



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102695734 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201080051429. 3

C08J 5/18(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 14

C08L 51/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/242, 137 2009. 09. 14 US

(56) 对比文件

CN 1430631 A, 2003. 07. 16, 权利要求 1-18.
US 3726842 , 1973. 04. 10, 说明书实施例 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 14

审查员 胡新亮

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/048824 2010. 09. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/032176 EN 2011. 03. 17

(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 M. 德米罗尔斯 T. P. 卡杰拉

J. O. 奥斯比 O. J. 伯比

C. F. J. 登多尔德

(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 张永新

(51) Int. Cl.

C08F 255/10(2006. 01)

权利要求书2页 说明书26页 附图7页

(54) 发明名称

包含源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物

(57) 摘要

本申请披露一种包含源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物,该聚合物具有至少 0. 15 个戊基基团单元 /1000 个碳原子,通过 ¹³C 核磁共振 (NMR) 所测定。

1. 一种包含具有大于 100 个单元的聚链烯主链和一个或多个高度支化的基于乙烯的聚合物支链的聚合物, 该聚合物具有至少 0.15 个 C_5 (戊基) 支链单元 /1000 个碳原子, 通过 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 所测定, 基于乙烯的聚合物支链中碳原子的总数, 并且其中所述聚链烯的重均分子量为 30,000 至 4.1 百万 g/mole。

2. 权利要求 1 的聚合物, 其包含与所述聚链烯的一个或多个碳原子链接的高度支化的基于乙烯的聚合物支链的一部分。

3. 权利要求 1 的聚合物, 其中该聚合物包含与所述聚链烯的碳原子链接的至少一个高度支化的基于乙烯的聚合物支链。

4. 权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚链烯包含聚异丁烯。

5. 前述权利要求中任一项的聚合物, 其中该聚合物不包含可察觉的甲基支链, 通过 ^{13}C NMR 所测定; 其中不包含可察觉的甲基支链是指在给定的信噪比下, 该支链是不可检测的。

6. 前述权利要求中任一项的聚合物, 其中该聚合物不包含可察觉的丙基支链, 通过 ^{13}C NMR 所测定; 其中不包含可察觉的甲基支链是指在给定的信噪比下, 该支链是不可检测的。

7. 前述权利要求中任一项的聚合物, 其密度为至少 $0.91g/cm^3$ 。

8. 前述权利要求中任一项的聚合物, 其中小于 70wt% 的所述聚链烯是能通过溶剂提取而提取的。

9. 前述权利要求中任一项的聚合物, 其熔体指数 I_2 小于 10 克 /10 分钟。

10. 前述权利要求中任一项的聚合物, 其粘度比 $V_{0.1}/V_{100}$ 为至少 15。

11. 组合物, 其包含权利要求 1-10 中任一项的聚合物。

12. 制品, 其包含至少一个由权利要求 11 的组合物形成的组件。

13. 权利要求 12 的制品, 其呈膜的形式。

14. 形成包含源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物的方法, 该方法包括:

A. 在自由基引发剂的存在下使至少一种具有大于 100 个单元的聚链烯与乙烯在第一反应器或者多部分反应器的第一部分中反应, 形成与所述聚链烯主链链接的基于乙烯的聚合物支链, 其中所述聚链烯的重均分子量为 30,000 至 4.1 百万 g/mole; 以及

B. 在所述自由基引发剂的存在下使所述聚链烯与另外的乙烯在至少一个其它反应器或者所述多部分反应器的后面部分中反应, 形成包含与所述聚链烯主链链接的高度支化的基于乙烯的聚合物支链的聚合物;

其中该聚合物具有至少 0.15 个 C_5 (戊基) 支链单元 /1000 个碳原子, 通过 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 所测定, 基于乙烯的聚合物支链中碳原子的总数。

15. 权利要求 14 的方法, 其中在步骤 A 中所述基于乙烯的聚合物支链通过下面步骤形成: 乙烯单体与所述聚链烯链接形成乙烯-聚链烯部分, 以及进一步在自由基引发剂存在下将所得的乙烯-聚链烯部分与至少另外的乙烯单体聚合。

16. 权利要求 14 的方法, 其包括使所述至少一种聚链烯与在与第一反应器或多部分反应器分离的反应器中独立于所述聚链烯形成的基于乙烯的聚合物支链反应, 其中将基于乙烯的聚合物支链接枝至所述聚链烯上。

17. 形成包含源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物的方法, 该方法包括:

A. 在自由基引发剂的存在下使至少一种具有大于 100 个单元的聚链烯与高度支化的基于乙烯的聚合物在第一反应器或者多部分反应器的第一部分中反应, 形成与所述聚链烯

主链链接的基于乙烯的聚合物支链,其中所述聚链烯的重均分子量为 30,000 至 4.1 百万 g/mole ;以及

B. 在所述自由基引发剂的存在下使所述聚链烯与另外的乙烯在至少一个其它反应器或者所述多部分反应器的后面部分中反应,形成包含与所述聚链烯主链链接的高度支化的基于乙烯的聚合物支链的聚合物;

其中该聚合物具有至少 0.15 个 C₅(戊基)支链单元/1000 个碳原子,通过 ¹³C 核磁共振(NMR)所测定,基于乙烯的聚合物支链中碳原子的总数。

包含源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在 2009 年 9 月 14 日提交的美国临时申请 61/242, 137 的权益, 并且其通过引用完全并入本文。

背景技术

[0003] 常规的低密度聚乙烯 (LDPE) 具有优良的可加工性, 然而当在膜应用中使用, 通常要求添加剂诸如聚异丁烯 (PIB) 赋予优良的黏结特性诸如黏结强度或改善的与表面黏附。然而, 这些添加剂在通过标准挤出或者物理共混技术共混时常常必须以低水平添加, 从而避免随时间过去出现相分离和 / 或在膜中迁移或从膜中浸出。因此, 需要具有优良的可加工性的 LDPE 组合物, 其也可按需要进行交联, 并且其可用于形成具有可靠的黏结性质的膜。

发明内容

[0004] 在一种实施方案中, 本发明是包含源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物, 通过 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 所测定, 该聚合物具有至少 0.15 个戊基基团单元 / 1000 个碳原子。所述聚合物包含具有基于乙烯的聚合物支链的聚链烯。0.15 个戊基基团 / 1000 个碳原子的测量是基于在基于乙烯的聚合物支链中的碳原子 (排除构成聚链烯的一部分的碳原子) 数目。

[0005] 在一种实施方案中, 本发明是形成包含源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物的方法, 该方法包括:

[0006] A. 在自由基引发剂的存在下将至少一种聚链烯与烯烃在第一反应器或者多部分反应器的第一部分中接触; 以及

[0007] B. 在所述自由基引发剂的存在下使所述聚链烯与另外的乙烯在至少一个其它反应器或者所述多部分反应器的后面部分中反应, 形成与该聚链烯键接的基于乙烯的聚合物支链。

附图说明

[0008] 图 1 是可商购的 LDPE 和两种本发明聚合物以及两种对比聚合物的峰值熔融温度 (T_m) 与密度的关系曲线。

[0009] 图 2 是 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱, 其显示表征不同支链类型的峰的位置。

[0010] 图 3 是 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱, 其示例 C5 支链 / 1000 个碳原子定量。

[0011] 图 4 是包含 C1 支链的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱。

[0012] 图 5 是包含 C3 支链的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱。

[0013] 图 6 是代表性的本发明聚合物的 ^{13}C NMR 谱, 其显示 PIB 的特征峰。

[0014] 图 7 是提供实施例和所选对比例的分子量分布的图。

[0015] 图 8 是两个实施例和对比例的 DMS 叠图。

[0016] 图 9 是提供两个本发明实施例、可商购的 LDPE 和对比聚合物的峰值熔融温度 T_m

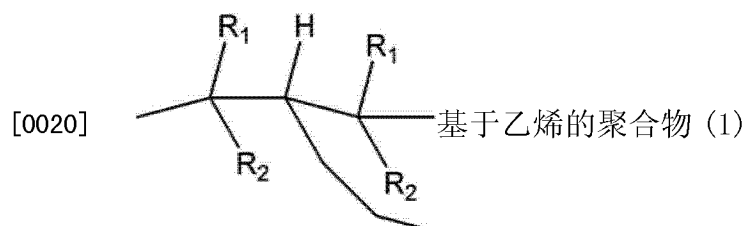
与密度的关系的图。

[0017] 图 10 是提供两个实施例、可商购的 LDPE 和对比聚合物的熔化热与密度的关系的图。

具体实施方式

[0018] 本发明聚合物

[0019] 术语“基于乙烯的聚合物支链”是指包含聚合的乙烯并且与聚链烯键接的聚合物单元。在一种实施方案中,本发明聚合物(有时称之为“乙烯类聚合物”)包含下式 1 的结构式。



[0021] 在式 1 中,基于乙烯的聚合物支链可以是均聚物例如 LDPE,或者互聚物诸如乙烯-丙烯共聚物支链。所述聚合物包含聚链烯单元(此处源于聚异丁烯或者 PIB),其中基于乙烯的聚合物支链共价连接于主链碳原子上。表述“源于聚链烯的单元”可以是指聚链烯的低聚物或者聚合物单元。基于乙烯的聚合物支链或者是直接在聚链烯上形成,即,乙烯单体或低聚物附着于聚链烯上随后聚合或者与其它乙烯单体进一步聚合(或者与一种或多种烯烃共聚单体共聚)以形成基于乙烯的聚合物支链;或者基于乙烯的聚合物独立地形成随后接枝至聚链烯上。聚链烯可包含一个或多个基于乙烯的聚合物支链,在任一聚链烯上的支链数目至少部分是聚链烯的大小以及乙烯聚合或者聚乙烯接枝至聚链烯所处的条件的函数。基于乙烯的聚合物支链可在尺寸和结构上变化,但是通常且优选包含一个或多个长链支链(LCB,其是高压 LDPE 的特征)。如果由其衍生出基于乙烯的聚合物支链的基于乙烯的聚合物是通过高压法制备和/或包含长链支链,则该聚合物或者源于该聚合物的支链有时称为高度支化的基于乙烯的聚合物。

[0022] 两种构成成分(聚链烯和高度支化的基于乙烯的聚合物)的共价键接得到的聚合物的物理性质类似于或者优于聚链烯组分,同时保持可加工性特性类似于高度支化的基于乙烯的聚合物组分。

[0023] 本发明公开的聚合物的物理性质和加工性质的组合在仅仅是聚链烯与高度支化的基于乙烯的聚合物的共混物中未观察到。由于聚链烯与高度支化的基于乙烯的聚合物取代部分是共价连接的,本发明公开的聚合物的独特化学结构是有利的。

[0024] 本发明聚合物可包含未反应的聚链烯。本发明聚合物也可包含游离的或者不相连的基于乙烯的聚合物,该基于乙烯的聚合物形成或者引入至制备本发明聚合物的方法中但是不与聚链烯键接。不与基于乙烯的聚合物键接的聚链烯和不与聚链烯键接的基于乙烯的聚合物通常以低水平存在,或者可通过本领域技术人员已知的纯化或回收方法移除至低水平。

[0025] 在一种实施方案中,所述聚合物包含源于乙烯和聚链烯的单元,该聚合物具有至少至少 0.15、典型地至少 0.5 且更典型地至少 0.8 个戊基基团单元/1000 个碳原子,通过

^{13}C 核磁共振 (NMR) 所测定。典型地,所述聚合物具有下面性质中的一种或多种:(1) 1、典型地至少 1.2 且更典型地至少 1.4 个 C6+ 支链单元 /1000 个碳原子,通过 ^{13}C NMR 所测定,(2) 不包含可察觉的甲基支链 /1000 个碳原子,通过 ^{13}C NMR 所测定;(3) 不包含可察觉的丙基支链 /1000 个碳原子,通过 ^{13}C NMR 所测定,以及 (4) 不超过 5、典型地不超过 3 且更典型地不超过 2 个戊基基团单元 /1000 个碳原子,通过 ^{13}C NMR 所测定。在一种实施方案中,所述聚合物或者所述聚合物的基于乙烯的聚合物支链具有这些性质中的两、三或所有四种。

[0026] 在一种实施方案中,所述聚合物的密度大于 0.89 或 0.90 或 0.91,且小于 0.93 或 0.925 或 0.92 克 / 立方厘米 (g/cc 或 g/cm³),通过 ASTM D 792 测量。在一种实施方案中,所述聚合物的密度为 0.89~0.93,或 0.90~0.925,或 0.91~0.92g/cc。

[0027] 在一种实施方案中,所述聚合物的熔体指数为 0.01~100,典型地 0.05~50 且更典型地 0.1~10 克 /10 分钟 (g/10min),通过 ASTM 1238-04 (2.16kg/190° C) 所测量。

[0028] 在一种实施方案中,在制备本发明聚合物的方法中所用的聚链烯的小于 70、60、50、40、30、20 或 10wt% 是能通过溶剂提取从聚合物中提取的。

[0029] 在一种实施方案中,本发明是包含含有源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物的组合物,所述聚合物具有至少 0.15 个戊基基团单元 /1000 个碳原子,通过 ^{13}C NMR 所测定。在一种实施方案中,本发明是包含所述组合物的制品,且在一种实施方案中,本发明是包括包含所述组合物的部件的制品。在一种实施方案中,所述制品是膜。

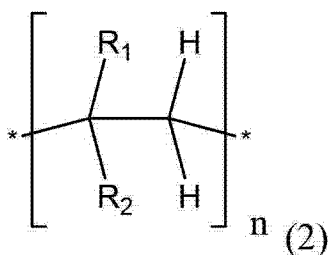
[0030] 在一种实施方案中,所述聚合物包含大于 50wt% 的 (majority) 聚合乙烯,基于聚合物的重量。

