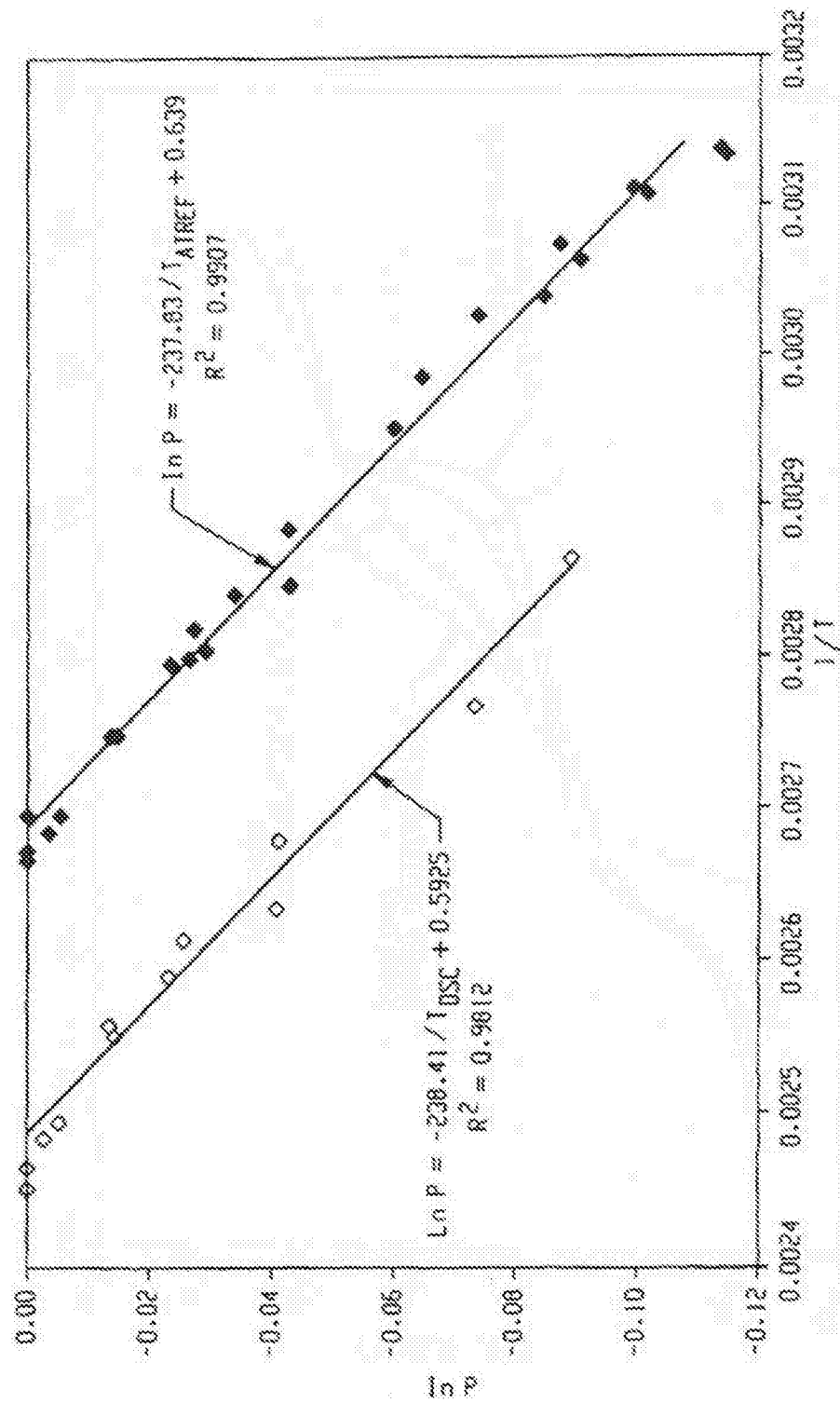


图7

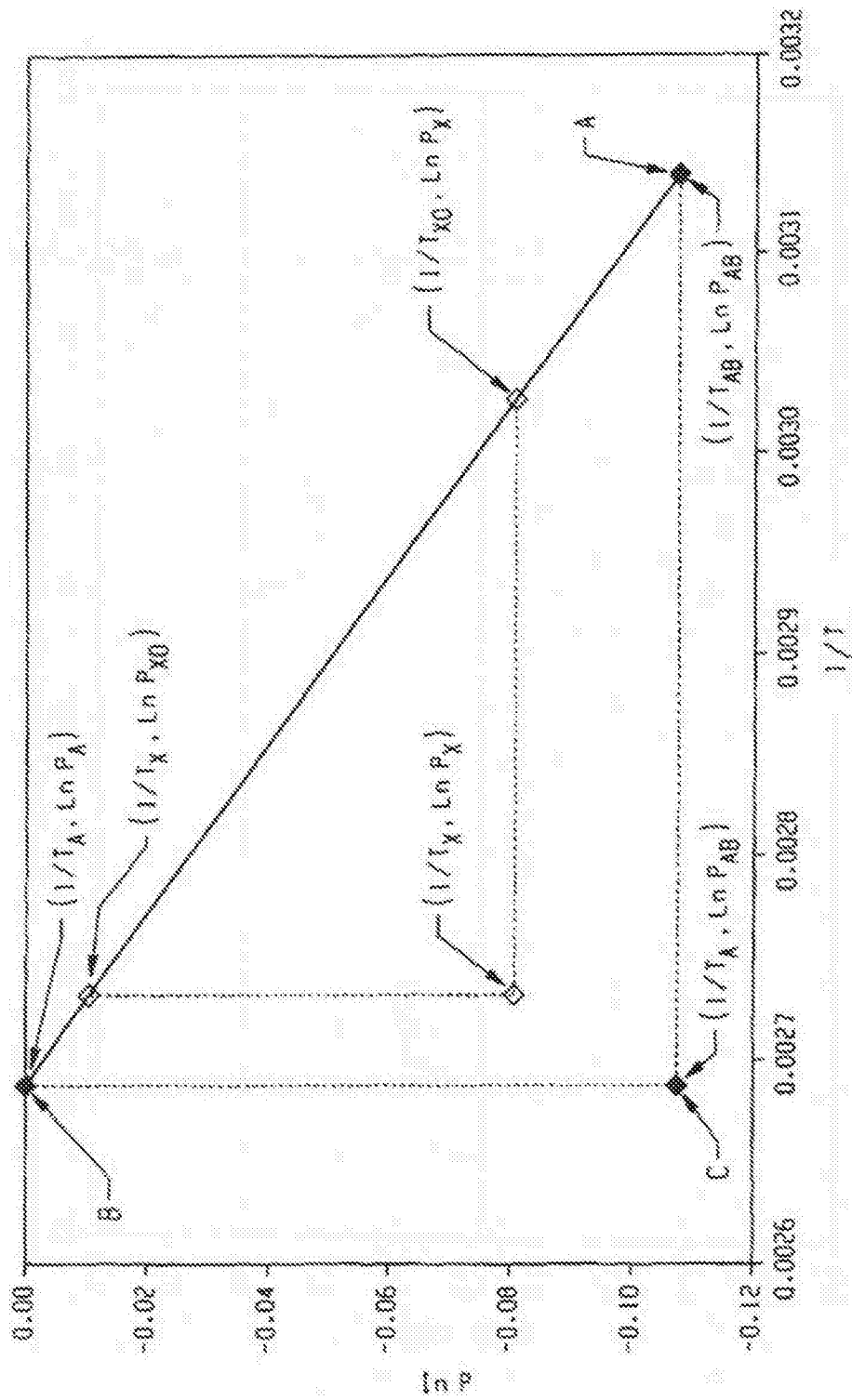


图8

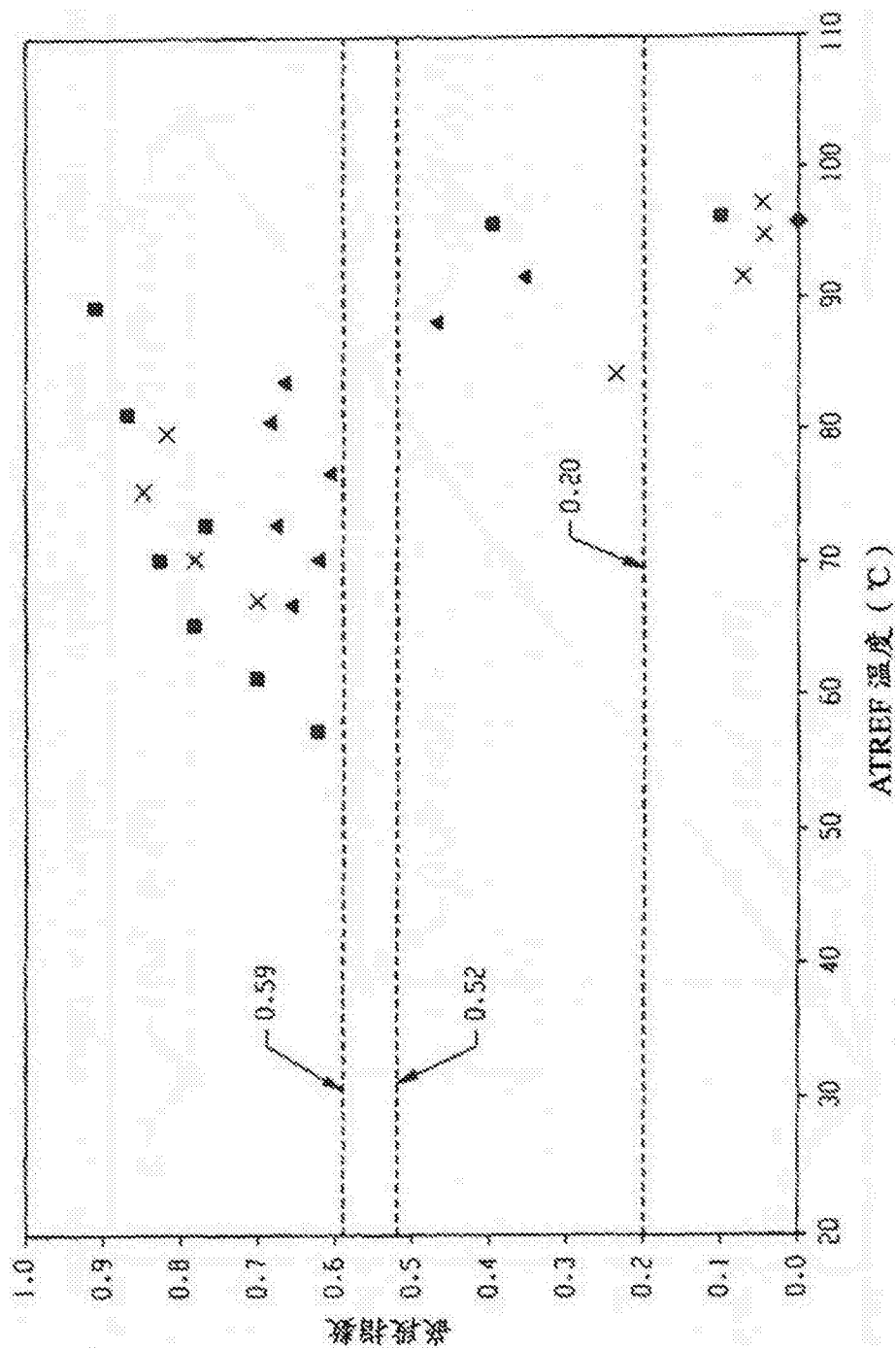


图9

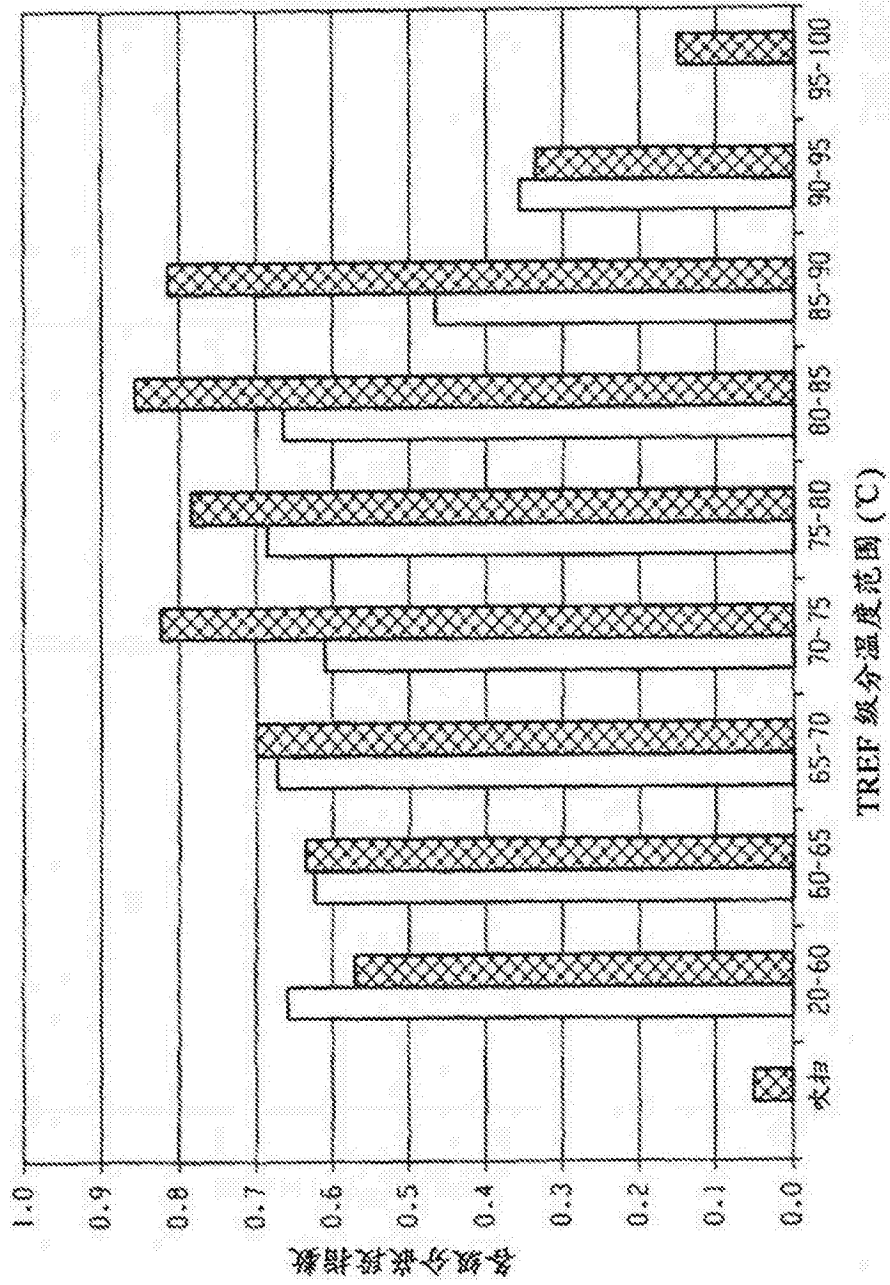


