



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110891984 A

(43)申请公布日 2020.03.17

(21)申请号 201880047110.X

(22)申请日 2018.08.03

(30)优先权数据

17184882.3 2017.08.04 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/071107 2018.08.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/025581 EN 2019.02.07

(71)申请人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

(72)发明人 R·马尔基尼 S·斯巴塔罗

R·皮卡

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

C08F 10/08(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C09J 123/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

具有高熔体流动速率的丁烯-1聚合物

(57)摘要

一种丁烯-1聚合物,其具有:a)根据ISO133在190℃下以2.16kg的负荷测量的100至300g/10min的熔体流动速率值;b)在135℃下在四氢萘(THN)中测量的等于低于0.70dl/g的特性粘度(IV);c)等于或低于2.8的Mw/Mn值;d)90,000g/mol或更高的Mz值;e)当存在共聚单体时至多10摩尔%的共聚单体含量。

1. 一种丁烯-1聚合物,其具有:

a) MFR值,为100至300g/10min.,优选110至300g/10min.,更优选150至250g/10min.,根据ISO1133在190℃下以2.16kg的负荷测量;

b) 在135℃下在四氢萘(THN)中测量的特性粘度(IV),等于低于0.70dl/g,或等于或低于0.65dl/g,特别是0.50dl/g至0.70dl/g或0.50dl/g至0.65dl/g;

c) M_w/M_n 值,其中 M_w 是重均摩尔质量, M_n 是数均摩尔质量,两者均通过GPC(凝胶渗透色谱)测量,等于或低于2.8,特别是等于或低于2.5,在所有情况下下限为1.5;

d) M_z 值,为90,000g/mol或更高,或100,000g/mol或更高,特别是90,000至200,000g/mol或100,000至190,000g/mol;

e) 共聚单体含量,当存在共聚单体时,为至多10摩尔%,特别是1摩尔%至10摩尔%,或4摩尔%至10摩尔%,或6.5摩尔%至10摩尔%。

2. 根据权利要求1所述的丁烯-1聚合物,其具有25J/g或更小的 DH_{TmII} 值,以对应于10℃/min的扫描速度测量。

3. 根据权利要求1所述的丁烯-1聚合物组合物,其具有 M_w ,等于或大于50,000g/mol,或等于或大于70,000g/mol,特别是50,000至180,000g/mol,或70,000至150,000g/mol。

4. 根据权利要求1所述的丁烯-1聚合物,其具有-18℃或更低的玻璃化转变温度。

5. 一种制备根据权利要求1所述的丁烯-1聚合物的工艺,所述工艺包括在茂金属催化剂存在下聚合所述单体,所述茂金属催化剂可通过使以下物质接触而获得:

-立体刚性茂金属化合物;

-铝氧烷或能够形成烷基茂金属阳离子的化合物;以及任选地,

-有机铝化合物。

6. 制品,由根据权利要求1所述的丁烯-1聚合物组成或包含根据权利要求1所述的丁烯-1聚合物。

7. 根据权利要求6所述的制品,其为膜或纤维形式。

8. 热熔粘合剂组合物,由根据权利要求1所述的丁烯-1聚合物组合物组成或包含根据权利要求1所述的丁烯-1聚合物组合物。

具有高熔体流动速率的丁烯-1聚合物

技术领域

[0001] 本公开涉及一种丁烯-1聚合物,其具有不小于100g/min的熔体流动速率,根据标准ISO1133在190℃下以2.16kg的负荷测量,因此在熔融状态下具有高流动性。

[0002] 丁烯-1聚合物提供良好的拉伸性能、低硬度、低挠曲模量和低玻璃化转变温度,同时仍然保持可测量的结晶度。

[0003] 本发明的丁烯-1聚合物具有许多应用。特别地,本发明丁烯-1聚合物可用于生产膜和纤维,作为热熔粘合剂的组分,作为聚合物添加剂以增强聚合物组合物的流变学、机械和光学性能,或作为润滑剂的流化剂。

背景技术

[0004] 先前已经描述了具有高熔体流动的丁烯-1聚合物,特别是在US4677025、US4960820、W02006045687和W02015074830中。由于它们有价值的性能(例如化学惰性、机械性能和无毒性),这些聚合物已经用于许多应用领域。

[0005] 特别地,由于它们在熔融状态下的高流动性和它们的物理性能,具有高熔体流动速率的丁烯-1聚合物可用于生产膜和纤维,任选地与其它聚烯烃共混,以及用于各种热熔制剂中。

[0006] 如US4677025中所述,丁烯-1聚合物的分子量和分子量分布对最终聚合物性能有影响

[0007] 现已发现,通过适当选择分子量、分子量分布和熔体流动速率(这可以通过使用茂金属催化剂来实现),获得了有利的性能分布。

发明内容

[0008] 因此,本公开提供了丁烯-1聚合物,其具有:

[0009] a) 熔体流动速率值,为100至300g/10min.,优选110至300g/10min.,更优选150至250g/10min.,根据ISO1133在190℃下以2.16kg的负荷测量;(下文称为“MFR”);

[0010] b) 在135℃下在四氢萘(THN)中测量的特性粘度(IV),等于低于0.70dl/g,或等于或低于0.65dl/g,特别是0.50dl/g至0.70dl/g或0.50dl/g至0.65dl/g;

[0011] c) M_w/M_n 值,其中 M_w 是重均摩尔质量, M_n 是数均摩尔质量,两者均通过GPC(凝胶渗透色谱)测量,等于或低于2.8,特别是等于或低于2.5,在所有情况下下限为1.5;

[0012] d) M_z 值,为90,000g/mol或更高,或100,000g/mol或更高,特别是90,000至200,000g/mol或100,000至190,000g/mol;

[0013] e) 共聚单体含量,当存在共聚单体时,为至多10摩尔%,特别是1摩尔%至10摩尔%,或4摩尔%至10摩尔%,或6.5摩尔%至10摩尔%。

[0014] 本文提供的丁烯-1聚合物可以直接在聚合中获得,而不需要使用自由基生成剂如过氧化物来增加MFR值,因此避免了由引入自由基生成剂导致的化学污染和令人不快的气味。

[0015] 这样的丁烯-1聚合物具有低挠曲模量、高断裂伸长率值和低玻璃化转变温度,它们在膜和纤维中是有用的性能,其中本发明的丁烯-1聚合物可用于与通常用于生产所述制品的其它聚烯烃(特别是丙烯聚合物)共混,以及还可用于热熔组合物中。

具体实施方式

[0016] 从以上定义可以清楚地看出,本发明的丁烯-1聚合物可以是均聚物或丁烯-1共聚物。丁烯-1共聚物可包含一种或多种选自乙烯和高级 α -烯烃的共聚单体。

[0017] 在丁烯-1共聚物中,除了乙烯之外或作为乙烯的替代物,可作为共聚单体存在的高级 α -烯烃的具体实例为式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的 α -烯烃,其中R为甲基或含有3-8或3-6个碳原子的烷基,例如丙烯、己烯-1、辛烯-1。

[0018] 然而,乙烯是优选的共聚单体。

[0019] 本发明的丁烯-1聚合物具有可测量的结晶度,如通过在差示扫描量热法(DSC)图案中存在结晶丁烯-1聚合物的熔融温度峰所证明的。

[0020] 特别地,本发明丁烯-1聚合物在第二DSC加热扫描中显示一个或多个熔融峰。这些温度峰通常在等于或低于 90°C ,或等于或低于 85°C ,特别是 40°C - 90°C ,或 45°C - 85°C ,或 45°C 至 80°C ,或 45°C 至 70°C 的温度下出现,归因于丁烯-1聚合物的晶型II的熔点(T_{mII}),并且将峰(或多个峰)下的面积作为总熔融焓(ΔH_{TmII})。然而,如果存在一个以上的峰,则取最高(最强)的峰作为 T_{mII} 。

[0021] 本发明丁烯-1聚合物的具体总 ΔH_{TmII} 值为 25J/g 或更小,特别是 0.2 - 25J/g ,或 0.2 - 20J/g ,以对应于 10°C/min 的扫描速度测量。

[0022] 此外,本发明丁烯-1聚合物显示一个或多个熔融峰,通常发生在老化后进行的DSC加热扫描中的在等于或低于 100°C ,或等于或低于 88°C ,特别是 30°C 至 100°C ,或 30°C 至 90°C ,或 30°C 至 88°C ,或 30°C 至 75°C 的温度下。这样的—个或多个温度峰归因于丁烯-1聚合物的熔点晶型I(T_{mI}),峰(或多个峰)下的面积作为总熔融焓(ΔH_{TmI})。然而,如果存在一个以上的峰,则取最高(最强)的峰作为 T_{mI} 。

[0023] 本发明丁烯-1共聚物的具体总 ΔH_{TmI} 值为 65J/g 或更小,或 45J/g 或更小,特别是 25 - 65J/g ,或 30 - 45J/g ,以对应于 10°C/min 的扫描速度测量。

[0024] 本发明的1-丁烯聚合物还可具有可检测含量的晶型III。可以通过X射线衍射法检测晶型III,该方法在聚合物科学杂志B部分:聚合物快报第1卷,第11期,第587-591页,1963年11月(Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters Volume 1, Issue 11, pages 587-591, November 1963),或大分子,第35卷,第7号,2002年(Macromolecules, Vol. 35, No. 7, 2002)中进行了描述。

