



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113166319 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 21

(21) 申请号 201980078338.X

(22) 申请日 2019.11.26

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113166319 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(30) 优先权数据  
62/774002 2018.11.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.05.27

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2019/063406 2019.11.26

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/112873 EN 2020.06.04

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司  
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 H·A·布朗 C·D·佩雷斯  
J·O·奥斯比 S·W·埃瓦尔特  
S·芒贾尔 C·R·埃迪  
M·黛米洛斯 J·D·门登霍尔  
I·A·康斯坦丁诺夫  
A·L·克拉索夫斯基

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494  
专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.  
C08F 210/02 (2006.01)  
C08F 210/14 (2006.01)  
审查员 赖焕然

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

具有支化的基于乙烯的聚合物组合物及生产该组合物的工艺

(57) 摘要

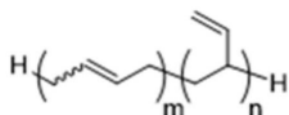
本公开提供一种聚合物组合物。在实施例中,提供了一种基于乙烯的聚合物组合物,其由高压(大于或等于100MPa)自由基聚合,通过使乙烯单体和烃类分子的混合物反应而形成,其中每个烃类分子包含三个或更多个末端烯烃基团。

1. 一种基于乙烯的聚合物组合物, 其由大于或等于100MPa的高压自由基聚合, 通过使乙烯单体和烃类分子的混合物反应而形成, 每个烃类分子包含三个或更多个末端烯烃基团,

其中按所述基于乙烯的聚合物组合物的总重量计, 所述基于乙烯的聚合物组合物包含呈聚合形式的95wt%至99.98wt%的乙烯, 其中按所述基于乙烯的聚合物组合物的总重量计, 所述基于乙烯的聚合物组合物包含呈聚合形式的0.02wt%至5.0wt%的所述烃类分子的混合物,

其中所述烃类分子具有结构I:

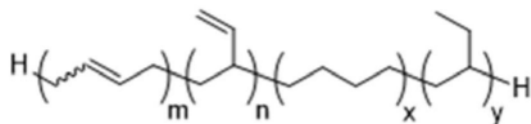
结构I



其中n为3至160, 且m为0至50, 或者

所述烃类分子具有结构II:

结构II



其中n为3至160, 且m为0至50; x为0至160, 且y为0至50。

2. 根据权利要求1所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其中基于结构I的所述烃类分子的混合物具有1.2至10的分子量分布。

3. 根据权利要求1所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其中基于结构II的所述烃类分子的混合物具有1.2至10的分子量分布。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其中所述基于乙烯的聚合物组合物具有满足以下关系的G'值:

$$G' \geq C + D \log(I_2),$$

其中C为185帕斯卡且D为-90Pa/log(g/10min), 以及

$I_2$ 是所述基于乙烯的聚合物组合物的熔融指数, 以克/10分钟(g/10min)为单位测量。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其中所述基于乙烯的聚合物组合物具有0.10g/10min至200g/10min的熔融指数 $I_2$ 。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其中所述基于乙烯的聚合物组合物具有0.05/1000个碳至3.0/1000个碳的烯烃含量。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其中所述基于乙烯的聚合物组合物具有 $0\text{mm}^2/24.6\text{cm}^3$ 至 $20\text{mm}^2/24.6\text{cm}^3$ 的GI200值。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其中所述基于乙烯的聚合物组合物具有0.909g/cc至0.940g/cc的密度。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其中所述基于乙烯的聚合物组合物是包含呈聚合形式的乙烯单体和所述烃类分子的混合物的低密度聚乙烯。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的基于乙烯的聚合物组合物, 其进一步包含共混

物组分,其中所述共混物组分不包括所述烃类分子的混合物。

11.一种制品,其包含根据权利要求1至10中任一项所述的组合物。

12.根据权利要求11所述的制品,其中所述制品选自由以下组成的组:膜、涂层和涂覆的片材。

13.根据权利要求12所述的制品,其中所述涂层选自用于电缆的涂层和用于电线的涂层。

14.一种工艺,其包含:

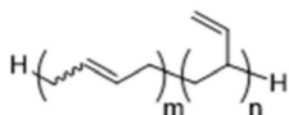
在自由基聚合条件下和在大于或等于100MPa的压力下在聚合反应器中,使乙烯单体和烃类分子的混合物反应,每个烃类分子包含三个或更多个末端烯烷基团;以及

形成基于乙烯的聚合物组合物,

其中按所述基于乙烯的聚合物组合物的总重量计,所述基于乙烯的聚合物组合物包含呈聚合形式的95wt%至99.98wt%的乙烯,其中按所述基于乙烯的聚合物组合物的总重量计,所述基于乙烯的聚合物组合物包含呈聚合形式的0.02wt%至5.0wt%的所述烃类分子的混合物,

其中所述烃类分子具有结构I:

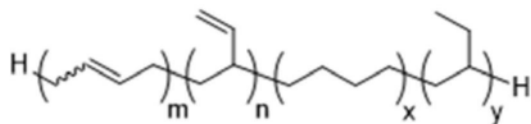
结构I



其中n为3至160,且m为0至50,或者

所述烃类分子具有结构II:

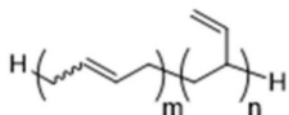
结构II



其中n为3至160,且m为0至50;x为0至160,且y为0至50。

15.根据权利要求14所述的工艺,其包含使乙烯单体与烃类分子的混合物反应,所述烃类分子各自具有结构I:

结构I



其中n为3至160,且m为0至50;以及

形成基于乙烯的聚合物。

16.根据权利要求14至15中任一项所述的工艺,其中所述聚合在包含至少一个管式反应器的反应器配置中进行。

17.根据权利要求14至15中任一项所述的工艺,其中所述聚合在包含至少一个高压釜反应器的反应器配置中进行。

## 具有支化的基于乙烯的聚合物组合物及生产该组合物的工艺

## 背景技术

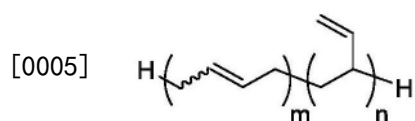
[0001] 低密度聚乙烯(LDPE)中的支化水平主要归因于反应器设计和用于制备LDPE的聚合条件。支化剂已用于增加LDPE中的支化水平。然而,获得具有高支化水平的改性LDPE所需的工艺条件通常导致最终产物具有较低的结晶度和较高含量的低分子量可萃取部分。因此,需要具有高支化水平且可在保持良好聚合物性质的条件下制备的改性LDPE。

## 发明内容

[0002] 本公开提供一种聚合物组合物。在实施例中,提供了一种基于乙烯的聚合物组合物,其由高压(大于或等于100MPa)自由基聚合,通过使乙烯单体和烃类分子的混合物反应而形成,其中每个烃类分子包含三个或更多个末端烯烃基团。

[0003] 本公开提供一种工艺。在实施例中,该工艺包括在自由基聚合条件下和在大于或等于100MPa的压力下在聚合反应器中使乙烯单体和烃类分子的混合物反应。每个烃类分子包括三个或更多个末端烯烃基团。该工艺包括形成基于乙烯的聚合物组合物。在进一步的实施例中,烃类分子各自具有结构I:

[0004] 结构I



[0006] 其中 $n$ 为3至160,且 $m$ 为0至50。

[0007] 定义

[0008] 任何提及的元素周期表都是如由CRC出版社公司(CRC Press, Inc.)于1990-1991年出版的元素周期表。对所述表中的一组要素的引用是通过对其进行编号的新符号表示的。

[0009] 出于美国专利实践的目的,任何参考专利、专利申请或公开案的内容通过引用整体并入(或其等效美国版本通过引用并入),尤其关于定义的公开内容(在不与本公开中具体提供的任何定义不一致的范围内)。

[0010] 本文公开的数值范围包括从下限值和上限值开始并且包括下限值和上限值的所有值。对于含有明确值的范围(例如,1或2,或3至5,或6,或7),包括任何两个明确值之间的任何子范围(例如,上述范围1至7包括1至2;2至6;5至7;3至7;5至6;等的子范围)。

[0011] 除非有相反的说明,从上下文中隐含或本领域惯用,否则所有份数和百分数均按重量计并且所有测试方法均为本公开提交之日的现行方法。

[0012] 术语“组合物”是指组成所述组合物的材料的混合物,以及由所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0013] 术语“包含”、“包括”、“具有”和其衍生词并不意图排除任何额外组分、步骤或程序的存在,无论所述组分、步骤或程序是否具体地公开。为了避免任何疑问,除非相反地陈述,否则通过使用术语“包含”所要求保护的所有组合物可包括任何额外添加剂、佐剂或化合

物,无论呈聚合或其它形式。相比之下,术语“基本上由……组成”从任何随后列举的范围中排除任何其它组分、步骤或程序,除了对操作性来说并非必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除未具体描绘或列出的任何组分、步骤或程序。除非另外说明,否则术语“或”是指单独列出以及以任何组合列出的成员。单数的使用包括复数的使用,反之亦然。

[0014] 如本文所用,术语“聚合物”或“聚合材料”是指通过聚合单体制备的化合物,无论是相同类型还是不同类型的单体,其以聚合形式提供构成聚合物的多个和/或重复“单元”或“单体单元”。因此,通用术语“聚合物”由此涵盖术语“均聚物”,通常用来指仅由一种类型的单体制备的聚合物,并且术语“共聚物”,通常用来指由至少两种类型的单体制备的聚合物。聚合物还涵盖所有形式的共聚物,例如,无规共聚物、嵌段共聚物等。术语“乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物”和“丙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物”指示分别将乙烯或丙烯与一种或多种额外的可聚合 $\alpha$ -烯烃单体聚合而制备的如上所述的共聚物。应注意,尽管聚合物常常被称为“由”一种或多种特定单体“制成”,“基于”特定单体或单体类型,“含有”特定单体含量等,但在此上下文中,术语“单体”应理解为是指特定单体的聚合残余物而非未聚合的物质。一般而言,本文所指的聚合物是基于对应单体的聚合形式的“单元”。

[0015] 除非相反地说明、由上下文暗示或在本领域中惯用,否则所有份数和百分比都以重量计,并且所有测试方法都是截止到本申请的提交日的现行方法。

[0016] 如所使用的术语“掺合物”或“聚合物掺合物”是指两种或更多种聚合物的混合物。掺合物可混溶或可不混溶(在分子水平上不相分离)。掺合物可为或可不为相分离的。掺合物可以含有或可以不含有一种或多种域配置,如由透射电子光谱法、光散射、x射线散射和本领域中已知的其它方法所确定。可通过在宏观水平(例如,熔融掺合树脂或混配)或微观水平(例如,在相同反应器内同时形成)上物理混合两种或更多种聚合物来影响掺合物。

[0017] 如本文所用,术语“乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物”是指具有大于50摩尔%的聚合乙烯单体(以可聚合单体的总量计)和至少一种 $\alpha$ -烯烃的共聚物。

[0018] 如本文所用,术语“乙烯单体”是指具有两个碳原子且其间具有双键的化学单元,并且每个碳键合到两个氢原子,其中该化学单元与其它此类化学单元聚合以形成基于乙烯的聚合物组合物。

[0019] 如本文所用,术语“高密度聚乙烯”(或HDPE)是指密度至少为0.94g/cc,或至少为0.94g/cc至0.98g/cc的基于乙烯的聚合物。HDPE具有0.1g/10min至25g/10min的熔融指数。HDPE可以包括乙烯和一种或多种 $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃共聚单体。共聚单体可以是直链或支链的。合适的共聚单体的非限制性实例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和1-辛烯。HDPE可以在浆态反应器、气相反应器或溶液反应器中用齐格勒-纳塔、铬基、限制几何配置或茂金属催化剂制备。乙烯/ $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃共聚物包括其中聚合的按重量计至少50%的乙烯,或按重量计至少70%,或按重量计至少80%,或按重量计至少85%,或按重量计至少90%,或按重量计至少95%的呈聚合形式的乙烯。

[0020] 如本文所用,术语“烃类分子”是指仅具有碳原子和氢原子的化学组分。

[0021] 如本文所用,术语“线性低密度聚乙烯”(或“LLDPE”)是指含有非均相短链支化分布的线性乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,其包含衍生自乙烯的单元和衍生自至少一种 $C_3$ - $C_{10}$  $\alpha$ -烯烃或 $C_4$ - $C_8$  $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元。LLDPE的特征在于与常规LDPE相比长链分支(如果存在的话)极少。LLDPE具有0.910g/cc到小于0.940g/cc的密度。LLDPE的非限制性实例包括TUFLIN™线

