

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880008595.8

[51] Int. Cl.

B32B 27/32 (2006.01)

D01F 6/30 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 1 月 27 日

[11] 公开号 CN 101636271A

[22] 申请日 2008.1.16

[21] 申请号 200880008595.8

[30] 优先权

[32] 2007.1.16 [33] US [31] 60/885,208

[86] 国际申请 PCT/US2008/051137 2008.1.16

[87] 国际公布 WO2008/089218 英 2008.7.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.16

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 陈宏宇 法比奥·多塔维亚诺

艾伯托·L·拉米亚

乔斯·M·雷戈 杰里·C·T·王

费德里卡·阿尔比罗

吉多·布拉曼特

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴

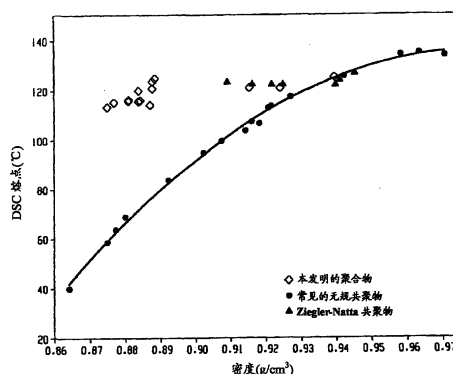
权利要求书 5 页 说明书 70 页 附图 10 页

[54] 发明名称

烯烃嵌段聚合物的弹力织物和衣物

[57] 摘要

现已发现连续精练工艺和/或能进行热定形的纤维和织物组合物，其常常具有期望性质的平衡组合。所述组合物包含烯烃嵌段互聚物。



1. 一种通过连续精练工艺制备的织物, 其中所述织物包含一种或多种弹性纤维, 其中所述弹性纤维包括至少一种乙烯烯烃嵌段聚合物与至少一种交联剂的反应产物, 其中所述乙烯烯烃嵌段聚合物为乙烯/ α -烯烃互聚物, 该乙烯/ α -烯烃互聚物在交联前具有下列特征中的一种或多种:

(a)具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n 、至少一个以摄氏度计的熔点 T_m 和以克/立方厘米计的密度 d , 其中 T_m 和 d 的数值符合下面关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2; \text{ 或者}$$

(b)具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 且其特征在于 ΔT 和 ΔH 的数值满足下面关系式, 其中 ΔH 是以 J/g 计的熔化热, ΔT 是以摄氏度计的增量, 该增量被定义为最高 DSC 峰与最高 CRYSTAF 峰之间的温度差:

当 ΔH 大于 0 且至多 130 J/g 时, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

当 ΔH 大于 130 J/g 时, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,

其中所述 CRYSTAF 峰是利用至少 5%累积的聚合物测定的, 如果小于 5%的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度为 30°C ; 或者

(c)其特征在于当乙烯/ α -烯烃互聚物基本不含交联相时, R_e 和 d 的数值满足下面关系式, 其中 R_e 是在 300%的应变和 1 个周期下针对乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测得的弹性回复率百分数, d 是以克/立方厘米计的密度:

$$R_e > 1481 - 1629(d); \text{ 或者}$$

(d)在利用 TREF 进行分馏时, 具有在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于该馏分所具有的共聚单体摩尔含量比在相同温度区间洗脱的与之相当的无规乙烯互聚物馏分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中该与之相当的无规乙烯互聚物具有与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相同的共聚单体, 且其熔体指数、密度和基于整个聚合物的共聚单体摩尔含量均与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相差 $\pm 10\%$ 以内; 或者

(e)其特征在于在 25°C 时的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在 100°C 时的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$, 其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 之比为约 1:1 至约 10:1; 或者

(f)在利用 TREF 进行分馏时具有至少一种在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于该馏分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n ; 或者

(g)具有大于0且至多约1.0的平均嵌段指数,及大于约1.3的分子量分布 M_w/M_n 。

2. 权利要求1的织物,其中所述连续精练工艺大部分的时间在大于或等于约30°C的温度时进行。

3. 权利要求1的织物,其中所述织物的特征在于通过 M&S15A 测量的纵向伸长率为至少约56。

4. 权利要求1的织物,其中所述织物的特征在于通过 M&S15A 测量的纵向伸长率为至少约58。

5. 权利要求1的织物,其中所述织物的特征在于通过 M&S15A 测量的纵向伸长率为至少约61。

6. 权利要求1的织物,中所述织物的特征在于通过 M&S15A 测量的纵向伸长率为至少约64。

7. 权利要求1的织物,其中所述织物的特征在于采用41°C的洗涤和70°C的1小时转鼓干燥根据 ISO5077:1984 测量的纵向尺寸稳定性为约-10%至约+10%。

8. 权利要求1的织物,其中所述织物的特征在于采用41°C的洗涤和70°C的1小时转鼓干燥根据 ISO5077:1984 测量的纵向尺寸稳定性为约-7.5%至约+7.5%。

9. 权利要求1的织物,其中所述织物的特征在于采用41°C的洗涤和70°C的1小时转鼓干燥根据 ISO5077:1984 测量的纵向尺寸稳定性为约-5.5%至约+5.5%。

10. 权利要求1的织物,其中所述乙烯烯烃嵌段聚合物在未交联时的熔点根据 ASTM D276-00a 测量为至少约100°C。

11. 权利要求1的织物,其中所述乙烯烯烃嵌段聚合物占弹性纤维的总重量大于约1%。

12. 权利要求1的织物,其中所述一种或多种弹性纤维的特征在于根据 ASTM D2653-01 的第一长丝断裂平均伸长率大于或等于200%。

13. 权利要求1的织物,其中所述一种或多种弹性纤维的特征在于根据 ASTM D2653-01 的第一长丝断裂平均伸长率大于或等于230%。

14. 权利要求1的织物,其中所述一种或多种弹性纤维的大多数为10~100旦尼尔。

15. 权利要求 1 的织物, 其中所述织物为机织织物, 并且包含约 2%至约 10%的烯烃嵌段聚合物, 基于织物的总重量。

16. 权利要求 1 的织物, 其中所述织物为针织织物, 并且包含约 2%至约 30%的烯烃嵌段聚合物, 基于织物的总重量。

17. 权利要求 1 的织物, 其中所述织物还包含硬纤维。

18. 权利要求 17 的织物, 其中所述硬纤维为短纤维或长丝。

19. 权利要求 17 的织物, 其中所述硬纤维是天然的或人造的。

20. 权利要求 17 的织物, 其中所述硬纤维选自棉纤维、蚕丝纤维、仿亚麻纤维、竹纤维、羊毛纤维、天丝纤维、粘胶纤维、玉米纤维、再生玉米纤维、PLA、乳蛋白纤维、大豆纤维、海草纤维、PES、PTT、PA、聚丙烯、聚酯、芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺和它们的共混物。

21. 权利要求 17 的织物, 其中所述硬纤维占织物重量的至少约 80%。

22. 权利要求 1 的织物, 其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于根据 ASTM D 792 的密度为约 0.865 至约 0.92 g/cm³, 以及根据 ASTM D 1238 条件 190°C/2.16 kg 的未交联的熔体指数为约 0.1 克/10 分钟至约 10 克/10 分钟。

23. 权利要求 1 的织物, 其中所述一种或多种弹性纤维的特征在于交联量至多约 85 wt%凝胶。

24. 一种弹性纤维, 其包含至少一种乙烯烯烃嵌段聚合物与至少一种交联剂的反应产物, 其中所述弹性纤维的特征在于 85°C 时的储能模量为至少约 1.2 MPa。

25. 权利要求 24 的弹性纤维, 其中所述弹性纤维的特征在于 85°C 时的储能模量为至少约 4 MPa。

26. 权利要求 24 的弹性纤维, 其中所述弹性纤维的特征在于 85°C 时的储能模量为至少约 7 MPa。

27. 权利要求 24 的弹性纤维, 其中所述弹性纤维的特征在于 85°C 时的储能模量为至少约 9 MPa。

28. 权利要求 24 的弹性纤维, 其中所述弹性纤维的特征在于 85°C 时的储能模量为至少约 11 MPa。

29. 权利要求 24 的弹性纤维, 其中所述弹性纤维的特征在于 85°C 时的储能模量为至少约 12.5 MPa。

30. 权利要求 24 的纤维, 其中所述乙烯烯烃嵌段聚合物为乙烯/ α -烯烃

互聚物，该乙烯/ α -烯烃互聚物在交联前具有下列特征中的一种或多种：

(a)具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n 、至少一个以摄氏度计的熔点 T_m 和以克/立方厘米计的密度 d ，其中 T_m 和 d 的数值符合下面关系式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2; \text{ 或者}$$

(b)具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ，且其特征在于 ΔT 和 ΔH 的数值满足下面关系式，其中 ΔH 是以 J/g 计的熔化热， ΔT 是以摄氏度计的增量，该增量被定义为最高 DSC 峰与最高 CRYSTAF 峰之间的温度差：

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且至多 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C},$$

其中所述 CRYSTAF 峰是利用至少 5% 累积的聚合物测定的，如果小于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰，则 CRYSTAF 温度为 30°C ；或者

(c)其特征在于当乙烯/ α -烯烃互聚物基本不含交联相时， Re 和 d 的数值满足下面关系式，其中 Re 是在 300% 的应变和 1 个周期下针对乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测得的弹性回复率百分数， d 是以克/立方厘米计的密度：

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ 或者}$$

(d)在利用 TREF 进行分馏时，具有在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分，其特征在于该馏分所具有的共聚单体摩尔含量比在相同温度区间洗脱的与之相当的无规乙烯互聚物馏分的共聚单体摩尔含量高至少 5%，其中该与之相当的无规乙烯互聚物具有与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相同的共聚单体，且其熔体指数、密度和基于整个聚合物的共聚单体摩尔含量均与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相差 $\pm 10\%$ 以内；或者

(e)其特征在于在 25°C 时的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在 100°C 时的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$ ，其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 之比为约 1:1 至约 10:1；或者

(f)在利用 TREF 进行分馏时具有至少一种在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分，其特征在于该馏分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n ；或者

(g)具有大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数，及大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n 。

31. 权利要求 24 的纤维，其中所述烯烃嵌段聚合物的特征在于根据 ASTM D 792 的密度为约 0.865 至约 0.92 g/cm^3 。

32. 权利要求 24 的纤维，其能进行热定形。

33. 权利要求 24 的纤维，其能在约 150°C 的温度时进行热定形。

34. 一种包含权利要求 24 的纤维的织物，其中所述织物根据 AATCC 135 在 40°C 机洗 12 分钟具有从约-5%至约+5%的尺寸稳定性。

35. 权利要求 1 的织物，其中所述连续精练工艺大部分的时间在大于或等于约 70°C 的温度时进行。

烯烃嵌段聚合物的弹力织物和衣物

相关申请的交叉引用

对于美国专利实践,将2007年1月16日提交的美国临时申请60/885208的内容通过引用的方式以其整体并入本文。

技术领域

本发明涉及能够进行热定形(heat set)和/或以连续精练工艺(continuous scouring process)进行制备的弹性纤维、织物和衣物。

背景技术和发明内容

已将许多不同的材料用于制造针织物或机织织物,例如所述针织物或机织织物用于衣物中。经常希望该织物具有理想性质的组合,所述理想性质包括以下的一种或多种:尺寸稳定性、热定形性、在一个维度或二个维度中可拉伸的能力、耐化学品性、耐热性、耐磨损性、韧度等。而且常常重要的是,该织物能经得住手洗或机洗而不会使上述性质中的一种或多种明显地降低。另外,有时希望在减少缺陷(例如,纤维断裂)的同时增加产量。此外,常常期望暴露于高温而不发生纤维断裂。不幸的是,现有材料经常在前述性质上具有一种或多种缺陷。此外,现有材料有时可能以某种方式限制制造工艺,例如,使针织物生产限于与导纱系统(eyelet system)相对的滑轮供应系统(pulley feeding system),或者织物不能以连续工艺进行精练。

现在已经发现了改进的纤维和织物,所述改进的纤维和织物常常具有理想性质的平衡组合。这些组合物也可以在一些应用中使加工性能得到改善。在一方面,本发明是通过连续精练工艺制备的织物,其中所述织物包含弹性纤维。所述弹性纤维包括这样的反应产物,该反应产物为至少一种乙烯嵌段聚合物与至少一种交联剂的反应产物。所述乙烯嵌段聚合物例如是乙烯/ α -烯烃互聚物,其中该乙烯/ α -烯烃互聚物在交联前具有下列特征中的一种或多种:

(1)具有大于0且至多约1.0的平均嵌段指数,及大于约1.3的分子量分

布 M_w/M_n ; 或者

(2)在利用 TREF 进行分馏时具有至少一种在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于该馏分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数; 或者

(3)具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n 、至少一个以摄氏度的熔点 T_m 和以克/立方厘米计的密度 d , 其中 T_m 和 d 的数值符合下面关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2; \text{ 或者}$$

(4)具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 且其特征在于 ΔT 和 ΔH 的数值满足下面关系式, 其中 ΔH 是以 J/g 计的熔化热, ΔT 是以摄氏度的增量, 该增量被定义为最高 DSC 峰与最高 CRYSTAF 峰之间的温度差:

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且至多 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C},$$

其中所述 CRYSTAF 峰是利用至少 5%累积的聚合物测定的, 如果小于 5%的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度为 30°C; 或者

(5)其特征在于当乙烯/ α -烯烃互聚物基本不含交联相时, R_e 和 d 的数值满足下面关系式, 其中 R_e 是在 300%的应变和 1 个周期下针对乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测得的弹性回复率百分数, d 是以克/立方厘米计的密度:

$$R_e > 1481 - 1629(d); \text{ 或者}$$

(6)在利用 TREF 进行分馏时, 具有在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于该馏分所具有的共聚单体摩尔含量比在相同温度区间洗脱的与之相当的无规乙烯互聚物馏分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中该与之相当的无规乙烯互聚物具有与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相同的共聚单体, 且其熔体指数、密度和基于整个聚合物的共聚单体摩尔含量均与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相差 $\pm 10\%$ 以内; 或者

(7)其特征在于在 25°C 时的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在 100°C 时的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$, 其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 之比为约 1:1 至约 9:1。

在另一方面, 本发明是一种弹性纤维, 其包含至少一种如前所述的乙烯/烯烃嵌段聚合物与至少一种交联剂的反应产物。所述弹性纤维的特征可在于: (1)在 85°C 时的储能模量为至少约 1.2 MPa; 和/或(2)能够热定形即拉伸至期望的宽度, 所述期望的宽度在将包含所述纤维的弹性织物从例如拉幅机中释放时得到保持。

所述乙烯/ α -烯烃互聚物的上述(1)至(7)的特性是针对在任何显著的交联

之前即在交联之前的乙烯/ α -烯烃互聚物给出的。有用于本发明的乙烯/ α -烯烃互聚物通常交联至一定的程度以获得期望的性质。通过使用在交联前测量的(1)至(7)的特性并不意味说明该互聚物不需要进行交联,只是说明所述特性是针对未显著交联的互聚物测得的。交联可以使这些性质中的每一种改变或不改变,这取决于具体的聚合物和交联程度。

