



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102762654 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201180009881. 8

T · T · 孙

(22) 申请日 2011. 01. 27

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

(30) 优先权数据

代理人 夏正东

61/305, 987 2010. 02. 19 US

(51) Int. Cl.

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08L 23/14 (2006. 01)

2012. 08. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/022754 2011. 01. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02011/102946 EN 2011. 08. 25

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 1 页

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 R · 克尔布 J · W · 楚 G · 奇斯

小 R · P · 里昂纳多 J-R · 施奥德

(54) 发明名称

弹性体聚合物共混物及其生产方法

(57) 摘要

公开了弹性体聚合物组合物及其生产方法。具体地，该聚合物共混物包括第一聚合物和第二聚合物，其中第一聚合物包括 70–90wt% 衍生于丙烯的单元和 10wt%–30wt% 衍生于乙烯和 / 或 C₄–C₁₀ α – 烯烃的单元；和第二聚合物包括 88wt%–98wt% 衍生于丙烯的单元和 2wt%–12wt% 衍生于乙烯和 / 或 C₄–C₁₀ α – 烯烃的单元。该弹性体聚合物组合物的特征进一步在于两个或更多个下述性能：总的丙烯含量为 75wt%–90wt%；熔点为 110°C – 145°C；维卡软化点大于 45°C；在 300% 应变下，拉伸应力小于 500psi (3447kPa)，这根据 ASTM D412 通过应力应变试验来测定；或者在加速储存稳定性试验中，粒料分离的平均最大力小于 10N。

A 在二元反应器工艺中生产聚合物共混物，其中使用不同催化剂体系，制备第一聚合物和第二聚合物。

1. 一种弹性体聚合物组合物,它包括:含第一聚合物和第二聚合物的聚合物共混物,其中第一聚合物包括70-90wt%衍生于丙烯的单元和10wt%-30wt%衍生于乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的单元;第二聚合物包括88wt%-98wt%衍生于丙烯的单元和2wt%-12wt%衍生于乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的单元;和该弹性体聚合物组合物的特征在于两个或更多个下述性能:(i.)总的丙烯含量为75wt%-90wt%;(ii.)熔点为110°C-145°C;(iii.)维卡软化点大于45°C;(iv.)在300%应变下,拉伸应力小于500psi(3447kPa),这根据ASTM D412通过应力应变试验来测定;或者(v.)在加速储存稳定性试验中,粒料分离的平均最大力小于10N。

2. 权利要求1的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物包括5wt%-20wt%的第二聚合物。

3. 权利要求1或2的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物包括10wt%-18wt%的第二聚合物。

4. 权利要求1-3任何一项的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物的维卡软化点大于65°C。

5. 权利要求1-4任何一项的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物的维卡软化点大于70°C。

6. 权利要求1-5任何一项的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物的永久变形值小于12%。

7. 权利要求1-6任何一项的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物在300%应变下的拉伸应力小于400psi(2758kPa),这根据ASTMD412通过应力应变试验来测定。

8. 权利要求1-7任何一项的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物包括12wt%-20wt%的乙烯。

9. 生产弹性体聚合物组合物的方法,该方法包括:在第一反应器内聚合单体以生产含第一聚合物的聚合物溶液;在第二反应器内聚合单体以生产含第二聚合物的聚合物溶液;结合第一聚合物溶液与第二聚合物溶液以生产聚合物共混物溶液;和加工该聚合物共混物溶液以生产弹性体聚合物组合物;其中第一聚合物包括70wt%-90wt%衍生于丙烯的单元和10wt%-30wt%衍生于乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的单元,和第二聚合物包括88-98wt%衍生于丙烯的单元和2wt%-12wt%衍生于乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的单元;和其中该弹性体聚合物组合物的特征在于两种或更多种下述性能:总的丙烯含量为75wt%-90wt%;熔点为110°C-145°C;维卡软化点大于45°C;在300%应变下的拉伸应力小于500psi(3447kPa)(这根据ASTM D412通过应力应变试验来测定),或者在加速储存稳定性试验中,粒料分离的平均最大力小于10N。

10. 权利要求9的方法,其中该聚合物组合物包括5wt%-20wt%的第二聚合物。

11. 权利要求9-10任何一项的方法,其中该聚合物组合物包括10wt%-18wt%的第二聚合物。

12. 权利要求9-11任何一项的方法,其中该聚合物组合物的维卡软化点大于65°C。

13. 权利要求9-12任何一项的方法,其中该聚合物组合物的维卡软化点大于70°C。

14. 权利要求9-13任何一项的方法,其中该聚合物组合物的永久变形值小于12%。

15. 权利要求9-14任何一项的方法,其中该聚合物组合物在300%应变下的拉伸应力小

于 400psi (2758kPa) , 这根据 ASTM D412 通过应力应变试验来测定。

16. 权利要求 9-15 任何一项的方法, 其中在第一反应器内, 使用含过渡金属化合物和活化剂的催化剂体系, 聚合第一聚合物, 其中该过渡金属化合物是通式为 $(In^1)Y(In^2)MX_2$ 的桥连的双茚基茂金属, 其中 In^1 和 In^2 是键合到 M 上且通过 Y 桥连的相同的取代或未取代的茚基, Y 是桥连基团, 其中在连接 In^1 与 In^2 的直接链内的原子数为 1-8, 和直接链包括 C 或 Si, 和 M 是第 3,4,5 或 6 族的过渡金属; 和其中若 In^1 和 In^2 被一个或更多个取代基取代, 则取代基选自卤素原子, C_1-C_{10} 烷基, C_5-C_{15} 芳基, C_6-C_{25} 烷芳基, 和含 N 或含 P 的烷基或芳基; 和活化剂是 N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟苯基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟萘基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟联苯基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (3,5-双 (三氟甲基) 苯基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟苯基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟萘基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟联苯基) 硼酸盐, 或三苯基碳正离子 - 四 (3,5-双 (三氟甲基) 苯基) 硼酸盐。

17. 权利要求 9-16 任何一项的方法, 其中在第二反应器内, 使用含过渡金属化合物和活化剂的催化剂体系, 聚合第二聚合物, 其中该过渡金属化合物是通式为 $(In^1)Y(In^2)MX_2$ 的桥连的双茚基茂金属, 其中 In^1 和 In^2 是键合到 M 上且通过 Y 桥连的相同的 2,4-取代的茚基, Y 是桥连基团, 其中在连接 In^1 与 In^2 的直接链内的原子数为 1-8, 和直接链包括 C 或 Si, 和 M 是第 3,4,5 或 6 族的过渡金属; 和其中 In^1 和 In^2 在 2 位上被甲基取代和在 4 位上被选自 C_5-C_{15} 芳基, C_6-C_{25} 烷芳基, 和含 N 或含 P 的烷基或芳基中的取代基取代; 和活化剂是 N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟苯基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟萘基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟联苯基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (3,5-双 (三氟甲基) 苯基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟苯基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟萘基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟联苯基) 硼酸盐, 或三苯基碳正离子 - 四 (3,5-双 (三氟甲基) 苯基) 硼酸盐。

18. 权利要求 9-17 任何一项的方法, 其中在第一反应器内, 使用含 μ -二甲基甲硅烷基双 (茚基) 二甲基合铪和或者 N,N-二甲基苯胺鎓四 (全氟苯基) 硼酸盐或 N,N-二甲基苯胺鎓四 (全氟萘基) 硼酸盐的催化剂体系, 聚合第一聚合物; 和在第二反应器内, 使用含选自 (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基) 茚基) 二甲基合锆, (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基) 茚基) 二甲基合铪, (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-萘基茚基) 二甲基合锆, (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-萘基茚基) 二甲基合铪, (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-(N-咔唑基) 茚基) 二甲基合锆, 或 (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-(N-咔唑基) 茚基) 二甲基合铪中的过渡金属化合物, 和选自 N,N-二甲基苯胺鎓四 (全氟苯基) 硼酸盐或 N,N-二甲基苯胺鎓四 (全氟萘基) 硼酸盐中的活化剂化合物的催化剂体系, 聚合第二聚合物。

19. 权利要求 9-18 任何一项的方法, 进一步包括将弹性体聚合物组合物形成为粒料的步骤, 其中该粒料在没有起尘的情况下自由流动。

20. 权利要求 9-19 任何一项的方法, 进一步包括将弹性体聚合物组合物形成为粒料的步骤, 其中该粒料显示出储存稳定性。

21. 一种或更多种聚合物粒料, 它包括权利要求 1-8 任何一项的弹性体聚合物组合物。

22. 权利要求 21 的聚合物粒料, 其中该粒料在没有起尘的情况下自由流动, 且显示出

储存稳定性。

弹性体聚合物共混物及其生产方法

发明领域

[0001] 本发明的实施方案涉及弹性体共混物和制造这种弹性体共混物的方法,更特别地,本发明涉及弹性体的共混物,所述弹性体是基于丙烯的弹性体。

[0002] 发明背景

[0003] 聚烯烃聚合物和聚合物共混物因它们在各种各样的应用中的多功能和适用性而被大家公知。特别地,许多聚烯烃聚合物,其中包括丙烯与其他 α - 烯烃,例如乙烯的共聚物非常适合于在要求良好的可拉伸性,弹性和强度的应用中使用。这些聚合物常常包括两种或更多种丙烯共聚物的共混物,且可通过机械共混两种或更多种共聚物或者通过在线反应器共混共聚物而制造。