[0031] 为了实现相对于且优于至少一种聚链烯与高度支化的基于乙烯的聚合物的仅仅物理共混物的物理性质改善,发现通过高度支化的基于乙烯的聚合物在聚链烯的存在下聚合形成的共价键接得到乙烯类聚合物材料,其具有类似于或者优于所述至少一种基于聚链烯的聚合物组分的物理性质,同时保持类似于高度支化的基于乙烯的聚合物组分的可加工性。据信本发明公开的乙烯类聚合物结构由接枝在所述至少一种基于聚链烯的聚合物上的带自由基位点的高度支化的基于乙烯的聚合物取代部分,或者源自在所述至少一种基于聚链烯的聚合物上的带自由基位点的“自由基聚合产生的基于乙烯的长链聚合物支链”构成。本发明公开的组合物是乙烯类聚合物,其由具有高度支化的基于乙烯的聚合物的长链支链的至少一种基于聚链烯的聚合物构成。

[0032] 聚链烯

[0033] 适当的基于聚链烯的聚合物包含如式 2 中所示例的重复单元。

[0034]



[0035] 其中 R1 和 R2 各自独立地为氢或烷基,条件是 R1 和 R2 不能同时为氢,n 为典型地大于或等于 10、更典型地大于或等于 50、且甚至更典型地等于或大于 100 的整数。n 的最大值是成本和实际聚合考虑因素的函数。在一种实施方案中,R1 和 R2 各自独立地为氢或

C1-C6 烷基、优选 C1-C3 烷基、甚至更优选甲基。端基可以宽范围地变化,但是典型地独立为氢或烷基。本发明的聚链烯具体排除聚乙烯均聚物。在一种实施方案中,所述聚链烯是聚异丁烯 (PIB)。本发明的聚链烯典型地通过阳离子聚合制备。

[0036] 在一种实施方案中,聚链烯的重均分子量是 30,000 至 4.1 百万、或者 40,000 至 2.5 百万、或者 45,000 至 1.1 百万、或者 50,000 至 500,000,通过 GPC 所测定。

[0037] 在一种实施方案中,聚链烯具有 Brookfield 粘度,在 150° C 粘度为 30,000 至 1 百万、或者 40,000 至 700,000cP (mPa · s)。

[0038] 在一种实施方案中,聚链烯的分子量分布 (Mw/Mn) 典型地为 2 至 5,更典型地为 2.5 至 4。

[0039] 高度支化的基于乙烯的聚合物

[0040] 高度支化的基于乙烯的聚合物,例如低密度聚乙烯 (LDPE),可以使用高压法使用自由基化学使乙烯单体聚合而制备。通常的聚合物的密度为 0.91 至 0.94g/cm³。低密度聚乙烯的熔体指数 (I₂) 可以为 0.01 至 150g/10 分钟。高度支化的基于乙烯的聚合物例如 LDPE 也可以称为“高压基于乙烯的聚合物”,表示该聚合物是在高压釜或管式反应器中在高于 13,000psig 的压力使用自由基引发剂例如过氧化物 (参见,例如,美国专利 4,599,392(McKinney 等人)) 部分或全部均聚或共聚的。该方法由单体 / 共聚单体物质得到具有显著分支包括长链分支的聚合物。

[0041] 高度支化的基于乙烯的聚合物通常是乙烯的均聚物;但是,只要在聚合物中存在至少 50 摩尔 % 的聚合的乙烯单体,那么该聚合物可以包含源自一种或多种 α -烯烃共聚物的单元。

[0042] 可用于形成高度支化的基于乙烯的聚合物的共聚单体包括但不限于,通常包含至多 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体。例如, α -烯烃共聚单体可以含有 3 至 10 个碳原子;或在可替换的实施方案中, α -烯烃共聚单体例如可以含有 3 至 8 个碳原子。示例性的 α -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。在可替换的实施方案中,示例性的共聚单体包括但不限于 α , β -不饱和的 C₃-C₈-羧酸,特别是马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸, α , β -不饱和的 C₃-C₈-羧酸的衍生物,例如不饱和 C₃-C₁₅-羧酸酯,特别是 C₁-C₆-烷醇的酯,或酸酐,特别是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸酐、马来酸酐、和衣康酸酐。在另一种可替换的实施方案中,示例性的共聚单体包括但不限于,羧酸乙烯基酯,例如乙酸乙烯基酯。在另一种可替换的实施方案中,示例性的共聚单体包括但不限于,丙烯酸正丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0043] 方法

[0044] 所述至少一种聚链烯可以在与高度支化的基于乙烯的聚合物的反应工艺之前或与该反应工艺分开制备。在其它本发明公开的方法中,可以在充分搅拌的反应器例如管式反应器或高压釜反应器中,使所述至少一种聚链烯原位并在高度支化的基于乙烯的聚合物的存在下形成。高度支化的基于乙烯的聚合物在乙烯的存在下形成。

[0045] 乙烯类聚合物在乙烯的存在下形成。两种形成实施方案的乙烯类聚合物的公开方法的一般代表是将高度支化的基于乙烯的聚合物分子自由基接枝至至少一种带自由基

(radicalized) 的基于聚链烯的聚合物分子上,以及自由基乙烯聚合从至少一种带自由基的基于聚链烯的聚合物位点处形成长链。可存在用于形成所述至少一种聚链烯、取代的高度支化的基于乙烯的聚合物、以及它们合并至所公开的乙烯类聚合物的其它实施方案方法。

[0046] 在一种实施方案中,高度支化的基于乙烯的聚合物和所述至少一种聚链烯在用于形成实施方案的乙烯类聚合物的反应法之外制备,在同一反应器中在乙烯的存在下在自由基聚合条件下混合,并使这两聚合物经受工艺条件和反应物从而使得形成实施方案的乙烯类聚合物。

[0047] 在一种实施方案中,高度支化的基于乙烯的聚合物和所述至少一种聚链烯都在相同方法的不同上游部分制备,然后在该方法共同下游部分在乙烯的存在下在自由基聚合条件下合并在一起。所述至少一种聚链烯和取代部分(高度支化的基于乙烯的聚合物)在单独的上游反应范围或区域例如单独的高压釜或管式反应器的上游部分制备。然后将来自这些上游反应范围或区域的产物运输至下游反应范围或区域并在该处在乙烯的存在下在自由基聚合条件下合并,从而促进形成实施方案的乙烯类聚合物。在一些方法中,向下游反应范围或区域中加入自由基生成化合物以促进反应。在一些其它方法中,加入催化剂以促进下游反应范围或区域的反应。在一些其它方法中,在上游反应范围或区域的下游处将另外的新鲜乙烯添加到该方法中,从而同时促进高度支化的基于乙烯的聚合物的形成,和与所述至少一种聚链烯的接枝,以及乙烯单体直接与所述至少一种聚链烯的反应从而形成本发明公开的乙烯类聚合物。在一些其它方法中,在到达下游反应范围或区域之前处理来自上游反应范围或区域的产物流的至少一种,从而中和可能抑制下游反应的任何残留物或副产物。

[0048] 在一种实施方案中,该方法是原位法,其中所述至少一种聚链烯在第一或上游反应范围或区域产生,例如在第一高压釜或管式反应器的上游部分中。然后将得到的产物流运送至下游反应范围或区域,在该处存在自由基聚合条件下的乙烯。这些条件同时支持高度支化的基于乙烯的聚合物的形成和与所述至少一种聚链烯的接枝,以及乙烯单体直接与在所述至少一种聚链烯的至少一个带自由基位点发生反应,从而形成实施方案的乙烯类聚合物。在一些实施方案方法中,将自由基生成化合物添加到下游反应范围或区域中以促进接枝反应。在一些其它实施方案方法中,加入催化剂以促进下游反应范围或区域的接枝和反应。在一些其它实施方案方法中,在上游反应范围或区域的下游处将另外的新鲜乙烯添加到该反应中从而同时促进高度支化的基于乙烯的聚合物的形成和与所述至少一种聚链烯的接枝,以及乙烯单体与所述至少一种聚链烯的反应,从而形成本发明公开的乙烯类聚合物。在一些实施方案方法中,在到达下游反应范围或区域之前处理来自上游反应范围或区域的产物流,从而中和来自先前反应的任何残留物或副产物,所述先前反应可能抑制高度支化的基于乙烯的聚合物的形成,高度支化的基于乙烯的聚合物与所述至少一种聚链烯的接枝,或乙烯单体与所述至少一种聚链烯之间的反应,形成本发明公开的乙烯类聚合物。

[0049] 任何适宜的方法可以用于将所述至少一种聚链烯进料到反应器中,在该反应器中所述至少一种聚链烯可以与高度支化的基于乙烯的聚合物反应。例如,在其中所述至少一种聚链烯是使用气相法制备的情况下,所述至少一种聚链烯可以在以下条件下溶解于乙

烯：压力高于高度支化的基于乙烯的聚合物的反应器压力，温度至少高达足以溶解所述至少一种聚链烯和浓度不会致使在进料到高度支化的基于乙烯的聚合物的反应器中之前过粘。

[0050] 为生产所述高度支化的基于乙烯的聚合物，通常使用高压自由基引发的聚合方法。已知两种不同的高压自由基引发的聚合方法类型。在第一种类型中，使用具有一个或多个反应区的搅拌的高压釜容器。高压釜反应器通常具有几个用于引发剂或者单体进料或者二者进料的注入点。在第二种类型中，套管 (jacketed tube) 用作反应器，其具有一个或多个反应区。适宜但不受限制地，反应器长度可以为约 100 至约 3000 米，优选为约 1000 至约 2000 米。每种类型的反应器的反应区的开始处限定为反应的引发剂、乙烯、调聚物、共聚单体以及其任何组合中任一种的侧注料处。高压法可以在具有至少两个反应区的高压釜反应器或管式反应器中或在高压釜反应器和管式反应器的组合中进行，每种反应器都包括一个或多个反应区。

[0051] 在一种实施方案中，将催化剂或者引发剂在引起自由基聚合的反应区之前注入。在其它实施方案方法中，所述至少一种聚链烯可在反应器系统的前部进料至反应系统中并且本身不在该系统中形成。终止催化剂活性可通过针对反应的自由基聚合部分的高反应器温度的组合实现，或者通过将溶于极性溶剂诸如异丙醇、水或者常规引发剂溶剂（诸如支化或未支化的烷烃）的混合物中的引发剂进料至反应器中实现。

[0052] 实施方案方法可包括工艺再循环回路从而提高转化效率。在所述的实施方案方法中，下游反应范围或区域可保持在低于高度支化的基于乙烯的聚合物会与所述至少一种聚链烯相分离所处的温度的温度。优选其中发生共聚的反应器是具有高聚合物（“固体”）浓度的反应器，诸如环管反应器，从而使反应器中可聚合的高度支化的基于乙烯的聚合物的浓度最大。在一些实施方案方法中，循环回路可进行处理以中和来自先前反应循环的残留物或副产物，所述先前反应循环的残留物或副产物可能抑制所述至少一种聚链烯或高度支化的基于乙烯的聚合物的聚合，或者抑制形成本发明公开的乙烯类聚合物的反应。在一些实施方案方法中，向该流料中加入新鲜的单体。

[0053] 用于制备高度支化的基于乙烯的聚合物的乙烯可以是经纯化的乙烯，其通过从回路再循环流料中除去极性组分或者通过使用反应系统配置得到，从而仅新鲜乙烯用于制备所述至少一种基于聚链烯的聚合物。制备高度支化的基于乙烯的聚合物并不要求典型的经纯化的乙烯。在该情形中，可使用来自再循环回路的乙烯。

[0054] 实施方案方法可用于乙烯在至少一种聚链烯的存在下的均聚或者乙烯与一种或多种其它共聚单体在至少一种聚链烯的存在下的共聚，条件是这些共聚单体可与乙烯在自由基条件下在高压条件下共聚，从而形成高度支化的基于乙烯的聚合物。

[0055] 链转移剂或调聚剂 (CTA) 通常用于控制自由基聚合工艺中的熔体指数。链转移剂涉及终止聚合物生长链，从而限制聚合物物质的最终分子量。链转移剂通常是氢原子供体，其会与聚合物生长链反应并停止链的聚合反应。对于高压自由基聚合反应，这些 CTA 可以是很多种不同类型，诸如饱和烃，不饱和烃，醛，酮或醇。可使用的典型的 CTA 包括但不限于，丙烯、异丁烷、正丁烷、1-丁烯、甲基乙基酮、丙醛、ISOPAR (ExxonMobil Chemical Co.)、和异丙醇。用于该方法的 CTA 的含量为总反应混合物的约 0.03 至约 10wt%。

[0056] 聚合物的熔体指数 (MI 或 I_2) 与分子量负相关，其可通过操纵链转移剂的浓度进

行控制。对于自由基聚合,CTA 在捐献氢原子之后形成自由基,其可与单体反应,或者与已形成的低聚物或聚合物反应,从而启动新的聚合物链。这意味着链转移剂中存在的任何官能团将被引入至聚合物链中。很多种具有烯属不饱和键的 CTA 例如丙烯和 1-丁烯本身也可经共聚反应引入至聚合物链中。在链转移剂存在下制备的聚合物可在多种物理性质诸如可加工性,光学性质(诸如雾度和透明度),密度,硬度,屈服点,膜拉伸和撕裂强度上进行改进。