附图说明

图 1 示出本发明聚合物(用菱形表示)与传统无规共聚物(用圆圈表示)和齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)共聚物(用三角形表示)相比较的熔点/密度关系。

图 2 示出各种聚合物的 Δ DSC-CRYSTAF 与 DSC 熔化焓的函数关系图。菱形表示无规乙烯/辛烯共聚物;正方形表示聚合物实例 1-4;三角形表示聚合物实例 5-9;以及圆圈表示聚合物实例 10-19。“X”符号表示聚合物实例 A*-F*。

图 3 示出由本发明互聚物(用正方形和圆圈表示)和传统共聚物(用三角形表示,其为各种 AFFINITY™ 聚合物(可得自 Dow Chemical Company))制备的非取向膜的密度对弹性回复的影响。正方形表示本发明乙烯/丁烯共聚物;以及圆圈表示本发明乙烯/辛烯共聚物。

图 4 是实施例 5 的聚合物(用圆圈表示)和对比聚合物 E 和 F(用“X”符号表示)的 TREF 分馏的乙烯/1-辛烯共聚物馏分的辛烯含量与此馏分的 TREF 洗脱温度的关系图。菱形表示传统无规乙烯/辛烯共聚物。

图 5 是实施例 5 的聚合物(曲线 1)和对比例 F 的聚合物(曲线 2)的 TREF 分馏的乙烯/1-辛烯共聚物馏分的辛烯含量与此馏分的 TREF 洗脱温度的关系图。正方形表示实施例 F*;以及三角形表示实施例 5。

图 6 是对比乙烯/1-辛烯共聚物(曲线 2)和丙烯/乙烯共聚物(曲线 3)和两种用不同量的链梭移剂(chain shuttling agent)制备的本发明乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲线 1)的储能模量的对数与温度的函数关系图。

图 7 示出一些本发明聚合物(用菱形表示)和一些已知聚合物相对比的 TMA(1mm)和挠曲模量的关系图。三角形表示各种 Dow VERSIFY™ 聚合物(可得自 Dow Chemical Company);圆圈表示各种无规乙烯/苯乙烯共聚物;以及正方形表示各种 Dow AFFINITY™ 聚合物(可得自 Dow Chemical Company)。

图 8 示出纤维的热定形和收缩试验的步骤。

图 9 示出烯烃嵌段共聚物的电子束辐射与交联百分数的关系图。

图 10 示出实施例 26 和 27 的纤维的储能模量与温度的关系图。

具体实施方式

总的定义

“纤维”表示长度对直径的比率大于约 10 的材料。纤维通常根据其直径进行分类。通常将长丝纤维(Filament fiber)定义为每根长丝具有大于约 15 旦尼尔单纤维直径,通常大于约 30 旦尼尔单纤维直径的纤维。细旦纤维通常是指每根长丝具有小于约 15 旦尼尔直径的纤维。通常将超细旦纤维定义为每根长丝具有小于约 100 微旦尼尔直径的纤维。

“长丝纤维”或“单丝纤维”表示与“短纤维”相对的具有不定(即,未预先确定)长度的物质的连续丝束(strand),所述短纤维是具有确定长度的物质的不连续丝束(即,已经被切割或以其它方式分成具有预定长度的线段的丝束)。

“弹性的”是指纤维在第一次和第四次拉伸到 100%应变(两倍长度)之后将恢复至少约 50%它的拉伸长度。弹性还可以通过纤维的“永久变形”来描述。永久变形与弹性相反。将纤维拉伸至某点并且随后释放至拉伸前的初始位置,然后再次拉伸。将纤维开始载荷牵引(pull a load)时所处的点指定为永久变形百分数。在本领域中“弹性材料”也称为“弹性体”和“弹性体的”。弹性材料(有时称为弹性制品)包括共聚物本身,以及(但不限于)呈纤维、膜、条带(strip)、带材(tape)、带状物(ribbon)、片材(sheet)、涂层和模塑品(molding)等形式的共聚物。优选的弹性材料是纤维。所述弹性材料可以是固化或未固化的、辐射过或未辐射过的和/或交联或未交联的。

“非弹性材料”指的是不具有如上面所定义的弹性的材料(例如纤维)。

“单组分纤维”指的是具有单一聚合物区域或范围且不具有任何其它不同聚合物区域(而双组分纤维具有不同聚合物区域)的纤维。

“双组分纤维”指的是具有两种或更多种不同聚合物区域或范围的纤维。双组分纤维也称为共轭纤维或多组分纤维。尽管两种或更多种组分可以包括相同的聚合物,但是聚合物通常是彼此不同的。将这些聚合物设置在双组分纤维截面的基本不同的区域内,并且通常沿着双组分纤维的长度连续延伸。双组分纤维的构型可以是,例如,皮/芯布置(其中一种聚合物被另一种聚合

物包围)、并列式布置、馅饼式布置(pie arrangement)或“海岛”布置。双组分纤维进一步描述于美国专利 6225243、6140442、5382400、5336552 和 5108820。

“熔喷纤维”是通过以下方法形成的纤维：将熔融热塑性聚合物组合物通过多个细的通常为圆形的模口毛细管(die capillaries)作为熔融的丝线(threads)或长丝挤出，进入会聚的高速气流(例如空气)中，所述高速气流的作用是使丝线或长丝变细以降低直径。所述长丝或丝线被高速气流携带并且沉积在收集表面，以形成无规分散的平均直径通常小于 10 微米的纤维的网(web)。

“熔纺纤维”是通过以下方法形成的纤维：将至少一种聚合物熔融，然后将熔融的纤维拉伸至直径(或其它截面形状)小于模口的直径(或其它截面形状)。

“纺粘纤维”是通过以下方法形成的纤维：将熔融的热塑性聚合物组合物通过喷丝头的多个细的通常为圆形的模口毛细管作为长丝挤出。使挤出长丝的直径快速减小，然后将长丝沉积在收集表面上以形成无规分散的平均直径通常为约 7 至约 30 微米的纤维的网。

“无纺布”表示具有这样结构的网或织物，即各个纤维或丝线无规地而不是如同针织物那样以可辨别的方式交相铺布。根据本发明实施方案的弹性纤维可用于制备非织造结构以及弹性非织造织物与非弹性材料进行组合的复合结构。

“纱线”表示具有连续长度的捻结或以其它方式缠结的长丝，其可用于机织或针织的织物及其它制品的制造中。纱线可以是包覆的或未包覆的。包覆纱线(covered yarn)是至少部分地包在另一纤维或材料(通常是例如棉或羊毛等天然纤维)的外包覆物内的纱线。

“聚合物”表示通过将相同类型的单体或不同类型的单体聚合而制备的聚合化合物。通称“聚合物”涵盖术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”以及“互聚物(interpolymer)”。

“互聚物”表示通过将至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。通称“互聚物”包括术语“共聚物”(其通常用于表示由两种不同单体制备的聚合物)以及术语“三元共聚物”(其通常用于表示由三种不同类型单体制备的聚合物)。它也包括将四种或更多种单体聚合而制备的聚合物。

术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”通常是指包含乙烯和具有 3 个或更多个碳原子

的 α -烯烃的聚合物。优选地，乙烯占整体聚合物的多数摩尔分数，即，乙烯占整体聚合物的至少约 50 摩尔%。更优选地，乙烯占整体聚合物的至少约 60 摩尔%，至少约 70 摩尔%，或至少约 80 摩尔%，整个聚合物的重要剩余部分(substantial remainder)包括至少一种其它共聚单体，所述其它共聚单体优选为具有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃。对于许多乙烯/辛烯共聚物，优选的组成包括大于整体聚合物的约 80 摩尔%的乙烯含量和整体聚合物的约 10 摩尔%至约 15 摩尔%，优选为约 15 摩尔%至约 20 摩尔%的辛烯含量。在一些实施方案中，所述乙烯/ α -烯烃互聚物不包括以低收率或少量或作为化学过程副产物生成的那些物质。尽管可以将乙烯/ α -烯烃互聚物与一种或多种聚合物共混，但是这样生成的乙烯/ α -烯烃互聚物基本上是纯的以及常常包括聚合过程的反应产物的主要组分。

所述乙烯/ α -烯烃互聚物包括聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚 α -烯烃共聚单体，其特征在于化学性质或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段。即，所述乙烯/ α -烯烃互聚物是嵌段互聚物，优选为多嵌段的互聚物或共聚物。术语“互聚物”和“共聚物”在本申请中可互换使用。在一些实施方案中，多嵌段共聚物可以用下式表示：



其中 n 至少为 1，优选为大于 1 的整数，例如 2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 或更高，“A”表示硬嵌段或链段以及“B”表示软嵌段或链段。优选地，A 和 B 以基本线型的方式连接，这与基本支化的或基本星形的方式相对。在其它实施方案中，A 嵌段和 B 嵌段沿着聚合物链无规分布。换句话说，所述嵌段共聚物通常不具有如下的结构。



在另外其它实施方案中，所述嵌段共聚物通常不具有含一种或多种不同共聚单体的第三种嵌段。在另外其它实施方案中，嵌段 A 和嵌段 B 各自具有在嵌段中基本无规分布的单体或共聚单体。换句话说，嵌段 A 和嵌段 B 均不包括两种或更多种具有不同组成的亚-链段(或亚-嵌段)，例如末端链段(tip segment)，所述末端链段具有与嵌段其余部分相当不同的组成。

多嵌段聚合物通常包括各种量的“硬”链段和“软”链段。“硬”链段是指这样的聚合单元嵌段，即其中基于聚合物的重量，乙烯的存在量为大于约 95 重量%，并且优选为大于约 98 重量%。换句话说，基于聚合物的重量，硬链

段中的共聚单体含量(不同于乙烯的单体的含量)为少于约 5 重量%, 并且优选为少于约 2 重量%。在一些实施方案中, 硬链段包括全部或基本全部的乙烯。另一方面, “软”链段是指这样的聚合单元嵌段, 即其中基于聚合物的重量, 共聚单体含量(不同于乙烯的单体的含量)为大于约 5 重量%, 优选为大于约 8 重量%, 大于约 10 重量%, 或大于约 15 重量%。在一些实施方案中, 软链段中的共聚单体含量可以为大于约 20 重量%, 大于约 25 重量%, 大于约 30 重量%, 大于约 35 重量%, 大于约 40 重量%, 大于约 45 重量%, 大于约 50 重量%, 或大于约 60 重量%。

基于嵌段互聚物的总重量, 所述软链段在嵌段互聚物中的存在量常常可以为约 1 重量%至约 99 重量%, 优选为约 5 重量%至约 95 重量%, 约 10 重量%至约 90 重量%, 约 15 重量%至约 85 重量%, 约 20 重量%至约 80 重量%, 约 25 重量%至约 75 重量%, 约 30 重量%至约 70 重量%, 约 35 重量%至约 65 重量%, 约 40 重量%至约 60 重量%, 或约 45 重量%至约 55 重量%。相反地, 硬链段可以以类似的范围存在。软链段重量百分数和硬链段重量百分数可以基于得自 DSC 或 NMR 的数据进行计算。该方法和计算披露于同时提交的美国专利申请 11/376835, 代理案号为 385063999558, 标题为 "Ethylene/ α -Olefins Block Interpolymers", 以 Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt 等人的名义在 2006 年 3 月 15 日提交, 并转让给 Dow Global Technologies Inc., 将其披露的内容通过引用的方式以其整体并入本文。

如果使用, 术语“结晶”是指具有如通过差示扫描量热法(DSC)或等同技术测量的一级转变或结晶熔点(T_m)的聚合物。该术语可以与术语“半结晶”互换使用。术语“无定形”是指没有如通过差示扫描量热法(DSC)或等同技术测量的结晶熔点的聚合物。

术语“多嵌段共聚物”或“嵌段共聚物”是指含两种或更多种优选以线型方式接合的在化学上不同的区域或链段(称作“嵌段”)的聚合物, 即, 含在化学上不同的单元的聚合物, 所述在化学上不同的单元对于聚合乙烯官能团而言, 以首尾方式接合, 而不是以悬垂或接枝的方式接合。在优选的实施方案中, 所述嵌段在以下方面不同: 在嵌段中并入的共聚单体的量或类型、密度、结晶度、可归因于具有该组成的聚合物的微晶尺寸、立构规整度(全同立构或间同立构)的类型或程度、区域规整度或区域不规整度、支化量(包括长链支化或超支化)、均一性或任何其它化学或物理性质。多嵌段共聚物的特征

在于独特的共聚物制备方法所导致的独特的多分散性指数(PDI 或 M_w/M_n)的分布、嵌段长度分布和/或嵌段数目分布。更具体地,当用连续法制备时,聚合物理想地具有 1.7 至 2.9,优选为 1.8 至 2.5,更优选为 1.8 至 2.2,并且最优选为 1.8 至 2.1 的 PDI。当用间歇法或半间歇法制备时,聚合物具有 1.0 至 2.9,优选为 1.3 至 2.5,更优选为 1.4 至 2.0,并且最优选为 1.4 至 1.8 的 PDI。

在以下描述中,本申请披露的所有数值均是近似值,无论是否与词语“约”或“近似”结合使用。它们可以变化 1%、2%、5%或有时 10%至 20%。只要披露了具有下限 R^L 和上限 R^U 的数值范围,就明确地披露了落在该范围内的任何数值。具体地,明确地披露了以下范围内的数值: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, 其中 k 是以 1%的增量变动从 1%至 100%的变量,即, k 是 1%、2%、3%、4%、5%、...、50%、51%、52%、...、95%、96%、97%、98%、99%或 100%。而且,也明确地披露了由两个如上面所定义的 R 数值限定的任何数值范围。

乙烯/ α -烯烃互聚物

用于本发明实施方案中的乙烯/ α -烯烃互聚物(也称作“本发明互聚物”或“本发明聚合物”)包括聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚 α -烯烃共聚单体,其特征在于化学性质或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物),优选为多嵌段共聚物。所述乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于如下所述的一个或多个方面。

在一方面,用于本发明实施方案中的乙烯/ α -烯烃互聚物具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ,至少一个以摄氏度计的熔点 T_m ,以及以克/立方厘米计的密度 d ,其中变量的数值对应于以下关系:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 并且优选为}$$

$$T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2, \text{ 并且更优选为}$$

$$T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2.$$

该熔点/密度关系在图 1 中阐明。与熔点随密度降低而降低的传统的乙烯/ α -烯烃无规共聚物不同,本发明互聚物(由菱形表示)呈现出基本上独立于密度的熔点,特别当密度为约 0.87 g/cc 至约 0.95 g/cc 时更是如此。例如,当密度从 0.875 g/cc 至约 0.945 g/cc 变动时,该聚合物的熔点为约 110°C 至约 130°C。在一些实施方案中,当密度从 0.875 g/cc 至约 0.945 g/cc 变动时,该聚合物的熔点为约 115°C 至约 125°C。