性低密度聚乙烯树脂(可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company))、DOWLEX™聚乙烯树脂(可购自陶氏化学公司)和MARLEX™聚乙烯(可购自雪佛龙菲利普斯公司(Chevron Phillips))

[0022] 如本文所用,术语“低密度聚乙烯”(或LDPE)是指具有0.909g/cc至小于0.940g/cc,或0.917g/cc至0.930g/cc的密度且长链分支具有宽分子量分布(MWD大于3.0)的聚乙烯。

[0023] 如本文所用,术语“末端烯烃基团”是指聚合物链中两个碳原子之间的双键,其中双键中的一个碳为=CH<sub>2</sub>基团。末端双键位于聚合物链的末端和/或聚合物链的支链端。如本文所用,术语“内部烯烃基团”是指1,2-二取代的碳-碳双键,碳原子呈反式构型(非顺式构型)。内部烯烃基团位于聚合物链的整个长度上,但不在聚合物链的末端或沿聚合物链的支链端。通过红外光谱法(“IR”)测量末端烯烃基团和内部烯烃基团。

[0024] 如本文所用,术语“烯烃含量”是指每1000个碳原子存在于聚合物链中的末端烯烃基团的数目加上内部烯烃基团的数目。通过红外光谱法(“IR”)测量烯烃含量。

[0025] 测试方法

[0026] 根据ASTM D792方法B测量密度。结果以克/立方厘米(g/cc)为单位报告。

[0027] 如本文所用,术语“GI200”是指包括直径至少为200微米的所有凝胶的凝胶指数。通过将组合物溶解在溶剂中指定的持续时间并且计算凝胶百分比或不可萃取组分来测量基于乙烯的聚合物组合物的交联度。凝胶百分比通常随着交联水平的增加而增加。GI200结果以mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>为单位报告。

[0028] G'值

[0029] 如本文所用,术语“G'值”是指材料的储能模量。储能模量是材料的储能或弹性响应的量度。如本文所用,术语“损耗模量”(或G'')是材料响应于应力的耗散能量的量度。用于G'测量的样品由压塑板制备。将一片铝箔置于背板上,并将模板或模具置于背板的顶部。接着,将12克树脂置于模具中,并将第二片铝箔置于树脂和模具上。然后将第二背板置于铝箔的顶部。将整个集合放入在以下条件下运行的压塑压机中:在150℃和100MPa下3分钟,随后在150℃和150MPa下1分钟,随后在150MPa下“1.5分钟”淬火冷却至室温。从压塑板冲压出25mm的圆盘。圆盘的厚度为2.0mm。测定G'的流变学测量在氮气环境中在170℃和10%应变下进行。将冲压出的圆盘置于位于ARES-1(Rheometrics SC)流变仪烘箱中的两个“25mm”平行板之间,将其在170℃下预热至少30分钟,并且将“25mm”平行板的间隙缓慢减小至1.65mm。然后使样品在这些条件下保持正好5分钟。然后打开烘箱,围绕板的边缘仔细修整过量的样品,并关闭烘箱。样品的储能模量(G')和损耗模量(G'')经由小振幅振荡剪切根据100至0.1rad/s(当能够在0.1rad/s下获得低于500Pa的G''值时)或100至0.01rad/s的递减频率扫描来测量。对于每个频率扫描,每个频率十进位使用1点(对数间隔)。数据以对数-对数刻度绘制(G'(Y轴)对G''(X轴))。Y轴刻度覆盖从10到1000Pa的范围,而X轴刻度覆盖从100到1000Pa的范围。Orchestrator软件用于选择G''在200和800Pa之间的区域中的数据(或使用至少4个数据点)。使用拟合方程 $Y = C_1 + C_2 \ln(x)$ 将数据拟合到对数多项式模型。使用Orchestrator软件,通过插值确定G''等于500Pa时的G'。G'和G''以帕斯卡(Pa)为单位报告。

[0030] 己烷萃取物

[0031] 如本文所用,术语“己烷萃取物”是指通过己烷从所得聚合物组合物中清除的己烷

可溶性材料的量。用Carver压力机将聚合物粒料(聚合而成,无需进一步改性;每压机2.2克)压成厚度为3.0至4.0密耳的膜。粒料分两个阶段进行压制。熔融阶段在190℃下以3000磅持续3分钟。压缩阶段在190℃下以40000磅持续3分钟。佩戴无残留手套(PIP\*CleanTeam\*棉制莱尔检查手套,产品型号:97-501),以免操作员手上残留的油污染膜。将膜冲切成“1英寸x1英寸”的正方形,并称重( $2.5 \pm 0.05\text{g}$ )。然后将膜在己烷容器中在“ $49.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ”下在热水浴中萃取两个小时。两小时后,将膜取出,在干净的己烷中漂洗,并在真空烘箱( $80 \pm 5^\circ\text{C}$ )中在全真空(ISOTEMP真空烘箱,型号281A,在30英寸汞柱下)下干燥两小时。然后将膜置于干燥器中,并使其冷却至室温至少一小时。然后将膜再称重,并计算由于在己烷中萃取而造成的质量损失量。该方法基于21CFR§177.1520(d)(3)(ii),与FDA方案存在一个偏差,即使用己烷代替正己烷。己烷萃取物以wt%为单位报告。

#### [0032] 熔体弹性

[0033] 如本文所用,术语“熔体弹性”是指聚合物在熔融时从静态弯曲或变得可移动的能力。使用D-MELT设备(可购自德国高特福(Goettfert GmbH Buchen, Germany))测量熔体弹性。DMELT设备包括商用塑度计和包含定制加权样品的数字天平。根据ASTM D1928制备用于密度测量的样品。将样品在190℃和30,000psi下压制3分钟,然后在(21℃)和207MPa下压制1分钟。使用ASTM D792方法B在样品压制的一小时内进行测量。对于熔体弹性测量,从标准塑性计(《MP600挤压式塑性计(熔融指数仪)系统安装和操作手册(MP600 Extrusion Plastometer(Melt Indexer) System Installation & Operation Manual)》(#020011560),天氏欧森公司(Tinius Olsen),1065 Easton Road, Horsham, PA 19044-8009)料筒在恒定温度(190℃)下使用加重活塞通过标准ASTM D1238 MFR模具(孔口高度( $8.000 \pm 0.025\text{mm}$ )和直径( $2.0955 \pm 0.005\text{mm}$ ))挤出熔融聚合物线料。通过一系列自由旋转辊将挤出物拉到由步进马达(《步进马达和控制器操作手册(Stepper Motor and Controller Operating Manual)》,东方马达美国公司(Oriental Motor USA Corporation),2570 W. 237<sup>th</sup> Street, Torrance, CA 90505)驱动的辊上,其在分析期间在一定速度范围内倾斜。聚合物线在天平(《Excellence Plus XP精密天平操作说明(Excellence Plus XP Precision Balance Operating Instructions)》,梅特勒-托利多(Mettler Toledo),1900 Polaris Parkway, Columbus, Ohio 43240)平台安装的张力辊上向上拉动的力由集成控制计算机记录。从获得的力数据的线性回归,最终报告的值基于聚合物线料速度相对于模具出口速度的恒定速度比(33.2)或应变( $\ln[\text{速度比}] = 3.5$ )确定。熔体弹性以百分之一牛顿(cN)为单位报告。

#### [0034] 熔融指数

[0035] 如本文所用,术语“熔融指数”是指当处于熔融状态时热塑性聚合物如何容易流动的量度。根据ASTM D 1238,条件190℃/2.16kg测量熔融指数或 $I_2$ ,并且以每10分钟洗脱的克数(g/10min)为单位报告。I10根据ASTM D 1238,条件190℃/10kg测量,并且以每10分钟洗脱的克数(g/10min)为单位报告。

#### [0036] 熔体强度

[0037] 如本文所用,术语“熔体强度”是指在聚合物断裂之前施加到处于熔融状态的聚合物的最大张力的量度。在190℃下使用Göettfert Rheotens 71.97(Göettfert Inc.; 南卡罗来纳州罗克希尔(Rock Hill, SC))测量熔体强度。将熔融的样品(25至50克)用Göettfert

Rheotester 2000毛细管流变仪进料,该毛细管流变仪配备有平坦的入口角(180度),长度为30mm和直径为2mm。将样品进料到料筒( $L=300\text{mm}$ ,直径 $=12\text{mm}$ )、压缩并允许熔融10分钟,然后以 $0.265\text{mm/s}$ 的恒定活塞速度挤出,这对应于在给定模具直径下 $38.2\text{s}^{-1}$ 的壁剪切速率。挤出物通过位于模具出口下方100mm处的Rheotens轮,并由轮以 $2.4\text{毫米/平方秒}(\text{mm/s}^2)$ 的加速度向下拉动。施加在轮上的力(以百分之一牛顿(cN)为单位测量)记录为轮速度(以 $\text{mm/s}$ 计)的函数。将样品重复至少两次,直到作为线料速度(以 $\text{mm/s}$ 计)的函数的力(以cN计)的两条曲线重叠,然后报告在线料断裂时具有最高速度的曲线。熔体强度以cN为单位报告为线料断裂前的平台力。

[0038] 核磁共振( $^1\text{H}$  NMR)

[0039] 如本文所用,术语“核磁共振”(或NMR)是指显示材料或化合物的元素和结构组成的材料或化合物的光谱分析。使用在10mm管中制备的含有 $0.001\text{M}$  Cr的 $2.75\text{g}$  of 30/70wt/wt邻二氯苯- $d_4$ /全氯乙烯(ODCB- $d_4$ /PCE)中的 $0.1\text{--}0.2\text{g}$ 样品制备用于质子NMR的样品。将样品加热并且在 $115^\circ\text{C}$ 下涡旋以确保均质性。在配备有Bruker Dual DUL高温冷冻探针和样品温度为 $120^\circ\text{C}$ 的Bruker AVANCE 400MHz光谱仪上获得单脉冲质子光谱。用ZG脉冲 $P_1=5\mu\text{s}$ ( $\sim 30^\circ\text{PW}$ ),16次扫描,AQ  $1.64\text{s}$ , $D_1$   $14\text{s}$ 获得PBD光谱。使用具有 $90^\circ\text{PW}$ ,32次扫描,AQ  $1.64\text{s}$ , $D_1$   $14\text{s}$ 的ZG脉冲运行LDPE-PBD样品。

[0040] 气相色谱分析

[0041] 如本文所用,术语“气相色谱分析”是指以重量计分离化合物组分的方法。

[0042] 水萃取和顶部空间-固相微萃取(HS-SPME)的制备

[0043] 如实验部分中所述,在“挤压涂布”下制备各膜。将两克(约1英寸 $\times$ 1英寸)的每种样品(约1.3密耳的聚合物涂布在离型衬垫上并除去以用作自立式膜)称重到单独的“20ml”顶空小瓶中,并将小瓶密封。使带膜的小瓶在 $75^\circ\text{C}$ 下平衡10分钟,并通过SPME萃取顶部空间以用四极质谱仪(GC/qMS)进行气相色谱分析。

[0044] HS-SPME的制备

[0045] 将十克各膜(约1英寸 $\times$ 1英寸)称重到“40ml”玻璃瓶(I-Chem,高纯度)中。使小瓶完全充满高纯度水(ASTM型I,试剂级,Mill-Q Integral 3, $18.2\text{M}\Omega$ , $<5\text{ppb}$  TOC)。将小瓶用内衬有PTFE的盖子密封,并将膜在 $40^\circ\text{C}$ 下萃取48小时。48小时后,将瓶子从烘箱中取出,并使内含物恢复到室温(约4小时)。使用20mL顶部空间小瓶进行HS-SPME分析。每个小瓶均备有“3.5g”硫酸钠(西格玛-阿尔德里奇(Sigma-Aldrich),ACS试剂级,通过在 $1050^\circ\text{F}$ 的熔炉中加热12小时进行纯化)和10g水萃取液(无膜)。将混合物剧烈混合并超声处理15分钟以溶解硫酸钠。随后使小瓶在 $75^\circ\text{C}$ 下平衡10分钟,并通过SPME萃取顶部空间以用四极质谱仪(GC/qMS)进行气相色谱分析。