图10

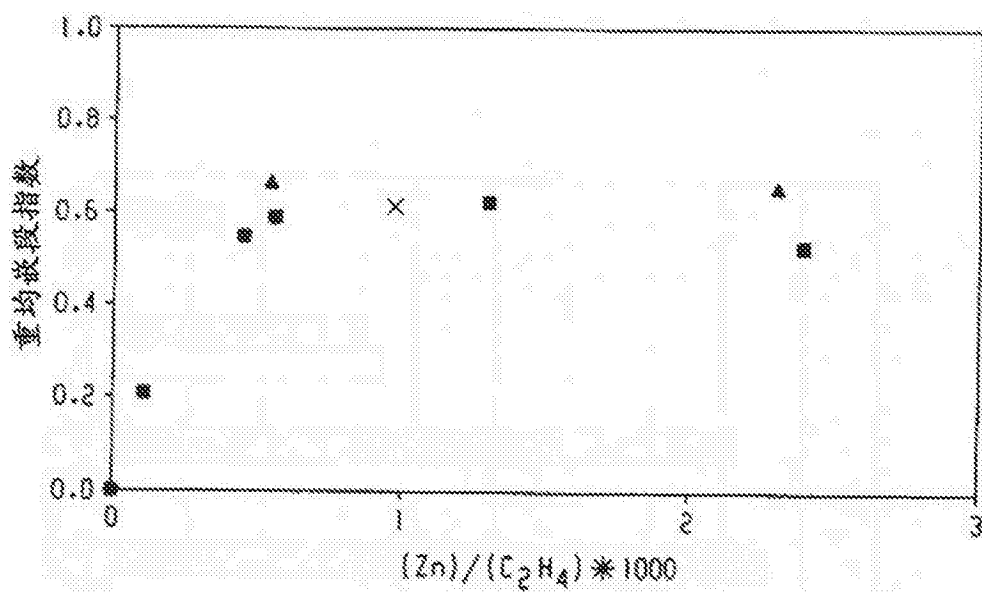


图11

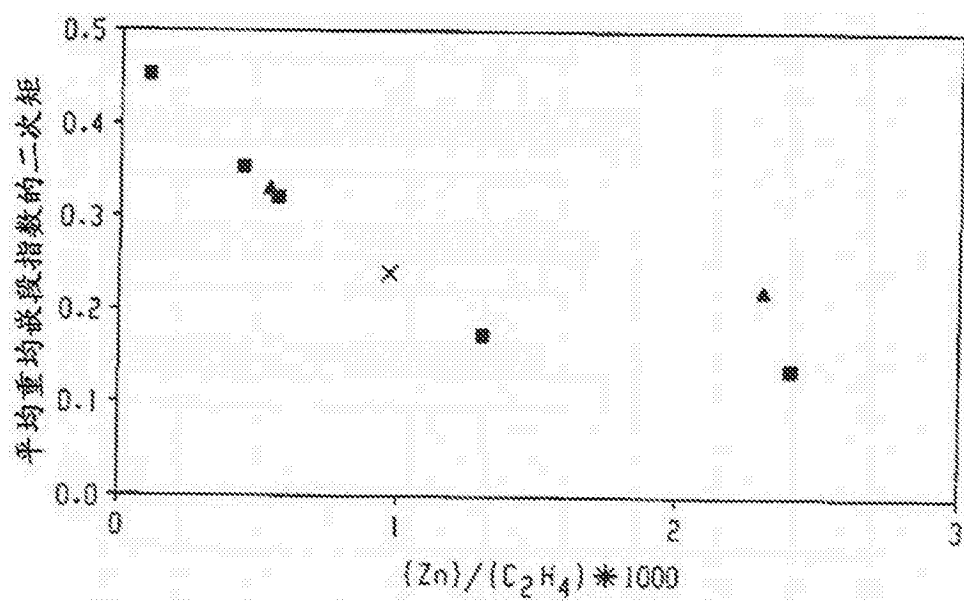


图12

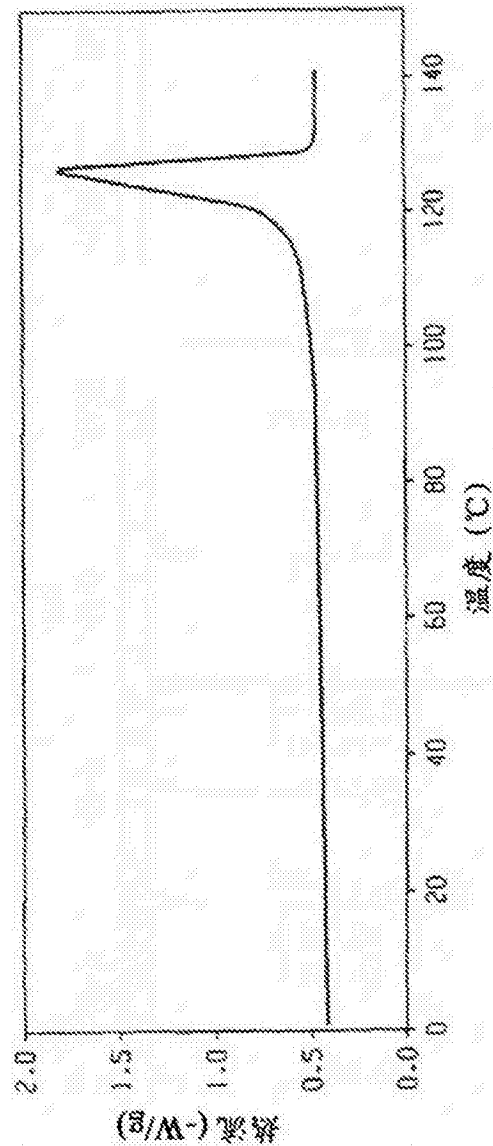


图13