[0004] 将本领域已知的许多聚烯烃共混物形成为粒料以供中间储存目的,之后成型为制品,例如纤维,薄膜,非织造织物,挤出涂层,和模塑制品。然而,已知这些组合物中的一些在延长的时间段内显示出差的粒料稳定性,从而导致粒料聚集并导致粒料差的可倾倒性和流动性。尽管表明在线反应器形成这种聚烯烃共聚物的共混物改进聚合物粒料的稳定性性能,但这些粒料在运输和长期储存过程中仍然倾向于聚集,从而提出了加工问题,其中要求自由流动的粒料。结果,例如用低密度聚乙烯粉尘,使许多已知的聚烯烃共混物粒料起尘,防止聚集。使用这种粉尘对于一些应用来说可能是成问题的,然而,由于它们增加薄膜的凝胶水平,在食品接触应用中使用时不可接受,或者产生家庭管理问题,这是由于工厂环境内增加的粉尘导致的。此外,典型地,这种已知聚合物共混物的低熔点常常导致在长期储存过程中聚合物粒料变平或者其他变形,这也可负面影响聚合物粒料自由流动的能力。

[0005] 因此,仍需要具有增加的熔点,同时维持所需的可拉伸性,弹性和强度性能的聚烯烃聚合物共混物。另外,需要由这种改进的聚合物共混物形成的粒料,它具有长期的粒料稳定性,且在没有起尘的情况下,自由流动。

[0006] 因此,此处所述的实施方案的目的是提供形成聚烯烃聚合物共混物的方法和在这些方法中使用的催化剂体系,其中所得聚合物具有可接受的机械性能和长期的粒料稳定性。理想的是,这种催化剂体系还应当在(丙烯)聚合条件下,显示出高的催化活性。因此,此处所述的实施方案的目的是提供由此处所述的该方法和催化剂体系制造的聚合物组合物。与事先已知的具有相同共聚单体含量的聚合物相比,这些聚合物组合物有利地显示出窄的组成分布和高的熔点。结果,此处所述的聚合物显示出改进的性能,例如粒料稳定性,弹性,和各种最终用途应用所期望的其他机械性能。

[0007] 发明概述

[0008] 此处所述的实施方案涉及聚合物共混物及其生产方法。在一个或更多个实施方案中,此处所述的实施方案涉及弹性体聚合物组合物,它包括含第一聚合物和第二聚合物的聚合物共混物,其中第一聚合物包括 70–90wt% 衍生于丙烯的单元和 10–30wt% 衍生于乙烯和 / 或 C_4-C_{10} α - 烯烃的单元,和第二聚合物包括 88–98wt% 衍生于丙烯的单元和 2–12wt% 衍生于乙烯和或 C_4-C_{10} α - 烯烃的单元。这些弹性体聚合物组合物的特征进一步在于两个或更多个下述性能:总的丙烯含量为 75wt%–90wt%;熔点为 110°C –145°C ;维卡软化点大于

45°C; 在 300% 应变下, 拉伸应力小于 500psi (3447kPa), 这根据 ASTM D412, 通过应力应变试验来测定, 或者在加速储存稳定性试验中, 粒料分离的平均最大力小于 10N。

[0009] 在进一步的实施方案中, 此处所述的实施方案涉及生产弹性体聚合物组合物的方法, 该方法包括在第一反应器内聚合单体以生产含第一聚合物的溶液, 在第二反应器内聚合单体以生产含第二聚合物的溶液, 结合第一聚合物溶液与第二聚合物溶液以生产聚合物共混物溶液, 和加工该聚合物共混物溶液以生产弹性体聚合物组合物。在这一方法中, 第一聚合物包括 70wt%-90wt% 衍生于丙烯的单元和 10wt%-30wt% 衍生于乙烯和 / 或 C₄-C₁₀ α - 烯烃的单元, 和第二聚合物包括 88-98wt% 衍生于丙烯的单元和 2wt%-12wt% 衍生于乙烯和 / 或 C₄-C₁₀ α - 烯烃的单元; 和该弹性体聚合物组合物的特征在于两种或更多种下述性能: 总的丙烯含量为 75wt%-90wt%; 熔点为 110°C -145°C; 维卡软化点大于 45°C; 在 300% 应变下的拉伸应力小于 500psi (3447kPa) (这根据 ASTMD412 通过应力应变试验来测定), 或者在加速储存稳定性试验中, 粒料分离的平均最大力小于 10N。在这些或其他实施方案中, 在第一和第二反应器内所使用的催化剂彼此不同。

[0010] 附图简述

[0011] 图 1 描绘了对于使用各种催化剂体系制备的一系列聚合物共混物来说, 作为乙烯含量函数的熔融温度。

[0012] 发明详述

[0013] 此处所述的实施方案涉及聚烯烃聚合物共混物及其生产方法。更特别地, 本发明的实施方案包括在第一反应器内形成的第一基于丙烯的聚合物和在第二反应器内生产的第二基于丙烯的聚合物的共混物。当与在单一反应器内制备的类似共混物相比时, 此处所述的聚合物共混物显示出改进的粒料稳定性, 且具有特别好的机械和弹性性能。此外, 此处所述的聚合物共混物具有比在早期的二元反应器工艺中制备的类似共混物高的熔点, 从而甚至与类似二元反应器工艺相比, 提供粒料稳定性能的改进。以下更加详细地描述聚合物共混物, 其生产方法, 和在这些方法中所使用的催化剂体系。

[0014] 含聚合物的共混物

[0015] 在优选的实施方案中, 在第一反应器内制备第一聚合物, 和在第二反应器内制备第二聚合物。第一和第二聚合物典型地为基于烯烃的聚合物, 和在一些实施方案中, 各自为基于丙烯的均聚物或共聚物。此处所使用的术语“共聚物”拟指通过共聚至少两种不同的共聚单体类型, 其中包括衍生于 α - 烯烃和二烯烃的共聚单体制备的材料。一种或更多种其他不同的共聚单体类型也可包括在该共聚物内, 以便共聚物的定义包括三元共聚物以及含四种或更多种共聚单体类型的共聚物。此处所使用的术语“单体”或“共聚单体”可以是指形成聚合物所使用的单体, 即在聚合之前未反应的化合物形式, 且也可是指在将其引入到聚合物内之后的单体, 此处也称为 “[单体]- 衍生的单元”。此处讨论不同单体, 其中包括丙烯单体和乙烯单体。

[0016] 在此处所述的一些实施方案中, 第一和第二聚合物各自是丙烯和一种或更多种共聚单体的共聚物。该共聚单体可以是直链或支链的。在一个或更多个实施方案中, 支链共聚单体可包括乙烯或 C₄-C₁₀ α - 烯烃, 其中包括, 但不限于, 1- 丁烯, 1- 戊烯, 1- 己烯, 1- 辛烯, 和 1- 壬烯。支链共聚单体可包括 4- 甲基 -1- 戊烯, 3- 甲基 -1- 戊烯, 和 3, 5, 5- 三甲基 -1- 己烯。在一个或更多个实施方案中, 共聚单体可包括苯乙烯。

[0017] 在一些实施方案中，第一和第二聚合物各自是丙烯和乙烯的共聚物（且也可包括其他共聚单体）。例如，第一和第二聚合物可以相同或不同，和各自可包括 60wt%-98wt% 衍生于丙烯的单元和 2wt%-40wt% 衍生于乙烯的单元。在一些实施方案中，第一聚合物可包括 5wt%-40wt% 乙烯衍生的单元，或者 8wt%-35wt% 乙烯衍生的单元，或者 10wt%-30wt% 乙烯衍生的单元。在相同或其他实施方案中，第二聚合物可包括 2wt%-12wt% 乙烯衍生的单元，或者 3wt%-8wt% 乙烯衍生的单元。在此处所述的实施方案中的一个实施方案中，第一聚合物的乙烯含量大于第二聚合物。例如，第一聚合物可包括比第二聚合物多至少 5wt%，或至少 10wt%，或至少 15wt%，或至少 20wt% 的乙烯衍生的单元。

[0018] 在此处的一个或更多个实施方案中，第二聚合物可包括较低含量的乙烯，以便第二聚合物可以是乙烯和丙烯的无规共聚物 (RCP)。RCP 及其典型性能是本领域众所周知的。例举的 RCP 典型地包括 2-8wt% 的共聚单体，或者 2.5-5wt% 的共聚单体。在一个或更多个实施方案中，RCP 共聚单体是乙烯。