[0046] GC/ODP/qMS分析条件

[0047] 每个小瓶中的顶部空间通过SPME取样并通过GC/qMS分析。使用外部标准品校准程序进行定量。使用Gerstel多功能取样器(MPS),Agilent 7890A气相色谱仪和Agilent 5975C惰性XL四极质谱仪进行自动化样品分析。使用格斯特尔(Gerstel)的Maestro软件控制MPS。使用安捷伦(Agilent)的Chemstation软件对GC/qMS进行控制和数据收集。使用“ $2\text{cm}\times 50/30\mu\text{m}$ ”二烯烃苯/碳烯/聚二甲基硅氧烷(Supleco)SPME纤维对水提取物的顶部空间进行采样,其中水在 $75^\circ\text{C}$ 下平衡,搅拌10分钟。将SPME纤维上的组分在 $250^\circ\text{C}$ 的分流/未分流入



口中进行解吸,之后使用Agilent VF-WAXms,即“30m×250μm×0.5μm”毛细管柱进行分离,其中烘箱温度程序以15℃/分钟为50℃(保持2分钟)到260℃(保持6分钟),并且氮气的初始柱流速为2.0毫升/分钟。

[0048] 随后按材料中所检测到的含氧物种(OS)或总挥发性有机化合物(VOC)的1-5级(其中1级指示最少而5级指示最多)而对样品进行比较定级。

[0049] 凝胶渗透色谱法(GPC)

[0050] 色谱系统由配备有联接到精密检测器公司(Precision Detectors)(现在为安捷伦科技公司(Agilent Technologies))2-角激光散射(LS)检测器型号2040的内部IR5红外检测器(IR5)和4-毛细管粘度计(DV)的PolymerChar GPC-IR(巴伦西亚,西班牙)高温GPC色谱仪组成。对于所有绝对光散射测量,15度角用于测量。自动取样器烘箱室设定为160摄氏度,并且柱室设定为150摄氏度。所使用的柱是4根安捷伦(Agilent)“Mixed A”30cm 20微米线性混合床柱。所使用的色谱溶剂是1,2,4-三氯苯,并且含有200ppm的丁基化羟基甲苯(BHT)。将溶剂源用氮气喷射。所使用的注射体积为200微升,并且流动速率为1.0毫升/分钟。

[0051] GPC柱组的校准用分子量范围为580至8,400,000的至少20个窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行,并且排列在6个“鸡尾酒”混合物中,在各个分子量之间具有至少十倍的间隔。所述标准物购自安捷伦科技公司。对于分子量等于或大于1,000,000,在50毫升溶剂中制备0.025克聚苯乙烯标准物,对于分子量小于1,000,000,在50毫升溶剂中制备0.05克聚苯乙烯标准物。在80℃下轻轻搅动30分钟以溶解聚苯乙烯标准物。使用方程1将聚苯乙烯标准物峰值分子量转化为聚乙烯分子量(如Williams和Ward,《聚合物科学杂志(J.Polym.Sci.)》,《聚合物快报科学杂志》,《聚合物快报(Polym.Let.,6,621(1968)所述):

[0052]  $M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$  (方程式1)

[0053] 其中M是分子量,A的值是0.4315,并且B等于1.0。

[0054] 使用3阶与5阶之间的多项式来拟合相应的聚乙烯等效校准点。对A进行小的调整(从约0.375至0.440)以校正柱分辨率和谱带增宽效应,使得均聚物聚乙烯标准物具有120,000的分子量。

[0055] 用二十烷(于50毫升TCB中以0.04g制备,并在轻轻搅动下溶解20分钟)进行GPC柱组的总平板计数。根据以下方程式以200微升注入测量平板计数(方程式2)和对称性(方程式3):

$$[0056] \quad \text{板计数} = 5.54 * \left( \frac{RV_{\text{峰值最大值}}}{\text{在}\frac{1}{2}\text{高度处的峰宽}} \right)^2 \quad (\text{方程式 2})$$

[0057] 其中RV是以毫升为单位的保留体积,峰宽以毫升为单位,峰值最大值是峰值的最大高度,并且1/2高度是峰值最大值的1/2高度。

$$[0058] \quad \text{对称度} = \frac{(\text{后峰 } RV_{\text{十分之一高度}} - RV_{\text{峰值最大值}})}{(RV_{\text{峰值最大值}} - \text{前峰 } RV_{\text{十分之一高度}})} \quad (\text{方程式 3})$$

[0059] 其中RV是以毫升为单位的保留体积并且峰宽以毫升为单位,峰值最大值是峰值的最大位置,十分之一高度是峰值最大值的1/10高度,并且其中后峰是指在比峰值最大值晚的保留体积处的峰尾,并且其中前峰是指在比峰值最大值早的保留体积处的峰前沿。色谱

系统的板计数应大于24,000,对称度应在0.98和1.22之间。

[0060] 利用PolymerChar“仪器控制(Instrument Control)”软件以半自动方式制备样品,其中将样品的目标重量定为2mg/ml,并且通过PolymerChar高温自动取样器将溶剂(含有200ppm BHT)添加到预先经氮气鼓泡的盖有隔膜的小瓶中。在“低速”摇晃下,使样品在160摄氏度下溶解2小时。

[0061]  $Mn_{(GPC)}$ 、 $Mw_{(GPC)}$ 和 $Mz_{(GPC)}$ 的计算基于GPC结果,使用PolymerChar GPC-IR色谱仪的内部IR5检测器(测量通道),根据方程式4至6,使用PolymerChar GPCOne™软件,在每个等间隔数据收集点(i)处减去基线的IR色谱图,和从方程式1的点(i)的窄标准校准曲线获得的聚乙烯当量分子量。

$$[0062] \quad Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left( \frac{IR_i}{M_{\text{聚乙烯}_i}} \right)} \quad (\text{方程式 4})$$

$$[0063] \quad Mw_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{方程式 5})$$

$$[0064] \quad Mz_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i})} \quad (\text{方程式 6})$$

[0065] 为了监测随时间的偏差,通过用PolymerChar GPC-IR系统控制的微型泵将流动速率标记物(癸烷)引入到每个样品中。该流动速率记物(FM)用于通过样品内相应癸烷峰的RV校准(RV(FM样品))与窄标准校准内癸烷峰的RV校准(RV(FM校准))线性校正每个样品的泵流动速率(流动速率(标称))。然后假定癸烷标记物峰的时间的任何变化与整个运行的流动速率(流动速率(有效))的线性偏移有关。为了促进流动标记物峰的RV测量的最高准确性,使用最小二乘拟合例程将流动标记物浓度色谱图的峰拟合到二次方程。然后,将二次方程的一阶导数用于求解真实的峰位置。在基于流动标记物峰校准系统之后,有效流动速率(相对于窄标准校准)按方程式7计算。通过PolymerChar GPCOne™软件完成流动标记物峰的处理。可接受的流动速率校正使得有效流动速率应在标称流动速率的+/-2%内。

[0066] 流动速率(有效) = 流动速率(标称) \* (RV(FM校准) / RV(FM样品)) (方程式7)

[0067] 三重检测器GPC(TDGPC)

[0068] 根据凝胶渗透色谱法(GPC)中描述的方法执行色谱系统、运行条件、柱设置、柱校准和计算常规分子量矩和分布。

[0069] 为了确定粘度计和光散射检测器相对于IR5检测器的偏移量,用于确定多探测器偏移的系统方法以与Balke、Mourey等人所公布的方式一致的方式进行。(Mourey和Balke,《色谱聚合物(Chromatography Polym.)》第12章,(1992))(Balke,Thitiratsakul,Lew,Cheung,Mourey,《色谱聚合物》第13章(1992))公布的方式一致的方式进行,从而使用PolymerChar GPCOne™软件优化了来自宽均聚物聚乙烯标准物( $Mw/Mn > 3$ )的三重检测器对数(MW和IV)结果与来自窄标准物校准曲线的窄标准物柱校准结果。

[0070] 绝对分子量数据以与Zimm(Zimm,B.H.,《化学物理杂志(J.Chem.Phys.)》,16,1099(1948))和Kratochvil(Kratochvil,P.,《聚合物溶液的经典光散射(Classical Light Scattering from Polymer Solutions)》,《爱思唯尔(Elsevier)》,牛津,纽约(1987))公布的方式一致的方式使用PolymerChar GPCOne™软件获得。根据质量检测器面积和质量检测器常数获得用于确定分子量的总注入浓度,所述质量检测器常数来自合适的线性聚乙烯均聚物或已知重均分子量的聚乙烯标准物之一。所计算的分子量(使用GPCOne™)使用来自下文提到的一种或多种聚乙烯标准物的光散射常数和折射率浓度系数 $dn/dc0.104$ 来获得。通常,质量检测器响应(IR5)和光散射常数(使用GPCOne™测定)应该通过分子量超过约50,000克/摩尔的线性标准物测定。粘度计校准(使用GPCOne™测定)可以使用制造商描述的方法完成,或可替代地,通过使用合适的线性标准物(如标准参考物质(SRM)1475a)的公布值(可从国家标准和技术协会(National Institute of Standards and Technology,NIST)获得)完成。计算粘度计常数(使用GPCOne™获得),其将用于校准标准物的比粘度面积(DV)和注入质量与其特性粘度相关。假设色谱浓度低至足以消除解决第2病毒系数效应(浓度对分子量的影响)。

[0071] 绝对重均分子量( $MW(Abs)$ )是(使用GPCOne™)从光散射(LS)积分色谱的面积(由光散射常数计算)除以从质量常数和质量检测器(IR5)面积恢复的质量得到的。分子量和固有粘度响应在信噪比变低的色谱端处(使用GPCOne™)线性外推。其它相应的力矩 $Mn(Abs)$ 和 $Mz(Abs)$ 根据方程式8至9计算如下:

$$[0072] \quad Mn_{(Abs)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left( IR_i / M_{绝对值i} \right)} \quad (\text{方程式 8})$$

$$[0073] \quad Mz_{(Abs)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{绝对值i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{绝对值i})} \quad (\text{方程式 9})$$

[0074] 通过三重检测器GPC(3D-GPC)的gpcBR支化指数

[0075] 通过首先校准如前所述的光散射、粘度和浓度检测器来测定gpcBR支化指数。然后从光散射、粘度计和浓度色谱图中减去基线。然后设定积分窗口以确保光散射和粘度计色谱图中所有低分子量保留体积范围的积分,色谱图指示来自红外(IR5)色谱图的可检测聚合物的存在。然后使用线性聚乙烯标准物建立聚乙烯和聚苯乙烯Mark-Houwink常数。在获得常数后,两个值用于构建聚乙烯分子量和聚乙烯特性粘度作为洗脱体积的函数的两个线性参考常规校准,如方程式(10)和(11)中所示:

$$[0076] \quad M_{PE} = (K_{PS} / K_{PE})^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{方程式 10})$$

$$[0077] \quad [\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{方程式 11})$$

[0078] gpcBR支化指数是一种用于表征长链支化的稳健方法,如Yau,Wallace W.,《使用3D-GPC-TREF进行聚烯烃表征的实例(Examples of Using 3D-GPC—TREF for Polyolefin Characterization)》,大分子研讨会文集(Macromol.Symp.),2007,257,29-45中所述。该指数避免了传统上用于确定 $g'$ 值的“逐片”3D-GPC计算和支化频率计算,有利于整个聚合物检

测器区域。根据3D-GPC数据,可以使用峰面积法通过光散射(LS)检测器获得样品本体绝对重均分子量( $M_w, Abs$ )。该方法避免了传统 $g'$ 测定中所要求的光散射检测器信号与浓度检测器信号的“逐片”比。

[0079] 对于3D-GPC,还使用方程式(8)独立地获得样品固有粘度。方程式(5)和(8)中的面积计算提供了更高的精度,因为作为总的样品面积,它对由检测器噪声和基线和积分极限上的3D-GPC设置引起的变化不太敏感。更重要的是,峰面积计算不受检测器体积偏移的影响。类似地,通过方程式(12)中所示的面积法获得高精度的样品固有粘度(IV):

$$[0080] \quad IV_w = \frac{\sum_i c_i IV_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i \eta_{spi}}{\sum_i c_i} = \frac{\text{粘度计面积}}{\text{浓度面积}} \quad (\text{方程式 12})$$