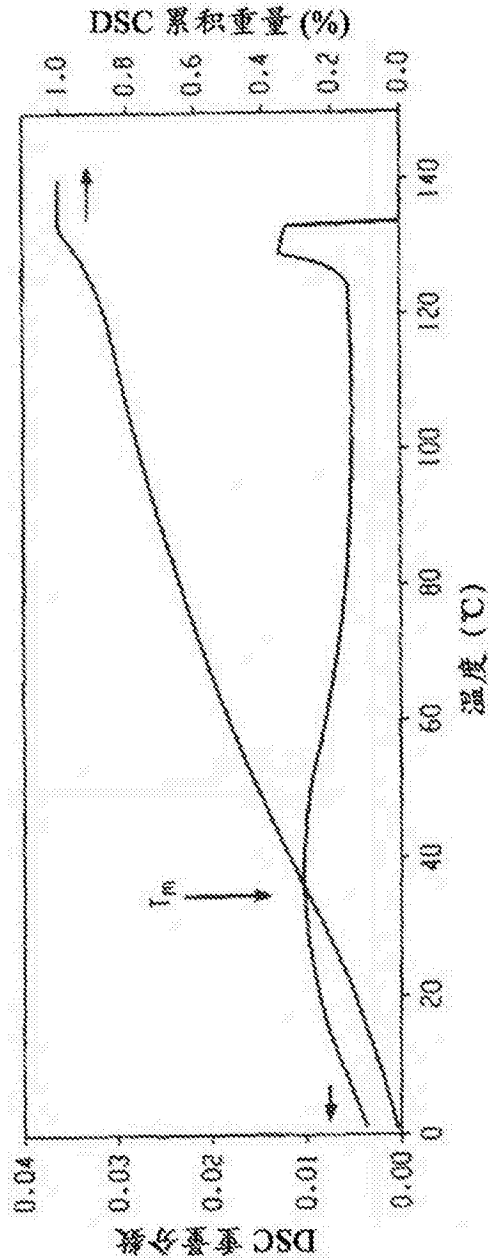


图14

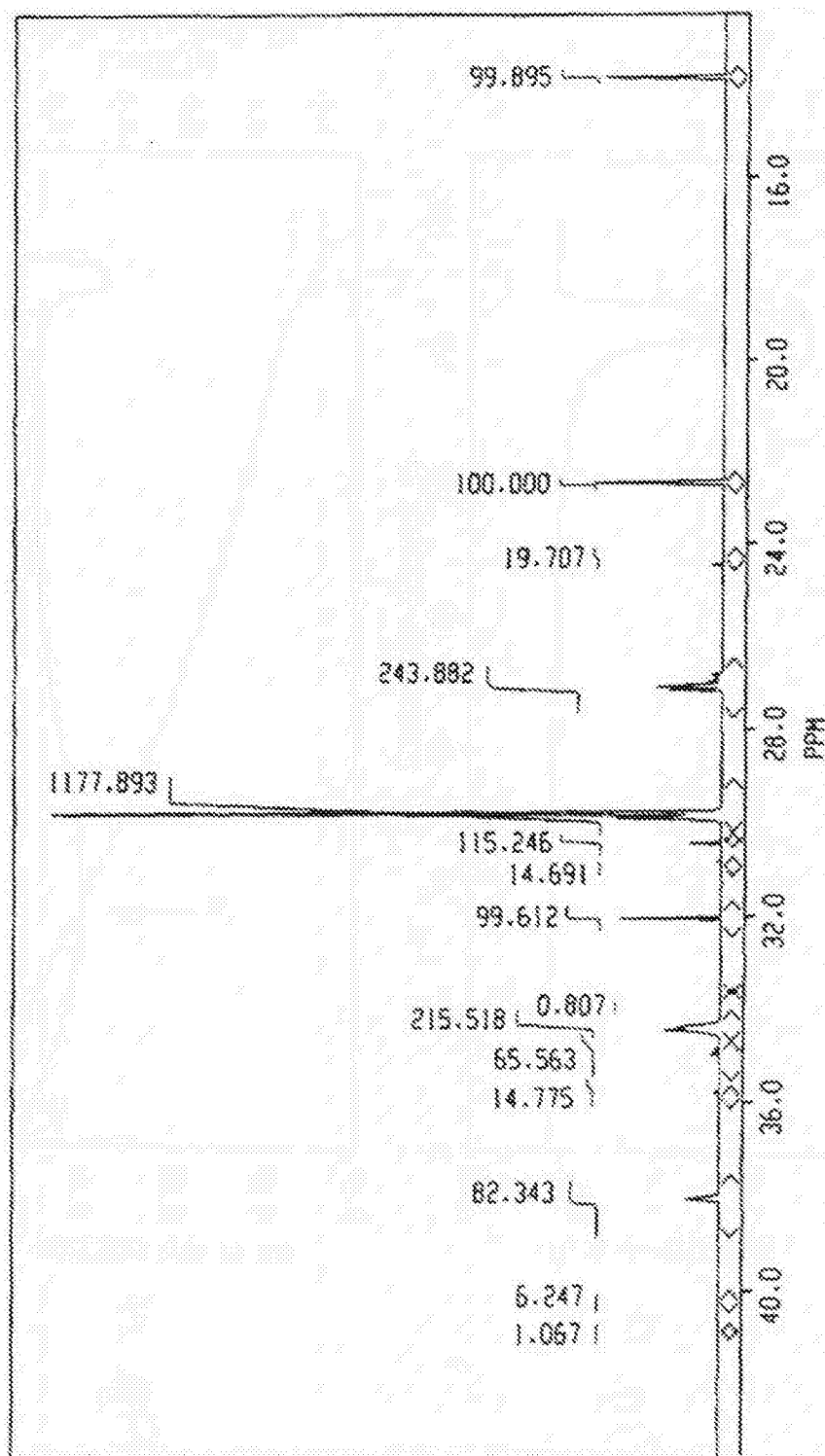


图15

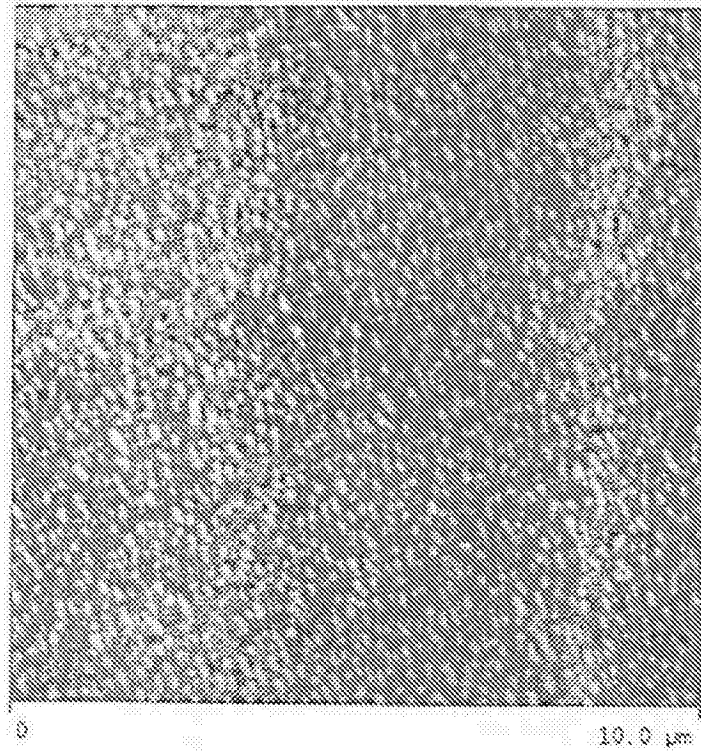


图16

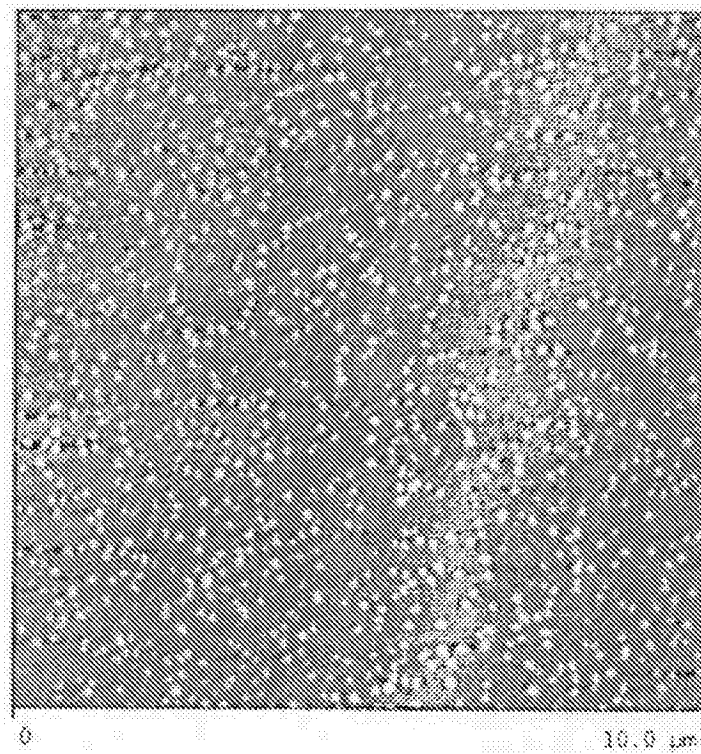