[0019] 任选地，第一和第二聚合物也可包括一种或更多种二烯烃。术语“二烯烃”定义为具有两个不饱和位点的化合物，即具有两个双键连接碳原子的化合物。取决于上下文，本专利中的术语“二烯烃”广义地是指聚合之前的二烯烃单体，例如形成聚合介质的一部分，或者在聚合开始之后的二烯烃单体（也称为二烯烃单体单元或者二烯烃衍生的单元）。适合于在此处所述的实施方案中使用的例举的二烯烃包括，但不限于，丁二烯，戊二烯，己二烯（例如 1,4-己二烯），庚二烯（例如 1,6-庚二烯），辛二烯（例如 1,7-辛二烯），壬二烯（例如 1,8-壬二烯），癸二烯（例如 1,9-癸二烯），十一碳二烯（例如 1,10-十一碳二烯），十二碳二烯（例如 1,11-十二碳二烯），十三碳二烯（例如 1,12-十三碳二烯），十四碳二烯（例如 1,13-十四碳二烯），十五碳二烯，十六碳二烯，十七碳二烯，十八碳二烯，十九碳二烯，二十碳二烯，二十一碳二烯，二十二碳二烯，二十三碳二烯，二十四碳二烯，二十五碳二烯，二十六碳二烯，二十七碳二烯，二十八碳二烯，二十九碳二烯，三十碳二烯，和分子量 (M_w) 小于 1000g/mol 的聚丁二烯。直链无环二烯烃的实例包括，但不限于，1,4-己二烯和 1,6-辛二烯。支链无环二烯烃的实例包括，但不限于，5-甲基-1,4-己二烯，3,7-二甲基-1,6-辛二烯，和 3,7-二甲基-1,7-辛二烯。单一环的脂环族二烯烃的实例包括，但不限于，1,4-环己二烯，1,5-环辛二烯，和 1,7-环十二碳二烯。多环脂环族稠合和桥连环二烯烃的实例包括，但不限于，四氢茚；降冰片二烯；甲基四氢茚；二环戊二烯；双环 (2.2.1) 庚-2,5-二烯烃，和链烯基-，亚烷基-，环烯基- 和环亚烷基降冰片烯 [包括例如 5-亚甲基-2-降冰片烯，5-亚乙基-2-降冰片烯，5-丙烯基-2-降冰片烯，5-亚异丙基-2-降冰片烯，5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯，5-环亚己基-2-降冰片烯，和 5-乙烯基-2-降冰片烯]。环烯基取代的烯烃的实例包括，但不限于，乙烯基环己烯，烯丙基环己烯，乙烯基环辛烯，4-乙烯基环己烯，烯丙基环癸烯，乙烯基环十二碳烯，和四环十二碳二烯。在此处所述的实施方案中的一些实施方案中，二烯烃选自 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)；1,4-己二烯；5-亚甲基-2-降冰片烯 (MNB)；1,6-辛二烯；5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；1,3-环戊二烯；1,4-环己二烯；乙烯基降冰片烯 (VNB)；二环戊二烯 (DCPD) 及其结合物。在一个或更多个实施方案中，二烯烃是 ENB。

[0020] 当包括一种或更多种二烯烃时，第一和第二聚合物可包括相同或不同量的二烯烃衍生的单元。在一些实施方案中，第一和第二聚合物各自包括 0.05wt%-6wt% 二烯烃衍生

的单元。在进一步的实施方案中，第一聚合物包括 0.5wt%–5.0wt% 二烯烃衍生的单元，或者 1.0wt%–3.0wt% 二烯烃衍生的单元。在相同或不同的实施方案中，第二聚合物物包括 0.1wt%–1.0wt% 二烯烃衍生的单元。

[0021] 第一和第二聚合物的重均分子量 (M_w) 可以是小于或等于 5,000,000g/mol，数均分子量 (M_n) 小于或等于 3,000,000g/mol, z- 均分子量 (M_z) 小于或等于 10,000,000g/mol，和 g' 指数大于或等于 0.95, 这在聚合物的重均分子量 (M_w) 处，使用全同立构聚丙烯作为基线来测量，所有这些可通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。可使用具有差示折射指数检测仪 (DRI) 或小角激光散射 (LALLS) 检测仪的常规 GPC，测量分子量。使用 DRI，获得分子量，如 M_n 的较低瞬间 (moments)。使用 DRI，获得分子量的较高瞬间，例如 M_w 和 M_z 。

[0022] 在一个或更多个实施方案中，第一和第二聚合物具有相同或不同的 M_w ，和各自的 M_w 为 5,000–5,000,000g/mol，或 M_w 为 10,000–1,000,000，或 M_w 为 20,000–500,000，或 M_w 为 50,000–400,000，其中如本发明所述测定 M_w 。

[0023] 在一个或更多个实施方案中，第一和第二聚合物可具有相同或不同的 M_n ，和各自的 M_n 为 2,500–2,500,000g/mol，或 M_n 为 5,000–500,000，或 M_n 为 10,000–250,000，或 M_n 为 25,000–200,000，其中如本发明所述测定 M_n 。

[0024] 在一个或更多个实施方案中，第一和第二聚合物具有相同或不同的 M_z ，和各自的 M_z 为 10,000–7,000,000g/mol，或 M_z 为 50,000–1,000,000，或 M_z 为 80,000–700,000，或 M_z 为 100,000–500,000，其中如本发明所述测定 M_z 。

[0025] 第一和第二聚合物的分子量分布 ($MWD=(M_w/M_n)$)，有时称为“多分散性指数”(PDI) 可以相同或不同，且可以是 1.5–40。在一些实施方案中，第一聚合物或第二聚合物或者二者的 MWD 的上限可以是 40，或 20，或 10，或 5，或 4.5，和下限是 1.5，或 1.8，或 2.0。在一个或更多个实施方案中，第一聚合物或第二聚合物或者二者的 MWD 是 1.8–5。在 34(19) Macromolecules, 6812–6820 (2001)，和 37(11) Macromolecules, 4304–4312 (2004) 中给出了测定 M_n , M_w , M_z , 和 MWD 的技术。

[0026] 在一个或更多个实施方案中，第一和第二聚合物的 g' 指数值可以是大于或等于 0.95，或者至少 0.97，或者至少 0.99，其中在聚合物的 M_w 下，使用全同立构聚丙烯的特性粘度作为基线，测量 g' 。此处所使用的 g' 指数定义为：

$$[0027] g' = \frac{\eta_b}{\eta_t}$$

[0028] 其中 η_b 是聚合物的特性粘度，和 η_t 是与聚合物相同粘均分子量 (M_w) 的线性聚合物的特性粘度。 $\eta_t = KM_v^\alpha$ ，K 和 α 是针对线性聚合物的测量值，且应当在与 g' 指数测量所使用的相同仪器上获得。

[0029] 在一个或更多个实施方案中，第一和第二聚合物可具有相同或不同的密度，在室温下，根据 ASTM D-1505 试验方法测量的所述密度可以是 0.85g/cm³–0.92g/cm³，或者 0.86g/cm³–0.90g/cm³，或者 0.87g/cm³–0.89g/cm³。

[0030] 在一个或更多个实施方案中，第一和第二聚合物的熔体流动速率 (MFR, 2.16kg 重量，在 230°C 下) 大于或等于 0.2g/10min，这根据 ASTM D-1238(A) 试验方法来测量。第一和第二聚合物的 MFR 可以相同或不同。在一些实施方案中，第一聚合物或第二聚合物或二者的 MFR (2.16kg 重量，在 230°C 下) 为 0.5g/10min–2000g/10min，或者 1g/10min–1500g/10min。

在一些实施方案中，第一聚合物的MFR为0.5g/10min-100g/10min，或者2g/10min-30g/10min，或者3g/10min-20g/10min。在相同或其他实施方案中，第二聚合物的MFR为0.5-2000g/10min，或者1-1600g/10min，或者5-1200g/10min。

[0031] 根据ASTM D1646测定的第一和/或第二聚合物的门尼粘度，**ML (1+4) @ 125°C**可以是小于100，或小于75，或小于60，或小于30。第一和/或第二聚合物的门尼粘度可以相同或不同。

[0032] 在一个或更多个实施方案中，根据随后所述的DSC工序测定的第一聚合物或第二聚合物或二者的熔融热(H_f)大于或等于0.5焦耳/克(J/g)，且小于或等于80J/g，或小于或等于75J/g，或小于或等于70J/g，或小于或等于60J/g，或小于或等于50J/g。第一聚合物或第二聚合物或二者的熔融热也可以是大于或等于1J/g，或大于或等于5J/g。在另一实施方案中，第一聚合物或第二聚合物或二者的 H_f 可以是0.5J/g-75J/g，或者1J/g-75J/g，或者3J/g-35J/g。在一些实施方案中，聚合物和组合物可用其熔点(T_m)和 H_f 二者来表征，可通过存在共聚单体或者妨碍聚合物链形成微晶的立体不规则度来影响所述性能。在一个或更多个实施方案中，第一聚合物或第二聚合物或二者的 H_f 范围是从下限1.0J/g，或1.5J/g，或3.0J/g，或4.0J/g，或6.0J/g，或7.0J/g到上限30J/g，或35J/g，或40J/g，或50J/g，或60J/g，或70J/g，或75J/g，或80J/g。第一聚合物或第二聚合物的 H_f 可以相同或不同。

[0033] 第一和第二聚合物的结晶度也可以用结晶度的百分数(即%结晶度)表达。在一个或更多个实施方案中，第一聚合物和第二聚合物具有相同或不同的结晶度，和这两种聚合物之一或二者的%结晶度可以是0.5%-40%，或者1%-30%，或者5%-25%，其中根据以下所述的DSC工序测定%结晶度。为了参考的目的，最高有序的聚丙烯的热能估计为189J/g(即，100%结晶度等于209J/g)。

[0034] 除了这一结晶度水平以外，第一和第二聚合物还可具有单一宽的熔融转变或者显示出第一宽的熔融转变和在较高温度下较窄的第二熔融转变。对于此处的目的来说，最高温度峰值的最大值被视为聚合物的熔点。在这一上下文中，“峰”定义为DSC曲线从正到负的总体(general)斜率的变化(热流对温度)，从而在基线没有漂移的情况下，形成最大值，其中画出DSC曲线，以便显示出具有正峰的吸热反应。

[0035] 第一和第二聚合物可具有相同或不同的熔点，和在一些实施方案中，第一和第二聚合物之一或二者的熔点(通过DSC测量)等于或小于110°C，或小于100°C，或小于90°C，或小于或等于80°C，或小于或等于75°C，或者25°C-80°C，或者25°C-75°C，或者30°C-65°C。在这些或其他实施方案中第二聚合物的熔点大于第一聚合物的熔点，且可以大于105°C，或者大于110°C，或大于115°C。