[0057] 已经显示,氢为高压自由基聚合的链转移剂。针对本申请公开的方法,在反应区中进行对分子量的控制可通过下面方式实现:将氢进料至注入有催化剂和引发剂的反应区中。最终产物的熔体指数控制可通过下面方式实现:将链转移剂进料至发生自由基聚合的反应区中。自由基链转移剂的进料可通过直接注入反应区中或者通过将其进料至反应器的前部来实现。若将氢进料至反应器的前部,则预期其直到进入注入有引发剂的反应区才发挥链转移剂的作用,在该反应区处不饱和链转移剂预期会与聚合物生长链相互作用。在一些实施方案方法中,可能有必要从再循环流料中除去过量的 CTA 或者限制注入,从而避免 CTA 在该工艺的前端的过量堆积。

[0058] 在本申请公开的方法中使用的自由基引发剂的类型不是关键的。通常用于制备基于乙烯的聚合物的自由基引发剂是氧,其可以以基于可聚合单体和过氧化物的重量的 0.0001 至 0.005wt.% 的常规量在管式反应器中使用。优选的引发剂是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-己酸酯或它们的混合物。这些有机过氧化物引发剂使用的常规量为基于可聚合单体重量的 0.005 至 0.2wt.%。

[0059] 过氧化物引发剂可以是例如有机过氧化物。示例性的有机过氧化物包括但不限于环状过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧基碳酸酯、过氧基重碳酸酯 (peroxydicarbonate)、过氧基酯和过氧基缩酮。

[0060] 示例性的环状过氧化物包括但不限于,3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷 (triperoxonane)。这样的环状过氧化物,例如,可以商业名称 TRIGONOX 301 商购 (Akzo Nobel ;Arnhem, The Netherlands)。示例性的二酰基过氧化物包括但不限于,二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物。这样的二酰基过氧化物,例如,可以商业名称 TRIGONOX 36 商购 (Akzo Nobel)。示例性的二烷基过氧化物包括但不限于 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3;二-叔戊基过氧化物;二-叔丁基过氧化物;和叔丁基枯基过氧化物。这样的二烷基过氧化物,例如,可以以商业名称 TRIGONOX 101, TRIGONOX 145, TRIGONOX 201, TRIGONOX B, 和 TRIGONOX T 商购 (Akzo Nobel)。示例性的氢过氧化物包括但不限于,叔戊基氢过氧化物;和 1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物。这样的氢过氧化物,例如,可以以商业名称 TRIGONOX TAHP, 和 TRIGONOX TMBH 商购 (Akzo Nobel)。示例性的过氧基碳酸酯包括但不限于,叔丁基过氧基 2-乙基己基碳酸酯;叔戊基过氧基 2-乙基己基碳酸酯;和叔丁基过氧基异丙基碳酸酯。这样的过氧基碳酸酯,例如,可以以商业名称 TRIGONOX 117, TRIGONOX131, 和 TRIGONOX BPIC 商购 (Akzo Nobel)。示例性的过氧基重碳酸酯包括但不限于,二(2-乙基己基)过氧基重碳酸酯;和二-仲丁基过氧基重碳酸酯。这样的过氧基重碳酸酯,例如,可以商业名称 TRIGONOX EHP, 和 TRIGONOX SBP 商购 (Akzo Nobel)。示例性的过氧基酯包括但不限于,叔戊基过氧基-2-乙基己酸酯;叔戊基过氧基新癸酸酯;叔戊基过氧基新戊酸酯;叔戊基过氧基苯甲酸

酯；叔戊基过氧基乙酸酯；2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧基)己烷；叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯；叔丁基过氧基新癸酸酯；叔丁基过氧基新庚酸酯；叔丁基过氧基新戊酸酯；叔丁基过氧基二乙基乙酸酯；叔丁基过氧基异丁酸酯；1,1,3,3-四甲基丁基过氧基-2-乙基己酸酯；1,1,3,3-四甲基丁基过氧基新癸酸酯；1,1,3,3-四甲基丁基过氧基新戊酯；叔丁基过氧基-3,5,5-三甲基己酸酯；枯基过氧基新癸酸酯；叔丁基过氧基苯甲酸酯；和叔丁基过氧基乙酸酯。这样的过氧基酯溶剂，例如，可以以商业名称 TRIGONOX 121；TRIGONOX 123；TRIGONOX 125；TRIGONOX 127；TRIGONOX 133；TRIGONOX 141；TRIGONOX 21；TRIGONOX 23；TRIGONOX 257；TRIGONOX 25；TRIGONOX 27；TRIGONOX 41；TRIGONOX 421；TRIGONOX 423；TRIGONOX 425；TRIGONOX 42；TRIGONOX 99；TRIGONOX C；和 TRIGONOX F 商购 (Akzo Nobel)。示例性的过氧基缩酮包括但不限于，1,1-二(叔戊基过氧基)环己烷；1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷；1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷；和 2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷。这样的过氧基缩酮，例如，可以商业名称 TRIGONOX 122，TRIGONOX 22，TRIGONOX 29，和 TRIGONOX D 商购 (Akzo Nobel)。自由基引发剂系统可以，例如，包括任何前述过氧化物引发剂的混合物或组合。过氧化物引发剂可以占自由基引发剂系统的小于 60 重量 %。

[0061] 自由基引发剂系统还包括至少一种烃溶剂。烃溶剂可以，例如，为 C_5 至 C_{30} 烃溶剂。示例性的烃溶剂包括但不限于，矿物溶剂、正链烷烃类溶剂、异链烷烃类溶剂、环状溶剂等。烃溶剂可以，例如，选自正辛烷、异辛烷 (2,2,4-三甲基戊烷)、正十二烷、异十二烷 (2,2,4,6,6-五甲基庚烷)、和其它异链烷烃类溶剂。示例性的烃溶剂例如异链烷烃类溶剂，例如，可以以商业名称 ISOPAR C、ISOPAR E 和 ISOPAR H 商购 (ExxonMobil Chemical Co.)。烃溶剂可以占自由基引发剂系统的小于 99 重量 %。

[0062] 在一些实施方案方法中，自由基引发剂系统还可包括极性助溶剂。极性助溶剂可以是醇助溶剂，例如， C_1 至 C_{30} 醇。另外地，醇助溶剂的醇官能度可以，例如，是单官能的或多官能的。作为极性助溶剂的示例性的醇包括但不限于，异丙醇 (2-丙醇)，烯丙醇 (1-戊醇)，甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，1,4-丁二醇，它们的组合，它们的混合物等。极性助溶剂可以占自由基引发剂系统的小于 40 重量 %。

[0063] 极性助溶剂可以是醛。本领域技术人员广泛知道醛，例如丙醛可用作极性助溶剂。但是，当使用这样的醛作为极性助溶剂时，应该考虑醛作为链转移剂的反应潜在性。所述反应潜在性是本领域技术人员所广泛已知的。

[0064] 极性助溶剂可以是酮。本领域技术人员广泛知道酮，例如丙酮可用作极性助溶剂。但是，当使用这样的酮作为极性助溶剂时，应该考虑酮作为链转移剂的反应潜在性。所述反应潜在性是本领域技术人员所广泛已知的。

[0065] 在一些实施方案方法中，自由基引发剂系统还可以包括链转移剂作为同时注入的溶剂或共混物。如上讨论，链转移剂是本领域技术人员所广泛知道的，其包括但不限于，丙烷，异丁烷，丙酮，丙烯，异丙醇，丁烯-1，丙醛，和甲基乙基酮。在其它本发明公开的方法中，可以经过与引发剂系统不同的入口端将链转移剂装入到反应器中。在另一种实施方案方法中，可以将链转移剂与乙烯共混，加压，然后在其自己的注射系统中注射到反应器中。

[0066] 在一些实施方案方法中，最初可以将过氧化物引发剂溶解或稀释在烃溶剂中，然后将极性助溶剂添加到过氧化物引发剂 / 烃溶剂混合物中，而后将自由基引发剂系统计量

到聚合反应器中。在另一种实施方案方法中,可以在极性助溶剂的存在下将过氧化物引发剂溶解于烃溶剂中。

[0067] 在一些实施方案方法中,用于所述方法的自由基引发剂可以通过从所述至少一种聚链烯夺取可夺取的氢而引发在所述至少一种聚链烯上的接枝位点。自由基引发剂的实例包括之前讨论的那些自由基引发剂,例如过氧化物和偶氮化合物。在一些其它实施方案方法中,电离辐射也可以用于释放可夺取的氢并在所述至少一种聚链烯上产生带自由基位点。有机引发剂是优选的夺取可夺取氢的方式,例如使用二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基过苯甲酸酯、苯甲酰过氧化物、枯烯氢过氧化物、叔丁基过辛酸酯、甲基乙基酮过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、月桂基过氧化物、和叔丁基过乙酸酯、叔丁基- α -枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二叔戊基过氧化物、叔戊基过氧基苯甲酸酯、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、 α , α' -二(叔丁基过氧基)-1,3-二异丙苯、 α , α' -二(叔丁基过氧基)-1,4-二异丙苯、2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、和2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基-3-己炔。优选的偶氮化合物是偶氮二异丁腈(azobisisobutyl nitrite)。

[0068] 在一些实施方案方法中,加工助剂诸如增塑剂也可以包含在实施方案的乙烯类聚合物产品中。这些助剂包括但不限于,邻苯二甲酸酯例如邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异丁酯,天然油例如羊毛脂,和石蜡,得自石油精炼的脂环烃油和芳族油,和得自松香或石油原料的液体树脂。用作加工助剂的示例性类型的油包括白矿物油例如 KAYDOL 油 (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) 和 SHELLFLEX 371 脂环烃油 (Shell Lubricants; Houston, Tex.)。另一种适宜的油是 TUFFLO 油 (Lyondell Lubricants; Houston, Tex.)。

[0069] 在一些实施方案方法中,实施方案的乙烯类聚合物用一种或多种稳定剂,例如,抗氧化剂,诸如 IRGANOX 1010 和 IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Switzerland) 处理。通常,聚合物在挤出或其它熔融加工之前用一种或多种稳定剂处理。在其它实施方案方法中,其它聚合物添加剂包括但不限于,紫外光吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填料、增滑剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、消烟剂、粘度控制剂和抗粘连剂。实施方案的乙烯类聚合物组合物可以,例如,包含总共小于 10 重量%的一种或多种添加剂,基于所述实施方案的乙烯类聚合物的重量。

[0070] 可进一步混配实施方案的乙烯类聚合物。在一些实施方案的乙烯类聚合物组合物中,可将一种或多种抗氧化剂进一步混配至聚合物中,并将混配的聚合物制成粒料。混配的乙烯类聚合物可包含任何量的一种或多种抗氧化剂。例如,混配的乙烯类聚合物可包含约 200 至约 600 份一种或多种酚类抗氧化剂每一百万份聚合物。此外,混配的乙烯类聚合物可包含约 800~1200 份基于亚磷酸酯(盐)的抗氧化剂每一百万份聚合物。混配的本发明公开的乙烯类聚合物可进一步包含约 300 至约 1250 份硬脂酸钙每一百万份聚合物。

[0071] 用途

[0072] 实施方案的乙烯类聚合物可以用于多种常规热塑性制造法从而制备有用的制品,包括包含至少一个膜层的物体,例如单层膜,或通过流延、吹制、压延、或挤出涂布法制备的多层膜中的至少一层;模塑制品,例如吹塑、注塑、或滚塑的制品;挤出物;纤维;以及机织或非机织织物。包含实施方案的乙烯类聚合物的热塑性组合物包括与以下物质的共混物:其它天然或合成物质,聚合物,添加剂,增强剂,阻燃添加剂,抗氧化剂,稳定剂,着色剂,增

量剂,交联剂,发泡剂,和增塑剂。

[0073] 实施方案的乙烯类聚合物可以用于生产其它应用的纤维。可以由实施方案的乙烯类聚合物或其共混物制备的纤维包括短纤维,丝束,多组分纤维,皮/芯纤维,捻丝,和单丝。适宜的纤维形成法包括纺粘技术和熔喷技术,如公开于美国专利 4,340,563(Appel 等人),4,663,220(Wisneski 等人),4,668,566(Nohr 等人),和 4,322,027(Reba) 中的;凝胶纤维,如公开于美国专利 4,413,110(Kavesh 等人)中的;机织或非机织织物,如公开于美国专利 3,485,706(May) 中的,或由包括与其它纤维的共混物的这种纤维制备的结构,所述其它纤维例如聚酯,尼龙或棉;热成型制品;挤出的成型品(shapes),包括型面挤出和共挤出物;压延制品;以及拉伸、加捻、或卷曲纱线或纤维。

[0074] 实施方案的乙烯类聚合物可用于各种膜中,包括但不限于澄清收缩膜、整理收缩膜、铸造拉伸膜、青饲料膜、拉伸罩、密封膜和尿布衬片。

[0075] 实施方案的乙烯类聚合物也可用于其它直接的最终应用。实施方案的乙烯类聚合物可用于线材和缆线的涂布操作,在片材挤出中用于真空成形操作,以及成形模塑制品,包括使用注塑、吹塑或滚塑工艺。包含实施方案的乙烯类聚合物的组合物也可使用常规的聚烯烃加工技术成形为制品。

[0076] 实施方案的乙烯类聚合物的其它合适的应用包括弹性膜和纤维;软触摸制品,诸如牙刷柄和器具把柄;垫圈和型材;胶黏剂(包括热熔胶黏剂和压敏胶黏剂);鞋类(包括鞋底和鞋衬里);汽车内部零件和型材;泡沫制品(开孔和闭孔);其它热塑性聚合物(诸如高密度聚乙烯、全同立构聚丙烯或其它烯烃聚合物)的抗冲改性剂;涂布制品;软管;管材;门窗密封条;盖衬里;地板;以及润滑剂的粘度指数改性剂(也称为倾点改性剂)。