[0025] 本发明丁烯-1聚合物的具体X-射线结晶度值为 10% - 45% ,特别是 15% - 35% 。

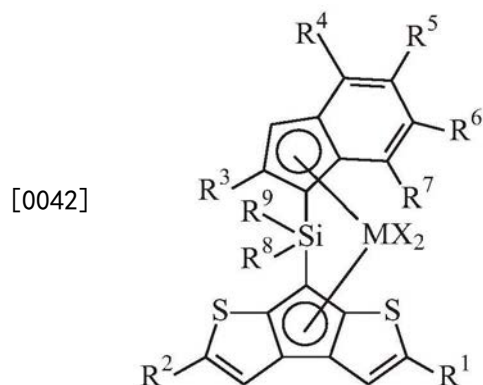
[0026] 此外,本发明的丁烯-1聚合物优选具有以下进一步特征中的至少一种:

[0027] - M_w ,等于或大于 $50,000\text{g/mol}$,或等于或大于 $70,000\text{g/mol}$,特别是 $50,000$ 至 $180,000\text{g/mol}$,或 $70,000$ 至 $150,000\text{g/mol}$;

[0028] -用在 150.91MHz 下操作的 ^{13}C -NMR测量的全同立构五单元组(mmmm),高于 90% ;特别是高于 93% 或高于 95% ;

[0029] -用在 150.91MHz 下操作的 ^{13}C -NMR不可检测的4,1插入物;

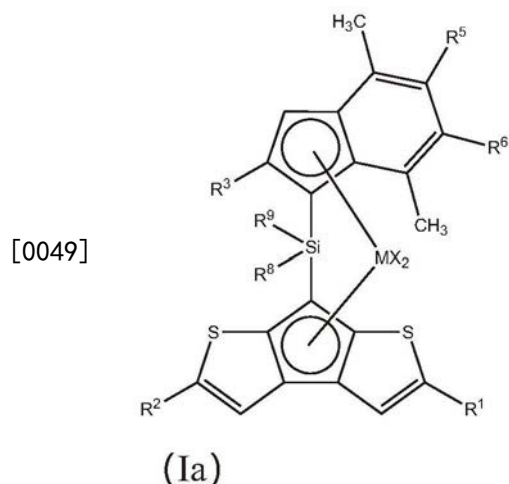
- [0030] -黄度指数,低于0;特别是0至-10或-1至-9或-1至-5;
- [0031] -肖氏D值,等于或低于50,或等于或低于45,特别是15至50或15至45;
- [0032] -断裂拉伸应力,根据ISO527测量,为10MPa至45MPa,特别是15MPa至35MPa;
- [0033] -断裂拉伸伸长率,根据ISO527测量,为400%至900%;特别是450%至700%;
- [0034] -玻璃化转变温度,为-16℃或更低,特别是-17℃或更低,或-19℃或更低,其中下限为-23℃。
- [0035] -密度,为0.880g/cm³或更大,特别是0.885g/cm³或更大;其中该上限是0.0.91g/cm³,或0.899g/cm³;
- [0036] -在0℃下可溶于二甲苯的部分的含量,为95重量%或更高,至多100重量%。
- [0037] 丁烯-1聚合物可通过在茂金属催化剂体系存在下聚合单体而获得,所述茂金属催化剂体系可通过使以下物质接触而获得:
- [0038] -立体刚性茂金属化合物;
- [0039] -铝氧烷或能够形成烷基茂金属阳离子的化合物;和任选地,
- [0040] -有机铝化合物。
- [0041] 优选地,立体刚性茂金属化合物属于下式(I):



- [0043] 其中:
- [0044] M是选自属于第4族的过渡金属的原子;优选M是锆;
- [0045] X,彼此相同或不同,是氢原子,卤素原子,R、OR、OR'、OSO₂CF₃、OCOR、SR、NR₂或PR₂基团,其中R是直链或支链的,饱和或不饱和的C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、C₆-C₂₀芳基、C₇-C₂₀烷基芳基或C₇-C₂₀芳基烷基,任选地包含属于元素周期表第13-17族的杂原子;和R'是C₁-C₂₀亚烷基,C₆-C₂₀亚芳基,C₇-C₂₀烷基亚芳基或C₇-C₂₀芳基亚烷基;优选地,X是氢原子,卤素原子,OR'或R基团;更优选X是氯或甲基;
- [0046] R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和R⁹,彼此相同或不同,是氢原子,或直链或支链的,饱和或不饱和的C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、C₆-C₂₀芳基、C₇-C₂₀烷基芳基或C₇-C₂₀芳基烷基,任选地包含属于元素周期表第13-17族的杂原子;或者R⁵和R⁶,和/或R⁸和R⁹可以任选地形成饱和或不饱和的5或6元环,所述环可以带有C₁-C₂₀烷基作为取代基;条件是R⁶或R⁷中的至少一个是直链或支链的,饱和或不饱和的C₁-C₂₀烷基,任选地包含属于元素周期表第13-17族的杂原子;优选C₁-C₁₀烷基;
- [0047] R³和R⁴,彼此相同或不同,是直链或支链的,饱和或不饱和的C₁-C₂₀烷基,任选地含有属于元素周期表第13-17族的杂原子;优选R³和R⁴彼此相同或不同为C₁-C₁₀烷基;更优选R³