[0081] 其中 $\eta_{spi}$ 代表从粘度计检测器获得的比粘度。

[0082] 为了测定gpcBR支化指数,样品聚合物的光散射洗脱面积用于测定样品的分子量。样品聚合物的粘度检测器洗脱面积用于测定样品的固有粘度(IV或 $[\eta]$ )。

[0083] 最初,根据方程式(2)和(13),使用分子量和固有粘度两者的常规校准(“cc”)作为洗脱体积的函数测定线性聚乙烯标准样品(如SRM1475a或等效物)的分子量和固有粘度:

$$[0084] \quad [\eta]_{cc} = \frac{\sum_i c_i IV_{i,cc}}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i K (M_{i,cc})^a}{\sum_i c_i} \quad (\text{方程式 13})$$

[0085] 方程式(14)用于确定gpcBR支化指数:

$$[0086] \quad gpcBR = \left[ \left( \frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \left( \frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{方程式 14})$$

[0087] 其中 $[\eta]$ 是测量的固有粘度, $[\eta]_{cc}$ 是来自常规校准的固有粘度, $M_w$ 是测量的重均分子量,并且 $M_{w,cc}$ 是常规校准的重均分子量。通过光散射(LS)使用方程式(5)的重均分子量通常称为“绝对重均分子量”或“ $M_w, Abs$ ”。使用常规GPC分子量校准曲线(“常规校准”)的 $M_{w,cc}$ 通常称为“聚合物链主链分子量”、“常规重均分子量”和“ $M_{w,GPC}$ ”。

[0088] 具有“cc”下标的所有统计值使用它们各自的洗脱体积,如前所述的对应的常规校准和浓度( $C_i$ )来确定。非下标值是基于质量检测器、LALLS和粘度计面积的测量值。迭代调整KPE的值,直到线性参考样品的gpcBR测量值为零为止。例如,在该特定情况下测定gpcBR的 $\alpha$ 和Log K的最终值对于聚乙烯分别为0.725和-3.391,对于聚苯乙烯分别为0.722和-3.993。然后将这些聚乙烯系数输入方程式13。

[0089] 一旦使用先前讨论的程序确定了K和 $\alpha$ 值,使用支化样品重复该程序。使用从线性参考获得的最终Mark-Houwink常数作为最佳“cc”校准值来分析支化样品。

[0090] 对gpcBR的解释是直截了当的。对于线性聚合物,从方程式(14)计算的gpcBR将接近零,因为通过LS和粘度测定法测量的值将接近常规校准标准。对于支化聚合物,gpcBR将高于零,特别是对于高水平的长链支化,因为测量的聚合物分子量将高于计算的 $M_{w,cc}$ ,并且计算的 $IV_{cc}$ 将高于测量的聚合物IV。实际上,gpcBR值代表由于作为聚合物支化结果的分子大小收缩效应引起的分数IV变化。gpcBR值为0.5或2.0意味着相对于当量的线性聚合物分子,IV的分子大小收缩效应分别为50%和200%。

[0091] 对于这些具体实例,与传统的“ $g'$ 指数”和支化频率计算相比,使用gpcBR的优点是由于gpcBR的较高精度。在gpcBR指数测定中使用的所有参数以良好的精度获得,并且在来

自浓度检测器的高分子量下不受低3D-GPC检测器响应的不利影响。检测器体积对准中的误差也不影响GPC指数测定的精度。傅里叶变换红外分析

[0092] 通过傅里叶变换红外分析(“FTIR”)测定每1000个碳的末端(乙烯基)和内部(或反式)双键的量。用于FTIR分析的样品膜(厚度约250至300微米)通过在具有设定到190℃的加热压板的Carver液压机中压制约0.5g样品粒料来压缩模制。按照类似于ASTM方法D6248中概述的程序测量末端烯烃和内部烯烃的含量。

### 具体实施方式

[0093] 本公开提供了基于乙烯的聚合物组合物。基于乙烯的聚合物组合物包括乙烯单体和具有三个或更多个末端烯烃基团的烃类分子的混合物的聚合产物。

[0094] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物由涉及高压(大于100MPa)和自由基聚合的工艺形成。乙烯单体和具有三个或更多个末端烯烃基团的烃类分子的混合物一起反应以形成基于乙烯的聚合物组合物。下面详细讨论聚合工艺。

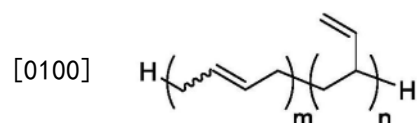
[0095] 烃类分子

[0096] 基于乙烯的聚合物组合物是乙烯与具有三个或更多个末端烯烃基团的烃类分子的混合物的聚合反应产物。烃类分子仅具有碳原子和氢原子,并且具有三个或更多个末端烯烃基团。如本文所用,术语“包含三个或更多个末端烯烃基团的烃类分子”(或可互换地称为“烃类分子”)是指为仅由碳原子和氢原子组成的聚合物链的化学组分,聚合物链为支链并且具有三个或更多个末端,其中烯烃基团(即碳-碳双键)存在于每个末端处。如本文所用,术语“烃类分子的混合物”是指两种或更多种烃类分子,其中至少两种分子在结构、性质和/或组成上不同。

[0097] 在实施例中,存在于烃类分子中的每一个中的末端烯烃基团的数目为3,或5,或7,或8至17,或18。在另一实施例中,存在于烃类分子中的每一个中的末端烯烃基团的数目为3至40,或5至40,或10至40,或12至20。例如,烃类分子的混合物可以包括具有三个末端烯烃基团的第一烃类分子和具有十二个末端烯烃基团的第二烃类分子。

[0098] 在实施例中,混合物中的烃类分子中的每一个具有结构I:

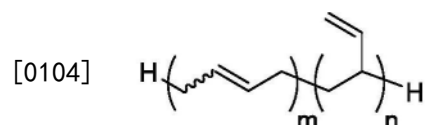
[0099] 结构I



[0101] 其中n(末端烯烃基团的数目)为3至160,且m(内部烯烃基团的数目)为0至50。在另一实施例中,n为3,或5,或10,或20,或30,或40,且m为0,或10,或20,或40,或50。在另一实施例中,n为3至160,或5至100,或9至40,且m为0至30,或1至20,或2至10。

[0102] 在实施例中,烃类分子的混合物由两种或更多种具有结构I的烃类分子组成:

[0103] 结构I



[0105] 其中n为末端烯烃基团的数目,m为内部烯烃基团的数目,并且烃类分子的混合物

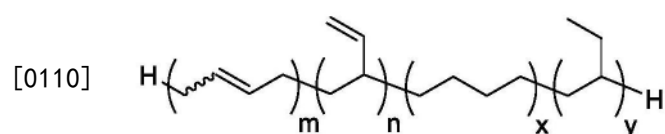
中的平均n含量为9至40,并且平均m含量为1至10。“平均n含量”通过将数均分子量(Mn)除以烃类分子的重均分子量(Mw),然后乘以末端烯烃基团的分数来计算。“平均m含量”通过将数均分子量(Mn)除以烃类分子的重均分子量(Mw),然后乘以内部烯烃基团的分数来计算。

[0106] 在实施例中,烃类分子的混合物具有如下的各自的平均n含量和平均m含量(表示为“n/m”,对于每个烃类分子参见结构I):9-40/1-10,或12-38/2-8,或13-37/2-6,或15-35/2-6,或19/3,或33/5。

[0107] 在实施例中,基于结构I的烃类分子的混合物具有1.2至20的分子量分布。在另一实施例中,基于结构I的烃类分子的混合物具有1.2,或1.3,或1.4至2,或5至10或20的分子量分布。在进一步的实施例中,基于结构I的烃类分子的混合物具有1.2至20,或1.3至10,或1.5至5的分子量分布。


[0108] 在实施例中,烃类分子中的每一个具有结构II:

[0109] 结构II



[0111] 其中n为3至160,且m为0至50;x为0至160,且y为0至50。在另一实施例中,n为3,或5,或10,或20,或30,或40,或50至60,或70至80,或90,或100,或110,或120,或130,或140,或150,或160,且m为0,或10,或20至30,或40或50;x为0,或1,或5,或10,或20,或30,或40,或50至60,或70至80,或90,或100,或110,或120,或130,或140,或150,或160,且y为0,或1,或10,或20至30,或40,或50。在另一实施例中,n为3至160,或5至150,或9至140,或9至100,或9至50,或9至30,m为0至30,或1至20,或1至10,x为0至160,或1至50,或1至20,或1至10,且y为0至50,或1至20,或1至10。

[0112] 结构I和/或结构II的烃类分子在下文中可互换地称为“支化剂”。

[0113] 结构I和结构II中的符号“”表示相对于双键的顺式烷基基团或反式烷基基团。

[0114] 在实施例中,使用具有不同分子量的具有结构I和/或结构II的烃类分子的混合物。

[0115] 应理解,本基于乙烯的聚合物组合物可包括(i)仅结构I,(ii)仅结构II,或(iii)结构I和结构II的组合。应理解,如本文所用,术语“基于乙烯的聚合物组合物”是指作为具有结构I和/或结构II的乙烯的反应产物的聚合物。

[0116] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物包含呈聚合形式的95wt%,或96wt%,或97wt%,或98wt%至99wt%,或99.5wt%,或99.7wt%,或99.9wt%的乙烯和互量的烃类分子的混合物,或5.0wt%,或4.0wt%,或3.0wt%,或2.0wt%至1.0wt%,或0.5wt%,或0.3wt%,或0.1wt%的烃类分子的混合物。重量百分比是按基于乙烯的聚合物组合物的总重量计。在另一实施例中,基于乙烯的聚合物组合物包括呈聚合形式的95.0wt%至99.9wt%,或96wt%至99.8wt%,或98wt%至99.8wt%的乙烯,并且烃类分子的混合物以5.0wt%至0.1wt%,或4.0wt%至0.2wt%,或2.0wt%至0.2wt%的量存在。

[0117] 基于乙烯的聚合物组合物具有0.909g/cc至0.940g/cc的密度。在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.909g/cc,或0.915g/cc,或0.920g/cc至0.930g/cc,或0.935g/

cc,或0.940g/cc的密度。在另一实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.910g/cc至0.940g/cc,或0.915g/cc至0.935g/cc,或0.917g/cc至0.930g/cc,或0.917g/cc至0.926g/cc的密度。

[0118] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.10g/10min至200g/10min的熔融指数( $I_2$ )。在另一实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.1g/10min,或1.0g/10min,或5.0g/10min,或10g/10min,或20g/10min,或30g/10min,或40g/10min至50g/10min,或60g/10min,70g/10min,或75g/10min,或80g/10min,或90g/10min,或100g/10min的熔融指数。在进一步的实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.1g/10min至200g/10min,或0.1g/10min至100g/10min,或0.1g/10min至80g/10min,或0.1g/10min至20g/10min的熔融指数。

[0119] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.1g/10min至8.0g/10min的熔融指数( $I_2$ )。

[0120] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.05/1000个碳,或0.15/1000个碳,或0.3/1000个碳,或0.4/1000个碳至1.0/1000个碳,或2.0/1000个碳,或3.0/1000个碳的烯烃含量。在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.05/1000个碳至3.0/1000个碳,或0.05/1000个碳至1/1000个碳,或0.08/1000个碳至1/1000个碳的烯烃含量。

[0121] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.1cN至100cN的熔体弹性和0.1g/10min至100g/10min的熔融指数。

[0122] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有大于或等于 $C+D\log(I_2)$ 的 $G'$ 值,其中C是185Pa且D是-90Pa/log(g/10min),其中 $I_2$ 是基于乙烯的聚合物组合物的熔融指数,Pa是帕斯卡(N/m<sup>2</sup>),且log(g/10min)是基于乙烯的聚合物组合物的熔融指数的对数。

[0123] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>至20mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>的GI200值。在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>,或0.05mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>,或0.3mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>至0.7mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>,或5mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>,或20mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>的GI200值。在进一步的实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>至20mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>,或0.05mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>至5mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>,或0.3mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>至0.7mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>的GI200值。

[0124] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.900g/cc到0.940g/cc的密度和0.1g/10min至200g/10min的熔融指数。在另一实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.900g/cc,或0.910g/cc,或0.920g/cc至0.925g/cc,或0.930g/cc的密度,和0.1g/10min,或2.0g/10min,或3.0g/10min至9.0g/10min,或10g/10min,或100g/10min的熔融指数。在另一实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有0.900g/cc至0.940g/cc,或0.910g/cc至0.930g/cc,或0.917g/cc至0.925g/cc的密度,和为0.1g/10min至200g/10min,或0.1g/10min至100g/10min,或0.1g/10min至20.0g/10min的熔融指数。