[0036] 使用DSC，在从固态加热和冷却样品并熔融时，测量相转变。使用TA Instrument MDSC 2920或Q1000 Tzero-DSC，进行结晶(T_c)和熔融温度(T_m)测量，和使用卖主提供的标准分析软件，分析数据。典型地，在室温下，将3-10mg聚合物置于铝盘内并装载在仪器中。冷却样品到或者-130°C或者-70°C，然后在10°C/min的加热速度下，加热到210°C，评价原样接收的聚合物的玻璃转变和熔融行为。然后，样品保持在210°C下5分钟，破坏其热历史。在10°C/min的冷却速度下，通过从熔融温度冷却样品到低于环境(sub-ambient)温度，评价结晶行为。在低温下保持样品10分钟，在固态内完全平衡，并实现稳态。通过在10°C/

min 下, 加热这种熔融结晶的样品, 测量第二加热数据。对于在受控热历史下结晶的样品来说, 第二加热数据由此提供相行为信息。针对开始转变和峰值温度, 分析吸热熔融转变(第一和第二熔融)和放热结晶转变。熔融温度是从第二次熔融起的峰值熔融温度, 除非另有说明。对于显示出多个峰的聚合物来说, 报道较高的熔融峰值温度。通过热容变化(ΔC_p)是其总数值一半(在平衡液体到平衡固态之间的阶梯 - 变化(step-change))时的温度定义玻璃化转变温度, 在所述点处, 一半的样品变得不透明。利用在 DSC 曲线下的面积, 测定 H_f , 还利用所述 H_f 计算结晶度。对于 100% 结晶的聚丙烯来说, 8.7 kJ/mol 和 4.1 kJ/mol 被视为平衡熔融热(根据 B. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic Press, 纽约, 1990, p. 418 的单晶测量)。通过使用下式, 计算丙烯百分数的数值:

[0037] 丙烯结晶度 = [曲线下的面积 (J/g) x 42g/mol / 8700 (J/mol)] * 100%

[0038] 第一和 / 或第二聚合物可进一步具有大于或等于 75%, 大于或等于 80%, 大于或等于 82%, 大于或等于 85%, 或者大于或等于 90% 的三个丙烯单元的三单元组立构规整度, 这通过 ^{13}C NMR 测量。在一些实施方案中, 第一聚合物, 第二聚合物或二者的三单元组立构规整度范围为 50–99%, 或者 60–99%, 或者 75–99%, 或者 80–99%, 或者 60–97%。通过美国专利申请 No. 2004/0236042 中所述的方法, 测定三单元组立构规整度。

[0039] 制备聚合物共混物

[0040] 由此处所述类型的聚合物制造的颗粒通常触摸起来柔软, 且可能发粘。尽管这些性能对于许多最终用途的应用来说是理想的, 但该聚合物可能存在储存和处理问题。例如, 由这些聚合物制造的在工业上常常称为粒料的聚合物颗粒倾向于聚集(或者显示出有限的流动性), 尤其在环境温度下长期仓库储存之后。为了努力降低或消除流动或聚集问题, 使聚合物粒料起尘。然而, 使用这种粉尘是非所需的, 因为它可能存在诸如在聚合物膜内增加的凝胶形成, 食品接触应用的不可接受性或者健康和家庭管理危险之类的问题, 这是由于在空气中和在工厂环境内的表面上增加的灰尘所致。

[0041] 已发现, 聚合物粒料的聚集来自于在储存和处理粒料的过程中, 在生产粒料之后的头数小时或数天期间, 聚合物粒料的变形。具体地, 当生产时, 聚合物粒料通常具有球形、圆柱形、圆盘状或其他形状, 其中与平坦表面相反, 粒料的外表面呈曲线。一般来说, 聚合物粒料自由流动, 因为粒料的弯曲表面具有最小的接触表面, 因此, 自由地滑动通过彼此。然而, 已发现, 在一些情况下, 在储存过程中, 弯曲的粒料表面可能变平坦, 这是粒料彼此挤压的结果, 特别是当在具有显著的垂直尺寸的容器内储存时。聚合物粒料表面发生这一变平时, 接触面积显著增加, 从而减少粒料表面滑动通过彼此的能力, 导致在随后的加工步骤中颗粒聚集或者受限流动。

[0042] 粒料抗表面变平的性能涉及晶体的尺寸和聚合物的结晶度, 且在其他特征当中, 可通过测量聚合物粒料的硬度来测定。在一个实施方案中, 一般来说, 确定了肖氏 A 硬度(ASTM 2240)至少 50 将提供聚集倾向减少的粒料。在另一实施方案中, 肖氏 A 硬度至少 55 将提供聚集倾向减少的粒料。在进一步的实施方案中, 肖氏 A 硬度至少 60 将提供聚集倾向减少的粒料。尽管有许多低结晶度的聚合物制造的粒料在生产之后, 可实现这一水平的硬度, 但在达到这一硬度水平之前, 可能需要花费数天, 因为粒料随着时间流逝缓慢地结晶, 尤其对于其中已知结晶动力学比基于乙烯的聚合物和共聚物慢的基于丙烯的聚合物和共聚物来说。此处所述的方法加快聚合物粒料的结晶速度, 在生产之后, 在短的时间段内提供

硬度,这使得粒料能自由流动,甚至在长的储存时间段之后。

[0043] 在此处所述的方法和共混物的一些实施方案中,共混第一聚合物与第二聚合物以生产共聚物共混物,当将其加工成粒料形式时,将在相对短的时间段内(即,在起始冷却粒料之后40分钟以内,或者30分钟以内,或者20分钟以内,或者15分钟以内)实现足以提供肖氏A硬度至少50,或至少52,或至少55,或至少57,或至少60的结晶状态,与由单独的第一聚合物生产的粒料相比。

[0044] 此外,增加聚合物共混物的熔融温度还起到防止聚合物粒料在储存条件下变平的作用。在此处所述的方法和共混物的一些实施方案中,共混第一聚合物和第二聚合物以生产熔融温度大于100°C,或大于110°C,或大于115°C,或大于120°C的聚合物共混物。在相同或其他实施方案中,聚合物共混物的熔融温度为110°C-145°C,或者115°C-140°C,或者120°C-135°C。

[0045] 对于本发明公开内容的目的来说,以上所述的第一聚合物通常可被视为低结晶度的聚合物,而以上所述的第二聚合物通常可被视为高结晶度的聚合物。已发现,可通过干混低结晶度的聚合物与引入具有高结晶度的丙烯衍生的单元的至少一种高结晶度的聚合物,减少或消除由低结晶度聚合物制造的粒料的聚集倾向。对于本发明公开内容的目的来说,引入丙烯衍生的单元的高结晶度的聚合物是指熔融温度为至少100°C和引入至少94wt%丙烯衍生的单元的聚合物。在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,高结晶度的聚合物是RCP。

[0046] 在此处所述的方法和共混物中的一些实施方案中,借助在单独串联或者平行聚合段内生产聚合物的方法,共混第一低结晶度的聚合物和第二高结晶度的聚合物的溶液。例如,可在第一反应器内生产第一低结晶度的聚合物。来自第一反应器的含有第一聚合物溶液的流出物被转移到第二反应器中,在此接触生产第二高结晶度聚合物所需的催化剂和单体,以便在第二反应器内和在第一聚合物存在下生产第二聚合物的溶液。这被称为串联反应器工艺。

[0047] 可在溶液聚合反应器内生产第一聚合物和第二聚合物二者。在第二聚合物聚合的过程中,结合来自于这些方法的聚合物组分的溶液将提供第一和第二聚合物的紧密共混。然后从第二反应器中引出共混的聚合物,并使用常规的加工设备和技术,将其加工成聚合物颗粒,粒料,纤维,薄膜,非织造织物,或其他完工的制品。

[0048] 或者,可在第一反应器内,与在第二反应器内生产的第二高结晶度的聚合物并联地生产第一低结晶度的聚合物。在并联的聚合工艺中,含有各自的聚合物溶液的具有来自彼此的流出物的平行反应器内生产第一和第二聚合物,将其导引到器件中以供共混流出物,生产共混的聚合物组分的溶液。然后,根据常规的工艺设备和技术,从该溶液中回收共混的聚合物并将其加工成聚合物颗粒,粒料,纤维,薄膜,非织造织物,或其他完工的制品。在一个或更多个实施方案中,此处所述的聚合物共混物形成工艺进一步包括将弹性体聚合物共混物形成为粒料的步骤。在这些实施方案中,在没有起尘的情况下,粒料自由流动且显示出储存稳定性。

[0049] 美国专利公布No. 2004/0024146和美国申请公布No. 2006/0183861中公开了适合于生产此处所述的聚合物共混物的串联和并联方法二者的更加详细的说明,其中包括聚合条件和在其内使用的合适的催化剂。

[0050] 在此处所述的实施方案的替代实施方案中,可在高压溶液工艺中生产第一和第二聚合物。在美国申请公布 No. 2009/0163642 中更加详细地公开了这些方法,其中包括聚合条件和在其内使用的合适的催化剂。

[0051] 在此处所述的实施方案中的一些实施方案中,通过在第一反应器内聚合单体以生产含第一聚合物的溶液,在第二反应器内聚合单体以生产含第二聚合物的溶液,结合第一聚合物溶液与第二聚合物溶液以生产聚合物共混物溶液,和加工该聚合物共混物溶液以生产聚合物共混物,从而生产本发明的聚合物共混物。

[0052] 在第一和第二反应器中所使用的催化剂体系可以相同或不同。在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,在第一反应器中生产第一聚合物所使用的催化剂体系不同于在第二反应器中生产第二聚合物所使用的催化剂体系。