为甲基或乙基; R^4 为甲基、乙基或异丙基。

[0048] 优选地, 式 (I) 化合物具有式 (Ia) :



[0050] 其中:

[0051] M 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^8 和 R^9 如上所述;

[0052] R^3 是直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基, 任选地包含属于元素周期表第13-17族的杂原子; 优选 R^3 为 C_1 - C_{10} 烷基; 更优选 R^3 是甲基或乙基。

[0053] 茂金属化合物的具体实例是二甲基甲硅烷基{(2,4,7-三甲基-1-茚基)-7-(2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-二噻吩)}二氯化锆; 二甲基硅烷二基{(1-(2,4,7-三甲基茚基)-7-(2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-二噻吩)}二氯化锆和二甲基硅烷二基{(1-(2,4,7-三甲基茚基)-7-(2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-二噻吩)}二甲基锆。

[0054] 铝氧烷的实例是甲基铝氧烷(MAO)、四-(异丁基)铝氧烷(TIBAO)、四-(2,4,4-三甲基戊基)铝氧烷(TIOAO)、四-(2,3-二甲基丁基)铝氧烷(TDMBAO)和四-(2,3,3-三甲基丁基)铝氧烷(TTMAO)。

[0055] 能够形成烷基茂金属阳离子的化合物的实例是式 D^+E^- 的化合物, 其中 D^+ 是布忍司特酸, 能够提供质子并且与式(I)的茂金属的取代基 X 不可逆地反应, 并且 E^- 是相容的阴离子, 其能够稳定源自两种化合物的反应的活性催化物质, 并且其足够不稳定以能够被烯烃单体除去。优选地, 阴离子 E^- 包含一个或多个硼原子。

[0056] 有机铝化合物的实例是三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBA)、三(2,4,4-三甲基戊基)铝(TIOA)、三(2,3-二甲基丁基)铝(TDMBA)和三(2,3,3-三甲基丁基)铝(TTMBA)。

[0057] 所述催化剂体系和使用这种催化剂体系的聚合工艺的实例可以在W02004099269和W02009000637中找到。

[0058] 通过在上述催化剂存在下在已知聚合条件下操作, 本发明丁烯-1共聚物可以直接在聚合中制备。

[0059] 聚合工艺可以在液相中, 任选在惰性烃溶剂存在下, 或在气相中, 使用流化床或机械搅拌气相反应器进行。

[0060] 烃溶剂可以是芳族的(如甲苯)或脂族的(如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷、环己烷和2,2,4-三甲基戊烷、异十二烷)。

[0061] 优选地, 通过使用液体丁烯-1作为聚合介质进行聚合工艺。聚合温度可以为 20°C -

150℃,特别是50℃-90℃,例如65℃-82℃。

[0062] 聚合反应期间液相中氢气的浓度(摩尔ppm H₂/丁烯-1单体)通常为1000ppm至1900ppm,特别是1100ppm至1800ppm。

[0063] 相对于聚合反应器中存在的共聚单体和丁烯-1单体的总重量,液相中共聚单体,特别是乙烯的量可以为0.1重量%至2.5重量%,特别是0.5重量%至1.5重量%。

[0064] 在热熔粘合剂应用中,本发明的丁烯-1聚合物可以任选地与相关领域中常用的其它材料共混。

[0065] 特别地,除了本发明的丁烯-1共聚物之外,热熔粘合剂聚烯烃组合物可以包含以下任选组分中的一种或多种:

[0066] I) 至少一种另外的聚合物,特别选自无定形聚- α -烯烃、热塑性聚氨酯、乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物及其混合物;

[0067] II) 至少一种树脂材料,其不同于(I)且选自脂族烃树脂、萜烯/酚醛树脂、多萜、松香、松香酯及其衍生物及其混合物;

[0068] III) 至少一种蜡或油,特别选自矿物、石蜡或环烷蜡或油;以及

[0069] IV) 成核剂。

[0070] 成核剂的实例是全同立构聚丙烯、聚乙烯、酰胺如硬脂酰胺或滑石。

[0071] 当存在且彼此独立时,相对于热熔粘合剂聚烯烃组合物的总重量,所述任选组分的优选重量量为:

[0072] -0.1重量%至25重量%,特别是1重量%至25重量%的I);

[0073] -10重量%至75重量%,特别是10重量%至40重量%的II);

[0074] -0.1重量%至50重量%,特别是1重量%至30重量%的III);