[0125] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有以下性质中的一个、一些或全部:

[0126] (i) 烯烃含量为0.05/1000个碳,或0.15/1000个碳,或0.3/1000个碳,或0.4/1000个碳,至1.0/1000个碳,或2.0/1000个碳,或3.0/1000个碳;和/或

[0127] (ii) 熔体弹性为0.1cN至100cN,和熔融指数为0.1g/10min至200g/10min;和/或

[0128] (iii)  $G'$ 值大于或等于 $C+D\log(I_2)$ ,其中C为185Pa且D为-90Pa/log(g/10min);和/或

[0129] (iv) GI200值为0.05mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>至20mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>;和/或

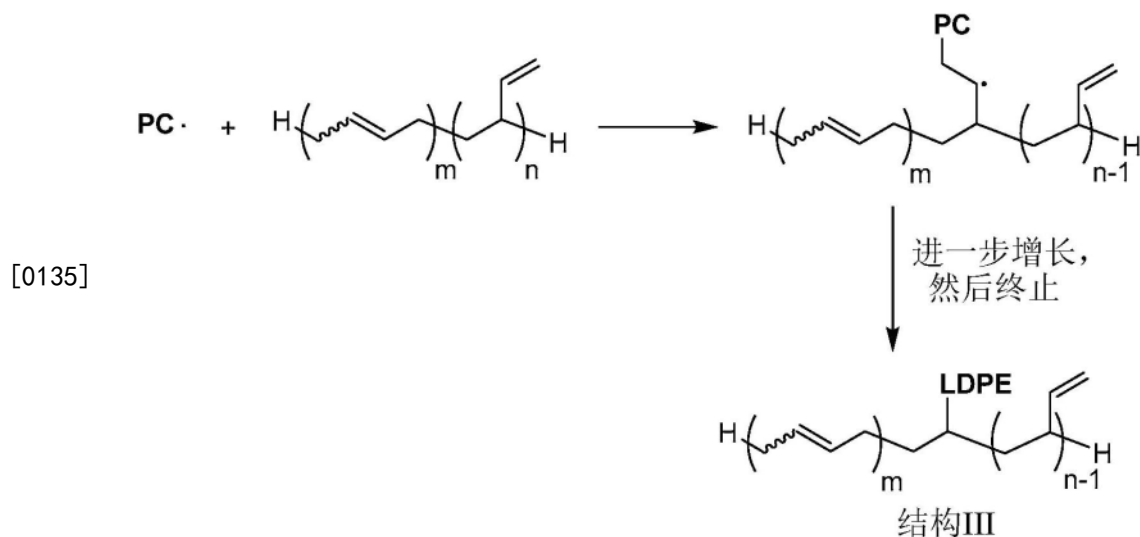
[0130] (v) 密度为0.909g/cc至0.940g/cc。

[0131] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有 $M_w(\text{abs})$ 对 $I_2$ 关系,其中 $M_w(\text{abs})$ 小于或等于 $A+B(I_2)$ ,其中A为 $2.65 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 且B为 $-8.00 \times 10^{-3} (\text{g/mol})/(\text{dg/min})$  (以下简称方程式A),并且基于乙烯的聚合物组合物具有 $G'$ 对 $I_2$ 关系,其中 $G'$ 大于或等于( $\geq$ ) $C+D \log(I_2)$ ,其中C为185Pa且D为 $-90 \text{ Pa}/\log(\text{g}/10 \text{ min})$  (以下简称方程式B)。换句话说,本基于乙烯的聚合物的 $M_w(\text{abs})$ 值小于来自方程式A的值且 $G'$ 值大于来自方程式B的值。

[0132] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物是低密度聚乙烯(LDPE),其包括呈聚合形式的乙烯单体和烃类分子的混合物。

[0133] 本基于乙烯的聚合物组合物是经由反应器内高压聚合生产的。不受特定理论的束缚,据信乙烯单体和烃类分子的混合物的共聚可通过多种情形发生。两种可能的情形是(i) 增长聚合物链(PC)与烃类分子的末端烯烃基团的反应,随后进一步增长和终止,和(ii) 增长聚合物链(PC)与烃类分子的内部烯烃基团的反应,随后进一步增长和终止。

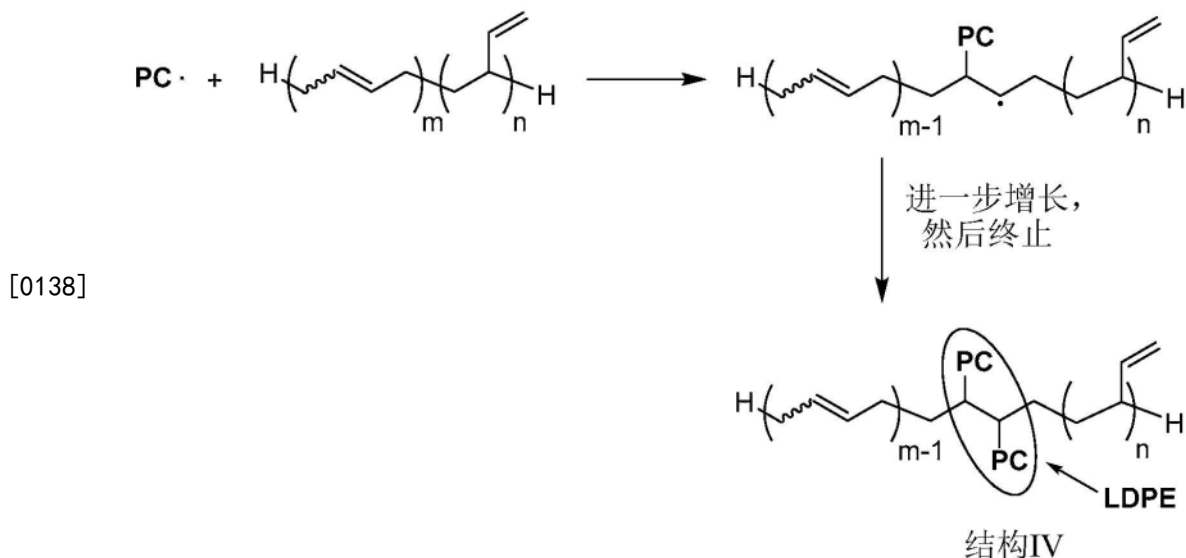
[0134] 情形(i)



[0136] 所得的基于乙烯的聚合物组合物(结构III)具有直接键合到烃类分子的聚乙烯链(LDPE)。单末端烯烃基团或多末端烯烃基团可以通过增长聚合物链(PC)而受到攻击,从而导致单个或多个LDPE附接到烃类分子。在实施例中,两个或更多个末端烯烃基团经历共聚,而剩余的末端烯烃基团保持未反应。

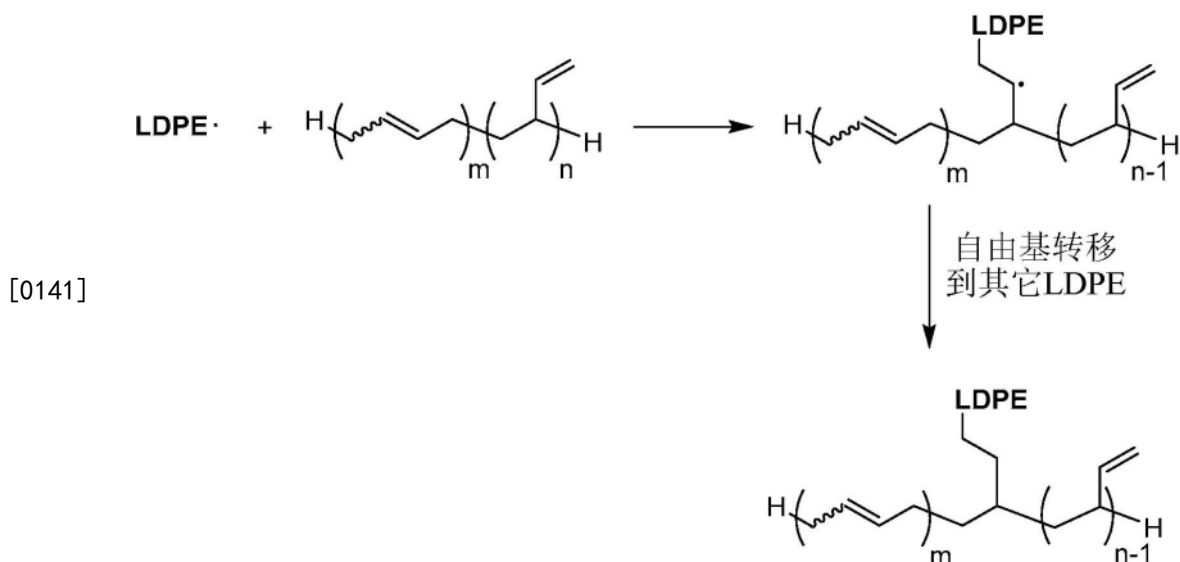
[0137] 情形(ii)





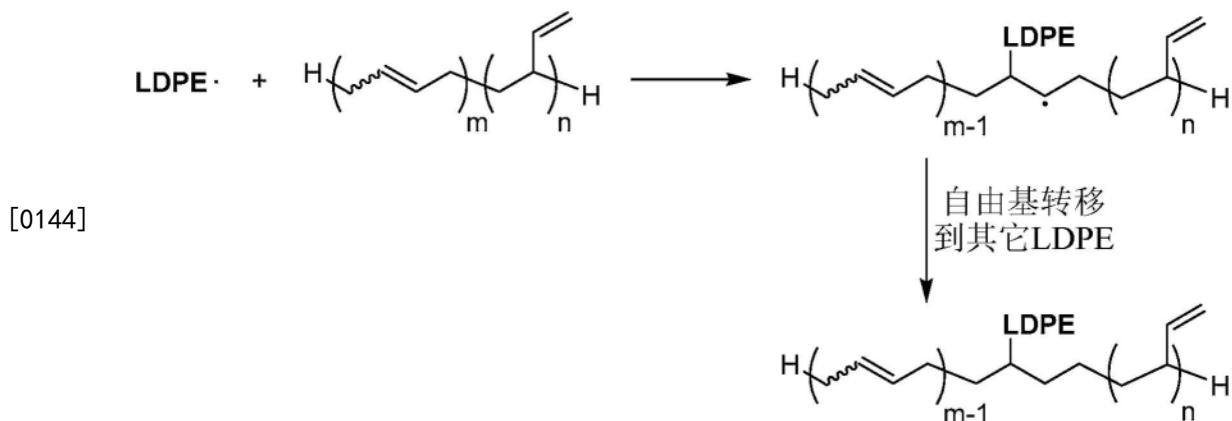
[0139] 所得的基于乙烯的聚合物组合物(结构IV)具有在结合形成LDPE单元的内部烯烃基团反应点(在烃类分子的“m”部分中)键合到烃类分子的两个聚乙烯链。单个内部烯烃基团或多个内部烯烃基团可以通过增长聚合物链(PC)而受到攻击,从而导致单个或多个LDPE与烃类分子共聚。在实施例中,两个或更多个内部烯烃基团经历反应,而剩余的内部烯烃基团保持未反应。单个内部和/或末端烯烃基团或多个内部和/或外部烯烃基团可以通过增长聚合物链(PC)而受到攻击,从而导致单个或多个LDPE与烃类分子共聚。在实施例中,两个或更多个烯烃基团经历反应,而剩余的内部烯烃基团保持未反应。

[0140] 在末端烯烃基团处生长的聚合物链的反应器内反应的最终产物(上述情形I),随后进一步增长和终止不同于反应器后末端烯烃基团接枝。后反应器末端烯烃基团接枝如下所示:



[0142] 在后反应器末端烯烃基团接枝中,LDPE在末端烯烃基团反应点键合到烃类分子。单独的分子(通常为另一LDPE)与中间产物反应以形成所得的基于乙烯的聚合物组合物。

[0143] 在内部烯烃基团处生长的聚合物链的反应器内反应的最终产物随后进一步增长和终止(上述情形ii)不同于反应器后内部烯烃接枝。后反应器内部烯烃接枝如下所示:



[0145] 在后反应器内部烯烃接枝反应中,LDPE在内部烯烃基团反应点键合到烃类分子。单独的分子(通常为另一LDPE)与中间产物反应以形成所得的基于乙烯的聚合物组合物。