[0053] 生产第一和第二聚合物可用的催化剂体系

[0054] 使用一种或更多种催化剂体系,制备此处所述的第一和第二聚合物。此处所使用的“催化剂体系”包括至少过渡金属化合物,也称为催化剂前体,和活化剂。在聚合反应器的溶液上游内或者在所公开的方法的聚合反应器内,接触该过渡金属化合物(催化剂前体)和活化剂得到催化剂体系中的催化活性的组分(催化剂)。任何给定的过渡金属化合物或催化剂前体可得到具有各种活化剂的催化活性组分(催化剂),从而提供在此处所述的实施方案的方法中可采用的宽范围的催化剂。此处所述的实施方案中的催化剂体系包括至少一种过渡金属化合物和至少一种活化剂。然而,本发明的公开内容中的催化剂体系也可包括与一种或更多种活化剂结合的大于一种过渡金属化合物。这种催化剂体系可任选地包括杂质清除剂。以下进一步详细地描述了这些组分中的每一种。

[0055] 在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,生产第一和第二聚合物所使用的催化剂体系包括茂金属化合物。在一些实施方案中,茂金属化合物是桥连的双茚基茂金属,其通式为 $(In^1)Y(In^2)MX_2$,其中 In^1 和 In^2 是键合到 M 上且通过 Y 桥连的相同的取代或未取代的茚基, Y 是桥连基团,其中在连接 In^1 与 In^2 的直接链内的原子数为 1-8,和直接链包括 C 或 Si,和 M 是第 3,4,5 或 6 族的过渡金属。 In^1 和 In^2 可以取代或未取代。若 In^1 和 In^2 被一个或更多个取代基取代,则取代基选自卤素原子, C_1-C_{10} 烷基, C_5-C_{15} 芳基, C_6-C_{25} 烷芳基,和含 N 或含 P 的烷基或芳基。这类例举的茂金属化合物包括,但不限于, μ -二甲基甲硅烷基双(茚基)二甲基合铪和 μ -二甲基甲硅烷基双(茚基)二甲基合锆。

[0056] 在其他实施方案中,茂金属化合物可以是桥连的双茚基茂金属,其通式为 $(In^1)Y(In^2)MX_2$,其中 In^1 和 In^2 是键合到 M 上且通过 Y 桥连的相同的 2,4-取代的茚基, Y 是桥连基团,其中在连接 In^1 与 In^2 的直接链内的原子数为 1-8,和直接链包括 C 或 Si,和 M 是第 3,4,5 或 6 族的过渡金属。 In^1 和 In^2 在 2 位上被甲基取代和在 4 位上被选自 C_5-C_{15} 芳基, C_6-C_{25} 烷芳基,和含 N 或含 P 的烷基或芳基中的取代基取代。这类例举的茂金属化合物包括,但不限于, (μ -二甲基甲硅烷基) 双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚基)二甲基合锆, (μ -二甲基甲硅烷基) 双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚基)二甲基合铪, (μ -二甲基甲硅烷基) 双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基合锆, (μ -二甲基甲硅烷基) 双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基合铪, (μ -二甲基甲硅烷基) 双(2-甲基-4-(N-咔唑基)茚基)二甲基合锆,和 (μ -二甲基甲硅烷基) 双(2-甲基-4-(N-咔唑基)茚基)二甲基合铪。

[0057] 或者,在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,茂金属化合物可对应于在美国专利 No. 7,601,666 中公开的一个或更多个化学式。这种茂金属化合物包括,但不限于,二甲基甲硅烷基双(2-(甲基)-5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢苯并(f)茚基)二甲基合铪,二苯基甲硅烷基双(2-(甲基)-5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢苯并(f)茚基)二甲基合铪,二苯基甲硅烷基双(5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢苯并(f)茚基)二甲基合铪,二苯基甲硅烷基双(2-(甲基)-5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢苯并(f)茚基)二氯化锆,和环丙基甲硅烷基双(2-(甲基)-5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢苯并(f)茚基)二甲基合铪。

[0058] 在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,生产第一和第二聚合物所使用的催化剂体系中的活化剂包括阳离子组分。在一些实施方案中,阳离子组分的化学式为 $[R^1R^2R^3AH]^+$, 其中 A 是氮, R^1 和 R^2 一起为 $-(CH_2)_a-$ 基, 其中 a 是 3, 4, 5 或 6, 并与氮原子一起形成任选地一个或更多个芳环或杂芳环可借助相邻的环碳原子耦合到其上的 4-, 5-, 6- 或 7- 元非芳环, 和 R^3 是 C_1, C_2, C_3, C_4 或 C_5 烷基, 或 $N-$ 甲基吡咯烷鎓盐或 $N-$ 甲基哌啶鎓盐。在其他实施方案中,阳离子组分的化学式为 $[R_nAH]^+$, 其中 A 是氮, n 为 2 或 3, 和所有 R 相同且是 C_1-C_3 烷基, 例如三甲基铵, 三甲基苯胺盐, 三乙基铵, 二甲基苯胺盐或二甲基铵。

[0059] 在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,生产第一和第二聚合物所使用的催化剂体系中的活化剂包括阴离子组分 $[Y]^-$ 。在一些实施方案中,阴离子组分是非配位阴离子(NCA), 其化学式为 $[B(R^4)]^-$, 其中 R^4 是芳基或取代芳基, 其中的一个或更多个取代基相同或不同, 且选自烷基, 芳基, 卤素原子, 卤代芳基, 和卤代烷基芳基。在一个或更多个实施方案中,取代基是全氟化芳基, 或全氟化芳基, 其中包括, 但不限于, 全氟苯基, 全氟萘基和全氟联苯基。

[0060] 此处所述的催化剂体系中的阳离子和阴离子组分一起形成活化剂化合物。在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,活化剂可以是 N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟苯基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟联苯基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓-四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三苯基碳正离子(carbenium)-四(全氟苯基)硼酸盐, 三苯基碳正离子-四(全氟萘基)硼酸盐, 三苯基碳正离子-四(全氟联苯基)硼酸盐, 或三苯基碳正离子-四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐。

[0061] 由前一段落中提及的茂金属化合物,阳离子活化剂组分,和阴离子活化剂组分的任何组合得到的任何催化剂体系应当被视为在此处明确地公开,且可根据此处所述的实施方案,在一种或更多种烯烃单体的聚合中使用。此外,两种不同的活化剂的组合可与相同或不同的茂金属一起使用。

[0062] 用于此处所述的实施方案的方法中的合适的活化剂还包括铝氧烷(或铝氧烷)和烷基铝。在没有束缚于理论的情况下,典型地认为铝氧烷是用通式 $(R^x-Al-O)_n$ (它是一种环状化合物)或者表示 $R^x(R^x-Al-O)_nAlR^x_2$ (它是一种线性化合物)的低聚的铝化合物。最常见的是认为铝氧烷是环状和线性化合物的混合物。在铝氧烷的通式中, R^x 独立地为 C_1-C_{20} 烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 其异构体, 和类似基团, 和 n 是整数 1-50。在一个或更多个实施方案中, R^x 为甲基和 n 为至少 4。对于此处公开的方法来说, 甲基铝氧烷(MAO), 以及含有一些高级烷基以改进溶解度的改性 MAO, 乙基铝氧烷, 异丁基铝氧烷, 和类似物是

有用的。

[0063] 此外,适合于在此处所述的实施方案中使用的催化剂体系除了含有以上所述的过渡金属化合物和活化剂以外,还可含有额外的活化剂(助活化剂)和/或清除剂。助活化剂是能与过渡金属络合物反应,以便当与活化剂结合使用时,形成活性催化剂的化合物。助活化剂包括铝氧烷和烷基铝。

[0064] 在本发明的一些实施方案中,可使用清除剂,“清洁”任何毒物的反应,所述毒物在其他情况下将与催化剂反应并使之失活。可用作清除剂的典型铝或硼烷基组分用通式 R^xJZ_2 表示,其中J是铝或硼, R^x 是 C_1-C_{20} 烷基,例如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基及其异构体,和每一Z独立地为 R^x 或者不同的单价阴离子配体,例如卤素(Cl,Br,I),烷氧化物(OR_x)和类似物。例举的烷基铝包括三乙基铝,二乙基氯化铝,乙基二氯化铝,三异丁基铝,三正辛基铝,三正己基铝,三甲基铝及其结合物。例举的烷基硼包括三乙基硼。清除化合物也可以是铝氧烷和改性铝氧烷,其中包括甲基铝氧烷和改性的甲基铝氧烷。

[0065] 在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,在第一反应器内生产第一聚合物使用的催化剂体系不同于在第二反应器内生产第二聚合物所使用的催化剂体系。在这些实施方案中,在第一和第二反应器内所使用的催化剂体系具有不同的过渡金属组分,但可使用相同或不同的活化剂。在第一和第二这两个反应器内使用的例举的活化剂包括N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟联苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺鎓-四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三苯基碳正离子-四(全氟苯基)硼酸盐,三苯基碳正离子-四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳正离子-四(全氟联苯基)硼酸盐,和三苯基碳正离子-四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐。

[0066] 在一些实施方案中,生产第一聚合物所使用的催化剂体系包括过渡金属组分,所述过渡金属组分是通式为 $(In^1)Y(In^2)MX_2$ 的桥连的双茚基茂金属,其中 In^1 和 In^2 是键合到M上且通过Y桥连的相同的取代或未取代的茚基,Y是桥连基团,其中在连接 In^1 与 In^2 的直接链内的原子数为1-8,和直接链包括C或Si,和M是第3,4,5或6族的过渡金属。 In^1 和 In^2 可以取代或未取代。若 In^1 和 In^2 被一个或更多个取代基取代,则取代基选自卤素原子, C_1-C_{10} 烷基, C_5-C_{15} 芳基, C_6-C_{25} 烷芳基,和含N或含P的烷基或芳基。在一个或更多个实施方案中,生产第一聚合物所使用的过渡金属组分是 μ -二甲基甲硅烷基双(茚基)二甲基合铪。