[0075] -0.01重量%至1重量%,特别是0.1重量%至1重量%的IV)。

[0076] 所述组分可以通过使用已知的聚合物加工装置如单和双螺杆挤出机以熔融状态与本发明的丁烯-1聚合物加入和共混。

[0077] 所述热熔粘合剂组合物可用于若干领域,例如纸和包装工业,家具制造,例如用于封边带,特别是方形边缘,和柔软成型应用,用于高湿度环境中的镶板和用于非织造制品如一次性尿布的生产。

[0078] 实施例

[0079] 本文提供的各种实施方案、组合物和方法公开于以下实施例中。这些实施例仅是说明性的,并不旨在限制本发明的范围。

[0080] 以下分析方法用于表征聚合物组合物。

[0081] 热性能(熔融温度和焓)

[0082] 如下文所述,在Perkin Elmer DSC-7仪器上通过差示扫描量热法(D.S.C.)确定。

[0083] -为了确定T_{mII}(在第二次加热运行中测量的熔融温度),将由聚合获得的称重样品(5-10mg)密封到铝盘中并以对应于10℃/分钟的扫描速度在200℃下加热。将样品在200℃下保持5分钟以使所有微晶完全熔融,从而消除样品的热历史。接着,在以对应于10℃/分钟的扫描速度冷却至-20℃之后,将峰值温度作为结晶温度(T_c)。在-20℃下静置5分钟后,将样品在200℃下以对应于10℃/min的扫描速度第二次加热。在该第二次加热运行中,测得的峰值温度为(T_{mII})。如果存在一个以上的峰,则取最高(最强)的峰作为T_{mII}。将峰(或多

个峰)下的面积作为总熔融焓(DH T_{mII})。

[0084] 还如下通过使用差示扫描量热法(D.S.C.)在Perkin Elmer DSC-7仪器上在老化(不消除热历史)之后测量熔融焓和熔融温度。将由聚合获得的称重样品(5-10mg)密封到铝盘中并以对应于10℃/分钟的扫描速度在200℃下加热。将样品在200℃下保持5分钟以使所有微晶完全熔融。然后将样品在室温下储存10天。10天后,使样品经受DSC,冷却至-20℃,然后以对应于10℃/min的扫描速度在200℃下加热。在该加热运行中,将峰值温度作为熔融温度(T_{mI})。如果存在一个以上的峰,则最高(最强)峰作为T_{mI}。将峰(或多个峰)下的面积作为10天后的总熔融焓(DH T_{mI})。

[0085] MFR

[0086] 根据标准ISO1133在190℃(标准模头)下以2.16kg的负荷确定。

[0087] 特性粘度

[0088] 根据标准ASTM D2857在四氢萘中在135℃下确定。

[0089] 密度

[0090] 根据ISO1183-1(ISO1183-1方法A“非泡沫塑料密度的确定方法-第1部分:浸渍法,液体比重计法和滴定法”;方法A:浸渍法,用于无空隙形式的固体塑料(粉末除外)。测试试样取自在进行密度测量之前调节10天的压塑板。

[0091] 共聚单体含量

[0092] 共聚单体含量通过FT-IR确定。

[0093] 聚合物压制膜的光谱以吸光度相对于波数(cm^{-1})记录。以下测量用于计算乙烯含量:

[0094] a) 4482-3950 cm^{-1} 组合吸收带的面积(A_t),用于薄膜厚度的光谱标准化。

[0095] b) 由于亚甲基基团(CH_2 摇摆振动)的序列BEE和BEB(B:1,丁烯单元,E:乙烯单元),聚合物样品的光谱和吸收带之间的数字减法因子(FCRC_2)。

[0096] c) 减去 C_2PB 光谱后剩余频带的面积(A_{C_2} ,块)。它来自亚甲基的EEE序列(CH_2 摇摆振动)。

[0097] 装置

[0098] 使用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),其能够提供以上报道的光谱测量。

[0099] 使用具有可加热至200℃(雕刻器或等同物)的压板的液压机。

[0100] 方法

[0101] (BEB+BEE)序列的校准

[0102] 通过绘制(BEB+BEE) wt % 相对于 FCRC_2/A_t 得到校准直线。斜率 G_r 和截距 I_r 由线性回归计算。

[0103] EEE序列的校准

[0104] 通过绘制(EEE) wt % 相对于 $A_{\text{C}_2, \text{块}}/A_t$ 得到校准直线。斜率 G_H 和截距 I_H 由线性回归计算。

[0105] 样品制备

[0106] 使用液压机,通过在两个铝箔之间压制约1.5g样品获得厚片材。如果讨论均匀性,则推荐最少两次压制操作。从该片材上切下一小部分以模塑薄膜。推荐的膜厚度范围为0.1-0.3mm。