在另一方面,所述乙烯/ α -烯烃互聚物包括聚合形式的乙烯和一种或多种

α -烯烃, 其特征在于以摄氏温度计的 ΔT , 将 ΔT 定义为差示扫描量热法(“DSC”)最高峰的温度减去结晶分析分馏(“CRYSTAF”)最高峰的温度, 和熔化热 ΔH , 以 J/g 计, 并且 ΔT 和 ΔH 满足以下关系:

对于 ΔH 最高 130 J/g,

$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$, 并且优选为

$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$, 并且更优选为

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

而且, 对于 ΔH 大于 130 J/g, ΔT 等于或大于 48°C。使用至少 5% 的累积的聚合物测定 CRYSTAF 峰(即, 峰必须代表至少 5% 的累积的聚合物), 以及如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度为 30°C, 而 ΔH 是以 J/g 为单位的熔化热的数值。更优选地, 最高 CRYSTAF 峰含有至少 10% 的累积的聚合物。图 2 示出对本发明聚合物以及用于对比的例子绘出的数据。用仪器制造商所提供的计算机绘图程序计算积分峰面积和峰温度。对用于对比的无规乙烯辛烯聚合物示出的斜线对应于方程 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

在又一方面, 当使用温升淋洗分馏(Temperature Rising Elution Fractionation, “TREF”)进行分馏时, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于所述馏分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的馏分的共聚单体摩尔含量优选为高至少 5%, 更优选为高至少 10%, 其中所述与之相当的无规乙烯互聚物含有相同的共聚单体, 并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与所述嵌段互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地, 与之相当的互聚物的 M_w/M_n 与所述嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内, 和/或与之相当的互聚物具有的总的共聚单体含量与所述嵌段互聚物的总的共聚单体含量相差 ± 10 重量%以内。

在又一方面, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于当乙烯/ α -烯烃互聚物基本上不含交联相时, Re 和 d 的数值满足下面的关系式, 其中 Re 是在 300% 的应变和 1 个周期下针对乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测得的弹性回复率百分数, d 是以克/立方厘米计的密度:

$Re > 1481 - 1629(d)$; 且优选为

$Re \geq 1491 - 1629(d)$; 且更优选为

$Re \geq 1501-1629(d)$; 且甚至更优选为

$Re \geq 1511-1629(d)$ 。

图3示出由某些本发明互聚物 and 传统无规共聚物制备的非取向膜的密度对弹性回复的影响。对于相同的密度, 本发明互聚物具有明显更高的弹性回复。

在一些实施方案中, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有大于 10 MPa 的拉伸强度, 优选为大于等于 11 MPa 的拉伸强度, 更优选为大于等于 13 MPa 的拉伸强度和/或在 11 厘米/分钟的十字头分离速率时至少 600%, 更优选为至少 700%, 更加优选为至少 800%, 并且最优选为至少 900% 的断裂伸长率。

在其它实施方案中, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有(1)1 至 50, 优选为 1 至 20, 更优选为 1 至 10 的储能模量比率 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$; 和/或(2)小于 80%, 优选为小于 70%, 尤其为小于 60%, 小于 50%, 或小于 40% 的 70°C 压缩变定, 最低为 0% 的压缩变定。

在另外其它实施方案中, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有小于 80%, 小于 70%, 小于 60%, 或小于 50% 的 70°C 压缩变定。优选地, 所述互聚物的 70°C 压缩变定为小于 40%, 小于 30%, 小于 20%, 并且最低可以下降至约 0%。

在一些实施方案中, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有小于 85 J/g 的熔化热和/或等于或小于 100 磅/平方英尺(4800 Pa)的粒料粘连强度(pellet blocking strength), 优选为等于或小于 50 lbs/ft²(2400 Pa)的粒料粘连强度, 具体为等于或小于 5 lbs/ft²(240 Pa)的粒料粘连强度, 以及低至 0 lbs/ft²(0 Pa)的粒料粘连强度。

在其它实施方案中, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物包括聚合形式的至少 50 摩尔%的乙烯并具有小于 80%, 优选为小于 70% 或小于 60%, 最优选为小于 40% 至 50%, 并且低至接近于 0% 的 70°C 压缩变定。

在一些实施方案中, 所述多嵌段共聚物具有符合 Schultz-Flory 分布(而非 Poisson 分布)的 PDI。进一步将共聚物表征为具有多分散嵌段分布和多分散嵌段尺寸分布, 并且具有最可能的嵌段长度分布。优选的多嵌段共聚物是含 4 个或更多个嵌段或链段(包括末端嵌段)的嵌段共聚物。更优选地, 所述共聚物包括至少 5 个、10 个或 20 个嵌段或链段(包括末端嵌段)。

共聚单体含量可以使用任何适合的技术进行测量, 优选的是基于核磁共振(“NMR”)波谱法的技术。此外, 对于具有相对宽的 TREF 曲线的聚合物或

聚合物共混物,理想的是首先使用 TREF 将聚合物分馏成各自具有洗脱温度范围 10°C 或更少的馏分。即,每一洗脱馏分具有 10°C 或更小的收集温度窗口(collection temperature window)。使用这种技术,所述嵌段互聚物具有至少一种与相当的互聚物的相应馏分相比具有较高共聚单体摩尔含量的馏分。

在另一方面,本发明聚合物是烯烃互聚物,优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体,其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段(即,至少两个嵌段)或链段(嵌段互聚物),最优选为多嵌段共聚物,所述嵌段互聚物具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱(但未收集和/或分离各个馏分)的峰(但不仅是一个分子馏分),其特征在于当使用全宽度/半最大值(FWHM)面积计算展开时通过红外光谱法估计的所述峰的平均共聚单体摩尔含量高于在相同洗脱温度并使用全宽度/半最大值(FWHM)面积计算展开的与之相当的无规乙烯互聚物峰的平均共聚单体摩尔含量,优选为高至少 5%,更优选为高至少 10%,其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体,并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与嵌段互聚物的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地,与之相当的互聚物的 M_w/M_n 与嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内和/或相当的互聚物的总共聚单体含量与所述嵌段互聚物的总共聚单体含量相差 ± 10 重量%以内。全宽度/半最大值(FWHM)计算是基于得自 ATREF 红外检测器的甲基响应面积对亚甲基响应面积的比率 $[CH_3/CH_2]$,其中从基线确定最高(tallest)(最高(highest))峰,然后测定 FWHM 面积。对于使用 ATREF 峰测量的分布,将 FWHM 面积定义为在 T_1 和 T_2 之间的曲线下面的面积,其中 T_1 和 T_2 是通过将峰高度除以 2,然后画一条与基线水平的线与 ATREF 曲线的左部分和右部分相交而确定的在 ATREF 峰左侧和右侧的点。共聚单体含量的校正曲线通过以下方法绘制:使用无规乙烯/ α -烯烃共聚物,绘出得自 NMR 的共聚单体含量与 TREF 峰的 FWHM 面积比率的关系图。对于这种红外法,对所感兴趣的相同共聚单体类型生成校正曲线。本发明聚合物 TREF 峰的共聚单体含量可以通过参照该校准曲线,使用它的 TREF 峰的 FWHM 甲基:亚甲基面积比率 $[CH_3/CH_2]$ 确定。

共聚单体含量可以使用任何适合的技术测定,优选的是基于核磁共振(NMR)波谱法的技术。使用这种技术,所述嵌段互聚物与相应的与之相当的互聚物相比具有较高的共聚单体摩尔含量。

优选地,对于乙烯和 1-辛烯的互聚物,所述嵌段互聚物在 40°C 和 130°C 之间洗脱的 TREF 馏分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.2013)T + 20.07$ 的量,更优选为大于或等于 $(-0.2013)T + 21.07$ 的量,其中 T 是进行对比的 TREF 馏分的峰值洗脱温度的数值,以 °C 为单位测量。

图 4 图示出乙烯和 1-辛烯嵌段互聚物的实施方案,其中数个相当的乙烯/1-辛烯互聚物(无规共聚物)的共聚单体含量与 TREF 洗脱温度的关系图拟合成代表 $(-0.2013)T + 20.07$ 的线(实线)。用虚线描绘代表方程 $(-0.2013)T + 21.07$ 的线。还描绘了数个本发明嵌段乙烯/1-辛烯互聚物(多嵌段共聚物)的馏分的共聚单体含量。与任一条线相比,所有嵌段互聚物馏分在相等的洗脱温度具有明显较高的 1-辛烯含量。该结果是本发明互聚物的特征,并且被认为是在聚合物链中存在同时具有结晶性质和无定形性质的不同嵌段所导致的。

图 5 图示出下面讨论的实施例 5 和对比例 F 的聚合物馏分的 TREF 曲线和共聚单体含量。将两种聚合物从 40°C 至 130°C,优选为从 60°C 至 95°C 洗脱的峰分成三部分,每一部分历经少于 10°C 的温度范围洗脱。用三角形代表实施例 5 的实际数据。本领域技术人员能够认识到:可以对含不同共聚单体的互聚物构建适合的校正曲线,以及用作对比的线与得自具有相同单体的对比互聚物(优选为使用金属茂或其它均相催化组合物制备的无规共聚物)的 TREF 值相符合。本发明互聚物的特征在于,共聚单体摩尔含量大于在相同 TREF 洗脱温度从校正曲线测得的值,优选为大至少 5%,更优选为大至少 10%。

除了本申请所述的上面的方面和性质之外,可以通过一种或多种其它特征来表征本发明聚合物。在一方面,本发明聚合物是烯烃互聚物,优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体,其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物),最优选为多嵌段共聚物,所述嵌段互聚物当使用 TREF 增量(TREF increments)分馏时具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子馏分,其特征在于所述馏分的共聚单体摩尔含量高于在相同洗脱温度之间洗脱的相当的无规乙烯互聚物馏分的共聚单体摩尔含量,优选为高至少 5%,更优选为高至少 10%、15%、20%或 25%,其中所述相当的无规乙烯互聚物包括相同的共聚单体,优选为相同的共聚单体,并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与嵌段互聚物的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个

聚合物)相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地,相当的互聚物的 M_w/M_n 与嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内,和/或相当的互聚物的总共聚单体含量与嵌段互聚物的总共聚单体含量相差 $\pm 10\%$ 以内。

优选地,上面的互聚物是乙烯和至少一种 α -烯烃的互聚物,尤其是整体聚合物密度为约 0.855 至约 0.935 g/cm^3 的那些互聚物,并且更尤其是,对于具有超过约 1 摩尔%共聚单体的聚合物,所述嵌段互聚物在 40°C 和 130°C 之间洗脱的 TREF 馏分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.1356)T + 13.89$ 的量,更优选为大于或等于 $(-0.1356)T + 14.93$ 的量,并且最优选为大于或等于 $(-0.2013)T + 21.07$ 的量,其中 T 是进行对比的 TREF 馏分的峰值 ATREF 洗脱温度的数值,以 $^\circ\text{C}$ 为单位测量。

优选地,对于上面的乙烯和至少一种 α -烯烃的互聚物,尤其是整体聚合物密度为约 0.855 至约 0.935 g/cm^3 的那些互聚物,并且更尤其是对于具有超过约 1 摩尔%共聚单体的聚合物,所述嵌段互聚物在 40°C 和 130°C 之间洗脱的 TREF 馏分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.2013)T + 20.07$ 的量,更优选为大于或等于 $(-0.2013)T + 21.07$ 的量,其中 T 是进行对比的 TREF 馏分的峰值 ATREF 洗脱温度的数值,以 $^\circ\text{C}$ 为单位测量。

在又一方面,本发明聚合物是烯烃互聚物,优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体,其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物),最优选为多嵌段共聚物,所述嵌段互聚物当使用 TREF 增量分馏时具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子馏分,其特征在于共聚单体含量为至少约 6 摩尔%的每种馏分具有大于约 100°C 的熔点。对于共聚单体含量为约 3 摩尔%至约 6 摩尔%的那些馏分,每种馏分具有约 110°C 或更高的 DSC 熔点。更优选地,所述共聚单体含量为至少 1 摩尔%的聚合物馏分具有对应于以下方程的 DSC 熔点:

$$T_m \geq (-5.5926)(\text{馏分中共聚单体的摩尔百分数}) + 135.90.$$

在又一方面,本发明聚合物是烯烃互聚物,优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体,其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物),最优选为多嵌段共聚物,所述嵌段互聚物当使用 TREF 增量分馏时具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子馏分,其特征在于 ATREF 洗脱温度大于或等于约 76°C 的每种馏分具有对应于下面方程的如通过 DSC 测量的熔化焓(熔化热):

熔化热(J/gm) $\leq (3.1718)(\text{以摄氏度为单位的 ATREF 洗脱温度}) - 136.58$ 。

本发明嵌段共聚物当使用 TREF 增量分馏时具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子馏分，其特征在于 ATREF 洗脱温度在 40°C 和少于约 76°C 之间的每种馏分具有对应于下面方程的如通过 DSC 测量的熔化焓(熔化热)：

熔化热(J/gm) $\leq (1.1312)(\text{以摄氏度为单位的 ATREF 洗脱温度}) + 22.97$ 。

通过红外检测器测量 ATREF 峰共聚单体组成

TREF 峰的共聚单体组成可以使用可得自西班牙巴伦西亚 Polymer Char (<http://www.polymerchar.com/>) 的 IR4 红外检测器进行测量。

检测器的“组成模式”配有测量感应器(CH₂)和组成感应器(CH₃)，所述测量感应器(CH₂)和组成感应器(CH₃)是 2800-3000 cm⁻¹ 区域的固定式窄带红外过滤器。测量感应器检测聚合物上的亚甲基(CH₂)碳(其直接涉及溶液中的聚合物浓度)，而组成感应器检测聚合物的甲基(CH₃)。组成信号(CH₃)除以测量信号(CH₂)的数学比率对溶液中的被测聚合物的共聚单体含量敏感，并且用已知的乙烯 α -烯烃共聚物标准物对它的响应进行校正。

当与 ATREF 仪器一起使用时，检测器提供 TREF 过程中洗脱聚合物的浓度(CH₂)和组成(CH₃)的信号响应。聚合物特定校正(specific calibration)可以通过对具有已知共聚单体含量(优选使用 NMR 测量)的聚合物测量 CH₃ 与 CH₂ 的面积比率来建立。聚合物 ATREF 峰的共聚单体含量可以通过应用各个 CH₃ 和 CH₂ 响应面积比率的参照校正(即，面积比率 CH₃/CH₂ 对共聚单体含量)进行估计。

可以在施用适当的基线之后，使用全宽度/半最大值(FWHM)计算对峰面积进行计算，以对来自 TREF 色谱图的各个信号响应进行积分。全宽度/半最大值计算基于得自 ATREF 红外检测器的甲基响应面积对亚甲基响应面积的比率[CH₃/CH₂]，其中根据基线确定最高峰，然后测定 FWHM 面积。对于使用 ATREF 峰测量的分布，将 FWHM 面积定义为在 T₁ 和 T₂ 之间的曲线下方的面积，其中 T₁ 和 T₂ 是通过将峰高度除以 2，然后画一条与基线水平的线与 ATREF 曲线的左部分和右部分相交而确定的在 ATREF 峰左侧和右侧的点。