[0067] 在一些实施方案中,生产第二聚合物所使用的催化剂体系包括过渡金属组分,它是通式为 $(In^1)Y(In^2)MX_2$ 的桥连的双茚基茂金属,其中 In^1 和 In^2 是键合到M上且通过Y桥连的相同的2,4-取代的茚基,Y是桥连基团,其中在连接 In^1 与 In^2 的直接链内的原子数为1-8,和直接链包括C或Si,和M是第3,4,5或6族的过渡金属。 In^1 和 In^2 在2位上被甲基取代和在4位上被选自 C_5-C_{15} 芳基, C_6-C_{25} 烷芳基,和含N或含P的烷基或芳基中的取代基取代。在一个或更多个实施方案中,生产第一聚合物所使用的过渡金属组分是(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚基)二甲基合铪,(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚基)二甲基合铪,(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基合铪,(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基合铪,(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(N-咔唑基)茚基)二甲基合铪

锆，或(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(N-咔唑基)茚基)二甲基合铪。

[0068] 在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中，在第一反应器内，使用含 μ -二甲基甲硅烷基双(茚基)二甲基合铪和或者N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐或者N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟苯基)硼酸盐的催化剂体系，聚合第一聚合物，和在第二反应器内，使用含(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚基)二甲基合铪和或者N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐或者N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟苯基)硼酸盐的催化剂体系，聚合第二聚合物。

[0069] 聚合物共混物的性能

[0070] 在此处所述的实施方案中的一些实施方案中，通过以上所述的二元反应器工艺生产的聚合物共混物可以以未掺杂(neat)的形式引入70wt%-98wt%，或者75wt%-95wt%，或者80wt%-93wt%，或者82wt%-92wt%，或者85wt%-90wt%的第一聚合物和2wt%-30wt%，或者5wt%-25wt%，或者7wt%-20wt%，或者8wt%-18wt%，或者10wt%-15wt%的第二聚合物。在另一实施方案中，此处所述的聚合物共混物以未掺杂的形式引入80wt%-95wt%的第一聚合物和5wt%-20wt%的第二聚合物。在其他实施方案中，此处所述的聚合物共混物以未掺杂的形式引入82wt%-90wt%的第一聚合物和10wt%-18wt%的第二聚合物。

[0071] 在本发明进一步的实施方案中，聚合物共混物可包括3wt%-30wt%，或者5wt%-25wt%，或者10wt%-25wt%，或者12wt%-18wt%，或者13wt%-18wt%乙烯的全部乙烯含量。

[0072] 在一些实施方案中，此处所述的聚合物共混物的熔体流动速率(MFR, 2.16kg重量@230°C)可以是0.1-15g/10min，这根据ASTMD-1238(A)试验方法来测量。在进一步的实施方案中，共混物的MFR是1.0-7g/10min，或者2-6g/10min。

[0073] 在其他实施方案中，此处所述的聚合物共混物的熔体流动速率(MFR, 2.16kg重量@230°C)可以是6-100g/10min，这根据ASTMD-1238(A)试验方法来测量。在进一步的实施方案中，共混物的MFR是10-50g/10min，或者15-25g/10min。

[0074] 在一些实施方案中，聚合物共混物的Mn可以是10,000-200,000g/mol，或者20,000-150,000，或者30,000-100,000。在相同或其他实施方案中，聚合物共混物的Mw可以是100,000-400,000g/mol，或者150,000-300,000，或者200,000-250,000。

[0075] 聚合物共混物的MWD也可以是1.5-10，或者1.9-5.0。另外，聚合物共混物的g'可以是0.94-1.0，或者0.95-0.98。

[0076] 在一些实施方案中，此处所述的聚合物共混物的熔点可以大于100°C，或大于110°C，或大于115°C，或大于120°C。在相同或其他实施方案中，聚合物共混物的熔点可以是110°C-145°C，或115°C-140°C，或120°C-135°C。另外，聚合物共混物的Hf可以小于45J/g，或小于40J/g，或小于35J/g，或小于30J/g，或小于25J/g，或小于20J/g。

[0077] 在此处所述的实施方案中的一些实施方案中，聚合物共混物的维卡软化点可以大于45°C。根据ASTM D1525，测定聚合物的维卡软化点。在进一步的实施方案中，聚合物共混物的维卡软化点大于55°C，或大于65°C，或大于70°C，或大于75°C。

[0078] 在此处所述的实施方案中的一些实施方案中，在300%应变(300%模量)下，聚合物共混物的拉伸应力可以小于600psi(4137kPa)，或小于500psi(3447kPa)，或小于400psi(2758kPa)，这根据ASTM D412通过应力应变试验来测定。在相同或其他实施方案

中,聚合物共混物的永久变形 (tension set) 可以小于 15%, 或小于 12%, 或小于 10%, 这根据 ASTM D790 测定。在相同或其他实施方案中,聚合物共混物的 1% 正割模量可以大于 2000kpsi (13790kPa), 或大于 2200kpsi (15169kPa), 或大于 2500kpsi (17237kPa), 或大于 3000kpsi (20684kPa), 这根据 ASTM D790-A (0.05' /min) 测定。

[0079] 在此处所述的实施方案中的一些实施方案中,聚合物共混物的肖氏 A 硬度测量值大于 50, 或大于 60, 或大于 65, 或大于 70。根据 ASTMD2240, 测定肖氏 A 硬度。在相同或其他实施方案中,在加速的储存稳定性试验中,由聚合物共混物形成的粒料具有小于 10N, 或小于 7N, 或小于 5N, 或小于 2N 的用于粒料分离的平均最大力。加速的储存稳定性试验的工序如下所述:将 35g 聚合物粒料置于 50cc 玻璃烧杯 (40mm 直径) 中且在玻璃和粒料之间具有 Mylar 薄膜,以避免直接接触玻璃。将重物 (1160g) 置于粒料之上,且在重物和粒料之间具有 Tygaflor 薄膜,以避免粒料和重物之间直接接触。然后,在烘箱中,在 50°C 下储存烧杯 7 天。从烘箱中取出烧杯,并允许冷却到室温。在烘箱试验最后,粒料自由流动或者可聚集或成团块。当观察到一定程度的聚集或团块时,在拉伸测试仪中,将聚集或成团块的粒料的圆柱体置于两个平行板之间,且该圆柱体平行于板放置。以压缩模式,在 50mm/min 的速度下移动这两块板,并测量使聚集或成团块的粒料破碎的力。两次进行这些试验,并报道这两个数值的平均值。在试验最后,聚集的粒料与单独的粒料一样自由流动,而团块的粒料破碎成较大块的团块粒料,不可能解团块 (deagglomerate)。

[0080] 在此处所述的实施方案中的一个或更多个实施方案中,聚合物共混物的特征可在于具有两个或更多个下述性能:总的丙烯含量为 75wt%-90wt%,熔点为 110°C -145°C,维卡软化点大于 45°C,在 300% 应变下的拉伸应力小于 500psi (3447kPa),这根据 ASTM D412,通过应力应变试验测定,或者在加速的储存稳定性试验中,用于粒料分离的平均最大力小于 10N。

[0081] 由此处所述的实施方案中的聚合物共混物制造的聚合物粒料显示出特别好的粒料稳定性,且没有改变或负面影响聚合物的机械特征,所述机械特征对于最终用途的应用来说是理想的,例如强度和弹性。粒料稳定性包括聚合物粒料在运输,处理和储存过程中自由流动的能力。此外,由此处所述的方法制造的聚合物粒料维持它们的自由流动特征,同时最小化或消除粒料起尘的需求。在不希望束缚于理论的情况下,认为对于制备以上所述的第一和第二聚合物来说,使用不同催化剂体系将导致在第二聚合物内较低浓度的立体和区域缺陷,与其中使用相同催化剂体系制备第一和第二聚合物的共混物相比。第二聚合物内较低的缺陷水平导致具有较高熔点,较高模量,和较厚的聚合物晶体的聚合物,和因此聚合物共混物(从而导致在相同的结晶度下增加的熔点),与其中使用相同催化剂体系制备第一和第二聚合物的共混物相比。所有这些因素组合导致具有改进的结构完整性和粒料稳定性的聚合物粒料。

实施例

[0082] 可参考下述非限定性实施例,进一步描述前述讨论内容。

[0083] 实施例 1-5

[0084] 使用各种催化剂体系,制备含有第一聚合物和第二聚合物的本发明的聚合物共混物,并测定第二聚合物的性能。对于所有共混物来说,第一聚合物是使用含二甲基甲硅烷

基双(茚基)二甲基合铪和二甲基苯胺鎓四(七氟萘基)硼酸盐的催化剂体系制备的丙烯-乙烯共聚物。第二聚合物是使用如下所述的催化剂体系制备的丙烯-乙烯 RCP：

[0085] 实施例 1：(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基合铪前体和N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟苯基)硼酸盐活化剂。

[0086] 实施例 2：(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基合铪前体和N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐活化剂。

[0087] 实施例 3：(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚基)二甲基合铪前体和N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟苯基)硼酸盐活化剂

[0088] 实施例 4：(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚基)二甲基合铪前体和N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐活化剂