[0077] 可进行实施方案的乙烯类聚合物的进一步处理以将实施方案的乙烯类聚合物应用于其它终端用途。例如,也可使用本发明的聚合物或包含其的制剂形成分散体(水性和非水性)。还可形成包含实施方案的乙烯类聚合物的发泡的泡沫体,PCT 公开 2005/021622(Strandeburg, et al.) 中所披露。实施方案的乙烯类聚合物也可通过任何已知的手段交联,诸如使用过氧化物、电子束、硅烷、叠氮化物或者其它交联技术。实施方案的乙烯类聚合物还可进行化学改性,诸如通过接枝(例如,通过使用马来酸酐(MAH)、硅烷或者其它接枝剂)、卤化、胺化、磺化或者其它化学改性进行化学改性。

[0078] 添加剂和辅料可以在后成型加工中添加到实施方案的乙烯类聚合物中。适宜的添加剂包括填料,例如有机或无机颗粒,包括粘土、滑石、二氧化钛、沸石、粉末金属、有机或无机纤维(包括碳纤维,氮化硅纤维,钢丝或网(steel wire or mesh),和尼龙或聚酯软线(cording))、纳米级颗粒、粘土等;增粘剂,增量油包括石蜡油或脂环烃油;和其它天然和合成聚合物,包括根据所述实施方案方法制备的其它聚合物或可以根据所述实施方案方法制备的其它聚合物。

[0079] 可以制备实施方案的乙烯类聚合物与其它聚烯烃的共混物和混合物。用于与所述实施方案的乙烯类聚合物共混的适宜的聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物,包括天然聚合物和合成聚合物。用于共混的示例性聚合物包括聚丙烯(抗冲改性聚丙烯,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,例如公开于美国专利 6,545,088(Kolthammer 等

人);6,538,070(Cardwell 等人);6,566,446(Parikh 等人);5,844,045(Kolthammer 等人);5,869,575(Kolthammer 等人);和 6,448,341(Kolthammer 等人)),乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA),乙烯/乙烯醇共聚物,聚苯乙烯,抗冲改性聚苯乙烯,ABS,苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物和它们的氢化衍生物(SBS和SEBS),和热塑性聚氨酯。均匀聚合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,以商业名称 VERSIFY™ Plastomers&Elastomers(The Dow Chemical Company)和以 VISTAMAXX™(ExxonMobil Chemical Co.)商购的聚合物)也可以用作包含实施方案的乙烯类聚合物的共混物中的组分。

[0080] 实施方案的乙烯类聚合物的共混物和混合物可包括热塑性聚烯烃共混物(TPO)、热塑性弹性体共混物(TPE)、热塑性硫化产品(TPV)和苯乙烯类聚合物共混物。TPE和TPV共混物可通过将实施方案的乙烯类聚合物(包括其官能化或者不饱和衍生物)与任选的橡胶(包括常规的嵌段共聚物,具体为SBS嵌段共聚物)以及任选的交联剂或硫化剂合并来制备。TPO共混物通常通过将实施方案的聚合物与聚烯烃以及任选的交联剂或硫化剂共混来制备。前述的共混物可用于成形模塑品和任选地交联的所得的模塑制品。使用不同组分的类似方法已经披露在USP 6,797,779(Abani, et al.)中。

[0081] 定义

[0082] 所有提及的元素周期表都是指CRC Press, Inc., 1990-1991出版的元素周期表。在该表中提及的元素的族是按照族编号的新表示法。除非相反地指出,上下文中暗示,或是本领域中惯常的,否则所有份数和百分比是基于重量,且所有测试方法是在本公开的申请日时通行的。出于美国专利法实践的目的,任何引用的专利、专利申请或公开的内容以其整体并入本文作为参考(或者将其等同的美国版本如此并入作为参考),特别是关于定义(达到与本公开内容中具体提供的任意定义相一致的程度)和本领域公知常识的公开内容。

[0083] 本申请中的数字范围是近似值,因此除非另有所指,否则其可以包括该范围以外的值。数值范围包括以1个单位增加的从下限值到上限值的所有数值,条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少2个单位的间隔。例如,如果记载组分、物理或其它性质,如分子量、粘度、熔体指数等是100至1000,则意在明确地列举了所有的单个数值,如100、101、102等,以及所有的子范围,如100至144、155至170、197至200等。对于包含小于1的数值或者包含大于1的分数(例如1.1、1.5等)的范围,适当时将1个单位看作0.0001、0.001、0.01或0.1。对于包含小于10(例如1至5)的个位数的范围,通常将1个单位看作0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为清楚记载在本申请中。本申请内的数字范围提供了密度、熔体指数、分子量、试剂用量和工艺条件等。

[0084] 本申请所用的术语“组合物”是指两种或更多种物质的组合。针对本发明聚合物,组合物是本发明聚合物与至少一种物质(例如添加剂、填料、另一种聚合物、催化剂等)的组合。在本申请的上下文中,本发明聚合物并不由于存在未反应的聚链烯和/或基于乙烯的聚合物而是组合物,这是因为如式1所述的这些物质与聚合物联合是本发明聚合物的定义的一部分。

[0085] 本申请所用的术语“共混物”或者“聚合物共混物”是指两种或者更多种聚合物的充分混合的物理混合物(即,没有反应)。共混物可以是,也可以不是混溶的(在分子水平

不相分离)。共混物可以是或者可以不是相分离的。共混物可以含有或者可以不含有一种或多种域构造,这通过透射电子显微镜、光散射、x-射线衍射和本领域已知的其它方法测定。共混物可通过在宏观水平(例如,熔融共混树脂或者配混)或者微观水平(例如,在同一反应器中同时形成)上物理混合两种或更多种聚合物实现。

[0086] 术语“聚合物”是指通过使单体聚合制备的化合物,而无论是不是相同或者不同类型的单体。普通术语聚合物因此涵盖术语“均聚物”(其是指仅由一种单体制备的聚合物,应理解的是痕量的杂质可引入至聚合物结构中)和如下文定义的术语“互聚物”。

[0087] 术语“互聚物”是指通过至少两种不同类型的单体的聚合制备的聚合物。普通术语互聚物包括共聚物(其指由两种不同的单体制备的聚合物),和由多于2种不同的单体制备的聚合物。

[0088] 术语“基于乙烯的聚合物”是指一种聚合物,该聚合物含有超过50mol%的聚合的乙烯(基于聚合物的重量),和任选地,可含有至少一种共聚单体。

[0089] 术语“基于乙烯的互聚物”是指一种互聚物,该互聚物含有超过50mol%的聚合的乙烯(基于互聚物的重量),和任选地,可含有至少一种共聚单体。

[0090] 在 ^{13}C NMR分析中提供烷基支链的上下文中所用的术语“不包含可察觉的”是指在给定的信噪比下,该支链是不可检测的。

[0091] 本申请所用术语“多部分反应器”是指具有多个反应区的反应器,其中反应区通常包括进料端和/或一个或多个物理挡板。

[0092] 本发明的其它实施方案

[0093] 在一种实施方案中,本发明的聚合物包含源于乙烯和聚链烯的单元,该聚合物具有至少0.15、或至少0.5、或至少0.8个戊基基团单元/1000个碳原子,通过 ^{13}C 核磁共振(NMR)所测定。

[0094] 在一种实施方案中,本发明聚合物包含与一个或多个碳原子键接的乙烯的一部分。

[0095] 在一种实施方案中,本发明聚合物包含与聚链烯在主链碳原子上键接的至少一个基于乙烯的聚合物支链。

[0096] 在一种实施方案中,与聚链烯在本发明聚合物的主链碳原子上键接的基于乙烯的聚合物支链包含长链支链。

[0097] 在一种实施方案中,前述实施方案中任一项的本发明聚合物包含至少1、或至少1.2、或至少1.4个 C_6+ 支链单元,通过 ^{13}C NMR所测定。

[0098] 在一种实施方案中,前述实施方案中任一项的本发明聚合物包含不超过5、或不超过3、或不超过2个戊基基团单元/1000个碳原子,通过 ^{13}C NMR所测定。

[0099] 在一种实施方案中,前述实施方案中任一项的本发明聚合物的密度小于0.93或者小于 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0100] 在一种实施方案中,前述实施方案中任一项的本发明聚合物的密度小于0.92或者小于 $0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0101] 在一种实施方案中,前述实施方案中任一项的本发明聚合物的熔体指数(I_2)小于15,或者小于10,或者小于 $6\text{g}/10\text{min}$ 。

[0102] 在一种实施方案中,前述实施方案中任一项的本发明聚合物的熔体指数(I_2)大于

0.1, 或者大于 0.5, g/10min。

[0103] 在一种实施方案中, 前述实施方案中任一项的本发明聚合物的熔体流动比 (I_{10}/I_2) 为至少 5, 或者至少 8, 或者至少 10。

[0104] 在一种实施方案中, 前述实施方案中任一项的本发明聚合物的 I_{10}/I_2 小于 30, 小于 25, 小于 20。

[0105] 在一种实施方案中, 前述实施方案中任一项的本发明聚合物的 I_2 小于 10, 小于 8 或者小于 6, 以及 I_{10}/I_2 大于 5、大于 8 或者大于 10。

[0106] 在一种实施方案中, 本发明聚合物的分子量分布 (MWD) 为 5 至 20, 或者 10 至 15。

[0107] 在一种实施方案中, 本发明聚合物包含 1~30wt%、或者 4~20wt% 的聚链烯, 基于聚合物的重量。

[0108] 在一种实施方案中, 本发明是包含前述聚合物实施方案中任一项的本发明聚合物的组合物。

[0109] 在一种实施方案中, 前述实施方案的组合物包含一种或多种添加剂。

[0110] 在一种实施方案中, 本发明是包含前述组合物实施方案中任一项的组合物的制品。

[0111] 在一种实施方案中, 本发明是包含至少一个由前述组合物实施方案中任一项的组合物形成的组件的制品。

[0112] 在一种实施方案中, 前述制品实施方案中任一项的制品呈膜的形式。

[0113] 在一种实施方案中, 本发明是形成包含源于乙烯和聚链烯的单元的聚合物的方法, 该方法包括:

[0114] A. 在自由基引发剂的存在下使至少一种聚链烯与乙烯在第一反应器或者多部分反应器的第一部分中接触; 以及

[0115] B. 在所述自由基引发剂的存在下使所述聚链烯与另外的乙烯在至少一个其它反应器或者所述多部分反应器的后面部分中反应, 形成与所述聚链烯键接的基于乙烯的聚合物支链。

[0116] 在一种方法实施方案中, 基于乙烯的聚合物支链通过下面步骤形成: 乙烯单体与所述聚链烯键接形成乙烯-聚链烯部分, 以及所得的部分与至少另外的乙烯单体聚合形成所述基于乙烯的聚合物支链。

[0117] 在一种方法实施方案中, 所述基于乙烯的聚合物支链独立于聚链烯而形成, 然后接枝至聚链烯上。

[0118] 在一种实施方案中, 本发明是通过前述方法实施方案中任一项制备的聚合物。

[0119] 在一种实施方案中, 本发明聚合物包含小于 70、60、50、40、30、20 或 10wt% 的可通过溶剂提取而提取的聚链烯。

[0120] 在一种实施方案中, 本发明组合物包含小于 70、60、50、40、30、20 或 10wt% 的可通过溶剂提取而提取的聚链烯。

[0121] 在一种实施方案中, 本发明聚合物的熔点 T_m 小于 105°C , 密度小于 0.915g/cc。

[0122] 在一种实施方案中, 本发明聚合物的熔化热小于 130J/g, 密度小于 0.915g/cc。

[0123] 在一种实施方案中, 本发明聚合物的粘度比 ($V_{0.1}/V_{100}$) 为至少 15、优选至少 17。

[0124] 在一种实施方案中, 本发明聚合物的粘度比 ($V_{0.1}/V_{100}$) 小于 30、或者小于 25。

[0125] 实验

[0126] 对照树脂

[0127] 使用下文中所述的密度、熔体指数、DSC 结晶度、凝胶渗透色谱、通过 3D-GPC 确定的 g' 和通过 3D-GPC 方法确定的 gpcBR 支化指数等方法,对 30 种可商购的 LDPE 树脂(称为“可商购树脂”或“CAR”)测试密度、熔体指数(I_2)、熔化热、峰值熔融温度、 g' 、gpcBR、和 LCBf。可商购树脂具有下表 1 中列出的性质。

[0128] 表 1 :CAR 性质

[0129]

可商购 树脂	密度 (g/cm ³)	熔体指数(I_2) (g/10min)	熔化热 (J/g)	峰值 T_m (°C)	gpcBR 整体	LCBf
CAR1	0.920	0.15	147.2	110.9	1.26	2.05
CAR2	0.922	2.5	151.1	111.4	0.89	2.03

[0130]

可商购 树脂	密度 (g/cm ³)	熔体指数(I ₂) (g/10min)	熔化热 (J/g)	峰值 T _m (°C)	gpcBR 整体	LCBf
CAR3	0.919	0.39	146.8	110.4	1.19	2.39
CAR4	0.922	0.80	155.0	112.5	0.78	1.99
CAR5	0.916	28	139.3	106.6	1.27	3.59
CAR6	0.917	6.4	141.5	107.8	1.48	3.24
CAR7	0.924	1.8	155.1	112.2	0.77	1.84
CAR8	0.926	5.6	157.9	113.4	0.57	1.64
CAR9	0.923	0.26	151.4	110.3	1.13	2.06
CAR10	0.924	0.22	151.2	111.4	1.03	1.96
CAR11	0.924	0.81	154.1	112.3	0.95	2.48
CAR12	0.926	5.9	158.0	113.1	0.70	1.90
CAR13	0.924	2.0	155.2	111.8	0.84	2.03
CAR14	0.923	4.1	157.3	111.6	1.26	2.32
CAR15	0.922	33	153.5	111.8	0.46	1.95
CAR16	0.922	4.1	151.0	109.3	1.89	2.61
CAR17	0.918	0.46	141.2	107.4	3.09	3.33
CAR18	0.921	2.1	145.9	110.2	0.85	2.11
CAR19	0.918	8.2	143.2	106.4	2.27	3.20
CAR20	0.922	0.67	148.7	110.4	0.68	1.59
CAR21	0.924	0.79	154.2	111.8	0.74	1.96
CAR22	0.922	0.25	150.0	110.5	0.92	1.92
CAR23	0.924	3.4	153.6	111.3	0.65	1.94
CAR24	0.921	4.6	148.2	106.9	1.49	2.54
CAR25	0.923	20	150.9	108.9	NM	2.21
CAR26	0.925	1.8	157.5	112.4	0.82	1.86
CAR27	0.923	0.81	153.7	111.5	0.87	1.94
CAR28	0.919	6.8	145.1	105.7	1.72	2.75
CAR29	0.931	3.6	167.3	115.6	NM	NM
CAR30	0.931	2.3	169.3	115.8	NM	NM