在该 ATREF-红外法中将红外光谱法用于测量聚合物的共聚单体含量与如以下参考中所述的 GPC/FTIR 系统的大体上类似：Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation

chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". *Polymeric Materials Science and Engineering* (1991), 65, 98-100.; 和 Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer* (2002), 43, 59-170., 将二者的全部内容通过引用的方式并入本文。

在其它实施方案中,本发明乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数 ABI, 和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n 。平均嵌段指数 ABI 是在制备 TREF 中从 20°C 至 110°C 以 5°C 的增量得到的每种聚合物馏分的嵌段指数("BI")的重量平均:

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

其中 BI_i 是在制备 TREF 中得到的本发明乙烯/ α -烯烃互聚物的第 i 馏分的嵌段指数, 以及 w_i 是第 i 馏分的重量百分数。

对于每一聚合物馏分, BI 以下列两个方程式(二者均得到相同 BI 值)之一定义:

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

其中 T_X 是第 i 馏分的制备 ATREF 洗脱温度(优选用 K(Kelvin)表示), P_X 是第 i 馏分的乙烯摩尔分数, 其可以通过如上所述的 NMR 或 IR 测量。 P_{AB} 是整体乙烯/ α -烯烃互聚物(在分馏之前)的乙烯摩尔分数, 其也可以通过 NMR 或 IR 测量。 T_A 和 P_A 是纯“硬链段”(其是指互聚物的结晶链段)的 ATREF 洗脱温度和乙烯摩尔分数。如果“硬链段”的实际值不可获得, 则作为一级近似, 将 T_A 和 P_A 值设定为高密度聚乙烯均聚物的值。对于本申请中进行的计算, T_A 是 372°K, P_A 是 1。

T_{AB} 是具有相同组成并具有 P_{AB} 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的 ATREF 温度。 T_{AB} 可以从以下方程计算:

$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

其中 α 和 β 是两个常数, 其可以通过使用一定数量的已知无规乙烯共聚物进行校正而确定。应注意的是, α 和 β 可随仪器改变而改变。而且, 人们可能需要用感兴趣的聚合物组成且在与此馏分相似的分子量范围中创建他

们自己的校正曲线。存在轻微的分子量效应。如果校正曲线得自相似的分子量范围，该效应基本上可忽略。在一些实施方案中，无规乙烯共聚物满足以下关系：

$$\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639。$$

T_{XO} 是具有相同组成且具有 P_X 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的 ATREF 温度。 T_{XO} 可以从 $\ln P_X = \alpha/T_{XO} + \beta$ 计算。相反地， P_{XO} 是具有相同组成并具有 T_X 的 ATREF 温度的无规共聚物的乙烯摩尔分数，其可以从 $\ln P_{XO} = \alpha/T_X + \beta$ 计算。

一旦得到每一制备 TREF 馏分的嵌段指数(BI)，可以计算整体聚合物的重量平均嵌段指数 ABI。在一些实施方案中，ABI 为大于 0 但小于约 0.3，或从约 0.1 至约 0.3。在其它实施方案中，ABI 为大于约 0.3 并至多约 1.0。优选地，ABI 应在约 0.4 至约 0.7，约 0.5 至约 0.7，或约 0.6 至约 0.9 的范围内。在一些实施方案中，ABI 是在约 0.3 至约 0.9，约 0.3 至约 0.8，或约 0.3 至约 0.7，约 0.3 至约 0.6，约 0.3 至约 0.5，或约 0.3 至约 0.4 的范围内。在其它实施方案中，ABI 是在约 0.4 至约 1.0，约 0.5 至约 1.0，或约 0.6 至约 1.0，约 0.7 至约 1.0，约 0.8 至约 1.0，或约 0.9 至约 1.0 的范围内。

本发明乙烯/ α -烯烃互聚物的另一特征是本发明乙烯/ α -烯烃互聚物包括至少一种可通过制备 TREF 得到的聚合物馏分，其中所述馏分具有大于约 0.1 且最高约 1.0 的嵌段指数，及大于约 1.3 的分子量分布(Mw/Mn)。在一些实施方案中，所述聚合物馏分具有的嵌段指数大于约 0.6 且最高约 1.0，大于约 0.7 且最高约 1.0，大于约 0.8 且最高约 1.0，或大于约 0.9 且最高约 1.0。在其它实施方案中，所述聚合物馏分具有的嵌段指数大于约 0.1 且最高约 1.0，大于约 0.2 且最高约 1.0，大于约 0.3 且最高约 1.0，大于约 0.4 且最高约 1.0，或大于约 0.4 且最高约 1.0。在另外其它实施方案中，所述聚合物馏分具有的嵌段指数大于约 0.1 且最高约 0.5，大于约 0.2 且最高约 0.5，大于约 0.3 且最高约 0.5，或大于约 0.4 且最高约 0.5。在另外其它实施方案中，所述聚合物馏分具有的嵌段指数大于约 0.2 且最高约 0.9，大于约 0.3 且最高约 0.8，大于约 0.4 且最高约 0.7，或大于约 0.5 且最高约 0.6。

对于乙烯和 α -烯烃的共聚物，本发明聚合物优选地具有(1)至少 1.3，更优选为至少 1.5，至少 1.7，或至少 2.0，并且最优选为至少 2.6，最高 5.0 的最大值，更优选为最高 3.5 的最大值，并且尤其是最高 2.7 的最大值的 PDI；

(2)80 J/g 或更小的熔化热; (3)至少 50 重量%的乙烯含量; (4)低于-25°C, 更优选为低于-30°C 的玻璃化转变温度 T_g ; 和/或(5)一个且仅一个 T_m 。

另外, 本发明聚合物可以单独或与本申请中披露的任何其它性质组合地具有储能模量 G' , 使得 $\log(G')$ 在 100°C 的温度为大于或等于 400 kPa, 优选为大于或等于 1.0 MPa。而且, 本发明聚合物在 0 至 100°C 范围内具有相对平的作为温度的函数的储能模量(如图 6 中所示), 这是嵌段共聚物的特征, 且对于烯烃共聚物尤其是乙烯和一种或多种 C_{3-8} 脂族 α -烯烃的共聚物, 迄今为止是未知的(在该上下文中术语“相对平的”是指在 50 和 100°C 之间, 优选在 0 和 100°C 之间 $\log G'$ (以帕斯卡为单位)的下降小于一个数量级)。

本发明互聚物可以进一步通过在至少 90°C 的温度的 1mm 热机械分析针入深度以及 3 kpsi(20 MPa)至 13 kpsi(90 MPa)的弯曲模量来表征。可选择地, 本发明互聚物在至少 104°C 的温度可具有 1 mm 热机械分析针入深度, 以及至少 3 kpsi(20 MPa)的弯曲模量。可以将本发明互聚物表征为具有小于 90 mm^3 的耐磨损性(或体积损失)。图 7 显示本发明聚合物与其它已知聚合物相比较的 TMA(1 mm)与弯曲模量的关系图。本发明聚合物的挠性-耐热性平衡比其它聚合物的挠性-耐热性平衡显著更好。

另外, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 I_2 可以为 0.01 至 2000 g/10 分钟, 优选为 0.01 至 1000 g/10 分钟, 更优选为 0.01 至 500 g/10 分钟, 并且尤其为 0.01 至 100 g/10 分钟。在某些实施方案中, 乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 I_2 为 0.01 至 10 g/10 分钟, 0.5 至 50 g/10 分钟, 1 至 30 g/10 分钟, 1 至 6 g/10 分钟或 0.3 至 10 g/10 分钟。在某些实施方案中, 乙烯/ α -烯烃聚合物的熔体指数为 1 g/10 分钟、3 g/10 分钟或 5 g/10 分钟。

所述聚合物的分子量 M_w 可以为 1000 g/mol 至 5000000 g/mol, 优选为 1000 g/mol 至 1000000 g/mol, 更优选为 10000 g/mol 至 500000 g/mol, 并且尤其为 10000 g/mol 至 300000 g/mol。本发明聚合物的密度可以为 0.80 至 0.99 g/cm^3 , 并且对于含乙烯的聚合物优选为 0.85 g/cm^3 至 0.97 g/cm^3 。在某些实施方案中, 乙烯/ α -烯烃聚合物的密度为 0.860 至 0.925 g/cm^3 或 0.867 至 0.910 g/cm^3 。

这些聚合物的制备方法已披露于以下专利申请: 2004 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/553906; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/662937; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/662939; 2005 年 3 月

17 日提交的美国临时申请 60/662938; 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008916; 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008915; 和 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008917, 将所有这些专利申请的全部内容通过引用的方式并入本文。例如, 一种这样的方法包括使乙烯和任选的一种或多种非乙烯的可加成聚合单体在加成聚合条件下与催化剂组合物接触, 所述催化剂组合物包括:

将以下物质混合而得到的混合物或反应产物:

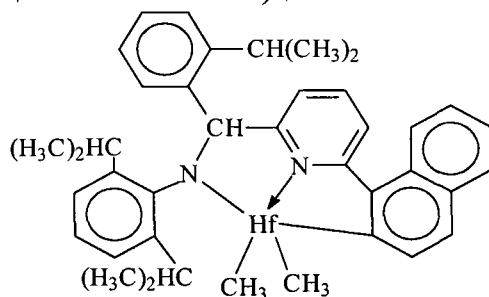
(A) 具有高共聚单体结合指数的第一烯烃聚合催化剂,

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

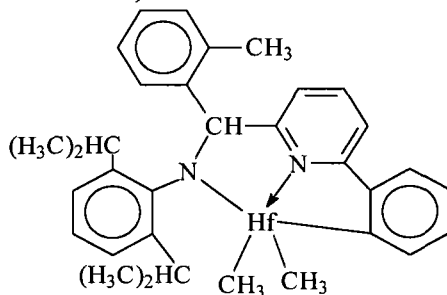
(C) 链梭移剂。

代表性的催化剂和链梭移剂如下。

催化剂(A1)是[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铪, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429024(2003 年 5 月 2 日提交)和 WO 04/24740 的教导制备。



催化剂(A2)是[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铪, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429024(2003 年 5 月 2 日提交)和 WO 04/24740 的教导制备。



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

$\text{X} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

催化剂(A4)是双((2-氧基(oxoyl)-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)环己烷-1,2-二基·二苄基锆(IV)，基本上根据US-A-2004/0010103的教导制备。

Chemical structure of a hafnium complex. The central hafnium (Hf) atom is coordinated by two phenoxide ligands (each with a 4-methylphenyl group) and two benzylphenoxide ligands (each with a 4-methylphenyl group). The ligands are arranged in a tetrahedral geometry around the Hf atom. The structure is labeled with H₃C, H₅C₆CH₂, CH₂C₆H₅, and (CH₂)₃ groups.

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

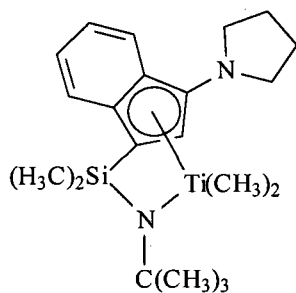
X = CH₂C₆H₅

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

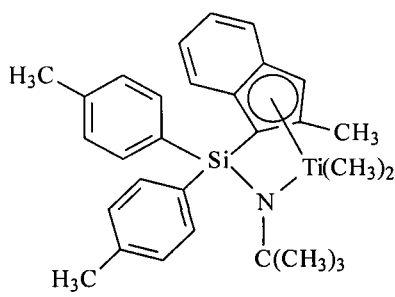
[illegible]

催化剂(C1)是(叔丁基胺基)二甲基(3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)硅

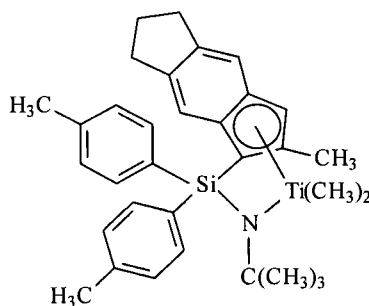
烷•二甲基钛，基本上根据 USP 6268444 的教导制备：



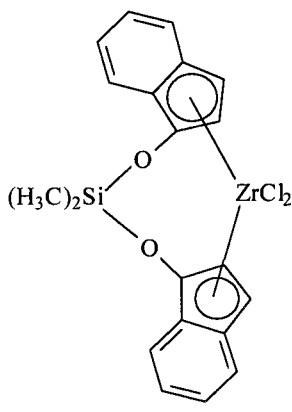
催化剂(C2)是(叔丁基胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)硅烷•二甲基钛，基本上根据 US-A-2003/004286 的教导制备：



催化剂(C3)是(叔丁基胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-对称-引达省(s-indacen)-1-基)硅烷•二甲基钛，基本上根据 US-A-2003/004286 的教导制备：



催化剂(D1)是双(二甲基二硅氧烷)(茚-1-基)二氯化锆，可得自 Sigma-Aldrich:



梭移剂 所使用的梭移剂包括二乙基锌、二(异丁基)锌、二(正己基)锌、

三乙基铝、三辛基铝、三乙基镓、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)胺化物)(i-butylaluminum bis(di(trimethylsilyl)amide))、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)(n-octylaluminum di(pyridine-2-methoxide))、双(正十八烷基)异丁基铝、异丁基铝双(二(正戊基)胺化物)(i-butylaluminum bis(di(n-pentyl)amide))、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)(n-octylaluminum bis(2,6-di-t-butylphenoxide))、正辛基铝二(乙基(1-萘基)胺化物)(n-octylaluminum di(ethyl(1-naphthyl)amide))、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)(ethylaluminum bis(t-butyl dimethylsiloxide))、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)胺化物)(ethylaluminum di(bis(trimethylsilyl)amide))、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(ethylaluminum bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacycloheptaneamide))、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(n-octylaluminum bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacycloheptaneamide))、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)(n-octylaluminum bis(dimethyl(t-butyl)siloxide)、乙基锌(2,6-二苯基苯氧化物)(ethylzinc (2,6-diphenylphenoxide))和乙基锌(叔丁氧化物)(ethylzinc (t-butoxide))。

优选地，前述方法使用不能相互转化的多种催化剂，采取连续溶液法，用于形成两种或更多种单体(更尤其是乙烯和 C_{3-20} 烯烃或环烯烃，且最尤其是乙烯及 $C_{4-20}\alpha$ -烯烃)的嵌段共聚物，尤其是多嵌段共聚物，优选线型多嵌段共聚物。即，所述催化剂是化学上不同的。在连续溶液聚合条件下，所述方法理想地适用于以高单体转化率使单体混合物聚合。在这些聚合条件下，与链生长相比，从链梭移剂至催化剂的梭移变得有利，且多嵌段共聚物(特别是线型多嵌段共聚物)以高效率形成。