[0089] 实施例 5： μ -二甲基甲硅烷基双(茚基)二甲基合铪前体和N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐活化剂

[0090] 图 1 描绘了作为乙烯浓度的函数，第二聚合物的峰值熔点。如图 1 所示，使用不同于第一聚合物的不同催化剂体系制备的实施例 1-4 的第二聚合物组分在相等的乙烯浓度下显示出比使用与第一聚合物相同的催化剂体系制备的实施例 5 高的峰值熔融温度。

[0091] 实施例 6-11

[0092] 类似于以上列出的那些，在二元反应器工艺中生产聚合物共混物。在第一反应器内，使用含 μ -二甲基甲硅烷基双(茚基)二甲基合铪和N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐的催化剂体系，制备第一聚合物，一种丙烯-乙烯共聚物。对于实施例 6-10 来说，在第二反应器内，使用含(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚基)二甲基合铪和N,N-二甲基苯胺鎓-四(全氟萘基)硼酸盐的催化剂体系，生产丙烯-乙烯 RCP。对于实施例 11(对比例)来说，在第二反应器内，使用与第一聚合物相同的催化剂体系，还生产第二聚合物，丙烯-乙烯 RCP。表 1 中示出了对于实施例 6-11 每一个来说，第一聚合物，第二聚合物和所得聚合物共混物的特征。

[0093] 表 1

[0094]

| 实施例 No. | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11(对比) |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 第一聚合物 | | | | | | |
| MFR, g/10 min (2.16 kg @ 230°C) | 2.87 | 3.02 | 2.97 | 2.86 | 3.1 | -- |
| % 乙烯 (wt%) | 16.54 | 15.84 | 16.23 | 17.36 | 17.23 | 17.3 |

[0095] 表 1 续

[0096]

| 实施例 No. | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11(对比) |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 第二聚合物 | | | | | | |
| MFR, g/10 min (2.16 kg @ 230°C) | 1.0 | 528 | 64 | 1565 | 1400 | 8.0 |
| %乙烯 (wt%) | 3.9 | 4.7 | 4.6 | 5.0 | 4.8 | -- |
| 聚合物共混物 | | | | | | |
| MFR, g/10 min (2.16 kg @ 230°C) | 2.9 | 4.3 | 4.4 | 4.8 | 4.7 | 2.9 |
| %乙烯 (wt%) | 14.8 | 14.2 | 13.8 | 15.2 | 15.6 | 15.8 |
| Mw(通过 GPC w/ LALLS 测定) | 244,090 | 213,460 | 218,380 | 208,560 | 211,010 | 225,162 |
| Tm, °C | 130.0 | 124.0 | 124.7 | 121.7 | 123.2 | 98.0 |
| Hf, J/g | 8.5 | 11.1 | 12.4 | 11.8 | 11.1 | 12.0 |
| %第二聚合物 (wt%) | 10.5 | 14.8 | 16.4 | 16.2 | 15.0 | 10.0 |

[0097] 测试实施例 6-11 的聚合物共混物的机械性能，并在表 2 中报道了结果。

[0098] 表 2

[0099]

| 实施例 No. | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11(对比) |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 拉伸性能 | | | | | | |
| (类型 IV, 20" /min) | | | | | | |
| 屈服应力 (psi) | 没有屈服 | 没有屈服 | 没有屈服 | 没有屈服 | 没有屈服 | 没有屈服 |
| 屈服应变 (%) | 没有屈服 | 没有屈服 | 没有屈服 | 没有屈服 | 没有屈服 | 没有屈服 |
| 断裂应力 (psi) | 没有断裂 | 没有断裂 | 没有断裂 | 没有断裂 | 没有断裂 | 2017 |
| 屈服应变 (%) | 没有断裂 | 没有断裂 | 没有断裂 | 没有断裂 | 没有断裂 | 861 |
| 弯曲模量 | | | | | | |
| 切线模量 (kpsi), 0.05'/min | 2714 | — | — | 4764 | 2076 | — |
| 1% 正割模量 (kpsi), 0.05'/min | 2065 | 3214 | 3216 | 4304 | 2392 | 1650 |
| 100% 模量 (psi) [kPa] | 297.2 [2049] | 392.3 [2705] | 403.2 [2780] | 446.3 [3077] | 340.5 [2348] | 308.3 [2126] |
| 200% 模量 (psi) [kPa] | 311.6 [2148] | 417.8 [2881] | 423.4 [2919] | 463.4 [3195] | 355.0 [2448] | — |
| 300% 模量 (psi) [kPa] | 343.3 [2367] | 444.9 [3067] | 455.0 [3137] | 488.5 [3368] | 380.2 [2621] | 387.7 [2673] |
| 硬度(肖氏 A) | 66.7 | 74.3 | 74.7 | 79.0 | 70.0 | 67.0 |
| 维卡软化点(℃), 200g | 48.0 | 72.7 | 75.7 | 76.2 | 72.1 | 59.0 |
| 永久变形 (%), 第 1 伸长 | 18.3 | — | — | — | — | 21.7 |
| 永久变形 (%), 第 2 伸长 | 7.6 | — | — | — | — | 9.2 |

[0100] 如表 2 所示,当与实施例 11 的对比聚合物共混物相比时,本发明的聚合物共混物(实施例 6-10)通常是具有较高熔融温度,较高维卡软化温度,和相类似的弹性性能(永久变定,100% 模量,200% 模量,300% 模量)的软质聚合物。此外,本发明聚合物共混物的 1% 正割模量也稍微较高。当与本领域已知的类似聚合物共混物相比时,所有这些性能导致具有所需强度和弹性性能以及改进的粒料稳定性特征的聚合物共混物。

[0101] 借助储存稳定性试验,证实这些改进的粒料稳定性特征。如下所述进行试验。对于实施例 6-11 每一个来说,制备两个聚合物样品。用获自 DuPont 的 0.25% HA 2454 Coathylene LDPE 粉尘,使来自每一实施例的一个样品起尘,同时一个样品保持未起尘。根据前面所述的储存稳定性试验方法,储存样品。在老化时间段最后,视觉观察每一样品。对于除了实施例 11(对比聚合物)的未起尘的样品以外的所有样品来说,在老化时间段最后,聚合物粒料保持完全分离。在未起尘的实施例 11 样品上进行进一步测试,且实现粒料完全分离所要求的平均最大力为 5.5N。

[0102] 为了方便的目的,为了测定一些性能,例如永久变形,弯曲模量,维卡软化温度,肖氏 A 硬度等,以上确定了各种特定的试验工序。然而,当本领域的技术人员阅读了本专利且希望确定组合物或聚合物是否具有权利要求中鉴别的特定性能时,可遵照任何公布或公知

的方法或试验工序,确定该性能,但优选具体地鉴定的工序。每一权利要求应当解释为覆盖任何这些工序的结果,甚至到下述程度:不同工序可得到不同结果或测量值。因此,本领域的技术人员将预期在权利要求中反映的测量性能内的实验变化。一般地鉴于测试的性质,所有数值可被视为所述数值的“大致”或“近似”。

[0103] 描述了此处组合物的各方面,本发明进一步的具体实施方案包括在下述用字母标记的段落中列出的那些:

[0104] A. 一种弹性体聚合物组合物,它包括:含第一聚合物和第二聚合物的聚合物共混物,其中第一聚合物包括70-90wt%衍生于丙烯的单元和10wt%-30wt%衍生于乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的单元;第二聚合物包括88wt%-98wt%衍生于丙烯的单元和2wt%-12wt%衍生于乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的单元;和该弹性体聚合物组合物的特征在于两个或更多个下述性能:(i.)总的丙烯含量为75wt%-90wt%;(ii.)熔点为110°C-145°C;(iii.)维卡软化点大于45°C;(iv.)在300%应变下,拉伸应力小于500psi(3447kPa),这根据ASTM D412通过应力应变试验来测定;或者(v.)在加速储存稳定性试验中,粒料分离的平均最大力小于10N。

[0105] B. 段落A的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物包括5wt%-20wt%的第二聚合物。

[0106] C. 前述任何一个段落的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物包括10wt%-18wt%的第二聚合物。

[0107] D. 前述任何一个段落的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物的维卡软化点大于65°C。

[0108] E. 前述任何一个段落的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物的维卡软化点大于70°C。

[0109] F. 前述任何一个段落的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物的永久变形值小于12%。

[0110] G. 前述任何一个段落的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物在300%应变下的拉伸应力小于400psi(2758kPa),这根据ASTMD412通过应力应变试验来测定。

[0111] H. 前述任何一个段落的弹性体聚合物组合物,其中该聚合物组合物包括12wt%-20wt%的乙烯。

[0112] I. 生产弹性体聚合物组合物的方法,该方法包括:在第一反应器内聚合单体以生产含第一聚合物的溶液;在第二反应器内聚合单体以生产含第二聚合物的溶液;结合第一聚合物溶液与第二聚合物溶液以生产聚合物共混物溶液;和加工该聚合物共混物溶液以生产弹性体聚合物组合物;其中第一聚合物包括70wt%-90wt%衍生于丙烯的单元和10wt%-30wt%衍生于乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的单元,和第二聚合物包括88-98wt%衍生于丙烯的单元和2wt%-12wt%衍生于乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的单元;和其中该弹性体聚合物组合物的特征在于两种或更多种下述性能:总的丙烯含量为75wt%-90wt%;熔点为110°C-145°C;维卡软化点大于45°C;在300%应变下的拉伸应力小于500psi(3447kPa)(这根据ASTM D412通过应力应变试验来测定),或者在加速储存稳定性试验中,粒料分离的平均最大力小于10N。