图17

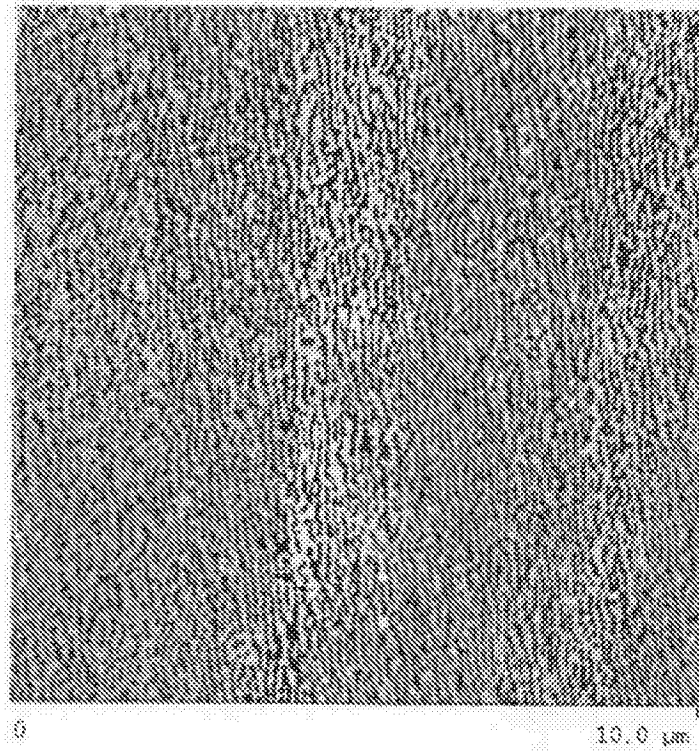


图18

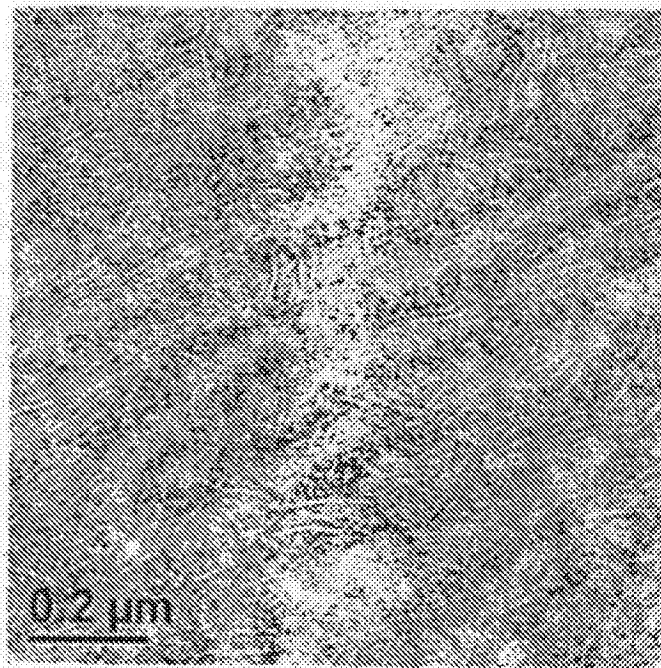


图19

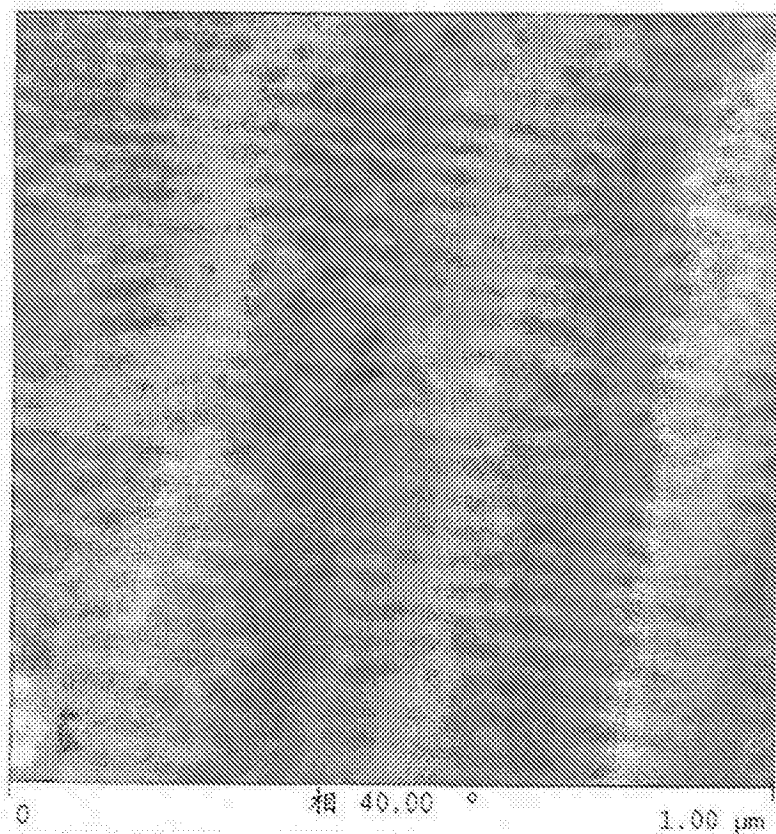


图20

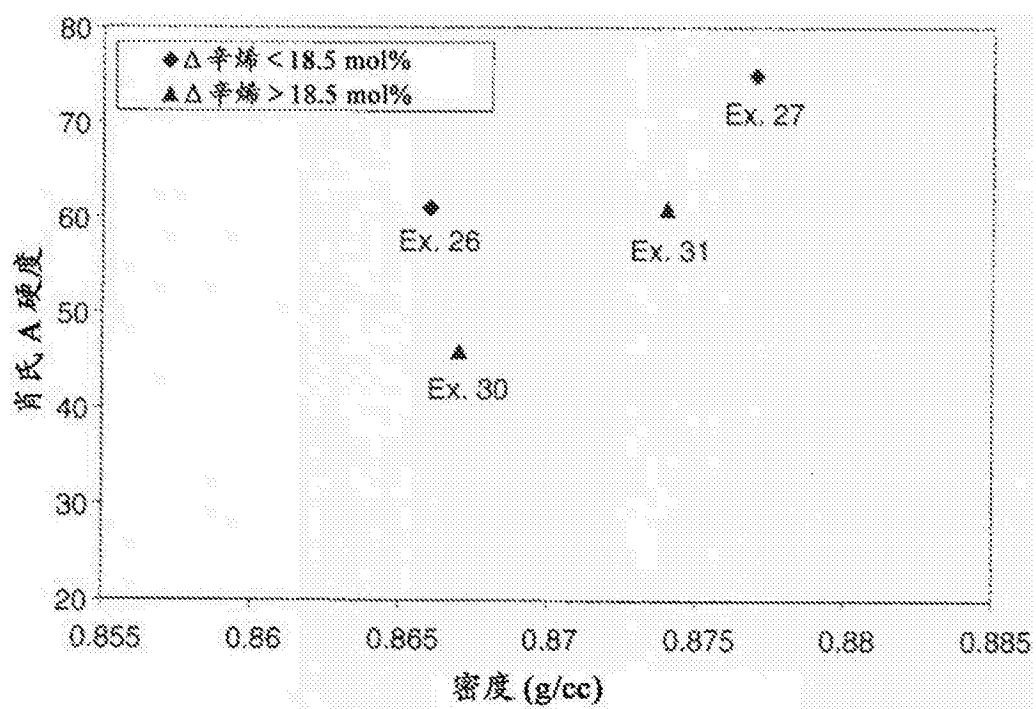