[0146] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有如上文所论述的结构III和/或结构IV,并且具有以下性质中的一个、一些或全部:

[0147] (i) 烯烃含量为0.05/1000个碳,或0.15/1000个碳,或0.3/1000个碳,或0.4/1000个碳至1.0/1000个碳,或2.0/1000个碳,或3.0/1000个碳;和/或

[0148] (ii) 熔体弹性为0.1cN至100cN,和熔融指数为0.1g/10min至200g/10min;和/或

[0149] (iii) G'值大于或等于C+Dlog(I<sub>2</sub>),其中C为185Pa且D为-90Pa/log(g/10min);和/或

[0150] (iv) GI200值为0mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>至20mm<sup>2</sup>/24.6cm<sup>3</sup>;和/或

[0151] (v) 密度为0.909g/cc至0.940g/cc和熔融指数为0.1g/10min至200g/10min。

[0152] 在实施例中,按基于乙烯的聚合物组合物的重量计,基于乙烯的聚合物组合物具有1.0wt%至5.0wt%的己烷萃取物。在另一实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有1.0wt%,或1.1wt%,或1.5wt%至2.6wt%,或3.5wt%,或5.0wt%的己烷萃取物。在进一步的实施例中,基于乙烯的聚合物组合物具有1.0wt%至4.5wt%,或1.1wt%至3.5wt%,或1.5wt%至2.6wt%的己烷萃取物。

[0153] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物包括共混物组分。共混物组分是不包括烃类分子的混合物的聚合物。

[0154] 在实施例中,共混物组分是不包括烃类分子的混合物的基于乙烯的聚合物。合适的基于乙烯的聚合物的非限制性实例包括乙烯/α-烯烃共聚物、乙烯/C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>α-烯烃共聚物、乙烯/C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>α-烯烃共聚物,和乙烯与一种或多种以下共聚单体的共聚物:丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、一氧化碳、马来酸酐、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、马来酸单酯、马来酸二酯、乙烯基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷基硅烷,及其任何组合。

[0155] 在实施例中,共混物组分是密度为0.890g/cc,或0.900g/cc,或0.905g/cc,或0.910g/cc,或0.915g/cc,或0.917g/cc至0.925g/cc,或0.930g/cc,或0.935g/cc,或0.940g/cc,或1.05g/cc的基于乙烯的聚合物。在另一实施例中,为共混物组分的基于乙烯的聚合物具有0.900g/cc至0.940g/cc,或0.905g/cc至0.935g/cc,或0.910g/cc至0.930g/cc,或0.915g/cc至0.925g/cc,或0.917g/cc至0.925g/cc的密度。

[0156] 在实施例中,共混物组分具有0.1至200g/10min的熔融指数(I<sub>2</sub>)。

[0157] 在实施例中,共混物组分是高密度聚乙烯(HDPE)。

- [0158] 在实施例中,共混物组分是线性低密度聚乙烯(LLDPE)。
- [0159] 在实施例中,共混物组分是低密度聚乙烯(LDPE)。
- [0160] 在另一实施例中,共混物组分是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。在进一步的实施例中,共混物组分的 $\alpha$ -烯烃是 $C_3$ - $C_8$  $\alpha$ -烯烃,或 $C_4$ - $C_8$  $\alpha$ -烯烃。
- [0161] 本公开还提供一种制品,其包含至少一个由本文所述的实施例或两个或更多个实施例的组合物形成的组分。
- [0162] 在实施例中,制品是膜的涂层。
- [0163] 在实施例中,制品是涂层。
- [0164] 在实施例中,制品是膜。
- [0165] 基于乙烯的聚合物组合物包括如本文所述的两个或更多个实施例的组合。
- [0166] 制品包括如本文所述的两个或更多个实施例的组合。
- [0167] 本公开还提供一种生产本基于乙烯的聚合物组合物的工艺。该工艺包括在自由基聚合条件下和在大于100MPa的压力下在聚合反应器中,乙烯单体在具有三个或更多个末端烯烃基团的烃类分子的混合物的存在下进行反应。该工艺包括形成本基于乙烯的聚合物组合物。
- [0168] 在实施例中,聚合在包含至少一个管式反应器或至少一个高压釜反应器的反应器配置中进行。
- [0169] 在实施例中,聚合在包括至少一个管式反应器的反应器配置中进行。
- [0170] 在实施例中,聚合在包括至少一个高压釜反应器的反应器配置中进行。
- [0171] 在实施例中,乙烯单体在烃类分子的混合物的添加剂的至少2摩尔ppm(按反应进料中总单体的量计)的存在下聚合。
- [0172] 在实施例中,聚合压力大于或等于100MPa。
- [0173] 在另一实施例中,聚合在100MPa至360MPa的至少一个聚合压力下进行。
- [0174] 在进一步的实施例中,聚合在100℃至380℃的至少一个温度下进行。
- [0175] 为了生产高度支化的基于乙烯的聚合物组合物,使用高压自由基引发的聚合工艺。已知两种不同的高压自由基引发的聚合工艺类型。在第一种工艺类型中,使用具有一个或多个反应区的搅拌高压釜反应器。高压釜反应器通常具有数个注射点以用于引发剂或单体进料或两者。在第二种工艺类型中,夹套管用作具有一个或多个反应区的反应器。合适的但非限制性的反应器长度可以为100米至3000米(m),或1000米至2000米。任一类型的反应器的反应区的开始通常由反应的引发剂、乙烯、链转移剂(或调聚物)、共聚单体以及其任何组合的侧注射界定。高压工艺可以在具有一个或多个反应区的高压釜反应器或管式反应器中,或在各自包含一个或多个反应区的高压釜反应器和管式反应器的组合中进行。
- [0176] 在实施例中,在引发自由基聚合的反应区之前注入引发剂。
- [0177] 在实施例中,使用常规链转移剂(CTA)来控制分子量。
- [0178] 在另一实施例中,将一种或多种常规CTA添加到本发明的聚合工艺中。CTA的非限制性实例包括丙烯、异丁烷、正丁烷、1-丁烯、甲基乙基酮、丙酮、乙酸乙酯、丙醛、ISOPAR(埃克森美孚化工公司(ExxonMobil Chemical Co.))和异丙醇。在实施例中,该工艺中使用的CTA的量为总反应混合物的0.01重量%至10重量%。
- [0179] 在实施例中,该工艺包括工艺再循环回路以提高转化效率。

[0180] 在实施例1中,聚合在管式反应器中进行,如于2012年10月10日提交的国际专利申请PCT/US12/059469 (W02013059042 (A1) 中描述的。该专利申请描述了一种多区反应器,其描述了进料新鲜乙烯的替代位置,以控制乙烯与CTA之比,从而控制聚合物性质。如国际专利申请PCT/US12/064284 (2012年11月9日提交) (W02013078018 (A2) 中描述的,在多个位置同时添加新鲜乙烯单体以实现所需的乙烯单体与链转移之比。以类似的方式,仔细选择新鲜CTA添加点的添加以控制聚合物性质。在多个位置同时添加新鲜CTA以实现所需的CTA与乙烯单体之比。同样,控制本申请中描述的新鲜支化剂的添加点和量以控制凝胶形成,同时使目标应用中增加的熔体强度和性能的所需性质最大化。在多个位置同时添加新鲜支化剂以实现所需的支化剂与乙烯单体之比。使用支化剂和/或偶联剂来拓宽分子量分布和增加聚合物的熔体强度将对CTA和支化剂沿反应器系统的分布提出进一步的要求,以便实现产物性能的所需变化而没有或最小化潜在的负面影响(如凝胶形成、反应器结垢、工艺不稳定性),以及最小化支化剂的量。

[0181] 在实施例1中,聚合在至少一个管式反应器中进行。在多反应器系统中,高压釜反应器在管式反应器之前。控制新鲜乙烯、新鲜CTA和新鲜支化剂的添加点和量以在进料到和/或在反应区中的进料中实现CTA与乙烯单体和支化剂与乙烯单体的所需比率。

[0182] 在实施例1中,支化剂通过压缩阶段直接进料到反应区中或直接进料到反应区的进料中。进入反应和/或反应区的进料点的选择取决于若干因素,包括(但不限于)多烯在加压乙烯和/或溶剂中的溶解度、多烯在加压乙烯中的冷凝和/或在注入引发剂之前用于加热反应器内容物的预热器中的支化剂的预聚合的结垢。

[0183] 在实施例1中,支化剂直接进料到反应区中或直接进料到反应区的进料中。

[0184] 在实施例1中,支化剂在添加自由基引发剂之前或同时在反应区的入口处添加。在另一实施例1中,在添加引发剂之前添加支化剂以允许多烯的良好分散。

[0185] 在实施例1中,支化剂仅进料至反应区1。

[0186] 在实施例1中,与以质量计添加到后续反应区中的多烯的量相比,以质量计更多的支化剂添加到反应区1中。

[0187] 在实施例1中,进料到第一反应区的乙烯为进料到聚合的总乙烯的10%至100%。在另一实施例1中,进料到第一反应区的乙烯是进料到聚合的总乙烯的20%至80%,进一步为25%至75%,进一步为30%至70%,进一步为40%至60%。

[0188] 在实施例1中,该工艺在包含至少一个管式反应器的反应器配置中进行。在另一实施例1中,每个反应区中的最大温度为150℃至360℃,进一步为170℃至350℃,进一步为200℃至340℃。

[0189] 在实施例1中,反应器的第一入口处的聚合压力为100MPa至360MPa,进一步为150MPa至340MPa,进一步为185MPa至320MPa。

[0190] 在实施例1中,“进料到反应区i中的CTA浓度”与“添加到反应区1的进料中的CTA浓度”之比大于或等于1。

[0191] 在实施例1中,“进料到反应区i中的CTA浓度”与“添加到反应区1的进料中的CTA浓度”之比小于1,进一步小于0.8,进一步小于0.6,进一步小于0.4。

[0192] 在实施例1中,反应区的数目为3至6。

[0193] 用于生产基于乙烯的聚合物组合物的乙烯单体的非限制性实例包括纯化的乙烯,

其通过从环路再循环流中去除极性组分或通过使用反应系统配置获得,使得仅新鲜乙烯用于制备本发明聚合物。乙烯单体的其它实例包括来自循环回路的乙烯单体。

[0194] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物包含乙烯单体、烃类分子(结构I或结构II)的混合物和一种或多种共聚单体,并且优选地一种共聚单体。合适的共聚单体的非限制性实例包括各自具有不超过20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃、丙烯酸酯、一氧化碳、甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、马来酸单酯、马来酸二酯、酸酐、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷基硅烷。 $\alpha$ -烯烃共聚单体具有3至10个碳原子,或替代地, $\alpha$ -烯烃共聚单体具有4至8个碳原子。示范性 $\alpha$ -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和4-甲基-1-戊烯。

[0195] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物包括乙烯单体和至少一种烃类分子(结构I或结构II)作为唯一的单体单元。

[0196] 自由基引发剂

[0197] 在实施例中,自由基引发剂用于生产本发明的基于乙烯的聚合物组合物。有机过氧化物的非限制性实例有环状过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧碳酸酯、过氧二碳酸酯、过氧酯、过氧缩酮、叔丁基过氧新戊酸酯、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧乙酸酯和叔丁基过氧-2-己酸酯,及其组合。在实施例中,按可聚合单体的重量计,以0.001wt%至0.2wt%的量使用这些有机过氧引发剂。

[0198] 在实施例中,将引发剂添加到聚合的至少一个反应区中,并且其中引发剂具有大于255°C或大于260°C的“一秒半衰期温度”。

[0199] 在另一实施例中,此类引发剂在320°C至350°C的峰值聚合温度下使用。

[0200] 在进一步的实施例中,引发剂包括结合在环结构中的至少一个过氧化物基团。引发剂的非限制性实例包括可购自阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel)的TRIGONOX 301(3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷)和TRIGONOX311(3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷),以及可购自优耐德引发剂公司(United Initiators)的HMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷)。

[0201] 在实施例中,管式反应器的配置包括三至五个反应区,其中新鲜乙烯进料到管式反应器的前部,并且再循环乙烯进料到管式反应器的侧部。将新鲜CTA进料到管式反应器的侧部。将烃类分子的混合物进料到管式反应器的前部,在管式反应器预热之后直接进料烃类分子的混合物。