- [0107] 压制温度为 $140 \pm 10^\circ\text{C}$ 。
- [0108] 结晶相改性随时间发生,因此推荐一旦模塑样品膜就收集样品膜的IR光谱。
- [0109] 过程
- [0110] 仪器数据采集参数为:
- [0111] 吹扫时间:30秒最小。
- [0112] 收集时间:3分钟最小。
- [0113] 切趾法:Happ-Genzel。
- [0114] 分辨率: 2cm^{-1} 。
- [0115] 收集样品相对于空气背景的IR光谱。
- [0116] 计算
- [0117] 计算乙烯单元的BEE+BEB序列的重量浓度:
- [0118]
$$\%(BEE + BEB)_{wt} = G_r \cdot \frac{FCR_{C2}}{A_t} + I_r$$
- [0119] 使用剩余带的肩部之间的基线,在上述减法之后计算剩余面积(AC2,块)。
- [0120] 计算乙烯单元的EEE序列的重量浓度:
- [0121]
$$\%(EEE)_{wt} = G_H \cdot \frac{AC_{2,块}}{A_t} + I_H$$
- [0122] 计算乙烯的总重量百分比:
- [0123] $\%C_{2wt} = [\% (BEE+BEB)_{wt} + \% (EEE)_{wt}]$
- [0124] 链结构的NMR分析
- [0125] ^{13}C NMR光谱在配备有冷冻探针的Bruker Av-600光谱仪上获得,在 120°C 下以傅立叶变换模式在150.91MHz下操作。
- [0126] $T_{\beta\delta}$ 碳的峰(根据C.J.Carman,R.A.Harrington和C.E.Wilkes,大分子,10,3,536 (1977)的命名法)在37.24ppm处用作内标。将样品以 120°C 以8wt/v%浓度溶解在1,1,2,2-四氯乙烷-d2中。用 90° 脉冲,脉冲和CPD之间延迟15秒以除去 ^1H - ^{13}C 偶联获得每个光谱。使用9000Hz的光谱窗口将约512个瞬态存储在32K数据点中。
- [0127] 根据Kakugo[M.Kakugo,Y.Naito,K.Mizunuma和T.Miyatake,大分子,16,4,1160 (1982)]和Randall[J.C.Randall,Macromol.Chem Phys.,C30,211 (1989)]使用如下进行光谱分配、三重态分布和组成评估:
- [0128] $BBB = 100 (T_{\beta\beta}) / S = I_5$
- [0129] $BBE = 100 T_{\beta\delta} / S = I_4$
- [0130] $EBE = 100 P_{\delta\delta} / S = I_{14}$
- [0131] $BEB = 100 S_{\beta\beta} / S = I_{13}$
- [0132] $BEE = 100 S_{\alpha\delta} / S = I_7$
- [0133] $EEE = 100 (0.25 S_{\gamma\delta} + 0.5 S_{\delta\delta}) / S = 0.25 I_9 + 0.5 I_{10}$

[0134]

区域	化学位移	分配	序列
1	40.40-40.14	S $\alpha\alpha$	BBBB
2	39.64	T $\delta\delta$	EBE
	39.76-39.52	S $\alpha\alpha$	BBBE
3	39.09	S $\alpha\alpha$	EBBE
4	37.27	T $\beta\delta$	BBE
5	35.20-34.88	T $\beta\beta$	BBB
6	34.88-34.49	S $\alpha\gamma$	BBEB+BEBE
7	34.49-34.00	S $\alpha\delta$	EBEE+BBEE
8	30.91	S $\gamma\gamma$	BEEB
9	30.42	S $\gamma\delta$	BEEE
10	29.90	S $\delta\delta$	EEE
11	27.73-26.84	S $\beta\delta$ +2B ₂	BBB+BBE

[0135]

			EBEE+BBEE
12	26.70	2B ₂	EBE
13	24.54-24.24	S $\beta\beta$	BEB
14	11.22	P $\delta\delta$	EBE
15	11.05	P $\beta\delta$	BBE
16	10.81	P $\beta\beta$	BBB

[0136] 对于第一近似值,使用2B2碳如下计算mmmm:

[0137]

区域	化学位移	分配
B1	28.2-27.45	mmmm
B2	27.45-26.30	

[0138] $mmmm = B_1 * 100 / (B_1 + B_2 - 2 * A_4 - A_7 - A_{14})$

[0139] GPC法确定Mw/Mn和Mz

[0140] 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 在1,2,4-三氯苯 (TCB) 中测量。使用PolymerChar的