[0131] “NM”是指未测量

[0132] 试验方法

[0133] 密度

[0134] 用于测量密度的样品根据 ASTM D-1928 制备。将样品在 374° F(190° C) 和 30,000psi 条件下压制 3 分钟,然后在 70° F(21° C) 和 30,000psi 条件下压制 1 分钟。密度在样品压制的一小时内使用 ASTM D-792,方法 B 进行测量。

[0135] 熔体指数

[0136] 熔体指数 (I_2) 根据 ASTM-D 1238,在条件 190° C/2.16kg 测得,提供为每 10 分钟流出的克数。 I_{10} 根据 ASTM-D 1238,在条件 190° C/10kg 测得,提供为每 10 分钟流出的克数。

[0137] 聚链烯的粘度测定

[0138] 熔体粘度使用 Brookfield 实验室 (Middleboro, MA) 的 DVII+ 粘度计和一次性的铝样品室来确定。所用的锭子 (spindle) 是适于测量约 480,000 至约 950,000 厘泊的粘度的 SC4-25 热熔锭。若聚合物的粘度在此范围外或者为了获得本过程中所述的推荐扭矩范围,也可使用其它锭子来获得粘度。将样品倒入样品室中,插入 Brookfield Thermosel 中,然后锁定位置 (lock into place)。样品室在底部具有一个缺口,该缺口适合 Brookfield Thermosel 的底部以确保在锭子插入和旋转时样品室不被允许翻转。将样品加热至所要求的温度 (150° C),直至熔融样品在样品室顶部下约 1 英寸 (约 8 克树脂)。降低粘度计装置,将锭子浸入样品室中。继续下降直至粘度计上的支架与 Thermosel 对齐。开启粘度计,并设置为在导致约 30 至约 60% 的扭矩读数的剪切速率下工作。每分钟进行读数持续约 15 分钟或者直至值稳定,在此时,记录最终读数。

[0139] 差示扫描量热 (DSC)

[0140] 差示扫描量热 (DSC) 可用于针对宽范围的温度测量样品在给定的温度上的结晶行为。对于实施例,安装有 RCS (冷却系统) 冷却附件和自动进样器模块的 TA 型号 Q1000 DSC (TA Instruments; New Castle, DE) 用来进行该分析。在试验期间,使用 50ml/min 的氮气吹洗气流。在空气中将树脂在 1500 psi 压强下在 350° F 压塑成 3mm 厚 x 1 英寸的圆片,保持 5 分钟。然后将样品从压机中取出并置于工作台上以冷却至室温 (~25° C)。从冷却物中取出 3-10mg 切成 6mm 直径的圆盘,称重,置于轻的铝盘 (约 50mg) 中,并压接关闭 (crimped shut)。然后测试样品的热性质。

[0141] 样品的热性质如下进行确定:将样品的温度升高和降低,从而建立响应和温度的关系曲线。首先,将样品快速加热至 180° C,并保持等温 3 分钟从而除去任何先前的热历史。接下来,将样品以 10° C/分钟的冷却速率冷却至 -40° C,并在 -40° C 保持等温 3 分钟。然后将样品以 10° C/分钟的加热速率加热至 150° C。记录冷却和第二加热曲线。测定的值是峰值熔融温度 (T_m),峰值结晶温度 (T_c),熔化热 (H_f) (以焦耳每克计),和使用以下等式 1 计算的聚乙烯样品的 % 结晶度:

[0142] $\% \text{ 结晶度} = ((H_f) / (292 \text{ J/g})) \times 100$ (等式 1)。

[0143] 从第二加热曲线中得出熔化热 (H_f) 和峰值熔融温度。峰值结晶温度由冷却曲线确定。

[0144] 凝胶渗透色谱 (GPC)

[0145] 凝胶渗透色谱系统包括安装有板载差示折射计 (RI) 的 Waters (Milford, MA) 150° C 高温色谱 (其它合适的高温 GPC 装置包括 Polymer

Laboratories (Shropshire, UK) 型号 210 和型号 220)。另外的探测器可包括来自 Polymer ChAR (Valencia, Spain) 的 IR4 红外探测器, Precision Detectors (Amherst, MA) 2- 角度激光光散射探测器型号 2040, 和 Viscotek (Houston, TX) 150R 4- 毛细管溶液粘度计。具有以上的后面两个独立的检测器和至少一个第一检测器的 GPC 有时称为“3D-GPC”, 而术语“GPC”单独时通常是指常规的 GPC。根据样品, 或者将 15- 度角或者将 90- 度角的光散射检测器用于计算目的。数据收集使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3, 和 4- 通道 Viscotek Data Manager DM400 进行。该系统还安装有来自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK) 的在线溶剂除气设备。可使用适合的高温 GPC 柱, 例如四个 30cm 长 Shodex HT80313 微米柱或四个具有 20- 微米混合孔隙度填料的 30cm Polymer Labs 柱 (MixA LS, Polymer Labs)。样品回转室 (sample carousel compartment) 在 140° C 操作以及柱室在 150° C 操作。样品以下面的浓度制备: 在 50 毫升溶剂中的 0.1 克聚合物。色谱溶剂和样品制备溶剂含有 200ppm 的丁基化羟基甲苯 (BHT)。用氮气喷射两种溶剂。将聚乙烯样品在 160° C 和缓地搅拌 4 小时。注入体积为 200 微升。通过 GPC 的流速设为 1ml/ 分钟。

[0146] 在运行实施例之前通过运行 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物校准 GPC 柱组。标准物的分子量 (MW) 为 580-8, 400, 000 克 / 摩尔, 以及标准物包含在 6 个“鸡尾酒 (cocktail)”混合物中。每个标准混合物在各个分子量之间具有至少十倍的间隔。标准混合物购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1, 000, 000g/mol, 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, 000g/mol, 以在 50 毫升溶剂中 0.05 克制备聚苯乙烯标准物。在 80° C 缓和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先以最高分子量组分递减的顺序运行窄标准物混合物, 以使降解最小化。使用等式 2 将聚苯乙烯标准物峰分子量转化成聚乙烯分子量 (如以下文献中所述: Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

[0147] $M_{\text{聚乙烯}} = A x (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$ (等式 2),

[0148] 其中 M 是聚乙烯或聚苯乙烯的分子量 (如所标出的), A 值为 0.43, B 等于 1.0。将使用该聚乙烯校准得到分子量分布和相关统计定义为 Williams and Ward 的方法。等式 3 中的其它 A 和 B 值可由聚苯乙烯和聚乙烯的 Mark-Houwink K 和 a (有时称为 α) 值的不同选择得到, 并且通常称之为常规校准的 3D-GPC。

[0149] 借助 3D-GPC, 也可使用之前提及的相同方法独立地由适宜的窄聚乙烯标准物得到绝对重均分子量 (“ $M_{w, \text{Abs}}$ ”) 和特性粘度。这些窄线性聚乙烯标准物可以得自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK; Part No. 's PL2650-0101 and PL2650-0102)。

[0150] 测定多检测器偏差 (multi-detector offsets) 的系统方法通过与 Balke, Mourey 等人 (Mourey 和 Balke, Chromatography Polym. 第 12 章, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. 第 13 章, (1992)) 所公开的方式一致的方式实施, 从而将来自 Dow 1683 宽聚苯乙烯 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) 或其等价物的三检测器对数 (triple detector log) (M_w 和特性粘度) 结果优化成来自窄聚苯乙烯标准物校准曲线的窄标准柱校准结果。考虑检测器体积偏差测定, 分子量数据用与 Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) 和 Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)) 所公开的方式一致的方式得到。在分子量测定中使用的总的注入浓度得自质量检测器面积和质

量检测器常数,所述质量检测器常数衍生自适合的线性聚乙烯均聚物或者一种聚乙烯标准物。使用衍生自一种或多种所述聚乙烯标准物的光散射常数和 0.104 的折射率浓度系数 dn/dc 得到计算的分子量。通常,质量检测器响应和光散射常数应从分子量超过约 50,000 道尔顿的线性标准物测定。粘度计校准可使用制造商所述的方法或者可选择地通过使用适合的线性标准物如标准参照材料 (Standard Reference Materials) (SRM) 1475a、1482a、1483 或 1484a 的公开的值完成。假设色谱浓度足够低,以消除处理第二维里系数效应(分子量浓度效应)。

[0151] 通过 3D-GPC 确定的 gpcBR 支化指数

[0152] 在 3D-GPC 配置中,聚乙烯和聚苯乙烯标准物可用于测量 Mark-Houwink 常数、 K 和 α ,它们各自独立地用于两种聚合物类型(即聚苯乙烯和聚乙烯)。这些可用于在应用以下方法时改进 Williams and Ward 聚乙烯等价分子量。

[0153] gpcBR 支化指数通过首先如上所述地校正光散射、粘度和浓度检测器来确定。从光散射、粘度计和浓度色谱图中减去基线。然后建立积分窗口,以确保所有的低分子量保留体积范围在光散射和粘度计色谱图中的积分,所述光散射和粘度计色谱图由折射率色谱图指示可检测的聚合物的存在。然后使用线性聚乙烯标准物确定如上所述的聚乙烯和聚苯乙烯的 Mark-Houwink 常数。当得到这些常数时,这两个值用于构造两个作为洗脱体积函数的聚乙烯分子量和聚乙烯特性粘度的线性参照的常规校正(“cc”),如等式 3 和 4 所示:

$$[0154] \quad M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{等式 3}), \text{和}$$

$$[0155] \quad [\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{等式 4})。$$

[0156] gpcBR 支化指数是用于表征长链支化的有力方法。参见 Yau, Wallace W., “Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization”, Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45。该指数避免计算传统上用于确定有利于整个聚合物检测器面积和面积点乘积 (area dot products) 的 g' 值和支化频率计算的层与层 (slice-by-slice) 的 3D-GPC。从 3D-GPC 数据可以通过光散射 (LS) 检测器使用峰面积方法获得样品本体 M_w 。该方法避免光散射检测器信号比浓度检测器信号的层与层的比率,如 g' 确定中所需要的。

$$[0157] \quad M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{面积}}{\text{浓度面积}} \quad (\text{等式 5})。$$

[0158] 等式 5 中的面积计算提供较高的精度,因为作为总样品面积,它对由检测器噪音和 GPC 设定值引起的基线和积分界限上的变化较不敏感。更重要地,峰面积计算不受检测器体积偏移的影响。类似地,高精度样品特性粘度 (IV) 通过等式 6 中所示的面积方法获得:

$$[0159] \quad IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{面积}}{\text{浓度面积}} \quad (\text{等式 6}),$$

[0160] 其中 DP_i 表示直接从在线粘度计监测到的压差信号。

[0161] 为确定 gpcBR 支化指数,将样品聚合物的光散射洗脱面积用于确定样品的分子量。将样品聚合物的粘度检测器洗脱面积用于确定样品的特性粘度 (IV 或 $[\eta]$)。

[0162] 起初,线性聚乙烯标准样品例如 SRM1475a 或等价物的分子量和特性粘度使用分子量和特性粘度两者 (随洗脱体积而变化) 的常规校正值确定,根据等式 7 和 8:

$$[0163] \quad Mw_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i \quad (\text{等式 7}), \text{ 和}$$

$$[0164] \quad [\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i \quad (\text{等式 8}).$$

[0165] 等式 9 用于确定 gpcBR 支化指数:

$$[0166] \quad gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{等式 9}),$$

[0167] 其中 $[\eta]$ 是测得的特性粘度, $[\eta]_{cc}$ 是得自常规校正的特性粘度, M_w 是测量的重均分子量, 而 $M_{w,cc}$ 是常规校正的重均分子量。通过光散射 (LS) 使用等式 (5) 确定的 M_w 通常称为绝对 M_w ; 而由等式 (7) 使用常规 GPC 分子量校正曲线确定的 $M_{w,cc}$ 通常称为聚合物链 M_w 。所有具有下标“cc”的统计值使用它们各自的洗脱体积确定, 即之前描述的相应的常规校正, 而浓度 (C_i) 源自质量检测器响应。非下标值是基于质量检测器、LALLS、和粘度计面积的测量值。迭代地调节 K_{PE} 的值, 直至线性参照样品的 gpcBR 测量值为 0。例如, 在这种特定情况下, 对于聚乙烯, 用于确定 gpcBR 的 α 和 Log K 的最终值分别为 0.725 和 -3.355, 对于聚苯乙烯, 所述值分别为 0.722 和 -3.993。

[0168] 当已经确定 K 和 α 值时, 使用支化样品重复该过程。使用作为最佳“cc”校正值的最终 Mark-Houwink 常数并应用等式 5-9 分析支化样品。