图21

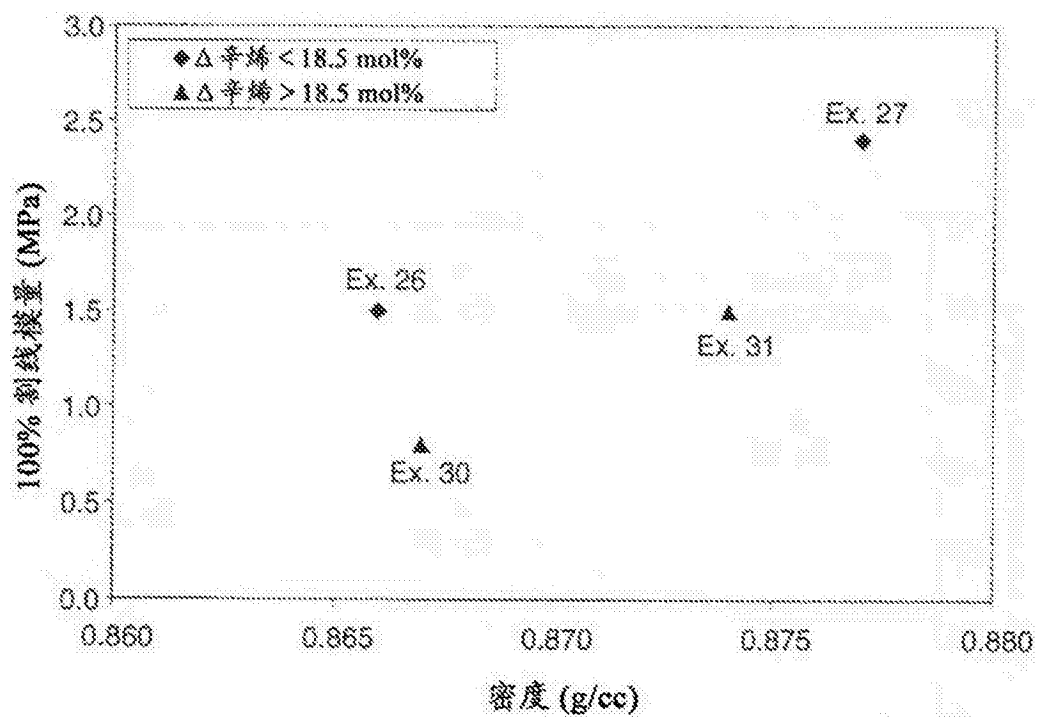


图22

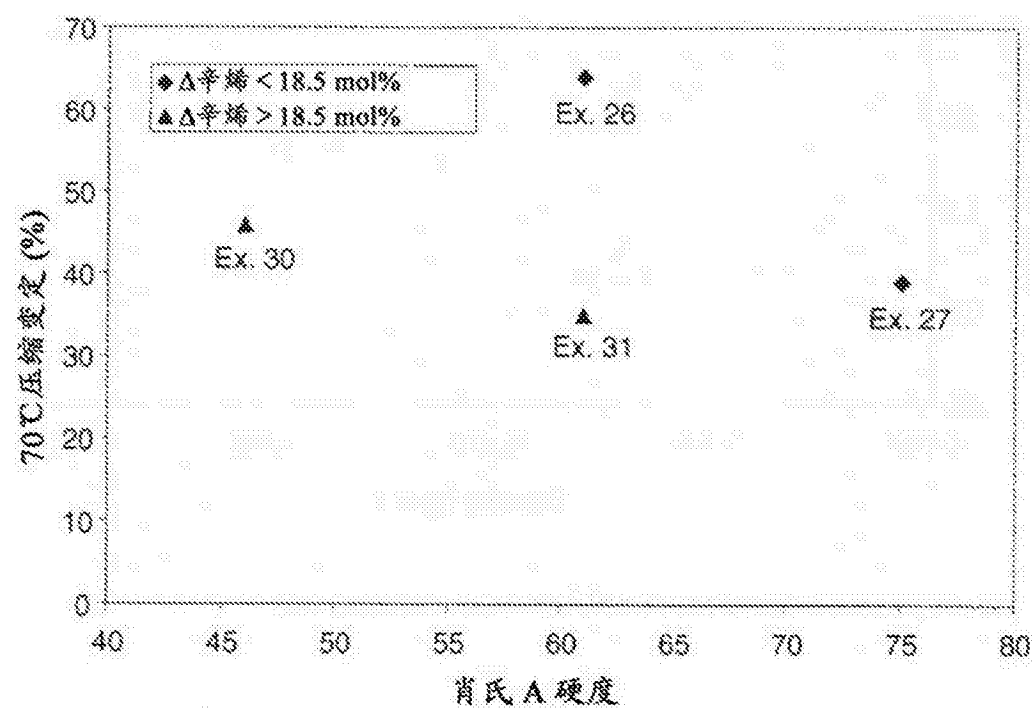


图23

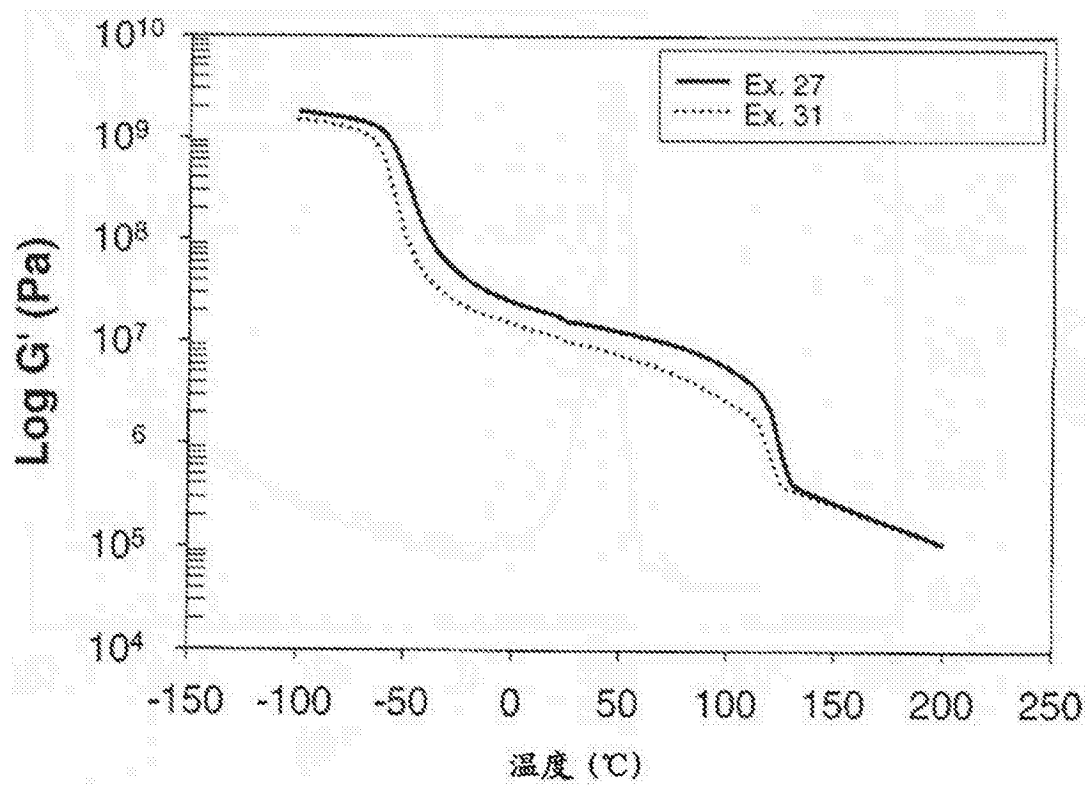


图24