GPC-IR装置测量所有样品的分子量参数 (M_n 、 M_w 、 M_z) 和分子量分布 M_w/M_n , 所述GPC-IR装置配备有四个PLgel 0lexis混合床 (聚合物实验室) 的柱组和IR5红外检测器 (PolymerChar)。柱的尺寸为 $300 \times 7.5 \text{ mm}$ 并且它们的粒度为 $13 \mu\text{m}$ 。流动相流速保持在 1.0 mL/min 。所有测量均在 150°C 下进行。溶液浓度为 2.0 mg/mL (150°C) 并加入 0.3 g/L 的2,6-二丁酰基-p-氯醚 (2,6-diterbutyl-p-chresole) 以防止降解。对于GPC计算, 使用由PolymerChar提供的12个聚苯乙烯 (PS) 标准样品 (峰分子量为266-1220000) 获得通用校准曲线。用三次多项式拟合对实验数据进行插值, 得到相应的校准曲线。通过使用Empower3 (Waters) 进行数据采集和处理。用Mark-Houwink关系确定分子量分布和相关的平均分子量: PS和聚丁烯 (PB) 的K值分别为 $K_{PS} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 和 $K_{PB} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$, PS和PB的Mark-Houwink指数分别为 $\alpha = 0.706$ 和 $\alpha = 0.725$ 。

[0141] 对于丁烯/乙烯共聚物, 就数据评估而言, 假定对于每个样品, 组成在整个分子量范围内是恒定的, 并且使用如下报告的线性组合计算Mark-Houwink关系的K值:

$$[0142] \quad K_{EB} = x_E K_{PE} + x_B K_{PB}$$

[0143] 其中 K_{EB} 为共聚物的常数, K_{PE} (4.06×10^{-4} , dL/g) 和 K_{PB} ($1.78 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$) 为聚乙烯 (PE) 和PB的常数, x_E 和 x_B 为乙烯和丁烯的重量相对量, 其中 $x_E + x_B = 1$ 。马克-豪温克指数 $\alpha = 0.725$ 独立地用于所有丁烯/乙烯共聚物的组成。将所有样品的最终加工数据处理固定为包括分子量当量高达1000的部分。通过GC研究低于1000的部分。

[0144] 在 0°C ($X_S - 0^\circ\text{C}$) 下溶于和不溶于二甲苯的部分。

[0145] 将 2.5 g 聚合物组合物和 250 cm^3 邻二甲苯引入装配有冰箱和磁力搅拌器的玻璃烧瓶中。在30分钟内将温度升高至溶剂的沸点。然后将如此获得的澄清溶液保持回流并再搅拌30分钟。然后在搅拌下将封闭的烧瓶在空气中10-15分钟冷却至 100°C , 然后在 0°C 的恒温水浴中保持30分钟60分钟。将如此形成的固体在 0°C 下在快速滤纸上过滤。将 100 cm^3 的过滤液体倒入预先称重的铝容器中, 该铝容器在氮气流下在加热板上加热, 以通过蒸发除去溶剂。因此, 由残余物的平均重量计算聚合物可溶物 (在 $0^\circ\text{C} = X_S 0^\circ\text{C}$ 下二甲苯可溶物) 的重量百分比。在 0°C 下在邻二甲苯中的不溶部分 (在 $0^\circ\text{C} = X_I 0^\circ\text{C}$ 下二甲苯不溶物) 为:

$$[0146] \quad X_I 0^\circ\text{C} = 100 - X_S 0^\circ\text{C}。$$

[0147] X射线结晶度确定

[0148] 用X-射线衍射粉末衍射仪 (XDPD) 测量X-射线结晶度, 所述X-射线衍射粉末衍射仪使用具有固定狭缝的Cu-K α 1辐射, 并且能够以每6秒 0.1° 的步长收集衍射角 $2\Theta = 5^\circ$ 和 $2\Theta = 35^\circ$ 之间的光谱。

[0149] 样品是通过压缩模塑制备的约 $1.5 - 2.5 \text{ mm}$ 厚和 $2.5 - 4.0 \text{ cm}$ 直径的圆盘。圆盘在室温 (23°C) 老化96小时。

[0150] 在该制备之后, 将试样插入XDPD样品保持器中。XRPD仪器设置成通过使用6秒的计数时间以 0.1° 的步长从衍射角 $2\Theta = 5^\circ$ 至 $2\Theta = 35^\circ$ 收集样品的XRPD谱, 并在最后收集最终谱。

[0151] 将Ta定义为以计数/秒 $\cdot 2\Theta$ 表示的光谱轮廓和基线之间的总面积, 并且将Aa定义为以计数/秒 $\cdot 2\Theta$ 表示的总无定形面积。Ca是以计数/秒 $\cdot 2\Theta$ 表示的总结晶面积。

[0152] 通过以下步骤分析光谱或衍射图:

[0153] 1) 为整个光谱定义合适的线性基线, 并计算光谱轮廓和基线之间的总面积 (Ta);

[0154] 2) 根据两相模型沿着整个光谱定义合适的无定形轮廓,该无定形轮廓将无定形区域与结晶区域分离;

[0155] 3) 计算作为无定形轮廓和基线之间的面积的无定形面积 (A_a);