[0169] 对 gpcBR 的判断是直观的。对于线性聚合物, 由等式 9 计算的 gpcBR 将接近于 0, 因为由 LS 和粘度测量法测得的值将接近于常规校正标准物。对于支化的聚合物, gpcBR 将高于 0, 特别是具有高水平 LCB 的那些, 这是因为测得的聚合物 M_w 将高于计算的 $M_{w,cc}$, 而计算的 IV_{cc} 将高于测得的聚合物 IV。事实上, gpcBR 值表示归因于由聚合物支化引起的分子大小收缩效应 (molecular size contraction effect) 的级分 IV 的变化。0.5 或 2.0 的 gpcBR 值将分别表示对于当量线性聚合物分子, IV 在 50% 和 200% 的水平的分子大小收缩效应。

[0170] 对于这些特定的实例, 使用 gpcBR 来比较 g' 指数和支化频率计算的优点归因于较高精确度的 gpcBR。用于确定 gpcBR 指数的所有参数以良好的精确度获得并且不会受在来自浓度检测器的高分子量处的低 3D-GPC 检测器响应的有害影响。检测器体积调整的误差也不会影响 gpcBR 指数确定的精确度。在其它特定的情况下, 确定 M_w 单体的其它方法可优选于上述技术。

[0171] 核磁共振 (^{13}C NMR)

[0172] 样品通过下面方法制备: 在 NORELL 1001-710mm NMR 管中向 0.25g 样品中加入约 2.7g 含 0.025M $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ (三(乙酰基丙酮)铬 (III)) 的四氯乙烷 -d₂/邻二氯苯 50/50

混合物。通过使用加热块和加热枪加热该管及其内容物至 150° C 使样品溶解和均匀化。视觉上对各样品进行检查以确保均匀性。

[0173] 数据使用装备 BRUKER DUAL DUL 高温 CRYOPROBE 的 BRUKER 400MHz 光谱仪收集。数据通过采用下面参数获得：320 瞬变 / 数据文件, 6 秒脉冲重复延迟, 90 度倾角, 以及其中样品温度 120° C 的反向门控去耦合。所有的测量都是在非旋转样品上以锁定模式进行的。在数据采集之前允许样品热平衡 7 分钟。¹³C NMR 化学位移采用在 30.0ppm 的 EEE 三重峰为内标。

[0174] LDPE 中的各种支链类型的鉴定和定量

[0175] 图 2 显示 LDPE (下面的样品 C-3) 的 ¹³CNMR 谱, 并指出源于各种支链长度的特征峰。仅标注了最重要的鉴定峰。剩余的各峰的指认在下表 2 中给出。C53 是指在 5- 碳支链中的第三个碳, 其中甲基计为碳 1。

[0176] 表 2: 在聚乙烯中观察到的 1~6 或更多个碳的支链的特征化学位移

[0177]

支链长度	次甲基	α	β	Bx1 (甲基)	Bx2	Bx3	Bx4	Bx5	Bx6
1	33.3±	37.6±	27.5±	20.0±	—	—	—	—	—
2	39.8±	34.1±	27.3*	11.1±	26.8±	—	—	—	—
3	37.9±	34.6*	27.3*	14.7±	20.3±	37.0±	—	—	—
4	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	23.4±	29.6	34.2	—	—
5	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	22.9*	32.7±	26.9	34.6*	—
6 或更大	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	22.9*	32.2*	30.4^	27.3*	34.6*
PE 链端	—	—	—	14.1*	22.9*	32.3*	29.6^	—	—

[0178] ± 值是特征峰, 可用于鉴定和 / 或定量。

[0179] * 值表示该化学位移与其它支链重叠。

[0180] ^ 值表示该化学位移是未解析的 / 与大的 30ppm 峰重叠。

[0181] C5 (戊基) 支链的确定

[0182] C5 (戊基) 支链通过在 32.7ppm 处的峰确定。C5 支链数 / 1000 个总碳原子通过将全部 LDPE 谱 (约 40~5ppm) 的积分设定为值 1000 以及对 32.7ppm 峰进行积分来确定。32.7ppm 峰积分则是 C5 支链数 / 1000 个碳原子的直接量度。图 3 中的实例包含 1.67 个 C5 支链 / 1000 个碳原子。

[0183] C1 (甲基) 支链的确定

[0184] C1 支链导致在约 20、33.3、37.6 和 27.5ppm 处的峰。图 4 显示通过将丙烯用作链转移剂 (CTA) 制备的因而具有显著水平的 C1 (甲基) 支链的聚合物的 ¹³C NMR 谱。这是因为丙烯既起 CTA 作用又起共聚单体作用, 并且如在乙烯 - 丙烯 LLDPE 中所观察到那样引入 C1 支链。

[0185] C3 (丙基) 支链的确定

[0186] C3 支链导致在约 37.9、37.0、20.3 和 14.7ppm 处的峰 (以及其它在 LDPE 谱中不明显的峰)。图 5 显示用戊烯共聚单体制备的因而含有 C3 支链的 HDPE 的 ¹³C NMR 谱。这种特殊的样品也含有非常低水平的 C2 支链 (来自丁烯)。

[0187] C6+ 支链的确定

[0188] 在 LDPE 谱中的 C6 和更长的支链 (C6+) 是通过代数确定的。这是由于 C4、C5 和 C6+ 支链的各峰的重叠。C4 和 C5 可独立地确定, 将它们的和从包含两种或更多种的这些贡献的峰中减去。C6+ 支链通过直接测量 LDPE 中的 C6+ 支链确定, 其中长支链未与“链端”区

别。将代表来自所有链的末端或者 6 个或更多个碳原子的支链的第 3 个碳的 32.2ppm 峰用于 C6+ 确定。

[0189] 聚链烯的提取

[0190] 向 100mL 广口瓶中加入 2.0g(称重精确到 0.0001 克)的 LDPE 接枝的聚异丁烯(PIB)。向该固体加入 50+/-1g 的 HPLC 等级四氢呋喃,将混合物摇动 4 小时。将混合物滤过 #41 无灰滤纸至皮重 2 盎司的广口瓶中。在氮气流下过夜将溶剂蒸发至干。未溶解的固体也在氮气流下干燥过夜。将来自四氢呋喃溶液的残留物称重,干燥过的未溶解固体也称重。提取物质的百分数通过下式确定:

[0191] $((\text{残留物质量} / (\text{残留物质量} + \text{未溶解固体质量})) * 100)$ 。

[0192] 动态力学谱(DMS)

[0193] 在空气中将树脂在 1500psi 压强下于 350° F(177° C) 压塑成 3mm 厚 x 1 英寸的圆片,保持 5 分钟。然后将样品从压机中取出并置于工作台上进行冷却。

[0194] 在氮气吹扫下,使用装备 25mm 平行板的 TA Instruments “Advanced Rheometric Expansion System(ARES)”进行熔体流变学(恒定温度频率扫描)。将样品置于板上并使其在 190° C 熔融 5 分钟。然后使两板靠近至 2mm,修剪样品,接着开始测试。该方法具有内置的另外 5 分钟延迟,以允许温度平衡。在 190° C 进行实验,频率范围为 0.1~100rad/s。应变幅度恒定在 10%。在幅度和相位上分析应力响应,由此计算出储能模量(G')、损耗模量(G'')、动态粘度 η^* 和 $\tan(\delta)$ 。

[0195] 样品(本发明聚合物)制备

[0196] 向反应器中加入 PIB(OPPANOL B 15SFN,可得自 BASF)。在关闭 100ml 高压不锈钢间歇反应器之后,将搅拌器打开至 1000rpm(转/分钟)。反应器通过对系统抽真空和用氮气加压来去氧。这重复 3 次。然后在环境温度用乙烯将反应器加压至 2000 巴随后排气。这重复 3 次。在反应器的最后乙烯排气时,压力降至仅约 100 巴的压力,此时启动反应器加热周期。在达到约 225° C 的内部温度时,然后用乙烯将反应器加压至初始压力(参见表 3A)。搅拌乙烯/PIB 混合物并在 225° C 保持至少 30 分钟。然后用乙烯将 1.32ml 的下面物质在正庚烷中的混合物吹扫至反应器中:0.2395mmol/ml 丙醛(作为链转移剂)、0.00599mmol/ml 二叔丁基过氧化物和 0.00239mmol/ml 叔丁基过氧 2-乙基己酸酯(作为引发剂)。压力增大以及加入引发剂引起乙烯单体自由基聚合。该聚合导致温度升高。在使反应器继续混合 15 分钟和冷却至 225° C 之后,用乙烯将第二个 1.32ml 注射的下面物质在正庚烷中的混合物吹扫至反应器中:0.00599mmol/ml 二叔丁基过氧化物和 0.00239mmol/ml 叔丁基过氧 2-乙基己酸酯。压力增大以及加入引发剂引起乙烯单体自由基聚合。第二次聚合导致温度升高。第三次引发剂注射以与第二次相同的进料条件进行。在 1600 巴,用乙烯将形成的聚合物从反应器中清洗出,进行 5 分钟。借助该过程,制备了两种样品。工艺条件在下表 3A - 3B 中给出。

[0197] 表 3A :PIB 的第一次引发剂注射的聚合条件

[0198]

样品	m(PIB)	P _{初始,1}	P _{max,1}	T _{初始,1}	T _{max,1}
-	g	巴	巴	° C	° C
PIB-1	2.31	1350	1720	225	290
PIB-2	6.20	1420	1750	225	290

[0199] 表 3B :PIB 的第二次引发剂注射的聚合条件

[0200]

样品	P _{初始,2}	P _{max,2}	T _{初始,2}	T _{max,2}
-	巴	巴	°C	°C
PIB-1	1350	1700	225	285
PIB-2	1420	1720	225	285

[0201] 表 3C :PIB 的第三次引发剂注射的聚合条件

[0202]

样品	p _{初始,3}	p _{max,3}	T _{初始,3}	T _{max,3}	P _{最终}	m(PIB-g-PE)	乙烯 转化率	在最终产品 中的%-PIB
-	巴	巴	°C	°C	巴	g		
PIB-1	1350	1700	225	285	1350	25.63	49.0 %	9.01
PIB-2	1420	1720	225	285	1420	29.67	49.4 %	20.9

[0203] PIB 接枝

[0204] 在图 6 的 ¹³C NMR 谱观察到 PIB。PIB 重量 % 由 PIB 积分之和除以总的谱图积分 (代表谱图中所有的碳原子) 算得。异丁烯和乙烯分子式重量无需在该计算中考虑,因为在 PIB 和 LDPE 中所有碳原子平均都具有两个质子。

[0205] 样品 PIB-2 包含 16.0 ± 0.5wt% 的 PIB。使用两种不同仪器对该样品进行两个 NMR 采集得到相同的结果 (16.0wt% PIB)。样品 PIB-1 包含 4.8 ± 0.3wt% 的 PIB。

[0206] 表 4 :PIB 接枝结果

[0207]

样品	总 wt% PIB (NMR)	wt% 游离 PIB (可提取的) ⁱ	wt/wt 比 PIB/LDPE
1 (PIB-1)	4.8	2.9	0.05
2 (PIB-2)	16.0	5.2	0.19

[0208] 熔体指数、熔体指数比 I₁₀/I₂ 和密度

[0209] 表 5A 显示两种本发明聚合物的测得的熔体指数 (I₂)、熔体指数比 (I₁₀/I₂) 和密度,并将其和两种与之相当熔体指数的商业 LDPE 进行比较。

[0210] 表 5A :PE-g-PIB 聚合物和对比 LDPE 聚合物的性质

[0211]

实施例	MI (I ₂) (g/10min)	I ₁₀ /I ₂	密度 (g/cc)
1	2.54	13.2	0.912
2	5.84	11.3	0.914
C-1	2.54	13.9	0.923
C-2	5.42	10.3	0.918

[0212] 表 5B 提供了实施例和对比例的熔体指数（作为参考）和分子量性质。分子量分布作图在图 7 中。两实施例都具有非常宽的分子量分布。在相当的熔体指数时，实施例具有较宽的分子量分布 (M_w/M_n)，相对高的 z 均分子量 (M_z)、高水平的长链分支（如 LCB_f 和 $gpcBR$ 所示）。如图 7 中所示，实施例还显示分子量分布的肩峰，其可归因于 PIB 与 PE 的键接产生较高分子量级分。

[0213] 表 5B :PE-g-PIB 聚合物和对比 LDPE 聚合物的性质

[0214]

实施例	MI (I ₂) (g/10min)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	M_z (g/mol)	LCB_f	$gpcBR$
1	2.54	159,560	11,840	13.48	502,500	3.76	3.00
2	5.84	124,520	10,810	11.52	409,300	3.25	2.56
C-1	2.54	72,930	11,030	6.61	253,700	2.38	1.61
C-2	5.42	145,940	14,300	10.21	615,900	2.80	3.35

[0215] 表 5C 提供了实施例和对比例的熔体指数和密度（作为参考）和 DSC 性质。

[0216] 表 5C :PE-g-PIB 聚合物和对比 LDPE 聚合物的性质

[0217]

实施例	MI (I ₂) (克/10 分钟)	密度 (g/cc)	T _m (°C)	熔化热 (J/g)	% 结晶	T _c (°C)
1	2.54	0.912	103.4	127.1	43.5	91.5
2	5.84	0.914	104.0	105.8	36.2	91.8
C-1	2.54	0.923	112.1	151.4	51.8	100.2
C-2	5.42	0.918	107.5	127.6	43.7	96.3

[0218] 熔点与密度的关系图示于图 9 中, 熔化热与密度的关系图示于图 10 中。

[0219] 短链支链

[0220] 所有的值以支链 /1000 个总碳原子为单位。接枝样品的支链值基于总共观察到的碳原子 (包括接枝聚合物 (PIB) 的那些碳原子) 和基于仅仅 LDPE 碳原子的那些碳原子计算。在样品中未观察到 C3 (丙基) 支链。