本发明互聚物可以与经顺序单体加入、流变催化剂、阴离子或阳离子活性聚合技术制备的传统的无规共聚物、聚合物的物理共混物和嵌段共聚物不同。具体而言，与结晶度或模量相等的具有相同的单体和单体含量的无规共聚物相比，本发明互聚物具有较好的(较高的)耐热性(通过熔点测量)、较高的 TMA 针入温度、较高的高温拉伸强度和/或较高的高温扭转储能模量(通过动态机械分析测定)。与含相同的单体和单体含量的无规共聚物相比，本发明互聚物具有较低的压缩变定(尤其在高温)、较低的应力松弛、较高的抗蠕变性、较高的撕裂强度、较高的抗粘连性、较高的结晶(固化)温度造成的较快的凝结(setup)、较高的回复性(尤其在高温时)、较好的耐磨性、较高的

回缩力以及较好的油和填料接受性。

本发明互聚物还呈现出独特的结晶和支化分布关系。即，本发明互聚物在使用 CRYSTAF 和 DSC 测量的作为熔化热的函数的最高峰温度之间具有相对较大的差别，尤其是与含相同单体和单体水平的无规共聚物或总体密度相等的聚合物的物理共混物(例如，高密度聚合物和较低密度共聚物的共混物)相比时更是如此。本发明互聚物的这种独特的性质被认为是共聚单体在聚合物骨架内嵌段中的独特分布所造成的。具体地，本发明互聚物可以包括交替的具有不同共聚单体含量的嵌段(包括均聚物嵌段)。本发明互聚物还可以包括具有不同密度或共聚单体含量的聚合物嵌段的数量和/或嵌段尺寸的分布，其是 Schultz-Flory 型分布。此外，本发明互聚物还具有独特的峰值熔点和结晶温度曲线，所述曲线与聚合物密度、模量和形态基本上无关。在优选的实施方案中，聚合物的微晶序(microcrystalline order)阐明了可与无规共聚物或嵌段共聚物区别开的特征性球晶和片晶，甚至在 PDI 值少于 1.7，或甚至少于 1.5，最低少于 1.3 时也是如此。

而且，本发明互聚物可以使用影响嵌段的程度或水平的技术进行制备。即，每一聚合物嵌段或链段的共聚单体量 and 长度可通过控制催化剂和梭移剂的比率和类型以及聚合温度和其它聚合变量而改变。此现象的意料不到的益处是：发现当嵌段程度(degree of blockness)增加时所得聚合物的光学性质、撕裂强度和高温回复性质得到改善。具体地，当聚合物的平均嵌段数增加时，雾度降低，而透明度、撕裂强度和高温回复性质提高。通过选择具有所需链转移能力(在低链终止水平的情况下高梭移速率)的梭移剂和催化剂的组合，有效地抑制了其它形式的聚合物终止。因此，在根据本发明实施方案的乙烯/ α -烯烃共聚单体混合物的聚合中极少(如果有的话)观察到 β -氢化物消除，且所得的结晶嵌段是高度(或基本上完全)线型的，具有极少或无长链支化。

具有高度结晶链端的聚合物可根据本发明实施方案选择性地制备。在弹性体应用中，降低用无定形嵌段封端的聚合物相对量会将对结晶区域的分子间稀释作用降低。该结果可通过选择对氢或其它链终止剂具有适当响应的链梭移剂和催化剂而获得。具体地，如果产生高度结晶的聚合物的催化剂比产生较低结晶的聚合物链段(例如通过较高的共聚单体结合，区域-错误，或者形成无规立构聚合物)的催化剂对链终止(例如通过使用氢)更敏感，那么高度结晶的聚合物链段将优先占据聚合物的末端部分。不仅所得的封端基团是晶

体,而且终止后,形成高度结晶聚合物的催化剂位点可再次用于重新引发聚合物形成。因此,最初形成的聚合物是另一高度结晶聚合物链段。因此,所得的多嵌段共聚物的两端是优先高度结晶的。

用于本发明实施方案中的乙烯 α -烯烃互聚物优选为乙烯与至少一种 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃的互聚物。乙烯和 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚物是特别优选的。所述互聚物可以进一步包括 C_4 - C_{18} 二烯烃和/或烯基苯。用于与乙烯进行聚合的适合的不饱和共聚单体包括,例如,烯键式不饱和单体、共轭或非共轭的二烯、多烯、烯基苯等。该共聚单体的例子包括 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃,例如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和1-癸烯等。1-丁烯和1-辛烯是特别优选的。其它适合的单体包括苯乙烯、卤代苯乙烯或烷基取代的苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯和环烯烃(例如,环戊烯、环己烯和环辛烯)。

尽管乙烯/ α -烯烃互聚物是优选的聚合物,但是也可以使用其它乙烯/烯烃聚合物。本申请所使用的烯烃是指具有至少一个碳-碳双键的基于不饱和烃的一族化合物。取决于催化剂的选择,任何烯烃可用于本发明实施方案。优选地,适合的烯烃是含乙烯基不饱和度(vinyllic unsaturation)的 C_3 - C_{20} 脂族和芳族化合物,以及环状化合物,例如,环丁烯、环戊烯、二环戊二烯和降冰片烯,包括但不限于在5位和6位取代有 C_1 - C_{20} 烷基或环烷基的降冰片烯。还包括此类烯烃的混合物以及此类烯烃与 C_4 - C_{40} 二烯烃化合物的混合物。

烯烃单体的例子包括但不限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯,以及1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、环戊烯、环己烯、二环戊二烯、环辛烯、 C_4 - C_{40} 二烯,包括但不限于1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯,其它 C_4 - $C_{40}\alpha$ -烯烃等。在某些实施方案中, α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或它们的组合。尽管任何含乙烯基的烃都潜在地可用于本发明的实施方案中,但实际上的问题(例如,单体可获得性、成本和从所得的聚合物中方便地除去未反应单体的能力)在单体的分子量变太高时会变得更加严重。

本申请所述的聚合方法非常适用于生产包括单亚乙烯基芳族单体的烯烃聚合物,所述单亚乙烯基芳族单体包括苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯等。具体地,含乙烯和苯乙烯的互聚物可通过遵循本申请的教导来制备。任选地,可制备具有改进的性质的互聚物,其包括乙烯、苯乙烯和 C_3 - C_{20} α -烯烃,任选地包括 C_4 - C_{20} 二烯。

适合的非共轭二烯单体可为具有 6 至 15 个碳原子的直链、支链或环状的烯二烯。适合的非共轭二烯的例子包括但不限于直链非环状二烯,例如,1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯;支链非环状二烯,例如,5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯以及二氢月桂烯(dihydromyricene)和二氢罗勒烯(dihydroocinene)的混合异构体;单环脂环族二烯,例如,1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,5-环十二碳二烯;以及多环脂环族稠合和桥连的环二烯,例如,四氢茚、甲基四氢茚、二环戊二烯、二环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯;烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基的降冰片烯,例如,5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯。通常用于制备 EPDM 的二烯中,特别优选的二烯是 1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)和二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和 1,4-己二烯(HD)。

可根据本发明实施方案制备的一类理想的聚合物是乙烯、 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃(尤其是丙烯)和任选的一种或多种二烯单体的弹性共聚物。用式 $CH_2=CHR^*$ 表示用于本发明实施方案的优选的 α -烯烃,其中 R^* 是具有 1 至 12 个碳原子的线型或支化的烷基。适合的 α -烯烃的例子包括但不限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。特别优选的 α -烯烃是丙烯。基于丙烯的聚合物在本领域中一般称为 EP 或 EPDM 聚合物。用于制备这些聚合物(特别是多嵌段 EPDM 型聚合物)的合适的二烯包括含 4 至 20 个碳原子的共轭或非共轭的,直链或支链的,环状或多环状的二烯。优选的二烯包括 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯、环己二烯和 5-亚丁基-2-降冰片烯。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯。

因为含二烯的聚合物包含交替的含较大量或较小量的二烯(包括不含)和 α -烯烃(包括不含)的链段或嵌段,所以可在不损失随后聚合物性质的情况下

将二烯和 α -烯烃的总量降低。即，因为二烯和 α -烯烃单体优先结合在一种类型的聚合物嵌段中，而非均匀或随机地遍及整个聚合物，因此，可被更有效率地利用，且其后可更好地控制聚合物的交联密度。该可交联弹性体和固化产物具有有利的性质，包括较高的拉伸强度和较好的弹性回复。

在一些实施方案中，用两种结合不同量的共聚单体的催化剂制备的本发明互聚物具有 95:5 至 5:95 的由此形成的嵌段重量比率。理想的是，基于聚合物的总重量，弹性体聚合物具有 20 至 90% 的乙烯含量、0.1 至 10% 的二烯含量和 10 至 80% 的 α -烯烃含量。更优选地，基于聚合物的总重量，多嵌段弹性体聚合物具有 60 至 90% 的乙烯含量、0.1 至 10% 的二烯含量和 10 至 40% 的 α -烯烃含量。优选的聚合物是高分子量聚合物，其具有 10000 至约 2500000，优选为 20000 至 500000，更优选为 20000 至 350000 的重均分子量 (M_w)，和少于 3.5，更优选为少于 3.0 的多分散性，和 1 至 250 的门尼粘度 (ML (1+4) 125°C)。更优选地，该聚合物具有 65 至 75% 的乙烯含量、0 至 6% 的二烯含量和 20 至 35% 的 α -烯烃含量。

乙烯/ α -烯烃互聚物可通过在其聚合物结构中结合至少一种官能团而官能化。示例性官能团可以包括例如烯键式不饱和单-和双-官能羧酸、烯键式不饱和单-和双-官能羧酸酐，它们的盐和它们的酯。此类官能团可接枝至乙烯/ α -烯烃互聚物上，或者它可与乙烯和任选的其它共聚单体共聚以形成乙烯、官能共聚单体和任选的其它共聚单体的互聚物。将官能团接枝至聚乙烯的方法描述于例如美国专利 4762890、4927888 和 4950541，将这些专利披露的全部内容通过引用的方式并入本文。一种特别有用的官能团是苹果酸酐。

存在于官能性互聚物中的官能团的量可以变化。官能团在共聚物型官能化互聚物中的存在量通常可以为至少约 1.0 重量%，优选为至少约 5 重量%，并且更优选为至少约 7 重量%。官能团在共聚物型官能化互聚物中的存在量通常将少于约 40 重量%，优选为少于约 30 重量%，并且更优选为少于约 25 重量%。

测试方法

在下列实施例中，使用了下列分析技术：

用于样品 1-4 和 A-C 的 GPC 方法

使用配有设定为 160°C 的热针的自动化液体处理机械臂将足够的用 300 ppm Ionol 稳定的 1,2,4-三氯苯添加至每一干燥的聚合物样品，以得到 30 毫

克/毫升的最终浓度。将小玻璃搅拌棒置于每一管内,并且将样品在以 250 rpm 旋转的加热轨道式摇床上加热至 160°C 并持续 2 小时。然后,将浓缩的聚合物溶液使用自动化液体处理机械臂和设定为 160°C 的热针稀释至 1 毫克/毫升。

将 Symyx Rapid GPC 系统用于测定每一样品的分子量数据。将设定为 2.0 毫升/分钟流速的 Gilson 350 泵用于泵送氮吹扫过的用 300 ppm Ionol 稳定的 1,2-二氯苯作为流动相,通过串联放置的且加热至 160°C 的三个 Plgel 10 微米(μm) Mixed B 300mm $\times$ 7.5mm 柱。使用 Polymer Labs ELS 1000 检测器,将蒸发器设定为 250°C,喷雾器设定为 165°C,氮气流速设定为 1.8 SLM(N_2 压强为 60-80 psi (400-600 kPa))。将聚合物样品加热至 160°C,并使用液体处理机械臂和热针将每一样品注射至 250 μl 回路内。使用两个转换回路和重叠注射进行聚合物样品的连续分析。将样品数据收集并使用 Symyx EpochTM 软件进行分析。将峰手工积分,以及所报告的分子量信息未对照聚苯乙烯标准校正曲线进行修正。

标准 CRYSTAF 法

支化分布是通过结晶分析分馏(CRYSTAF)使用可以从西班牙巴伦西亚的 PolymerChar 商购得到的 CRYSTAF 200 仪器测定。将样品溶于 160°C 的 1,2,4-三氯苯(0.66 毫克/毫升)1 小时,并在 95°C 稳定 45 分钟。取样温度以 0.2°C/min 的冷却速率从 95°C 变动至 30°C。将红外线检测器用于测量聚合物溶液浓度。当温度下降聚合物结晶时测量累积可溶物浓度。累积曲线的分析导数反映聚合物的短链支化分布。

通过包含在 CRYSTAF 软件(版本 2001.b, 西班牙巴伦西亚的 PolymerChar)中的峰分析模块确定 CRYSTAF 峰温度和面积。CRYSTAF 寻峰程序识别出作为 dW/dT 曲线中的最大值的峰值温度,以及在导数曲线中识别出的峰的两侧的最大正拐点之间的面积。为计算 CRYSTAF 曲线,优选的处理参数是温度极限为 70°C 和修匀参数(smoothing parameter)为高于温度极限 0.1 且低于温度极限 0.3。

DSC 标准方法(排除样品 1-4 和 A-C)

差式扫描量热法结果是使用配有 RCS 冷却附件和自动进样器的 TAI 型号 Q1000 DSC 确定。使用 50 毫升/分钟的氮吹扫气体流。将样品在压机中压成薄膜并于约 175°C 熔融,然后空气冷却至室温(25°C)。然后,将 3-10 毫克

的材料切成 6mm 直径的圆盘，准确地称重，置于轻铝锅内(约 50 毫克)，然后，压接关闭(crimped shut)。用以下温度分布研究样品的热行为。将样品快速加热至 180°C 并恒温保持 3 分钟，以除去任何先前的热历史。然后以 10°C/min 的冷却速率将样品冷却至-40°C 并在-40°C 保持达 3 分钟。其后以 10°C/min 的加热速率将样品加热至 150°C。记录冷却和第二加热曲线。

相对于在-30°C 和熔化终止之间绘出的线性基线，将 DSC 熔化峰值按照热流速率(W/g)中的最大值进行测量。使用线性基线，将熔化热按照-30°C 和熔化终止间的熔融曲线下的面积进行测量。

GPC 方法(排除样品 1-4 和 A-C)

凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories 型号 PL-210 或 Polymer Laboratories 型号 PL-220 仪器构成。柱和传送带隔室在 140°C 运行。使用 3 个 Polymer Laboratories 10-微米 Mixed-B 柱。溶剂为 1,2,4-三氯苯。将样品以 0.1 克聚合物在 50 毫升含 200 ppm 丁基化羟基甲苯(BHT)的溶剂中的浓度制备。通过在 160°C 轻微搅拌 2 小时来制备样品。所用注入体积为 100 微升，流速为 1.0 毫升/分钟。