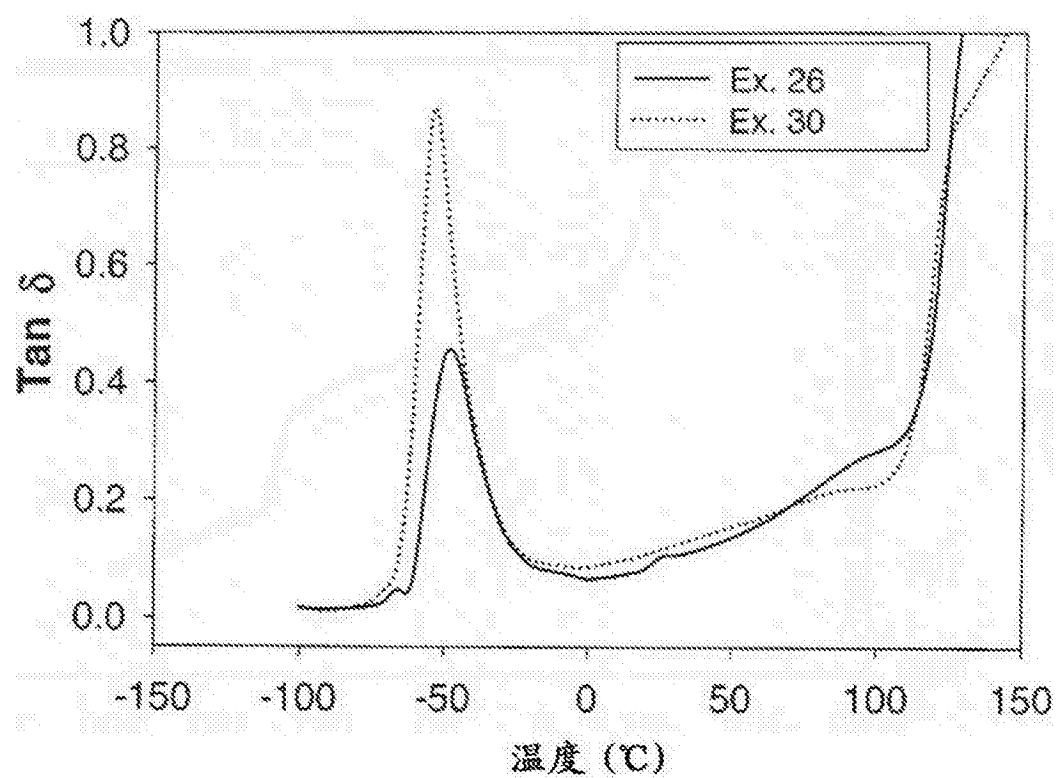


图25

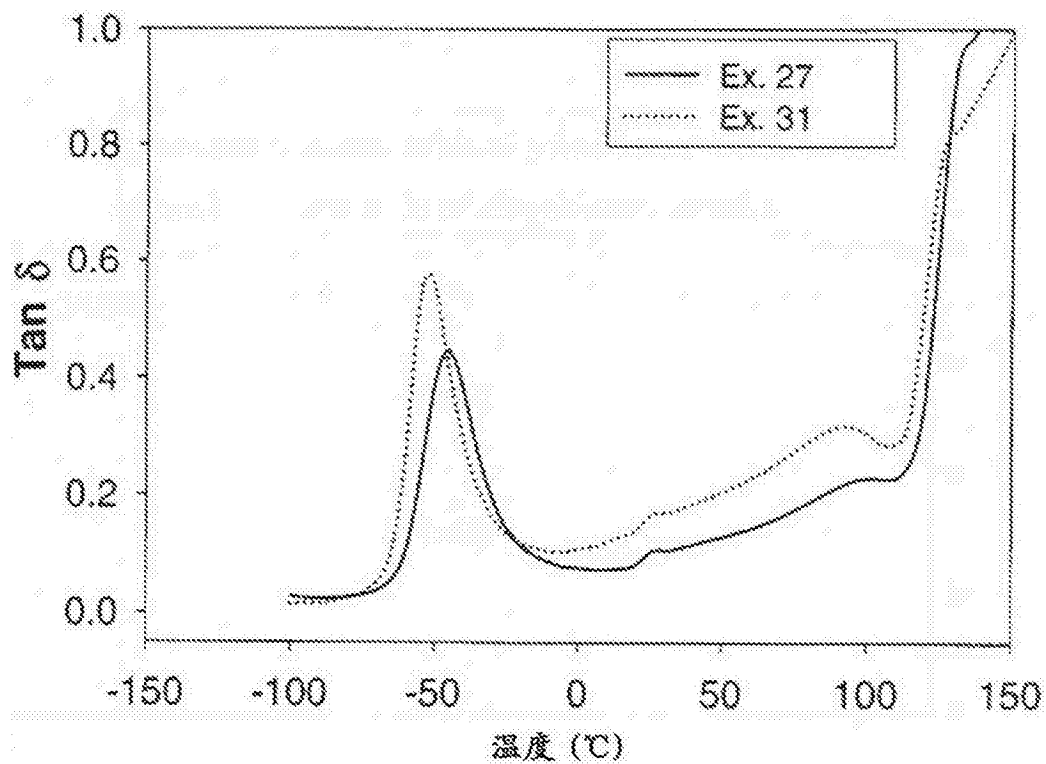


图26

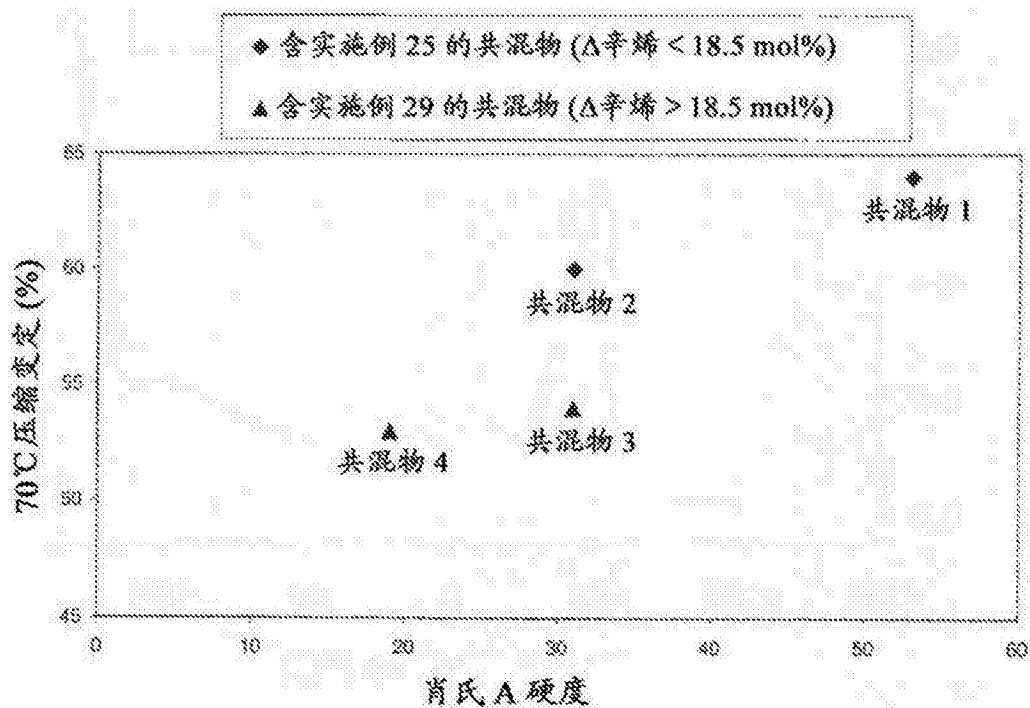


图27

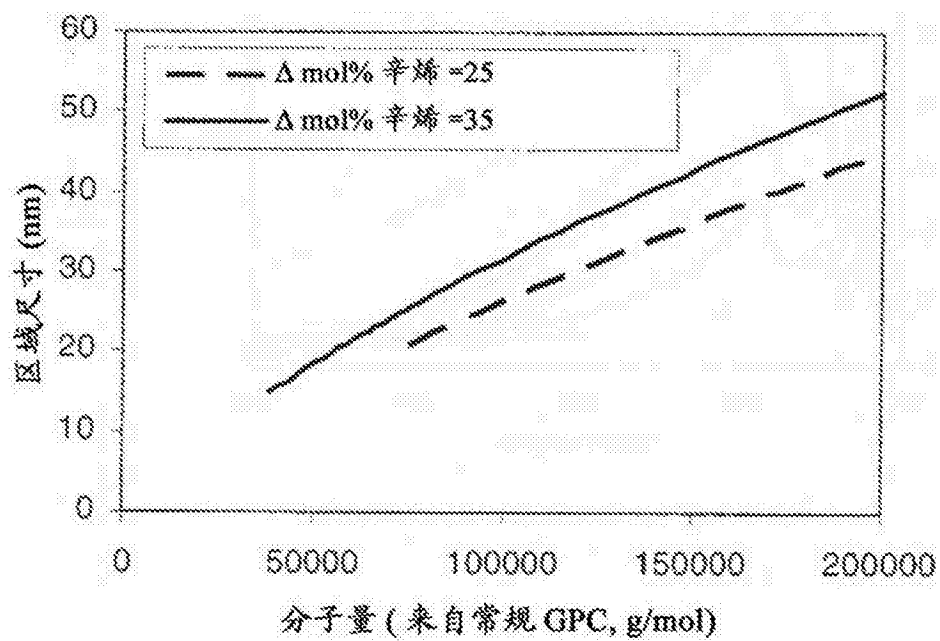