[0221] 表 6 : 样品和对比样品的短链支链

[0222]

样品	C1	C5 (戊基)	LCB (C6+)
2 (PIB-02)	0	2.69 +/- 0.27	4.32

[0223] 表 7 显示发明实施例和对比比例通过动态力学谱测量的频率和粘度数据。

[0224] 表 7 : PE-g-PIB 聚合物和对比比例的 DMS 熔体流变学数据

[0225]

频率 (rad/s)	粘度 (Pa·s) 实施例 1	粘度 (Pa·s) 实施例 2	粘度 (Pa·s) 对比例 1	粘度 (Pa·s) 对比例 2
0.100	5,554	3,937	5,414	3,298
0.158	4,939	3,509	5,164	3,129
0.251	4,335	3,075	4,840	2,883
0.398	3,741	2,638	4,444	2,599
0.631	3,184	2,234	4,005	2,300
1.000	2,675	1,870	3,542	2,007
1.585	2,223	1,552	3,078	1,728
2.512	1,827	1,277	2,632	1,471
3.981	1,486	1,044	2,214	1,238
6.310	1,199	848	1,834	1,031
10.000	960	685	1,501	851
15.849	762	550	1,214	696
25.119	600	439	969	564
39.811	472	348	766	454
63.096	367	276	600	361
100.000	283	216	466	284
粘度, 0.1rad/s (Pa·s)	5,554	3,937	5,414	3,298
粘度, 100rad/s (Pa·s)	283	216	466	284
粘度比 (V 0.1/V 100)	19.60	18.19	11.61	11.60

[0226] 本发明聚合物显示出比对比聚合物更好的粘度比,这表明本发明聚合物具有更好的可加工性。数据图示于图 8 中。

[0227] 尽管已经通过上面对优选实施方案的说明在某种程度上具体描述了本发明,但是这些具体说明主要是出于示例说明的目的。在不背离如所附权利要求中所述的本发明精神和范围的情况下,本领域技术人员可进行多种变化和修改。

实施例、可商购的 LDPE 和对比聚合物的峰值熔融温度 (T_m) 与密度的关系

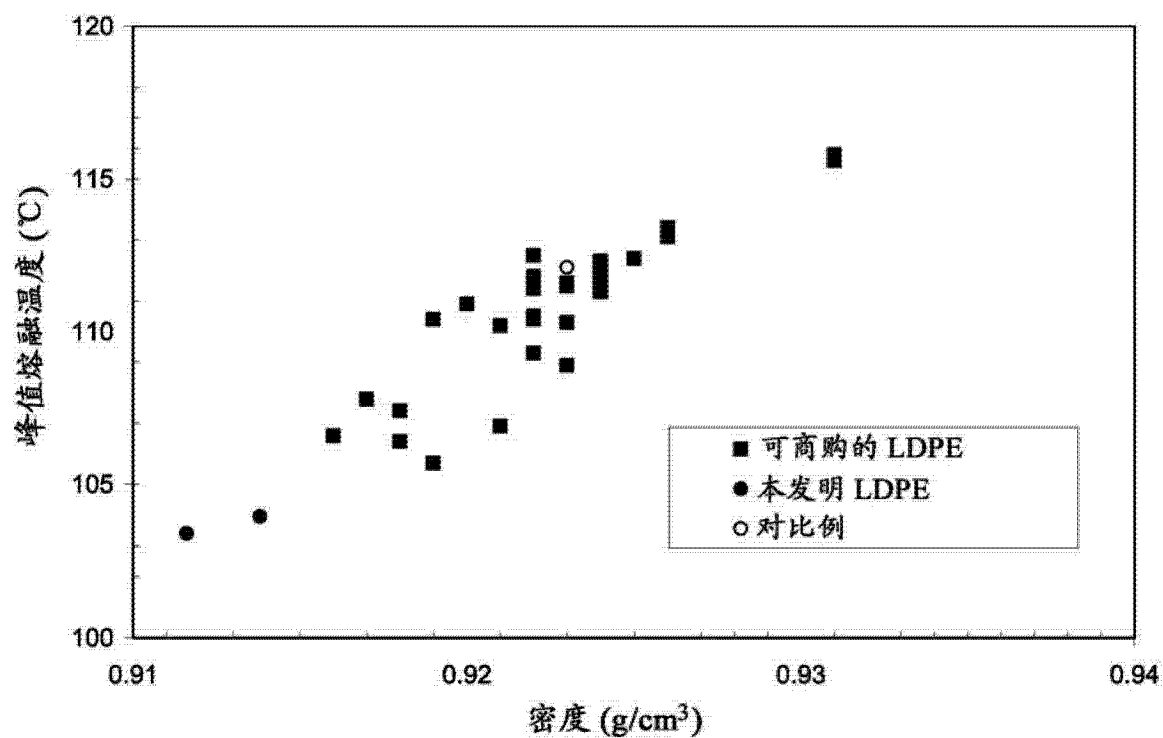
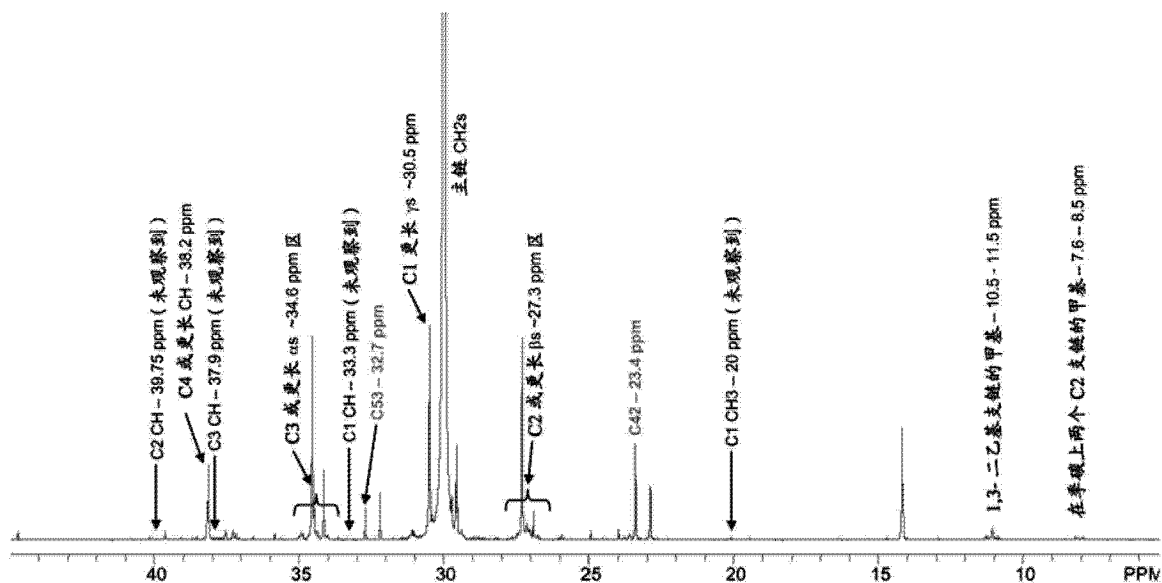


图 1

显示表征不同支链类型的峰的位置的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱



C53 是指在 5 碳支链中的第 3 个碳，其中甲基算作碳 1。

图 2

示例 C5 支链 /1000 个碳原子定量的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱

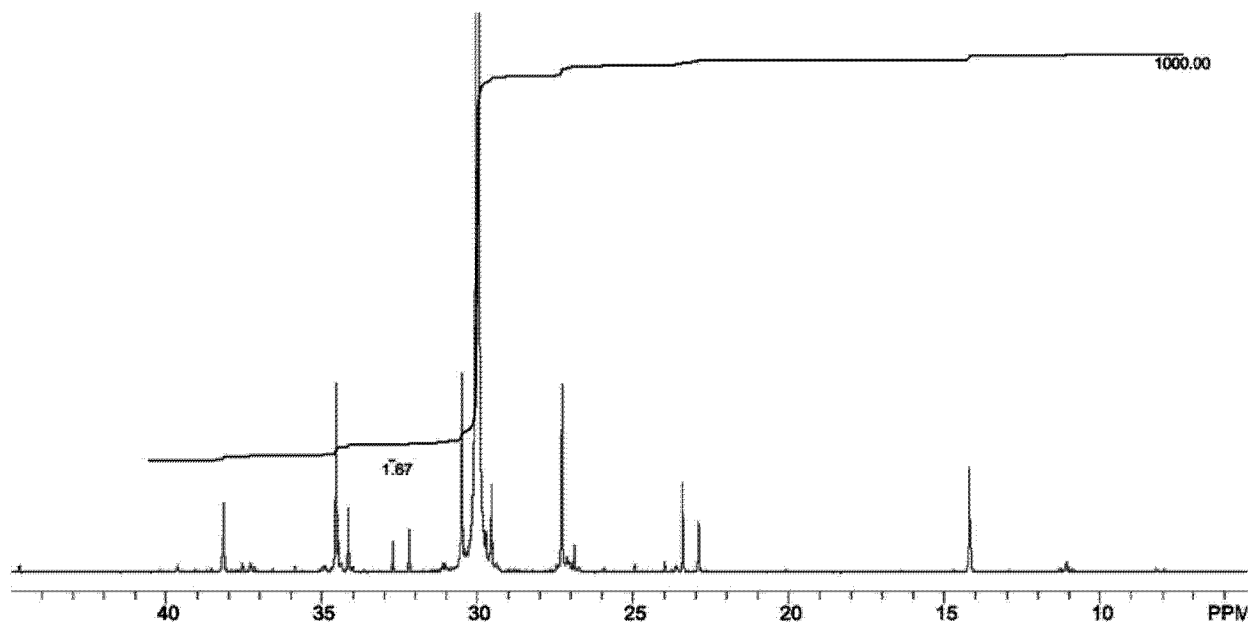


图 3

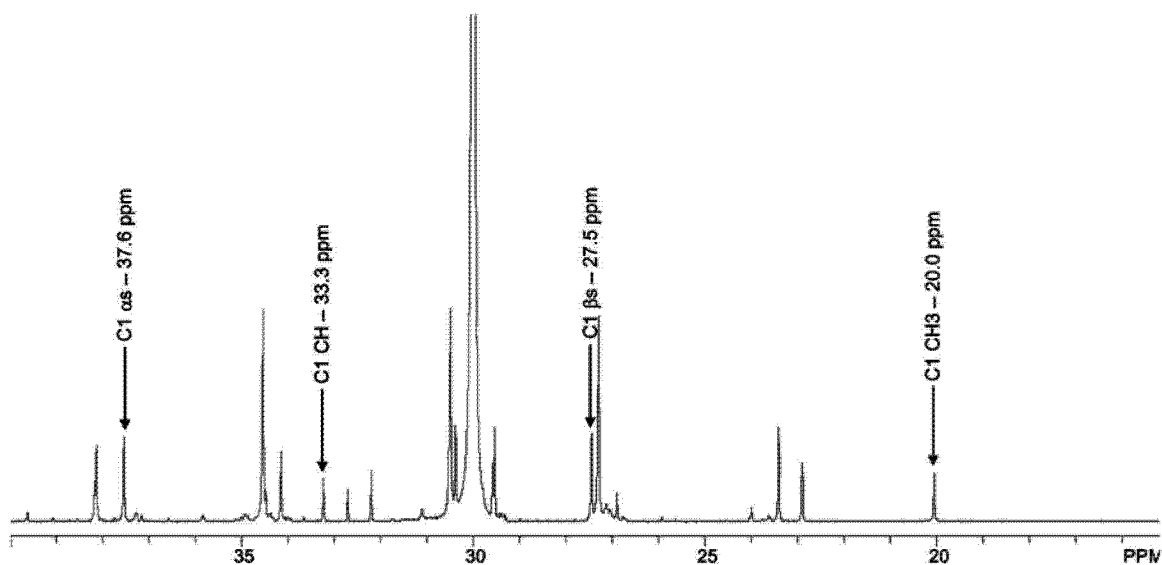
包含 C1 支链的 LDPE 的 ^{13}C NMR 谱

图 4

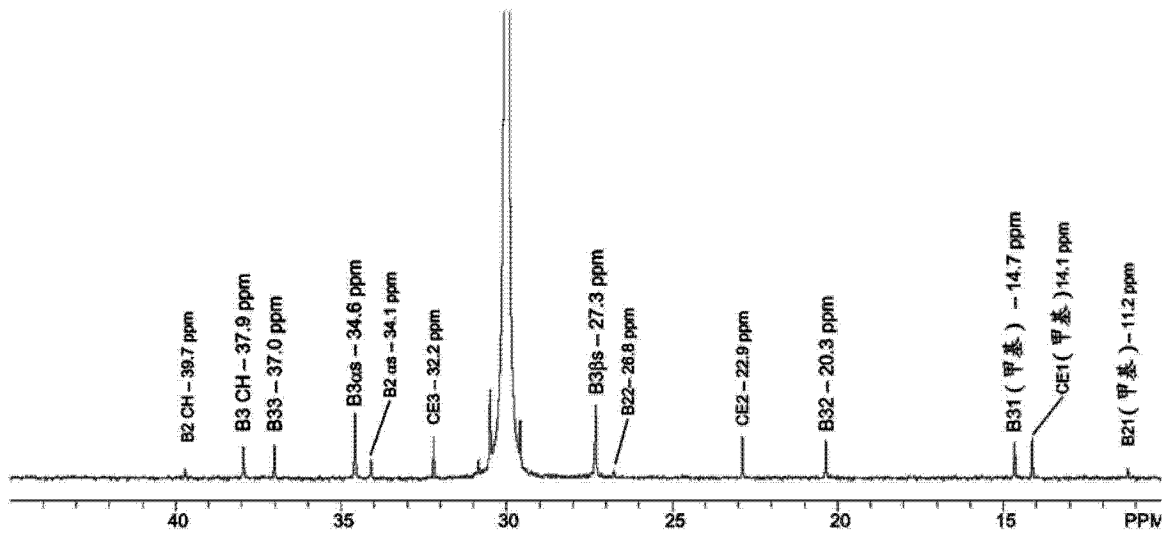
包含来自戊烯共聚单体的 C3(丙基)支链的 HDPE 的 ^{13}C NMR 谱