用分子量为 580 至 8400000 的 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行 GPC 柱组件的校正，以 6 种“鸡尾酒”混合物的形式布置，其中各个分子量之间间隔至少十倍(decade)。所述标准物购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1000000 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 100000 以在 50 毫升溶剂中 0.05 克制备聚苯乙烯标准物。在 80°C 温和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物，并按最高分子量组分递减的顺序，以使降解最小化。利用下面的方程(如 Williams 和 Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6,621 (1968)中所述)将聚苯乙烯标准峰分子量转化为聚乙烯分子量: $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

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

压缩变定

压缩变定是根据 ASTM D 395 测量。样品通过以下方法制备：堆积 3.2 mm、2.0 mm 和 0.25 mm 厚的 25.4 mm 直径圆盘，直至达到 12.7 mm 的总厚度。在下列条件下用热压机模塑的 12.7 厘米×12.7 厘米的压塑样片上切割圆盘：在 190°C 以 0 压力持续 3 分钟，然后在 190°C 以 86 MPa 持续 2 分钟，然后在 86 MPa 用冷流水在压机内部冷却。

密度

根据 ASTM D1928 制备用于密度测量的样品。在样品压制的 1 小时内利用 ASTM D792 方法 B 进行测量。

挠曲模量/割线模量/储能模量

使用 ASTM D 1928 对样品进行压塑。根据 ASTM D-790 测量挠曲模量和 2%割线模量。根据 ASTM D 5026-01 或者等同技术测量储能模量。

光学性质

使用热压机(Carver 型号#4095-4PR1001R)压塑 0.4 mm 厚的膜。将粒料置于聚四氟乙烯片之间, 在 190 °C 于 55 psi (380 kPa)加热 3 分钟, 再于 1.3 MPa 达 3 分钟, 然后于 2.6 MPa 达 3 分钟。然后, 在 1.3 MPa 用流动冷水将该薄膜在压机中冷却 1 分钟。将压缩膜用于光学测量、拉伸行为、回复性和应力松弛。

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

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

基于 ASTM D 1003 过程 A, 使用 BYK Gardner Haze-gard 测量内雾度。将矿物油施用于膜表面以除去表面刮痕。

机械性质: 拉伸、滞后和撕裂

使用 ASTM D 1708 微拉伸试样测量单轴拉伸中的应力-应变行为。用 Instron 以 500 % min⁻¹ 在 21°C 拉伸样品。根据 5 个试样的平均值报告拉伸强度和断裂伸长率。

用 InstronTM 仪器, 使用 ASTM D 1708 微拉伸试样从循环性加载至 100% 和 300%应变而测定 100%和 300%滞后。在 21°C 将样品以 267%/分钟⁻¹ 加载和卸载 3 个循环。使用环境室(environmental chamber)进行在 300%和 80°C 的循环性实验。在 80°C 实验中, 在测试前, 使样品在测试温度平衡 45 分钟。在 21°C 和 300%应变的循环性实验中, 记录第一卸载循环的 150%应变的回缩应力。从第一卸载循环使用载荷返回至基线时的应变计算所有实验的回复百分率。将回复百分率定义为:

$$\% \text{ 回复} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

其中, ϵ_f 是循环性加载的应变, 且 ϵ_s 是第一卸载循环期间载荷返回至基

线时的应变。

使用配有环境室的 InstronTM 仪器在 50%应变和 37°C 测量应力松弛 12 小时。量器(gauge)几何形状是 76 mm×25 mm×0.4 mm。在环境室内在 37°C 平衡 45 分钟后,将样品以 333%/分钟⁻¹拉伸至 50%应变。将应力作为时间的函数记录 12 小时。12 小时后的应力松弛百分率使用下式计算:

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

其中, L_0 是时间为 0 时 50%应变的载荷, 且 L_{12} 是在 12 小时后 50%应变的载荷。

在具有 0.88 g/cc 或更少的密度的样品上使用 InstronTM 仪器进行拉伸切口撕裂实验。几何形状是由 76 mm×13 mm×0.4 mm 的计量段组成, 且在试样长度一半处具有切入试样中的 2mm 切口。将样品在 21°C 以 508mm 分钟⁻¹拉伸至断裂。以应力-伸长率曲线最高达最大载荷时的应变下的面积计算撕裂能量。报告至少 3 个样品的平均值。

TMA

在 30mm 直径×3.3mm 厚的压塑圆盘上进行热机械分析(针入温度), 所述压塑圆盘是在 180°C 和 10 MPa 模塑压力进行 5 分钟, 然后空气骤冷而形成。所用仪器是可得自 Perkin-Elmer 的品牌 TMA 7。在该测试中, 将具有 1.5 mm 半径尖端(P/N N519-0416)的探针以 1N 的力施用于样品圆片的表面。以 5°C/min 从 25°C 升温。将探针针入距离作为温度的函数进行测量。当探针针入样品中 1 mm 时, 结束实验。

DMA

在压塑圆盘上测量动态机械分析(DMA), 所述压塑圆盘是在热压机中于 180°C 和 10 MPa 压力下进行 5 分钟, 然后在压机中以 90°C/min 水冷而形成。使用配有测试扭矩用的双悬臂固定装置的 ARES 受控应变流变仪(TA Instruments)进行测试。

压制 1.5mm 板材并切成尺寸为 32×12mm 的试条。将样品两端夹在分开 10mm(夹具间距 ΔL)的固定装置之间, 且施加 -100°C 至 200°C 的连续温阶(每阶是 5°C)。在每一温度时, 以 10 rad/s 的角频率测量扭转模量 G' , 应变幅度保持在 0.1%和 4%之间以确保扭矩足够并且测量保持在线性状态。

保持 10 g 的初始静力(自动拉伸模式), 以防止发生热膨胀时样品中的松

弛。因此, 夹具间距 ΔL 随着温度提高, 特别是温度在聚合物样品的熔点或软化点之上时更是如此。在最高温度或者当固定装置之间的间距达到 65 mm 时, 停止试验。

熔体指数

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

ATREF

根据美国专利 4798081 和 Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)中所述的方法进行分析用温升淋洗分馏(ATREF)分析, 将它们的全部内容通过引用的方式并入本文。将待分析的组合物溶于三氯苯中, 并通过以 0.1°C/分钟的冷却速率将温度缓慢降至 20°C 来使其在包含惰性载体(不锈钢丸)的柱中结晶。该柱配有红外检测器。然后通过以 1.5°C/min 的速率将洗脱溶剂(三氯苯)的温度从 20°C 缓慢升至 120°C 来从柱中洗脱结晶聚合物样品, 从而产生 ATREF 色谱曲线。

^{13}C NMR 分析

通过向 10 mm NMR 管中的 0.4 g 样品添加 3 克四氯乙烷- d^2 /邻二氯苯 50/50 混合物来制备样品。通过将 NMR 管及其内容物加热至 150°C 使样品溶解和均化。对应 100.5 MHz 的 ^{13}C 共振频率, 使用 JEOL Eclipse™ 400MHz 分光计或 Varian Unity Plus™ 400MHz 分光计收集数据。使用 4000 瞬变/数据文件, 以 6 秒脉冲重复延迟, 获得数据。对于定量分析, 为了实现最小的信噪比, 将多个数据文件加至一起。谱宽为 25000 Hz, 最小文件大小为 32K 数据点。在 130°C 以 10 mm 宽谱带探针分析样品。使用 Randall 的三元组法 (Randall, J.C.; *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, 201-317 (1989))测定共聚单体结合, 将其全部内容通过引用的方式并入本文。

通过 TREF 的聚合物分馏

通过在 160°C 搅拌 4 小时将 15-20 克聚合物溶于 2 升 1,2,4-三氯苯(TCB)而进行大规模 TREF 分馏。通过 15psig(100kPa)氮气将聚合物溶液置于 3 英寸×4 英尺(7.6 厘米×12 厘米)钢柱上, 所述钢柱填充有 30-40 目(600-425 μm)球状的技术质量玻璃珠粒(可得自 Potters Industries, HC 30Box 20. Brownwood, TX, 76801)和不锈钢的 0.028"(0.7mm)直径的钢丝切丸(cut wire

shot) (可得自 Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120) 的 60:40(v:v) 混合物。将该柱浸于初始设置成 160°C 的热控油套中。首先将管柱弹道式(ballistically)冷却至 125°C, 然后, 以 0.04°C/分钟缓慢冷却至 20°C, 并维持 1 小时。将新鲜 TCB 以约 65 毫升/分钟引入, 同时使温度以 0.167°C/分钟升高。

将来自制备性 TREF 柱的约 2000 毫升的部分洗脱液收集在 16 站热馏分收集器(16 station heated fraction collector)中。使用旋转蒸发仪将每一馏分中的聚合物浓缩, 直至剩余约 50 至 100 ml 的聚合物溶液。将该浓缩溶液静置过夜, 然后添加过量的甲醇, 过滤并淋洗(包括最后的淋洗在内大约 300-500 ml 的甲醇)。过滤步骤是利用 5.0 μm 聚四氟乙烯涂覆的滤纸(可得自 Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750)在 3 位置真空辅助过滤站上进行的。将滤得的馏分在 60°C 的真空烘箱中干燥过夜, 并在分析天平上称量, 然后用于进一步测试。

熔体强度

熔体强度(MS)是使用配有 2.1 mm 直径的 20:1 模头的毛细管流变仪以入口角度约 45 度测量的。在使样品在 190°C 平衡 10 分钟之后, 以 1 英寸/分钟(2.54 厘米/分钟)的速率运行活塞。标准测试温度为 190°C。将样品以 2.4 毫米/秒² 的加速度单轴拉伸至位于模头以下 100 mm 的一组加速夹(accelerating nips)。将所需的拉伸力作为夹辊的卷绕速度的函数记录。将在测试中得到的最大拉伸力定义为熔体强度。在聚合物熔体呈现出拉伸共振的情况下, 将拉伸共振开始之前的拉伸力视为熔体强度。将熔体强度以百分之一牛顿("cN")记录。

催化剂

如果使用, 术语“过夜”是指大约 16-18 小时的时间, 术语“室温”是指 20-25°C 的温度, 以及术语“混合烷烃”是指可以从 ExxonMobil Chemical Company 以商品名 Isopar E[®] 商购得到的 C₆₋₉ 脂族烃混合物。如果本申请中的化合物名称与其结构示意图不符, 则应以结构示意图为准。所有金属络合物的合成和所有筛选实验的制备都是使用干燥箱技术在干燥氮气气氛中进行的。所用的所有溶剂是 HPLC 级的并且在使用之前进行干燥。

MMAO 是指改性的甲基铝氧烷, 可以从 Akzo-Nobel Corporation 商购得到的三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。

催化剂(B1)的制备如下进行。

a)制备(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)甲基亚胺

向 10 mL 异丙基胺添加 3,5-二-叔丁基水杨醛(3.00 g)。溶液快速变成亮黄色。在环境温度搅拌 3 小时之后,在真空下除去挥发物,得到亮黄色的结晶固体(产率 97%)。

b)制备 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-氧基)•二苄基锆

将(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(605 mg, 2.2 毫摩尔)于 5 mL 甲苯中的溶液缓慢加至 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (500 mg, 1.1 毫摩尔)于 50 mL 甲苯中的溶液。将所得的深黄色溶液搅拌 30 分钟。减压下除去溶剂,得到目标产物,为红棕色的固体。

催化剂(B2)的制备如下进行。

a)制备(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺

将 2-甲基环己基胺(8.44 mL, 64.0 毫摩尔)溶于甲醇(90 mL)中,并添加二-叔丁基水杨醛(10.00 g, 42.67 毫摩尔)。将反应混合物搅拌 3 小时,然后冷却至 -25°C 达 12 小时。将所得的黄色固体沉淀通过过滤收集,并用冷甲醇(2×15 mL)洗涤,然后在减压下干燥。得到 11.17 g 黄色固体。 ^1H NMR 与目标产物(异构体混合物)一致。

b)制备二-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)•二苄基锆

将(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(7.63 g, 23.2 毫摩尔)于 200 mL 甲苯中的溶液缓慢添加至 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5.28 g, 11.6 毫摩尔)于 600 mL 甲苯中的溶液中。将所得的深黄色溶液在 25°C 搅拌 1 小时。用 680 mL 甲苯进一步稀释该溶液,得到浓度为 0.00783 M 的溶液。

助催化剂 1 甲基二(C_{14-18} 烷基)铵盐的四(五氟苯基)硼化物(此后称为脂肪族长链铵硼化物(armeenium borate))的混合物,其基本上如 USP 59199883 的实施例 2 所披露,通过长链三烷基胺(ArmeenTM M2HT,可得自 Akzo-Nobel, Inc.)、HCl 和 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的反应而制备。

助催化剂 2 混合 C_{14-18} 烷基二甲基铵盐的双(三(五氟苯基)-铝烷)-2-十一烷基咪唑化物(imidazolid),根据 USP 6395671 的实施例 16 制备。

梭移剂 所使用的梭移剂包括二乙基锌(DEZ, SA1)、二(异丁基)锌

(SA2)、二(正己基)锌(SA3)、三乙基铝(TEA, SA4)、三辛基铝(SA5)、三乙基镓(SA6)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)(SA7)、异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)胺化物)(SA8)、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、双(正十八烷基)异丁基铝(SA10)、异丁基铝双(二(正戊基)胺化物)(SA11)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)(SA12)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)胺化物)(SA13)、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)(ethylaluminum bis(t-butyl)dimehtylsiloxide, SA14)、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)胺化物)(SA15)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(SA16)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(SA17)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)(SA18)、乙基铝(2,6-二萘基苯氧化物)(SA19)和乙基铝(叔丁氧化物)(SA20)。

实施例 1-4, 对比例 A-C

通用高产量平行聚合条件

使用可得自 Symyx technologies, Inc.的高产量平行聚合反应器(PPR)进行聚合,且基本上根据美国专利 6248540、6030917、6362309、6306658 和 6316663 进行操作。在 130°C 和 200 psi(1.4 MPa)(在存在所需要的乙烯的情况下)使用以所用的总催化剂计 1.2 当量的助催化剂 1(当 MMAO 存在时是 1.1 当量)进行乙烯共聚合反应。在含 6×8 排列的 48 个独立反应器单元(配有预称重的玻璃管)的平行压力反应器(PPR)中进行一系列聚合。每一反应器单元中的工作体积为 6000 μ L。在独立搅拌桨提供搅拌的情况下,对每一单元进行温度和压力控制。将单体气体和淬灭气体直接送入(plumbed)PPR 单元内,且通过自动阀控制。通过注射器向每一反应器单元中自动加入液体试剂,并且储备溶剂是混合烷烃。添加顺序为混合烷烃溶剂(4 ml)、乙烯、1-辛烯共聚单体(1 ml)、助催化剂 1 或者助催化剂 1/MMAO 混合物、梭移剂以及催化剂或者催化剂混合物。当使用助催化剂 1 和 MMAO 的混合物或者两种催化剂的混合物时,将这些试剂在小瓶中预混,然后立即加至反应器中。当在实验中省略了试剂时,维持上述其它添加顺序。聚合进行大约 1-2 分钟,直至达到预定的乙烯消耗。在用 CO 淬灭之后,冷却反应器并卸载玻璃管。将这些管转移至离心/真空干燥单元中,并在 60°C 干燥 12 小时。将含干燥聚合物的管称重,该重量与皮重之间的差值给出了聚合物的净收率。结果列于表 1 中。在表 1 和本申请的其它地方,对比化合物以星号(*)示出。