[0202] 添加剂

[0203] 在实施例中,组合物包括一种或多种添加剂。添加剂的非限制性实例包括稳定剂、增塑剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填料、增滑剂、阻燃剂、加工助剂、烟雾抑制剂、粘度控制剂和防粘连剂。按基于乙烯的聚合物组合物的重量计,聚合物组合物可以例如包含组合重量的小于10%的一种或多种添加剂。

[0204] 在实施例中,基于乙烯的聚合物组合物用一种或多种稳定剂处理,例如抗氧化剂,如IRGANOX 1010、IRGANOX 1076和IRGAFOS 168。通常,基于乙烯的聚合物组合物在挤出或其它熔融工艺之前用一种或多种稳定剂处理。

[0205] 在实施例中,除了本发明的基于乙烯的聚合物与烃类分子(结构I或结构II)的混合物之外,基于乙烯的聚合物组合物进一步包括至少一种其它聚合物。可制备基于乙烯的

聚合物组合物与其它聚合物的共混物和混合物。与本发明聚合物掺合的合适聚合物包括天然聚合物和合成聚合物。用于共混的示范性聚合物包括丙烯基聚合物、乙烯/烯烃醇共聚物、聚苯乙烯、抗冲改性的聚苯乙烯、ABS、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物及其氢化衍生物(SBS和SEBS),和热塑性聚氨酯。

[0206] 用于与本基于乙烯的聚合物组合物共混的其它基于乙烯的聚合物组合物包括均相聚合物,如烯烃塑性体和弹性体(例如,以商品名AFFINITY Plastomers和ENGAGE Elastomers(美国陶氏化学公司)和EXACT(埃克森美孚化工公司)购得的聚合物),基于丙烯的共聚物(例如,以商品名VERSIFY Plastomers和Elastomers(美国陶氏化学公司)和VISTAMAXX(埃克森美孚化工公司)购得的聚合物)也可用作包含本发明聚合物的共混物中的组分。

[0207] 应用

[0208] 本公开的基于乙烯的聚合物组合物可用于各种常规热塑性制造工艺以生产有用的制品,包括但不限于单层膜和多层膜;模制品,如吹塑、注塑或滚塑制品;涂层;纤维;以及织造或非织造织物、电缆、管、温室膜、筒仓袋膜、整理收缩膜、食品包装膜、泡沫。

[0209] 基于乙烯的聚合物组合物可用于多种膜,包括但不限于透明收缩膜、整理收缩膜、流延拉伸膜、青贮饲料膜、拉伸罩、密封剂和尿布底片。其它合适的应用包括但不限于电线和电缆、垫圈和型材、粘合剂;鞋类组件以及汽车内部零件。

[0210] 申请人意外地发现,反应器中使用的具有结构I或结构II的烃类分子的混合物(其中n大于三(或n大于5))导致基于乙烯的聚合物组合物具有增加数目的支化点,从而导致熔体流变学的更大变化。从GPC和熔体流变学数据中可以看出,更高的分支水平和基于乙烯的聚合物组合物的溶解度提高,导致反应器结垢减少,并且基于乙烯的聚合物组合物的凝胶形成减少。与用包括例如PPG-AEMA的其它类型的支化剂改性的一些其它聚合物组合物相比,所得的基于乙烯的聚合物组合物还具有改善的(降低的)味道和气味性能。

[0211] 实例

[0212] 市售试剂

[0213] LDPE 5004i、PG7004、PT7007和PT7009各自是在高压釜反应器中生产的LDPE乙烯均聚物。每一种可购自美国陶氏化学公司。Isopar E、Isopar H和Isopar L可购自克森化学公司(Exxon Chemicals)。

[0214] 聚丁二烯(添加剂A:Nisso PB B-1000,添加剂B:Nisso PB B-2000)由日本曹达株式会社(Nippon Soda,Co.)供应。这些材料的性能列于下表1中。

[0215] 表1

|              | Mn<br>(g/mol) <sup>1</sup> | Mw/Mn <sup>2</sup> | %末端烯<br>烃 <sup>1</sup> | %内部烯<br>烃 <sup>1</sup> | 平均 n 含量 <sup>3</sup> | 平均 m 含量 <sup>3</sup> |
|--------------|----------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| [0216] 添加剂 A | 1200                       | 1.47               | 85                     | 15                     | 19                   | 3                    |
| 添加剂 B        | 2100                       | 1.56               | 88                     | 12                     | 33                   | 5                    |

[0217] <sup>1</sup>由曹达株式会社供应

[0218] <sup>2</sup>通过GPC测定

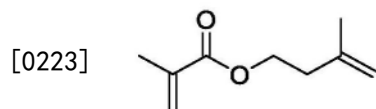
[0219] <sup>3</sup>通过将Mn除以丁二烯单体(烃类分子)的Mw并乘以n的末端烯烷基团和m的内部烯烷基团的分数量计算。实例:Mn=1200g/mol, Avg n=(1200g/mol)/(54.09g/mol的丁二烯

单体) = 22个重复单元\*0.85(末端/总烯烃) = 平均18.8个末端乙烯基团/链

[0220] 1. 聚合I: 高压釜反应器

[0221] 溶液的制备

[0222] 非对称二烯比较样品I: 甲基丙烯酸异戊烯酯(IPMA), 如下所示



[0224] 比较支化剂1

[0225] 装入316不锈钢供应容器中, 并用乙酸乙酯稀释, 以产生7.8wt%的最终浓度。该容器在使用前用氮气吹扫三小时并保持在70psig氮气垫下。

[0226] 本发明实例I: 将添加剂A装入316不锈钢供应容器中, 并且用Isopar<sup>TM</sup>E稀释以产生1.7wt%的最终浓度。该容器在使用前用氮气吹扫三小时并在运行期间保持在70psig氮气垫下。

[0227] 将该溶液的各种进料水平引入反应器中以生产聚合物样品。以与添加剂A相同的方式将添加剂B添加到反应器中。

[0228] 引发剂: 过氧化物引发剂过氧乙酸叔丁酯(TPA, 在ISOPAR<sup>TM</sup>H中的20%重量溶液), 和过氧化物引发剂二叔丁基过氧化物(DTBP, 在ISOPAR<sup>TM</sup>H中的20%重量溶液) 在第二316不锈钢供应容器与ISOPAR E组合, 以生产1500质量ppm的TPA和415质量ppm的DTBP(4:1摩尔TPA/摩尔DTBP之比)。容器在使用前用70psig的氮气进行五次填充、去填充, 并在运行期间保持在氮气垫下。

[0229] 将乙烯以5500gm/hr在193MPa的压力下注入搅拌的(1600rpm) 300mL的高压CSTR反应器中, 其中设置外部加热夹套以将内部反应器温度控制在220℃。在6.2MPa的压力下将丙烯(CTA)添加到乙烯流中, 并且控制速率以生产MI为~4g/10min的最终产物, 然后将混合物压缩到193MPa, 并且注入到反应器中。合适的添加剂溶液的溶液在193MPa的压力下经由高压泵直接泵送到反应器中。过氧化物引发剂溶液通过侧壁在193MPa的压力下以将乙烯转化率控制在接近12%的速率直接添加到反应器中。

[0230] 各实验的聚合程序的细节示于下表2中。

[0231] 表2: 高压釜聚合条件(在乙烯进料5,500g/hr和在220℃下)

[0232]

| 实验          | 丙烯<br>(g/hr) | 过氧乙酸<br>叔丁酯<br>(g/hr) | 二叔丁基过<br>氧化物<br>(g/hr) | IPMA<br>进料<br>(g/hr) | 添加剂<br>A 进料<br>(g/hr) | 乙烯转化<br>率<br>(%) | 收集的聚<br>合物<br>(g/hr) |
|-------------|--------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------------|----------------------|
| 对照物         | 120          | 0.38                  | 0.08                   | 0                    | 0                     | 12.1             | 660                  |
| 比较样品<br>I   | 232          | 0.18                  | 0.04                   | 2.79                 | 0                     | 11.6             | 640                  |
| 本发明实<br>例 I | 135          | 0.15                  | 0.03                   | 0                    | 2.72                  | 13.0             | 700                  |

[0233] 在高压釜反应器中生产的乙烯均聚物的性质提供在下表3中。

[0234] 表3: 乙烯均聚物性质

[0235]

| 实例  | MI (I <sub>2</sub> ) (g/10min) | I <sub>10</sub> (g/10min) | MS (cN, 190℃) | MI*MS |
|-----|--------------------------------|---------------------------|---------------|-------|
| 对照物 | 4.3                            | 47.4                      | 12.4          | 53.3  |

|        |     |      |      |      |
|--------|-----|------|------|------|
| 比较样品I  | 6.7 | 70.4 | 13.0 | 87.1 |
| 本发明实例I | 5.1 | 55.0 | 14.6 | 74.5 |

## [0236] 2. 熔体强度实验

[0237] 在以上公开的聚合I的高压釜聚合条件下制备另外的样品。具体地,改变添加剂A和添加剂B的进料速率,同时保持熔融指数(MI)恒定(在或接近4g/10min)。申请人发现,在保持熔融指数恒定的同时,增加添加剂A或添加剂B的量增加了聚合物的熔体强度。熔体强度实验的结果示于下表4中。

[0238] 表4:熔体强度实验结果

| 添加剂   | 进料量<br>(mol ppm) | MI (I <sub>2</sub> )<br>(g/10 分钟) | ME<br>(cN, 190°C) | MS<br>(cN, 190°C) |
|-------|------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| 无     | 0                | 3.7                               | 3.6               | 5.8               |
| 无     | 0                | 5.2                               | 3.6               | 5.4               |
| 无     | 0                | 5.6                               | 3.5               | 4.9               |
| 添加剂 A | 2                | 3.5                               | 4.9               | 7.8               |
| 添加剂 A | 2                | 3.6                               | 5.0               | 7.8               |
| 添加剂 A | 2                | 4.2                               | 5.0               | 7.2               |
| 添加剂 A | 4                | 4.2                               | 5.3               | 7.9               |
| 添加剂 A | 4                | 4.7                               | 5.2               | 7.3               |
| 添加剂 A | 4                | 4.4                               | 6.0               | 8.4               |
| 添加剂 A | 6                | 4.8                               | 5.8               | 7.9               |
| 添加剂 A | 6                | 3.7                               | 7.1               | 8.4               |
| 添加剂 A | 6                | 3.0                               | 7.5               | 10.2              |
| 添加剂 A | 6                | 3.7                               | 5.8               | 6.6               |
| 添加剂 A | 6                | 3.0                               | 6.9               | 8.0               |
| 添加剂 A | 6                | 3.5                               | 4.5               | 6.4               |
| 添加剂 A | 8                | 3.5                               | 4.8               | 6.7               |
| 添加剂 A | 8                | 3.6                               | 4.4               | 6.3               |
| 添加剂 A | 8                | 4.0                               | 4.1               | 3.1               |
| 添加剂 A | 10               | 4.6                               | 4.3               | 6.5               |
| 添加剂 A | 10               | 3.9                               | 4.6               | 6.5               |
| 无     | 0                | 3.8                               | 3.1               | 5.1               |
| 无     | 0                | 4.9                               | 2.1               | 3.9               |
| 无     | 0                | 4.6                               | 2.6               | 4.4               |
| 添加剂 B | 4                | 4.7                               | 3.0               | 5.9               |
| 添加剂 B | 4                | 5.5                               | 2.7               | 4.9               |
| 添加剂 B | 7                | 4.6                               | 4.2               | 6.3               |
| 添加剂 B | 7                | 4.5                               | 4.2               | 6.4               |
| 添加剂 B | 7                | 3.6                               | 5.1               | 8.8               |

## [0240] 3. 挤压涂层

[0241] 对聚合物组合物、对照物、比较样品I和本发明实例I中的每一个进行挤压涂布、温度和剪切以测定热稳定性和分解产物。所有涂布实验都是在Black-Clawson挤压涂布线上进行。挤出机配备有3.5英寸、30:1L/D、4:1压缩比的具有两个螺旋Mattock混合区的单螺纹螺杆。将91cm(36英寸)的标称模具宽度分层(金属坝在模具出口围绕模具的外边缘处阻挡模具中的流动,并用于降低模具宽度,从而减少聚物流出模具)至61cm(24英寸)的开口模具宽度。在挤压涂布中,定边件为设定槽模涂布机的涂布宽度或挤压模具的挤压宽度的模