图 5

显示 PIB 特征峰的代表性的本发明 PIB-LDPE 聚合物的 ^{13}C NMR 谱

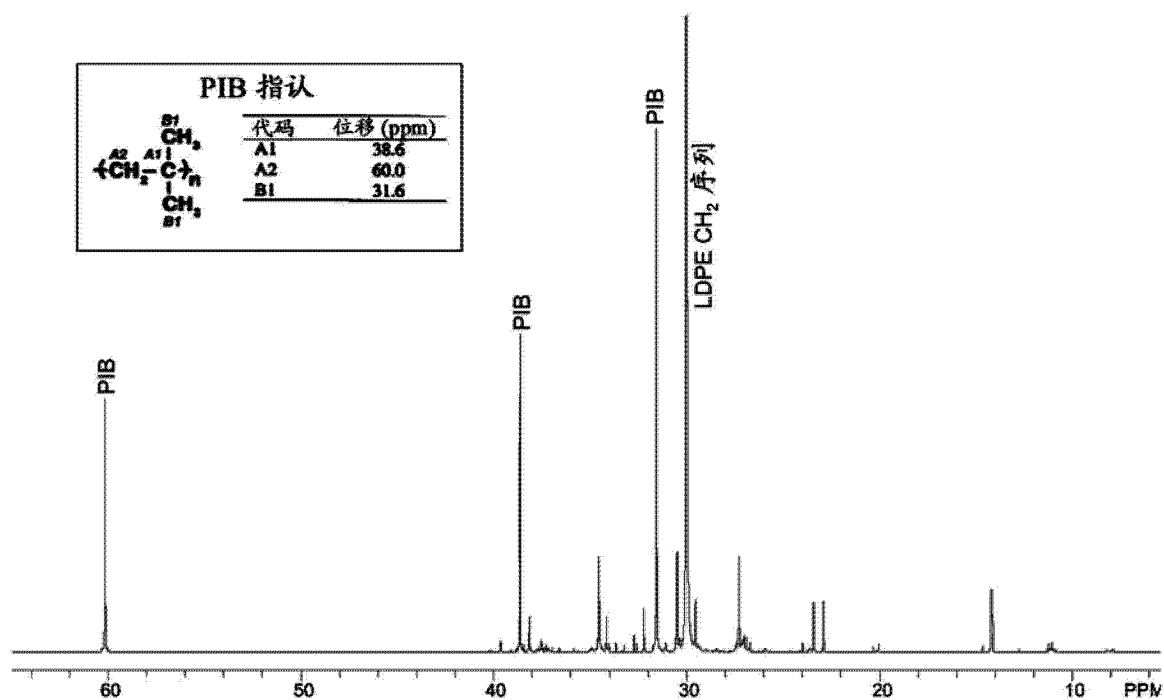


图 6

实施例和对比例的分子量分布

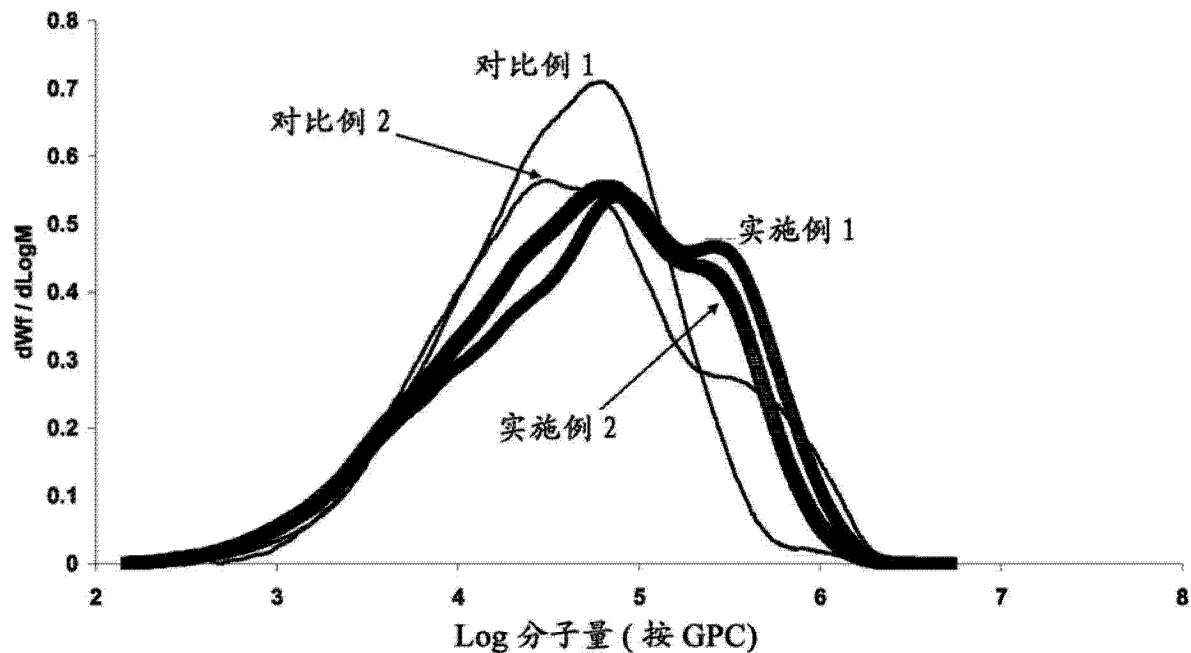


图 7

实施例和对比例的 DMS 叠图

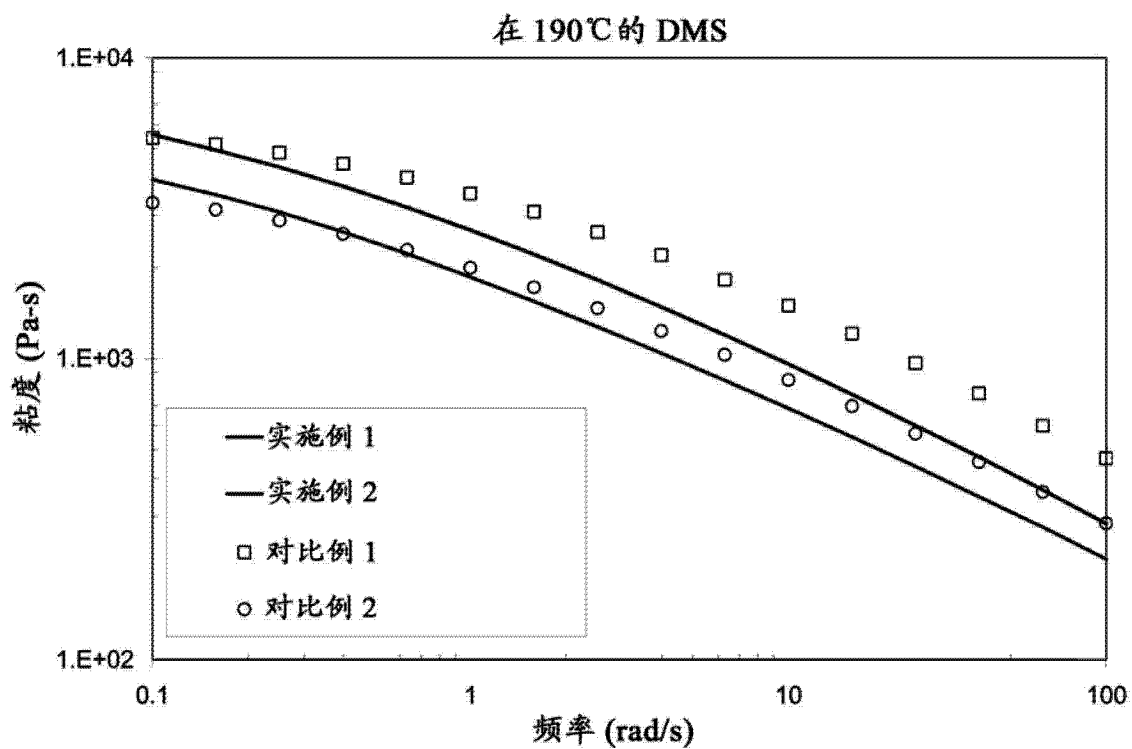


图 8

本发明实施例、可商购的 LDPE 和对比聚合物的峰值熔融温度 T_m 与密度的关系

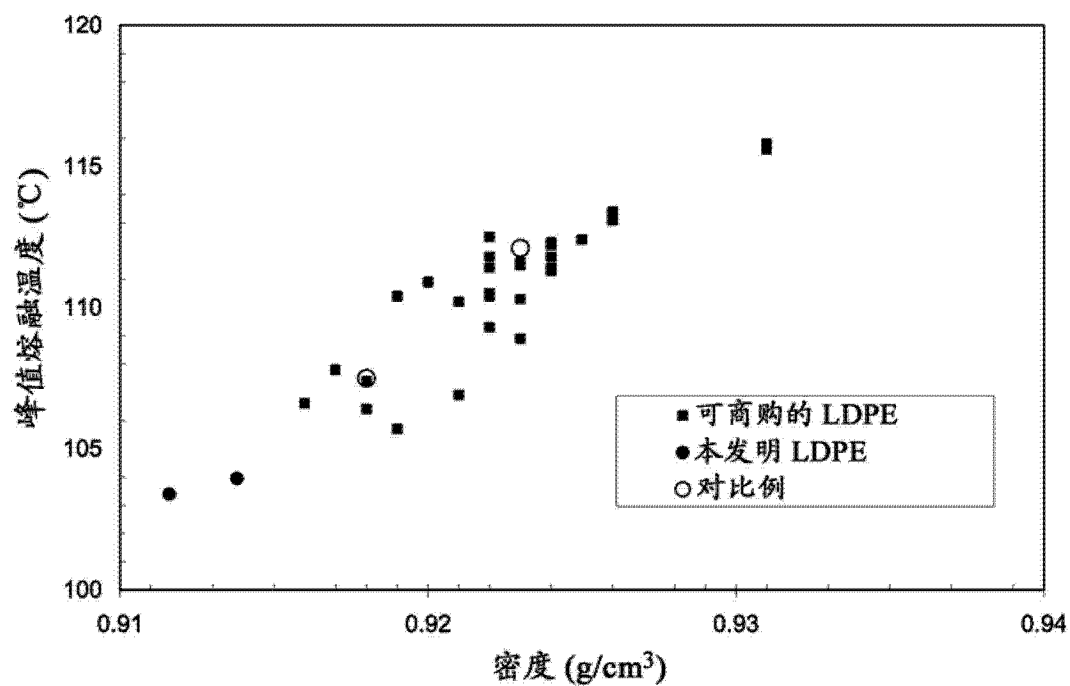


图 9

实施例、可商购的 LDPE 和对比聚合物的熔化热与密度的关系

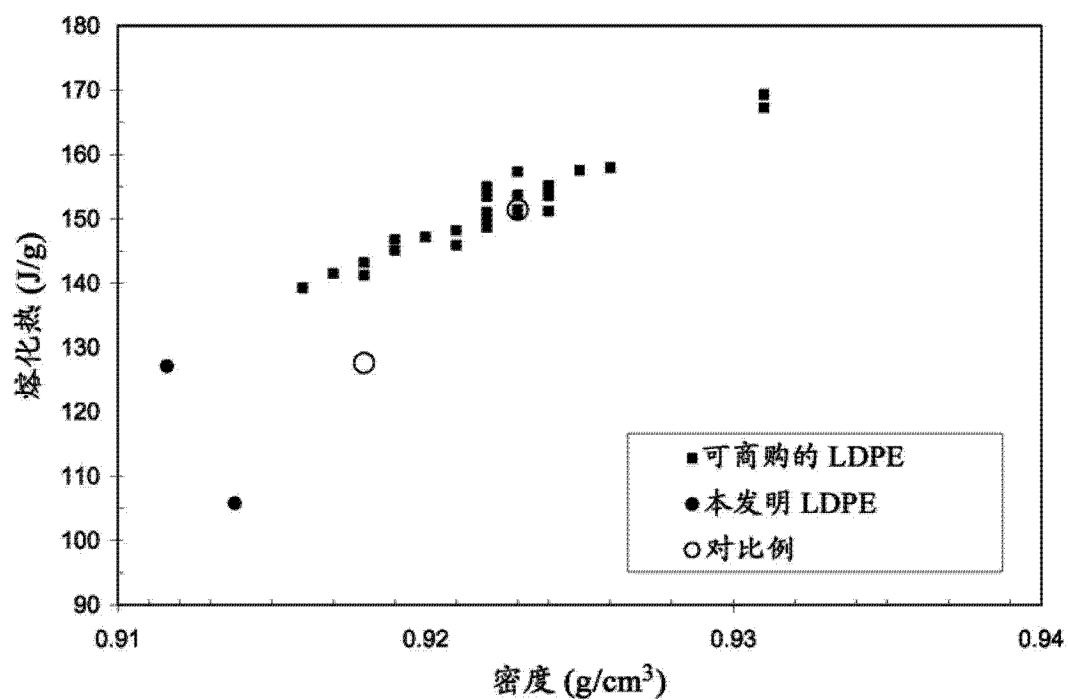


图 10