实施例 1-4 阐明通过本发明合成了线型嵌段共聚物,这由如下所证实:当存在 DEZ 时形成非常窄的 MWD,基本上是单峰共聚物;当不存在 DEZ

时形成双峰宽分子量分布的产物(分别制成的聚合物的混合物)。由于已知催化剂(A1)比催化剂(B1)使更多的辛烯结合,所以所得的本发明共聚物的不同嵌段或链段可以根据支化度或密度进行区分。

表 1

实施例	催化剂 (A1) (μmol)	催化剂 (B1) (μmol)	助催化剂 (μmol)	MMAO (μmol)	梭移剂 (μmol)	产量(g)	M_n	M_w/M_n	己基 ¹
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32	-
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 ²	5.5
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

¹ 每 1000 个碳的 C₆ 或者更高级链含量

² 双峰分子量分布

可以看出,与在没有梭移剂条件下制备的聚合物相比,根据本发明制备的聚合物具有相对窄的多分散性(M_w/M_n)和较大的嵌段-共聚物含量(三聚体、四聚体或更大)。

通过参考图测定了表 1 聚合物的进一步表征数据。更具体地, DSC 和 ATREF 结果显示如下:

实施例 1 的聚合物的 DSC 曲线显示 115.7°C 的熔点(T_m),且具有 158.1 J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线在 34.5°C 显示最高峰,且具有 52.9% 的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 81.2°C。

实施例 2 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 109.7°C 熔点(T_m)的峰,且具有 214.0 J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线在 46.2°C 显示最高峰,且具有 57.0% 的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 63.5°C。

实施例 3 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.7°C 熔点(T_m)的峰,且具有 160.1 J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线在 66.1°C 显示最高峰,且具有 71.8% 的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 54.6°C。

实施例 4 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 104.5°C 熔点(T_m)的峰,且具有 170.7 J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线在 30°C 显示最高峰,且具有 18.2% 的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 74.5°C。

对比例 A 的 DSC 曲线显示 90.0°C 的熔点(T_m),且具有 86.7 J/g 的熔化

热。相应的 CRYSTAF 曲线在 48.5°C 显示最高峰, 且具有 29.4% 的峰面积。这些值均与低密度的树脂一致。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 41.8°C。

对比例 B 的 DSC 曲线显示 129.8°C 的熔点(T_m), 且具有 237.0 J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线在 82.4°C 显示最高峰, 且具有 83.7% 的峰面积。这些值均与高密度的树脂一致。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 47.4°C。

对比例 C 的 DSC 曲线显示 125.3°C 的熔点(T_m), 且具有 143.0 J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线在 81.8°C 显示最高峰, 且具有 34.7% 的峰面积, 以及在 52.4°C 显示较低的结晶峰。两峰之间的间隔与高结晶和低结晶聚合物的存在一致。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差为 43.5°C。

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

在配有内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器中进行连续溶液聚合。在配有用于控制温度的夹套和内部热电偶的 3.8 L 反应器中, 加入已纯化的混合烷烃溶剂(可得自 ExxonMobil Chemical Company 的 Isopar™ E)、2.70 磅/小时(1.22 千克/小时)的乙烯、1-辛烯和氢气(如果使用)。通过质量流量控制器测量进入反应器的溶剂进料。变速隔膜泵控制进入反应器的溶剂流速和压力。在泵排放时, 取侧流提供用于催化剂和助催化剂 1 注射管线以及反应器搅拌器的冲洗流。通过 Micro-Motion 质量流量计测量这些流, 并通过控制阀或通过针阀的手工调节进行控制。将剩余的溶剂与 1-辛烯、乙烯和氢气(如果使用)合并, 并供至反应器中。使用质量流量控制器来按需要向反应器输送氢。在进入反应器之前, 使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。此流进入反应器的底部。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液, 且将其与催化剂冲洗溶剂合并, 并引入反应器的底部。在剧烈搅拌条件下将反应器在 500 psig (3.45 MPa) 全液体(liquid-full)运行。通过反应器顶部的排出管线将产物移除。反应器的所有排出管线都用蒸汽加热并绝热。将少量水与任何稳定剂或其它添加剂一起添加至排出管线中并使该混合物通过静态混合器, 由此终止聚合。然后使产品流在脱挥发分之前通过热交换器进行加热。使用排气式挤出机和水冷造粒机挤出, 从而回收聚合物产品。工艺细节和结果示于表 2 中。选择的聚合物的性质列于表 3。

表 2 制备示例性聚合物的工艺细节

实施例	C ₈ H ₁₆ kg/hr	溶剂 Kg/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	催化剂		B2 ³ ppm	B2 流速 kg/hr	DEZ 浓度 %	DEZ 流速 kg/hr	助催化剂		[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	聚合 速度 ⁵ kg/hr	转化率 ⁶ %	固体 %	效率 ⁷
					Al ² ppm	Al ¹ 流速 kg/hr					浓度 ppm	流速 kg/hr					
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	--	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	--	--	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	--	--	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

* 对比例，不是本发明的实施例

¹ 标准 cm³/min

² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基](2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铝

³ 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)·二苄基铝

⁴ 在反应器中的摩尔比

⁵ 聚合物生产速度

⁶ 在反应器中乙烯转化百分率

⁷ 效率，聚合物千克数/M 克数，其中 M 克数 = Hf 克数 + Zr 克数

表 3: 示例性聚合物的性质

实施 例	密度 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	熔化热 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面积(%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

如前实施例, 用 DSC 和 ATREF 测试所得的聚合物。结果如下:

实施例 5 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 119.6°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 60.0 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 47.6°C 显示最高峰, 且具有 59.5%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 72.0°C。

实施例 6 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 115.2°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 60.4 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 44.2°C 显示最高峰, 且具有 62.7%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 71.0°C。

实施例 7 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 121.3°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 69.1 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 49.2°C 显示最高峰, 且具有 29.4%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 72.1°C。

实施例 8 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 123.5°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 67.9 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 80.1°C 显示最高峰, 且具有 12.7%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 43.4°C。

实施例 9 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.6°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 73.5 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 80.8°C 显示最高峰, 且具有 16.0%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 的差是 43.8°C。

实施例 10 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 115.6°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 60.7 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 40.9°C 显示最高峰, 且具有 52.4%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 74.7°C。

实施例 11 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 113.6°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 70.4 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 39.6°C 显示最高峰, 且具有 25.2%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 74.1°C。

实施例 12 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 113.2°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 48.9 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线显示无等于或高于 30°C 的峰。(为进一步计算, 将 T_{crystaf} 设定为 30°C)。DSC T_m 和 T_{crystaf} 的差是 83.2°C。

实施例 13 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 114.4°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 49.4 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 33.8°C 显示最高峰, 且具有 7.7%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 84.4°C。

实施例 14 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.8°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 127.9 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 72.9°C 显示最高峰, 且具有 92.2%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 的差是 47.9°C。

实施例 15 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 114.3°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 36.2 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 32.3°C 显示最高峰, 且具有 9.8%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 82.0°C。

实施例 16 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 116.6°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 44.9 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 48.0°C 显示最高峰, 且具有 65.0%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 68.6°C。

实施例 17 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 116.0°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 47.0 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 43.1°C 显示最高峰, 且具有 56.8%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 72.9°C。

实施例 18 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.5°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 141.8 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 70.0°C 显示最高峰, 且具有 94.0%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 的差是 50.5°C。

实施例 19 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.8°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 174.8 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 79.9°C 显示最高峰, 且具有 87.9%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 45.0°C。

对比例 D 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 37.3°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 31.6 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线显示无等于或高于 30°C 的峰。这些数值皆与低密度的树脂一致。DSC T_m 和 T_{crystaf} 间的差是 7.3°C。

对比例 E 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.0°C 熔点(T_m)的峰, 且具有 179.3 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 79.3°C 显示最高峰, 且具有 94.6%的峰面积。这些数值皆与高密度的树脂一致。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差是 44.6°C。

对比例 F 的聚合物的 DSC 曲线显示出具有 124.8°C 的熔点(T_m)的峰, 且具有 90.4 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 77.6°C 显示最高峰, 且具有 19.5%的峰面积。此二峰间的分离与高结晶和低结晶聚合物的存在一致。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差是 47.2°C。

物理性质测试

评估聚合物样品的物理性质, 例如耐高温性质(以 TMA 温度测试证实)、粒料粘连强度、高温回复性、高温压缩变定和储能模量比率($G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$)。在测试中包含数种可商购得到的聚合物: 对比例 G*是基本线型的乙烯/1-辛烯共聚物(AFIFINITY[®], 可得自 The Dow Chemical

Company), 对比例 H*是弹性的基本线型的乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY[®] EG8100, 可得自 The Dow Chemical Company), 对比例 I 是基本线型的乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY[®] PL1840, 可得自 The Dow Chemical Company), 对比例 J 是氢化的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯的三嵌段共聚物(KRATON[™] G1652, 可得自 KRATON Polymers), 对比例 K 是热塑性硫化橡胶(TPV, 含有分散在其内的交联弹性体的聚烯烃共混物)。结果列于表 4。

表 4: 高温机械性质

实施例	TMA-1mm 针入(°C)	粒料粘连强度 lb/ft ² (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	300%应变回复 率(80°C) (%)	压缩变定(70°C) (%)
D*	51	-	9	失败	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6.8)	9	失败	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失败	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463 (22.2)	89	失败	100
H*	70	213 (10.2)	29	失败	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	失败	100
K*	152	-	3	-	40

在表 4 中, 对比例 F(其是同时使用催化剂 A1 和 B1 聚合得到的两种聚合物的物理共混物)的 1 mm 针入温度为约 70°C, 而实施例 5-9 的 1 mm 针入温度为 100°C 或更高。此外, 实施例 10-19 的 1 mm 针入温度均高于 85°C, 其中大多数的 1 mm TMA 温度高于 90°C 或者甚至高于 100°C。这显示与物理共混物相比新型聚合物在较高的温度具有较好的尺寸稳定性。对比例 J(商用 SEBS)具有约 107°C 的良好 1 mm TMA 温度, 但其具有约 100%的极差(高温 70°C)压缩变定, 且在高温(80°C)300%应变回复期间也未回复(样品断裂)。

因此,此示例性聚合物具有独特的性质组合,这些独特的性质组合即使在一些可购得的高性能热塑性弹性体中也不可获得。

相似地,表4对于本发明聚合物显示6或更低的低(良好)储能模量比率 $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$,而物理共混物(对比例F)具有9的储能模量比率,并且相似密度的无规乙烯/辛烯共聚物(对比例G)具有高一数量级的储能模量比率(89)。理想的是,聚合物的储能模量比率尽可能接近1。这些聚合物相对较不受温度影响,且从这些聚合物制得的制品可在广泛温度范围内有效地使用。此低储能模量比率和不受温度影响的特征在弹性体应用中,例如在压敏性粘合剂制剂中特别有用。

表4中的数据还阐明本发明聚合物具有改进的粒料粘连强度。具体地,实施例5的粒料粘连强度为0 MPa,这意味在测试条件下其是自由流动的,作为比较,对比例F和G显示相当的粘连作用。粘连强度是重要的,这是因为具有大的粘连强度的聚合物的大批运输可导致在储藏或运输时产品结块或者粘在一起,从而得到差的操作性。

本发明聚合物的高温(70°C)压缩变定通常是良好的,这意味着通常少于约80%,优选为少于约70%,并且特别为少于约60%。相反地,对比例F、G、H和J皆具有100%的 70°C 压缩变定(最大可能值,表示无回复)。良好的高温压缩变定(低数值)对于例如垫片、窗框和O形环等的应用是特别需要的。

表 5 环境温度机械性能

实例	挠曲 模量 (MPa)	拉伸模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa) ¹	断裂 伸长率 ¹ (%)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	磨损: 体积损失 (mm ³)	拉伸切口 撕裂强度 (mJ)	21℃的 100%应变 回复率 (%)	21℃的 300%应变 回复率 (%)	150%应变 时的回复 应力(kPa)	21℃的压缩 应变(%)	50%应变时 的应力松弛 ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

1. 以 51 厘米/分钟进行测试

2. 在 38℃ 测量 12 小时

表 5 显示新型聚合物以及各种对比聚合物在环境温度的机械性质结果。可看出, 本发明聚合物在依据 ISO 4649 测试时具有良好耐磨性, 一般是显示少于 90 mm³, 优选为少于约 80 mm³, 且特别是少于约 50 mm³ 的体积损失。在此测试中, 较高数值表示较高体积损失和从而耐磨性较低。

本发明聚合物的通过拉伸切口撕裂强度测量的撕裂强度一般是 1000 mJ 或更高, 如表 5 所示。本发明聚合物的撕裂强度可高达 3000 mJ, 或甚至高达 5000 mJ。对比聚合物一般具有不高于 750 mJ 的撕裂强度。

表 5 也显示本发明聚合物的在 150%应变的回缩应力比一些对比样品的在 150%应变的回缩应力更好(由较高的回缩应力值证明)。对比例 F、G 和 H 在 150%应变时具有 400 kPa 或更少的回缩应力值, 而本发明聚合物在 150%应变时具有 500 kPa(实施例 11)至最高约 1100 kPa(实施例 17)的回缩应力值。对于弹性应用, 例如弹性纤维和织物, 特别是非织造的织物, 具有高于 150%回缩应力值的聚合物是相当有用的。其它应用包括尿布、卫生用品和医疗用衣物的束腰带应用, 例如, 垂悬带(tab)和弹性带。

表 5 还显示, 相对于例如对比例 G, 本发明的聚合物还具有改善的(较低的)应力松弛(在 50%的应变时)。较低的应力松弛意味着该聚合物在应用中较好地保持其力, 例如尿布和在体温时期望长期保持弹性性质的其它衣物。

光学测试

表 6 聚合物光学性质

实施例	内雾度(%)	透明度(%)	45° 光泽度(%)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65

17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

表 6 中报告的光学性质是基于基本缺乏取向的压塑膜。由于在聚合中使用的链梭移剂量变化而造成的结晶尺寸变化,聚合物的光学性质可在广泛范围内变化。

多嵌段共聚物的萃取

进行实施例 5、7 和对比例 E 的聚合物的萃取研究。在实验中,将聚合物样品称取至玻璃烧结萃取套管中,且装配至 Kumagawa 型萃取器内。用氮气吹扫具有样品的萃取器,且将 350 毫升的二乙醚装入 500 毫升圆底烧瓶。然后,将烧瓶装配至萃取器。将醚加热并同时搅拌。在醚开始冷凝在套管内时记录时间,且在氮气下进行萃取 24 小时。此时,停止加热,且使溶液冷却。将萃取器中剩余的任何醚返回至烧瓶。在真空下于环境温度蒸发烧瓶内的醚,且用氮气将所得的固体吹扫干燥。使用己烷连续清洗,将所有残留物转移至已称重的瓶内。然后,用另一氮气吹扫将混合的己烷清洗物蒸发,且使残留物在 40°C 真空干燥过夜。用氮气将萃取器中的所有残余醚吹扫干燥。