具插入物。它通过在材料离开模具时限制流动而起作用。

[0242] 对于挤压涂布评估,所有树脂均设定成恒定的15.2cm(6英寸)气隙。模具间隙设定为20密耳,然而需要小的调节以保持恒定的涂层厚度。挤出机的每个区域中的温度分别为177、232,288和316℃(模具)(350、450、550和600°F(模具)),从而导致318℃(605°F)的目标熔融温度。螺杆速度为90rpm,从而得到250lb/hr的输出速率。线速度为440ft/min(fpm),从而在50lb/ream的牛皮纸上形成1.3密耳涂层(牛皮纸的宽度为61cm(24英寸);未漂白)。通过将树脂涂布在离型衬垫上获得用于分析测试(例如HS-SPME)的独立式聚合物膜片。在熔融聚合物幕接触纸基材之前,将一片61cm(24英寸)宽的硅涂布的防粘衬垫插入聚合物涂层和纸基材之间以形成“聚合物涂层/离型衬垫/牛皮纸”配置,其中纸和离型衬垫不彼此粘附。将“聚合物涂层/离型衬垫”子配置卷起并包裹在食品级铝箔中。使固化的聚合物涂层从离型衬垫分离以进行分析测试。

[0243] 在440英尺/分钟和880英尺/分钟(fpm)的线速度下测量颈缩量(实际涂层宽度与定边宽度(61cm)之差),分别得到“1.3密耳”和“0.65密耳”的涂层厚度。记录挤压机的安培数和马力。在不改变背压阀位置的情况下,还记录了每种聚合物的背压量。牵伸是观察到聚合物涂层上的边缘缺陷(通常是沿聚合物涂层边缘摆动的聚合物涂层的宽度)的线速度,或熔融帘从模具完全撕裂的线速度。通过升高线速度直到注意到边缘缺陷或网撕裂,在45rpm螺杆速度下测量所有树脂的降低速率牵伸(RRDD)。挤压涂层结果示于下表5中。

[0244] 表5:挤压涂层结果

| [0245] | 440NI <sup>1</sup> | 880NI <sup>2</sup> | RRDD <sup>3</sup> | HP <sup>4</sup> | AMPS <sup>5</sup> | PRESS <sup>6</sup> |
|--------|--------------------|--------------------|-------------------|-----------------|-------------------|--------------------|
| 对照物    | 2.75               | 2.5                | 925               | 26              | 130               | 1142               |
| 比较样品I  | 2                  | Nd <sup>7</sup>    | 625               | 23              | 120               | 999                |
| 本发明实例I | 2.125              | 2                  | 800               | 25              | 125               | 1134               |

[0246] <sup>1</sup>在440fpm的线速度和90rpm的螺杆速度下颈缩

[0247] <sup>2</sup>在880fpm的线速度和90rpm的螺杆速度下颈缩

[0248] <sup>3</sup>在45rpm的螺杆速度下降低速率牵伸

[0249] <sup>4</sup>马力

[0250] <sup>5</sup>安培

[0251] <sup>6</sup>以psi为单位的背压

[0252] <sup>7</sup>未确定

[0253] 表6:挤压涂布聚合物性质

| [0254] | 实例     | OS <sup>1</sup> 级别 | VOC <sup>2</sup> 级别 |
|--------|--------|--------------------|---------------------|
|        | 对照物    | 1                  | 2                   |
|        | 比较样品I  | 2                  | 3                   |
|        | 本发明实例I | 1                  | 2                   |

[0255] <sup>1</sup>OS=含氧物质(OS);VOC=总挥发性有机化合物

[0256] <sup>2</sup>参见W02014/003837

[0257] 如表3和5至6所示,本发明实例I具有优异的熔体强度(MS)、优异的热稳定性(低OS和VOC水平)和良好的挤压涂布性能。应注意,本发明实例I在熔融加工期间比较样品I更加热稳定,并且不会分解成在加工期间产生刺激性气味并且还可能赋予食品不良味道和气

味的化学物质。

[0258] 4. 聚合II: 管式反应器

[0259] 比较样品A'和比较样品B'

[0260] 聚合在具有三个反应区的管式反应器中进行。在每个反应区中,通过使加压水循环通过反应器的夹套,将该水用于冷却和/或加热反应介质。入口压力为222MPa,并且整个管式反应器系统的压降为约30MPa。每个反应区具有一个入口和一个出口。每个入口流由来自先前反应区的出口流和/或添加的富乙烯进料流组成。未转化的乙烯和反应器出口中的其它气态组分通过高压再循环和低压再循环再循环,并且通过增压器、一级和超级(二级)压缩机压缩和分配。将有机过氧化物(过氧-2-己酸叔丁酯和二叔丁基过氧化物)进料到每个反应区中。丙醛(PA)用作链转移剂(CTA),并且其存在于每个反应区入口中,源自低压和高压再循环流。仅将新鲜PA以分别等于0.8和0.2的比率添加到第二反应区和第三反应区中。将新鲜乙烯导向第一反应区。

[0261] 在反应区1中达到第一峰值温度(最高温度)后,借助于加压水冷却反应介质。在反应区1的出口处,通过注入冷的富含乙烯的进料进一步冷却反应介质,并通过进料有机过氧化物体系重新引发反应。在第二反应区的末端重复该工艺以能够在第三反应区中进一步聚合。使用单螺杆挤出机在约230-250℃的熔融温度下将聚合物挤出并造粒(约30粒/克)。富乙烯进料流与三个反应区的重量比为1.00:0.80:0.20。第一反应区、第二反应区和第三反应区的内部加工速度分别为约12.5、9和11m/sec。其它信息可见下表7至10。

[0262] 本发明实例1'

[0263] 聚合在具有三个反应区的管式反应器中进行,如上文针对比较样品A'所论述。除了本发明实例1',将添加剂A添加到第一区外,所有工艺条件与比较样品A'相同。该量可见于表8。其它信息可见表7和表9。

[0264] 本发明实例2'

[0265] 聚合在具有三个反应区的管式反应器中进行,如上文针对本发明实例1'所论述。除了将另外的添加剂A进料到第一区外,所有工艺条件与本发明实例1'相同。其它信息可见下表7至9。

[0266] 本发明实例3'

[0267] 聚合在具有三个反应区的管式反应器中进行,如上文针对本发明实例1'所论述。除了将另外的添加剂A进料到第一区并且进料另外的丙醛(PA)以调节材料的熔融指数之外,所有工艺条件与本发明实例1'相同。其它信息可见下表7至9。

[0268] 表7:比较实例和本发明实例的压力和温度条件

|        |       |           |          |              |              |            |            |          |
|--------|-------|-----------|----------|--------------|--------------|------------|------------|----------|
| [0269] |       | 入口压力, Mpa | 起始温度, °C | 再引发温度第2区, °C | 再引发温度第3区, °C | 第一峰值温度, °C | 第二峰值温度, °C | 第三峰值温度°C |
|        | CS A' | 222.5     | 145      | 145          | 227          | 295        | 294        | 292      |
|        | CS B' | 222       | 145      | 145          | 222          | 295        | 294        | 294      |
|        | IE 1' | 222.5     | 145      | 145          | 227          | 295        | 294        | 293      |
|        | IE 2' | 222       | 145      | 145          | 229          | 295        | 293        | 293      |
|        | IE 3' | 222       | 145      | 145          | 222          | 295        | 294        | 294      |

[0270] 表8:比较实例和本发明实例的附加信息

|        |       |  |                                 |      |            |
|--------|-------|--|---------------------------------|------|------------|
| [0271] |       | 添加剂 A 流动/kg h <sup>-1</sup><br>(第 1 区) | MI (I <sub>2</sub> )<br>克/10 分钟 | 转化率% | 熔体弹性<br>cN |
|        | CS A' | 0                                      | 3.9                             | 37.7 | 2.6        |
|        | CS B' | 0                                      | 7.0                             | 38.1 | 1.3        |
|        | IE 1' | 25                                     | 3.8                             | 38.0 | 3.5        |
|        | IE 2' | 36                                     | 3.7                             | 38.2 | 4.1        |
|        | IE 3' | 36                                     | 6.8                             | 38.5 | 2.4        |

[0272] 表9:实例的聚合物性质

|        |        |                                       |                      |  |                              |   |   |   |                       |                         |
|--------|--------|---------------------------------------|----------------------|--|------------------------------|---|---|---|-----------------------|-------------------------|
|        |        | MI<br>(I <sub>2</sub> )<br>克/10<br>分钟 | Mw<br>(abs)<br>g/mol | A + B<br>(I <sub>2</sub> ) *<br>单位<br>=g/mol<br>(方程式<br>1) | Mw (abs)<br>是否小于方<br>程式 A 值? | GI-200<br>单位<br>=mm <sup>2</sup> 凝<br>胶/24.6<br>cm <sup>3</sup> 膜 | G' (在<br>170°C<br>下;<br>G''=500<br>Pa)<br>单位=Pa | C+Dlog<br>(I <sub>2</sub> ) **<br>单位=Pa<br>(方程式<br>B) | G'是否大于<br>方程式 B<br>值? | 密度<br>g/cm <sup>3</sup> |
| [0273] | PG7004 | 4.1                                   | >300000              | 232200   | 否<br>(未通过)                   | 未测定   | 146   | 130   | 是<br>(通过)             | 0.9215                  |
|        | PT7007 | 7.5                                   | 355000               | 205000   | 否<br>(未通过)                   | 未测定   | 129   | 106   | 是<br>(通过)             | 0.9174                  |
|        | PT7009 | 8.7                                   | 346000               | 195400   | 否<br>(未通过)                   | 未测定   | 120   | 100   | 是<br>(通过)             | 0.9188                  |
|        | A'     | 3.9                                   | 193,145              | 234200   | 是<br>(通过)                    | 0.37  | 124   | 132   | 否<br>(未通过)            | 0.9238                  |
|        | B'     | 7.0                                   | 167,809              | 235080   | 是<br>(通过)                    | 0.19  | 102   | 109   | 否<br>(未通过)            | 0.9241                  |
|        | IE 1'  | 3.8                                   | 211,580              | 236440   | 是<br>(通过)                    | 0.1   | 146   | 133   | 是<br>(通过)             | 0.9232                  |
|        | IE 2'  | 3.7                                   | 232,324              | 235800   | 是<br>(通过)                    | 0.6   | 160   | 134   | 是<br>(通过)             | 0.9230                  |
|        | IE 3'  | 6.8                                   | 203,214              | 234520   | 是<br>(通过)                    | 0.4   | 117   | 110   | 是<br>(通过)             | 0.9231                  |

[0274] \*A=2.65x10<sup>5</sup>g/mole, 且B=-8.00x10<sup>3</sup>(g/mole)/(dg/min)

[0275] \*\*C=185Pa且D=-90Pa/log(dg/min)

[0276] 如表9中所示,比较样品(CS)PG7004、PT7007、PT7009与每一相应方程式A值相比具有较高Mw(abs),从而表明比较样品PG7004、PT7007、PT7009在高压釜配置中生产。比较样品A'、B'和本发明实例1'、2'和3'各自具有小于表示管式反应器配置中的聚合的方程式A值的Mw(abs)值。PG7004、PT7007、PT7009和本发明实例(IE)1'、2'和3'各自具有比由方程式B计算的相应值更高的G'值(“通过”方程式B),表明在相同的温度/压力反应器条件下并且无添加剂的管式反应器中可能的更长的链支化,如比较样品A'、B'(无添加剂)所示,A'、B'不满足方程式B中提出的G'要求(方程式B的“不通过”)。本发明实例1'、2'、3'出乎意料地表现出增强的支化(即,通过方程式B)与在管式反应器中生产(即,通过方程式A)的组合,从而以低能量效率生产工艺提供支化聚合物。

[0277] 本发明实例表现出在多反应器类型中添加添加剂(添加剂A)时支化增强。增强的支化导致材料具有优异的熔体弹性和熔体强度,这在包括挤压涂布的各种聚合物应用中是有利的。特别地,与在高压釜反应器中生产的材料相比,在管式反应器中使用添加剂能够实现本发明实例中的熔体强度。与用其它类型的支化剂改性的其它聚合物组合物相比,所得

的基于乙烯的聚合物组合物还具有改善的(降低的)味道和气味性能。

[0278] 具体而言,本公开不限于本文所含有的实施例和绘示,而是包括那些实施例的修改形式,包括实施例的部分和不同实施例的要素的组合,这些都落入所附权利要求的范围内。