[0156] 4) 计算作为光谱轮廓和无定形轮廓之间的面积的结晶面积 (C_a) 为 $C_a = T_a - A_a$

[0157] 5) 使用下式计算样品的结晶度 (%Cr):

[0158] $\%Cr = 100 \times C_a / T_a$

[0159] 挠曲模量

[0160] 根据标准 ISO178, 在模塑后 10 天测量。

[0161] 肖氏 D

[0162] 根据标准 ISO868, 在模塑后 10 天测量。

[0163] 拉伸应力和断裂伸长率

[0164] 根据标准 ISO527, 在压塑板上, 在模塑后 10 天测量。

[0165] 通过 DMTA (动态机械热分析) 的玻璃化转变温度 将 $76\text{mm} \times 13\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的模塑试样固定到 DMTA 机上用于拉伸应力。张力的频率和样品的依赖性固定在 1Hz。DMTA 将试样的弹性响应从 -100°C 转换为 130°C 。这样, 可以绘制弹性响应相对于温度的曲线。粘弹性材料的弹性模量定义为 $E = E' + iE''$ 。DMTA 可以通过它们的共振将两种组分 E' 和 E'' 分开并绘制 E' 相对于温度的曲线, $E' / E'' = \tan(\delta)$ 相对于温度的曲线。

[0166] 假设玻璃化转变温度 T_g 是曲线 $E' / E'' = \tan(\delta)$ 相对于温度的最大值处的温度。

[0167] 黄度指数

[0168] 根据 ASTM D1925 确定。

[0169] 实施例 1-3 和对比例 1

[0170] 茂金属催化剂 (A-1) 的制备

[0171] 根据 W00147939 的实施例 32 制备二甲基甲硅烷基 { (2,4,7-三甲基-1-茚基)-7-(2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-二噻吩) } 二氯化锆 (A-1)。

[0172] 催化溶液的制备

[0173] 在氮气气氛下, 将在异十二烷中的 8.1L 的 4.5wt/v% 的 TIBA 溶液 (1.84mol 的 TIBA) 和在甲苯中的 760mL 的 30wt/wt% 的 MAO 溶液 (3.65mol 的 MAO) 装入配备有锚式搅拌器的 20L 夹套玻璃反应器中, 并使其在室温下在搅拌下反应约 1 小时。

[0174] 此后, 加入茂金属 A-1 (1.6g, 2.75mmol) 并在搅拌下溶解约 30 分钟。

[0175] 将最终溶液通过过滤器从反应器排出到圆筒中以除去固体残余物 (如果有的话)。

[0176] 溶液组成为:

[0177]	Al	Zr	Al/Zr	茂金属浓度
	g/L	%w	摩尔比	mg/L
	16.7	0.028	1996	181

[0178] 聚合

[0179] 聚合在包括搅拌反应器的试验装置中连续进行, 其中液体丁烯-1 构成液体介质。

[0180] 聚合条件报告于表1中。

[0181] 表1

[0182]

	实施例1	实施例2	实施例3
操作条件			
温度(°C)	75	75	75
液相中H ₂ (ppm mol)	1440	1570	1540
液相中C ₂ H ₄ (重量%)	0.53	0.87	1.09
里程 (kg/gMe)	1733	1933	2070

[0183] 注意:C₂H₄=乙烯;kg/g Me=每克茂金属催化剂(A-1)的聚合物千克数;分裂=在相关反应器中产生的聚合物的量。

[0184] 在表2中指定了最终产物的性能。

[0185] 表2还报道了作为比较的丁烯-1聚合物的性能(对比例1),其是含有6.8摩尔%乙烯的商业共聚物,用齐格勒-纳塔催化剂制备并随后进行过氧化物处理以增加MFR值。

[0186] 表2

[0187]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
MFR 190° 2.16 kg	g/10 min	200	200	190	200
特性粘度	dl/g	0.59	0.61	0.60	0.69
C ₂ H ₄ IR	mol%	3.1	5.6	7.3	6.8
TmII	°C	68-74-83	74	66	81.4
DH TmII	J/g	18.2	7.3	0.6	16.5
TmI	°C	97	38-60- 74-86.5	37.5-56- 67	92.5
DH TmI	J/g	55	40.5	37.5	40.4
X 射线结晶度	%	41	32	29	38
在 0°C 下的二甲苯 可溶物	%	-	99.5	99.5	63.4
Mw	g/mol	92159	91506	91859	88370
Mn	g/mol	43476	42348	43286	28182
Mw/Mn		2.1	2.2	2.1	3.1
Mz	g/mol	152762	152517	151964	148561
密度	g/cm ³	0.905	0.898	0.891	0.899
挠曲模量	MPa	230	180	140	140
断裂强度	MPa	28.5	24.3	20.4	
断裂伸长率	%	444	470	500	470
肖氏硬度 D	D	46.9	40.6	31.2	40.3
玻璃化转变温度	°C	-17	-20	-20	-18