[0113] J. 段落I的方法,其中该聚合物组合物包括5wt%-20wt%的第二聚合物。

[0114] K. 段落 I-J 任何一项的方法,其中该聚合物组合物包括 10wt%-18wt% 的第二聚合物。

[0115] L. 段落 I-K 任何一项的方法,其中该聚合物组合物的维卡软化点大于 65℃。

[0116] M. 段落 I-L 任何一项的方法,其中该聚合物组合物的维卡软化点大于 70℃。

[0117] N. 段落 I-M 任何一项的方法,其中该聚合物组合物的永久变形值小于 12%。

[0118] O. 段落 I-N 任何一项的方法,其中该聚合物组合物在 300% 应变下的拉伸应力小于 400psi(2758kPa),这根据 ASTM D412 通过应力应变试验来测定。

[0119] P. 段落 I-O 任何一项的方法,其中在第一反应器内,使用含过渡金属化合物和活化剂的催化剂体系,聚合第一聚合物,其中该过渡金属化合物是通式为 $(In^1)Y(In^2)MX_2$ 的桥连的双茚基茂金属,其中 In^1 和 In^2 是键合到 M 上且通过 Y 桥连的相同的取代或未取代的茚基, Y 是桥连基团,其中在连接 In^1 与 In^2 的直接链内的原子数为 1-8,和直接链包括 C 或 Si,和 M 是第 3,4,5 或 6 族的过渡金属;和其中若 In^1 和 In^2 被一个或更多个取代基取代,则取代基选自卤素原子, C_1-C_{10} 烷基, C_5-C_{15} 芳基, C_6-C_{25} 烷芳基,和含 N 或含 P 的烷基或芳基;和活化剂是 N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟苯基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟萘基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟联苯基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (3,5-双 (三氟甲基) 苯基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟苯基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟萘基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟联苯基) 硼酸盐, 或三苯基碳正离子 - 四 (3,5-双 (三氟甲基) 苯基) 硼酸盐。

[0120] Q. 段落 I-P 任何一项的方法,其中在第二反应器内,使用含过渡金属化合物和活化剂的催化剂体系,聚合第二聚合物,其中该过渡金属化合物是通式为 $(In^1)Y(In^2)MX_2$ 的桥连的双茚基茂金属,其中 In^1 和 In^2 是键合到 M 上且通过 Y 桥连的相同的 2,4-取代的茚基, Y 是桥连基团,其中在连接 In^1 与 In^2 的直接链内的原子数为 1-8,和直接链包括 C 或 Si,和 M 是第 3,4,5 或 6 族的过渡金属;和其中 In^1 和 In^2 在 2 位上被甲基取代和在 4 位上被选自 C_5-C_{15} 芳基, C_6-C_{25} 烷芳基,和含 N 或含 P 的烷基或芳基中的取代基取代;和活化剂是 N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟苯基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟萘基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (全氟联苯基) 硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎓 - 四 (3,5-双 (三氟甲基) 苯基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟苯基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟萘基) 硼酸盐, 三苯基碳正离子 - 四 (全氟联苯基) 硼酸盐, 或三苯基碳正离子 - 四 (3,5-双 (三氟甲基) 苯基) 硼酸盐。

[0121] R. 段落 I-Q 任何一项的方法,其中在第一反应器内,使用含 μ -二甲基甲硅烷基双 (茚基) 二甲基合铪和或者 N,N-二甲基苯胺鎓四 (全氟苯基) 硼酸盐或 N,N-二甲基苯胺鎓四 (全氟萘基) 硼酸盐的催化剂体系,聚合第一聚合物;和在第二反应器内,使用含选自 (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基) 茚基) 二甲基合锆, (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基) 茚基) 二甲基合铪, (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-萘基茚基) 二甲基合锆, (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-萘基茚基) 二甲基合铪, (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-(N-咔唑基) 茚基) 二甲基合锆, 或 (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-(N-咔唑基) 茚基) 二甲基合铪中的过渡金属化合物,和选自 N,N-二甲基苯胺鎓四 (全氟苯基) 硼酸盐或 N,N-二甲基苯胺鎓四 (全氟萘基) 硼酸盐中的活化剂化合物的催化剂体系,聚合第二聚合物。

[0122] S. 段落 I-R 任何一项的方法,进一步包括将弹性体聚合物组合物形成为粒料的步骤,其中该粒料在没有起尘的情况下自由流动。

[0123] T. 段落 I-S 任何一项的方法,进一步包括将弹性体聚合物组合物形成为粒料的步骤,其中该粒料显示出储存稳定性。

[0124] U. 一种或更多种聚合物粒料,它包括段落 A-H 任何一项的弹性体聚合物组合物。

[0125] V. 段落 U 的聚合物粒料,其中该粒料在没有起尘的情况下自由流动,且显示出储存稳定性。

[0126] 使用一组数值上限和一组数值下限,描述了一些实施方案和特征。应当理解,除非另有说明,对从任何下限到任何上限的范围加以考虑。在一下的一个或更多个权利要求中出现一些下限,上限和范围。所有数值是所指数值的“大致”或“近似”,并考虑了计算的实验误差和本领域的技术人员将预期的变化。

[0127] 在以上没有定义权利要求中所使用的术语的情况下,应当由在至少一个印刷的出版物或授权专利中反映的该术语的相关领域的技术人员给出最宽定义。此外,所有专利,试验工序,和在本申请中引证的其他文献全部通过参考引入,其程度应当使得这种公开内容不与本申请不一致,且在这种引入允许的所有权限下。

[0128] 尽管前述涉及此处所述的实施方案中的一些实施方案,但可在没有脱离本发明的基本范围的情况下,修正本发明的其他和进一步的实施方案。和通过随后的权利要求确定本发明的范围。

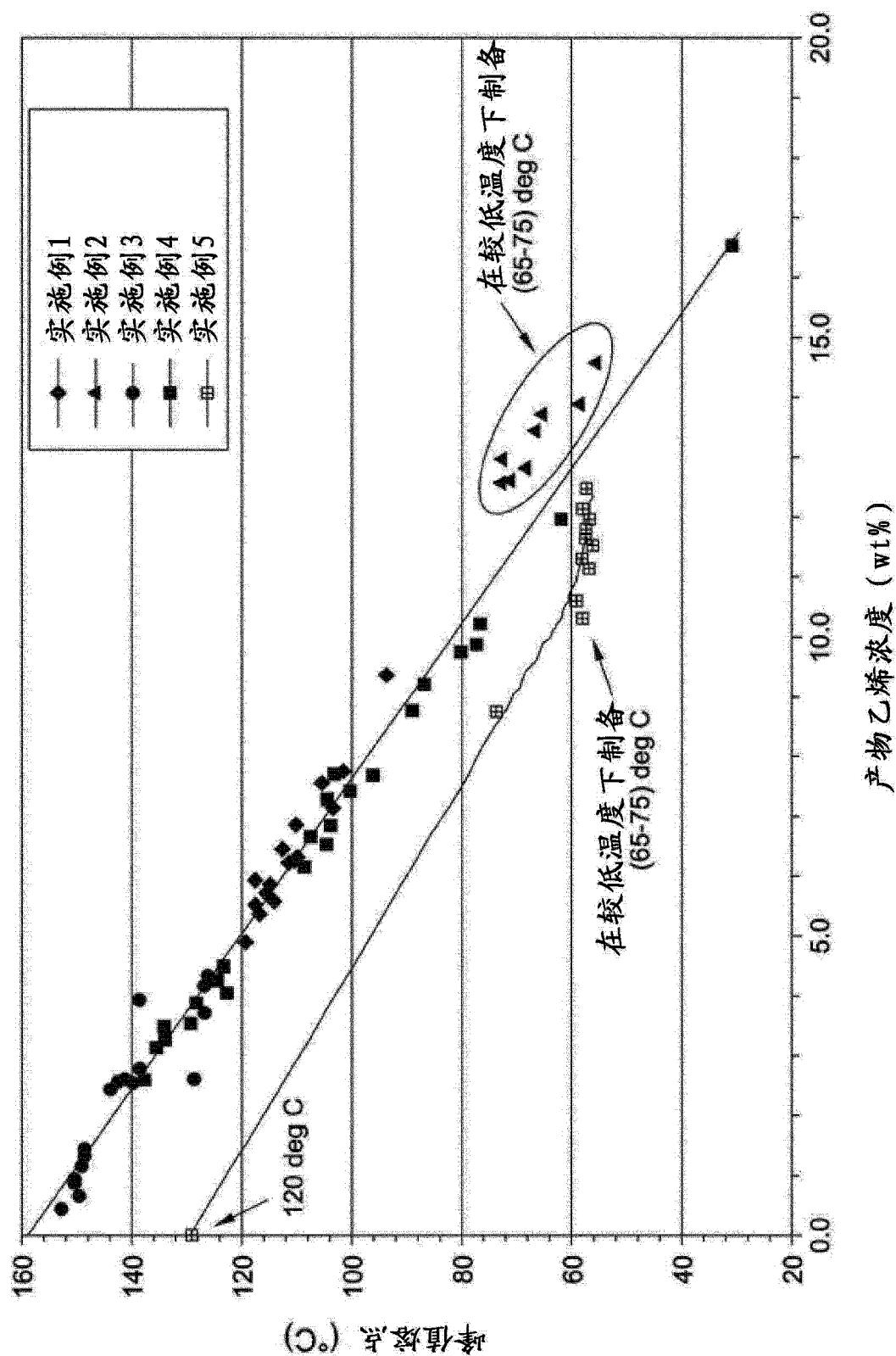


图 1