图28

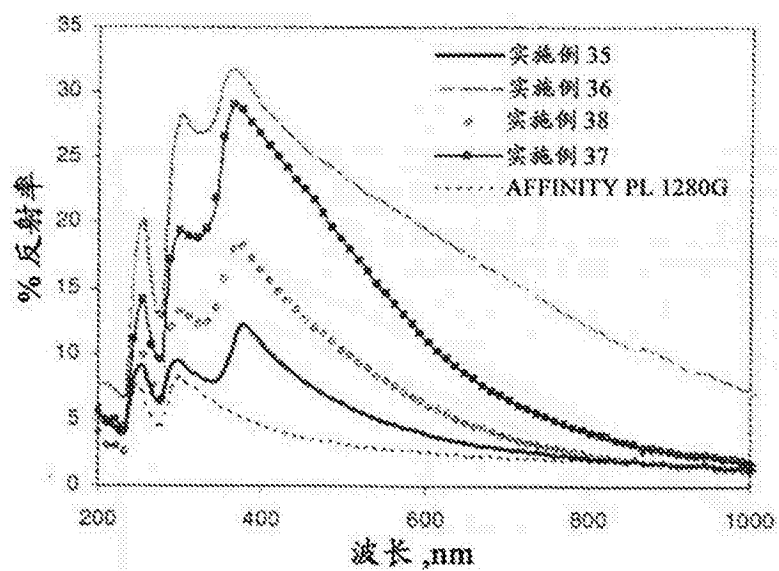


图29

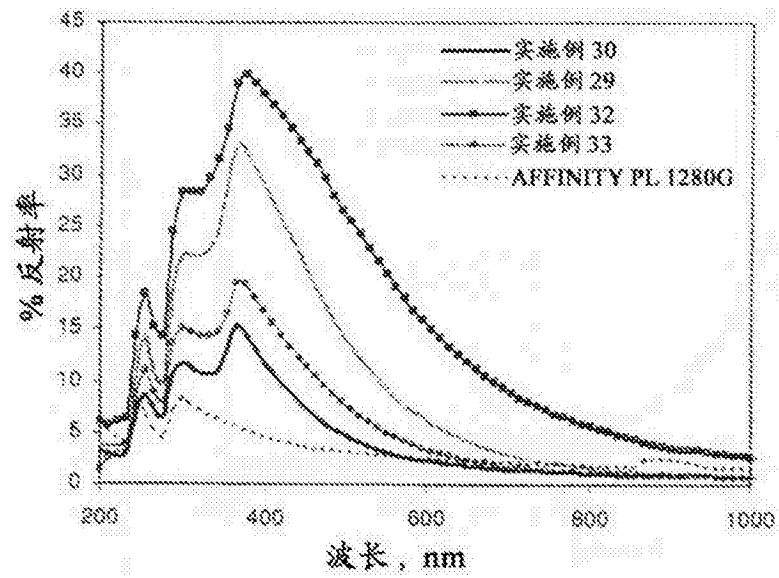


图30

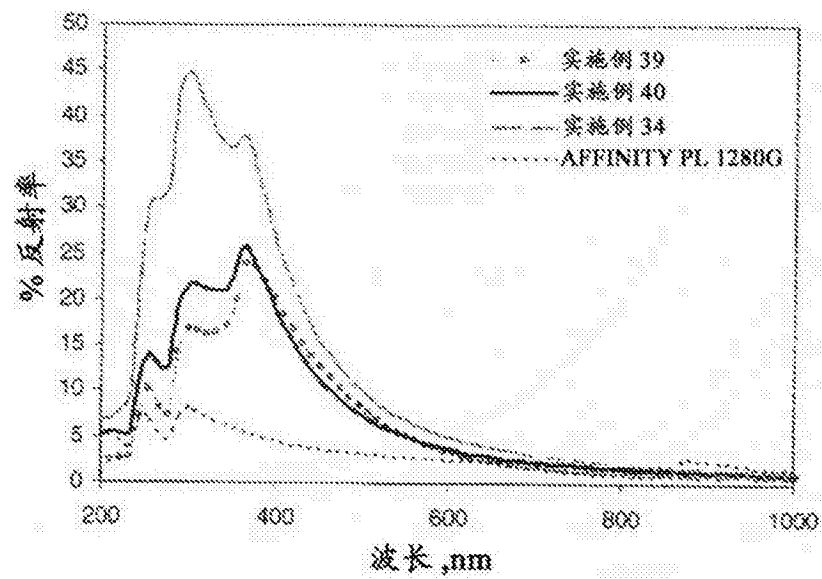


图31

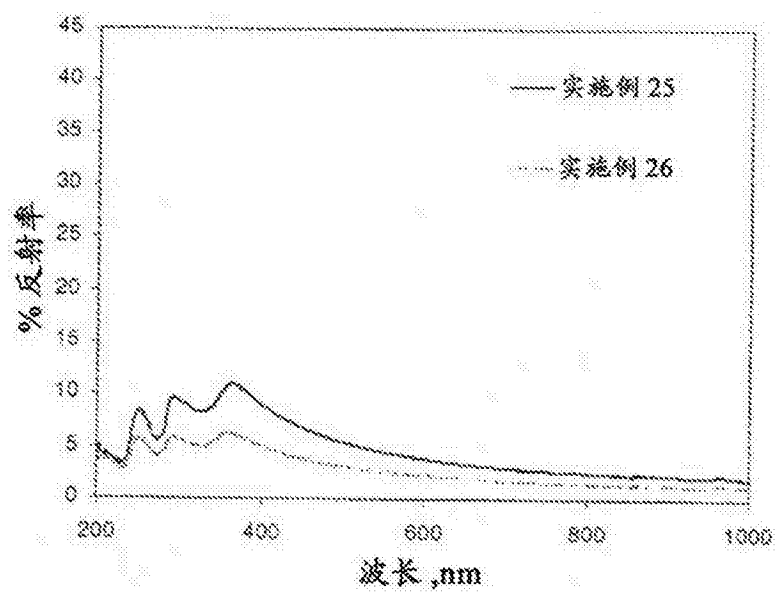


图32

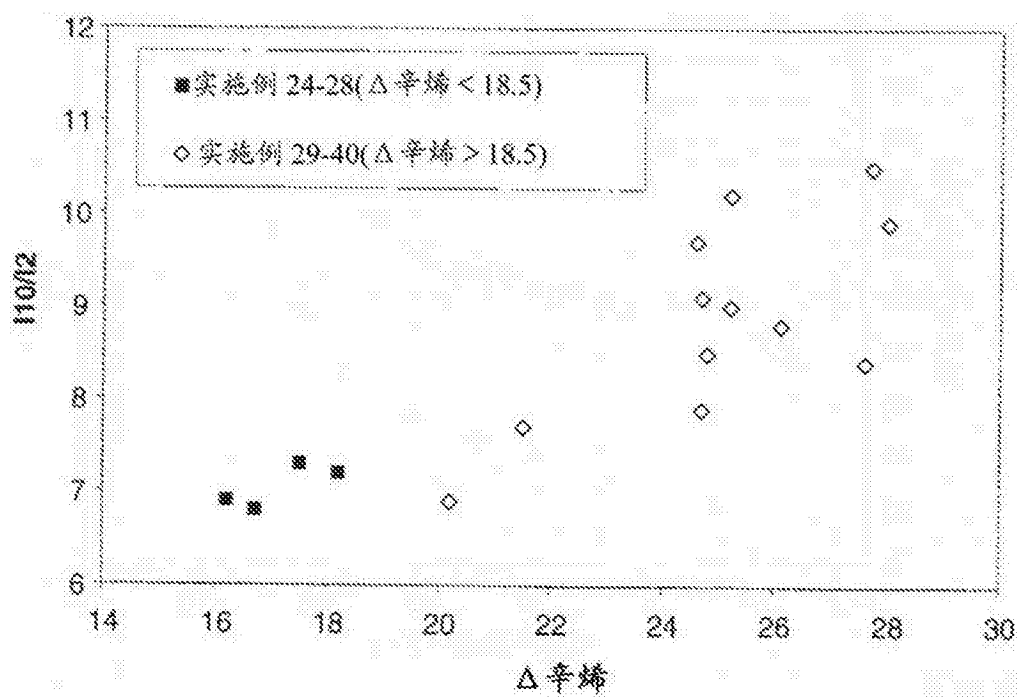


图33

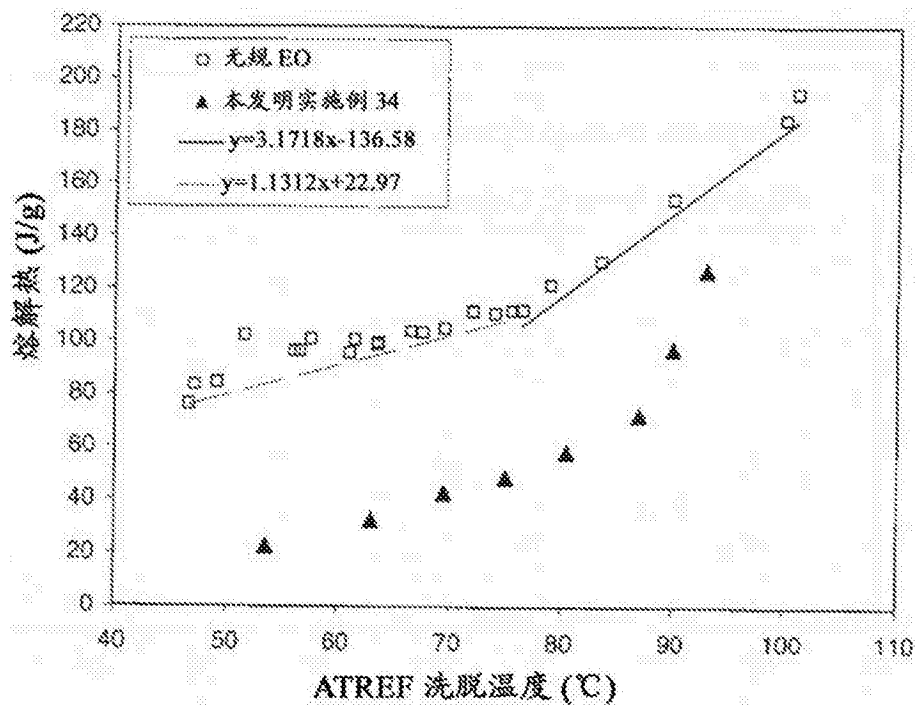


图34

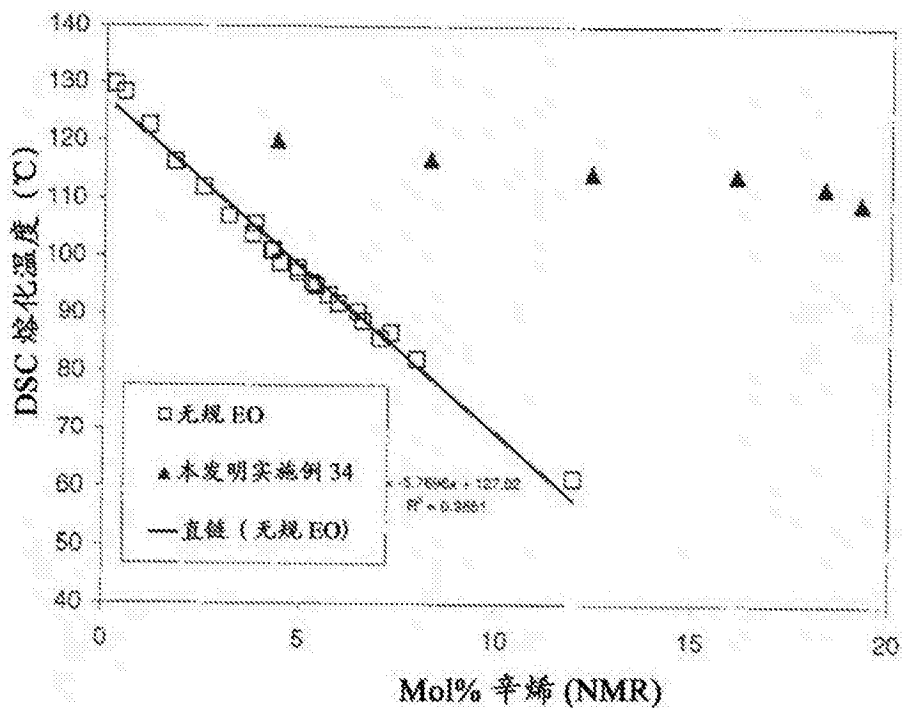


图35