然后,将装有 350 毫升己烷的第二个干净圆底烧瓶与萃取器连接。在搅拌下将己烷加热至回流,且在第一次注意到己烷冷凝至套管内后维持回流 24 小时。然后,停止加热,并使烧瓶冷却。将萃取器内剩余的所有己烷转移回到烧瓶。通过在真空下于环境温度蒸发将己烷除去,且使用连续的己烷清洗将烧瓶内剩余的所有残留物转移至已称重的瓶内。通过氮气吹扫将烧瓶内的己烷蒸发,且使残留物在 40°C 真空干燥过夜。

将萃取后留在套管内的聚合物样品从套管转移至已称重的瓶内,且在 40°C 真空干燥过夜。结果列于表 7。

表 7

样品	重量 (g)	醚可溶物 (g)	醚可溶物 (%)	C ₈ mol% ¹	己烷可溶 物(g)	己烷可溶 物(%)	C ₈ mol% ¹	残余 C ₈ mol% ¹
对比例 F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5

实施例 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
实施例 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹ 通过 ¹³C NMR 测定

其它聚合物实施例 19 A-J: 连续溶液聚合, 催化剂 A1/B2 + DEZ

对于实施例 19A-I

在计算机控制的充分混合反应器内进行连续溶液聚合反应。将纯化的混合烷烃溶剂(IsoparTM E, 可得自 Exxon Mobil Inc.)、乙烯、1-辛烯和氢(如果使用)混合并供应至 27 加仑的反应器。通过质量流量控制器测量进入反应器的进料。在进入反应器之前通过使用乙二醇(glycol)冷却热交换器控制进料流的温度。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液。在约 550 psig 压力以全液体运行反应器。当离开反应器时, 将水和添加剂注入聚合物溶液中。水将催化剂水解并终止聚合反应。然后将后反应器溶液加热, 为二-阶段脱挥发分作准备。在脱挥发分过程中将溶剂和未反应单体除去。将聚合物熔体系送至模头, 用于水下粒料切割。

对于实施例 19J

在配有内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器内进行连续溶液聚合。将纯化的混合烷烃溶剂(IsoparTM E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、2.70 磅/小时(1.22 千克/小时)的乙烯、1-辛烯和氢(如果使用)供应至配有用于控制温度的套管和内部热电偶的 3.8 升反应器。通过质量流量控制器测量进入反应器的溶剂进料。变速隔膜泵控制进入反应器的溶剂流速和压力。在泵排放时, 取侧流提供用于催化剂和助催化剂注射管线以及反应器搅拌器的冲洗流。通过 Micro-Motion 质量流量计测量这些流, 并通过控制阀或通过针阀的手工调节进行控制。将剩余的溶剂与 1-辛烯、乙烯和氢(如果使用)合并, 并供至反应器中。使用质量流量控制器来按需要向反应器输送氢。在进入反应器之前, 使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。此流进入反应器的底部。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液, 且将其与催化剂冲洗溶剂合并, 并引入反应器的底部。在剧烈搅拌条件下将反应器在 500 psig (3.45 MPa)全液体运行。通过反应器顶部的排出管线将产物移除。反应器的所有排出管线都用蒸汽加热并绝热。将少量水与任何稳定剂或其它添加剂一起添加至排出

管线中并使该混合物通过静态混合器，由此终止聚合。然后使产品流在脱挥发分之前通过热交换器进行加热。使用排气式挤出机和水冷造粒机挤出，从而回收聚合物产品。

方法的细节和结果列于表 8。表 9A-C 提供了所选的聚合物性质。

在表 9B 中，本发明实施例 19F 和 19G 在伸长 500%后显示出大约 65-70%应变的低的瞬时变形(immediate set)。

表8: 聚合条件

[illegible]1 标准 cm^3/min

2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基](2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铅

3. 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)·二甲基结

4. 通过质量平衡计算的最终产物中 ppm

5. 聚合物产率

6. 反应器中乙烯转化重量百分率

7效率, 聚合物千克数/M克数, 其中M克数=Hf克数+Z克数

表 9A: 聚合物物理性质

实施 例	密度 (g/cc)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	熔 化 热 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面积 (wt%)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

表 9B: 压塑膜的聚合物物理性质

实施 例	密度 (g/cm ³)	熔体指数 (g/10 min)	100%应变 后瞬时变 形(%)	300%应变 后瞬时变 形(%)	500%应变 后瞬时变 形(%)	100%后 回复率 (%)	300%后 回复率 (%)	500%后 回复率 (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0.865	0.9	-	-	66	-	-	87
19H	0.865	0.92	-	39	-	-	87	-

表 9C: 示例性聚合物¹的平均嵌段指数

实施例	Zn/C ₂ ²	平均 BI
聚合物 F	0	0
聚合物 8	0.56	0.59
聚合物 19a	1.3	0.62
聚合物 5	2.4	0.52
聚合物 19b	0.56	0.54
聚合物 19h	3.15	0.59

¹. 关于各种聚合物的嵌段指数的计算的其它信息公开于 2006 年 3 月 15 日以 Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt 等人名义提交并转让给 Dow Global Technologies Inc. 的美国专利申请 11/376835, 标题为“Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers”, 其公开内容通过参考以其整体并入本文。

². $\text{Zn/C}_2 \times 1000 = (\text{Zn 进料流速} \times \text{Zn 浓度} / 1000000 / \text{Zn 的 Mw}) / (\text{总乙烯进料流速} \times (1 - \text{乙烯转化速率分数}(1 - \text{fractional ethylene conversion rate})) / \text{乙烯的 Mw}) \times 1000$ 。注意: 在“Zn/C₂*1000”中的“Zn”是指用于聚合工艺的二乙基锌(“DEZ”)中的锌的量, 而“C₂”是指用于聚合工艺的乙烯的量。

实施例 20 和 21

实施例 20 和 21 的乙烯/ α -烯烃互聚物以与上面实施例 19A-I 基本相似的方式，用下表 11 中所示的聚合条件制备。这些聚合物表现出的性质列于表 10 中。表 10 也列出了这些聚合物使用的任何添加剂。

表 10: 实施例 20-21 的性质和添加剂

密度(g/cc)	实施例 20	实施例 21
	0.8800	0.8800
MI	1.3	1.3
添加剂	去离子水 100	去离子水 75
	Irgafos168 1000	Irgafos168 1000
	Irganox1076 250	Irganox1076 250
	Irganox1010 200	Irganox1010 200
	Chimmasorb 2020 100	Chimmasorb 2020 100
硬链段份额(wt%)	35%	35%

Irganox 1010 是四亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷。Irganox 1076 是十八烷基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯。Irgafos 168 是三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯。Chimmasorb 2020 是 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与下面反应产物的聚合物，所述反应产物为 2,3,6-三氯-1,3,5-三嗪与 N-丁基-1-丁胺和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物。

表 11—实施例 20-21 的聚合条件

实施例	C ₂ H ₄ lb/hr	C ₃ H ₆ lb/hr	溶剂, lb/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	催化剂 Al ³ 浓度 ppm	催化剂 Al ³ 流速 lb/hr	催化剂 B2 ³ 浓度 ppm	催化剂 B2 ³ 流速 lb/hr	DEZ 浓度 wt%	DEZ 流速 lb/hr	助催化剂 1 浓度 ppm	助催化剂 1 流速 lb/hr	助催化 剂 2 浓度 ppm	助催化剂 2 流速 lb/hr	聚合物中 的 Zn ⁴ ppm	聚合速 率 ⁵ lb/hr	转化 率 ⁶ wt%	聚合物 效率 ⁷ wt%
20	130.7	196.17	712.68	1767	120	499.98	1.06	298.89	0.57	4.809423	0.48	5634.36	1.24	402.45	0.478	131	177	89.25	16.94
21	132.13	199.22	708.23	1572	120	462.4	1.71	298.89	0.6	4.999847	0.47	5706.4	1.61	289.14	1.36	129	183	89.23	17.52

* 对比例, 不是本发明的实施例

1 标准 cm³/min

2 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基给

3 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)·二苄基给

4 通过质量平衡计算的最终产物中锌的 ppm

5 聚合物制备速率

6 反应器中乙烯转化重量百分率

7 效率, 聚合物的千克数/M 的克数, 其中 M 克数 = HF 克数 + Z 克数

适用于织物的本发明纤维

本发明涉及常常适于例如纺织品如衬衫、裤、袜、泳衣等的纤维和织物。该织物可以以任何方式制备，但是通常为机织或针织。本发明的机织织物的特征通常是根据 ASTM D3107 测量的至少约 10%的拉伸率，而本发明的针织织物的特征通常是根据 ASTM D2594 测量的至少约 30%的拉伸率。

所述织物通常包含一种或多种弹性纤维，其中所述弹性纤维包括至少一种乙烯烯烃嵌段聚合物和至少一种适合的交联剂的反应产物。本申请使用的“交联剂”是对一种或多种(优选为多数)纤维进行交联的任何方式。因此，交联剂可以是化学化合物，但是不仅限于此。本申请使用的交联剂也包括在交联催化剂存在或不存在情况下的电子束辐射、 β 射线、 γ 射线、电晕辐射、硅烷、过氧化物、烯丙基化合物和紫外线辐射。美国专利 6803014 和 6667351 披露了可用于本发明实施方案中的电子束辐射方法。通常，以使得织物能够进行染色的量将足够的纤维交联。该量取决于所采用的特定的聚合物和所希望的性质而不同。然而，在一些实施方案中，通过根据实施例 32 中所述的方法形成的凝胶的重量百分数测得的交联聚合物的百分数为至少约 5 重量%，优选为至少约 10 重量%，更优选为至少约 15 重量%，至最多约 75 重量%，优选为最多约 65 重量%，优选为最多约 50 重量%，更优选为最多约 40 重量%。

所述纤维通常具有长丝断裂伸长率，根据 ASTM D2653-01(第一长丝断裂伸长率测试)，该长丝断裂伸长率为大于约 200%，优选为大于约 210%，优选为大于约 220%，优选为大于约 230%，优选为大于约 240%，优选为大于约 250%，优选为大于约 260%，优选为大于约 270%，优选为大于约 280%，并且可以高达 600%。本发明纤维的进一步特征在于：(1)根据 ASTM D2731-01(借助于以成品纤维形式在指定伸长时的力)，在 200%伸长率时的载荷/在 100%伸长率时的载荷的比率大于或等于约 1.5，优选为大于或等于约 1.6，优选为大于或等于约 1.7，优选为大于或等于约 1.8，优选为大于或等于约 1.9，优选为大于或等于约 2.0，优选为大于或等于约 2.1，优选为大于或等于约 2.2，优选为大于或等于约 2.3，优选为大于或等于约 2.4，并且可以高达 4。

所述聚烯烃可选自任何合适的乙烯烯烃嵌段聚合物。具体优选的烯烃嵌段聚合物是乙烯/ α -烯烃互聚物，其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物在交联前具有以

下特性的一种或多种:

(1)具有大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数, 及大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n ; 或者

(2)在利用 TREF 进行分馏时具有至少一种在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于该馏分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数; 或者

(3)具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n 、至少一个以摄氏度计的熔点 T_m 和以克/立方厘米计的密度 d , 其中 T_m 和 d 的数值符合下面的关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或者}$$

(4)具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 且其特征在于 ΔT 和 ΔH 的数值满足下面的关系式, 其中 ΔH 是以 J/g 计的熔化热, ΔT 是以摄氏度计的增量, 该增量被定义为最高 DSC 峰与最高 CRYSTAF 峰之间的温度差:

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且至多 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C},$$

其中所述 CRYSTAF 峰利用至少 5% 的累积的聚合物测定, 如果小于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度为 30°C; 或者

(5)当乙烯/ α -烯烃互聚物基本上不含交联相时, Re 和 d 的数值满足下面的关系式, 其中 Re 是在 300% 的应变和 1 个周期下针对乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测得的弹性回复率百分数, d 是以克/立方厘米计的密度:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ 或者}$$

(6)在利用 TREF 进行分馏时, 具有在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于该馏分所具有的共聚单体摩尔含量比在相同温度区间洗脱的与之相当的无规乙烯互聚物馏分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中该与之相当的无规乙烯互聚物具有与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相同的共聚单体, 且其熔体指数、密度和基于整个聚合物的共聚单体摩尔含量均与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相差 $\pm 10\%$ 以内; 或者

(7)在 25°C 时的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在 100°C 时的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$, 其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比率为约 1:1 至约 9:1。

取决于所需应用, 可以将所述纤维制成任何适合的尺寸和截面形状。对于许多应用, 近似圆形的截面是理想的, 因为这样减少摩擦。然而, 也可以使用其它形状, 例如三叶形或扁平(即, 象“条带”一样的)形状。旦尼尔是纺织术语, 其被定义为纤维每 9000 米长度所具有的克数。优选的旦尼尔尺寸

取决于织物的类型和所期望的应用。通常，针织织物所包含的纤维的大多数具有至少约 1 旦尼尔，优选为至少约 20 旦尼尔，优选为至少约 50 旦尼尔，至最多约 180 旦尼尔，优选为最多约 150 旦尼尔，优选为最多约 100 旦尼尔，优选为最多约 80 旦尼尔。另一方面，机织织物包含的纤维的大多数可具有比针织织物大的旦尼尔，可以高达 3000 旦尼尔。

取决于应用，所述纤维可以呈任何适合的形式，包括短纤维或粘合用纤维(binder fiber)。典型的例子可包括单组分纤维、双组分纤维、熔喷纤维、熔纺纤维或纺粘纤维。在双组分纤维的情况中，它可以具有皮芯结构；海岛结构；并列结构；基质-原纤结构；或扇块馅饼结构(segmented pie structure)。有利的是，可以将常规纤维形成方法用于制备前述纤维。此类方法包括例如美国专利 4340563；4663220；4668566；4322027 和 4413110 中所述的方法。

取决于它们的组成，可以使所述纤维与其它纤维一样或比其它纤维更好地促进加工和从线轴上退绕。普通纤维由于它们的基础聚合物过度地应力松弛，所以当呈圆形截面经常不能提供令人满意的退绕性能。此应力松弛与线轴的存续时间(age)成比例，并可引起位于线轴最表面的长丝在表面上丧失夹持而变成松散的长丝束。然后，当将此含常规纤维的线轴置于积极式喂纱机(即，Memminger-IRO)的卷轴上，并开始旋转至工业速度(即 100 至 300 转/分钟)时，松散的纤维被甩至线轴表面的侧边上，并最终从线轴的边缘滑落。此故障被称作脱轨，其表示了常规纤维从包装的肩部或边缘滑落的趋势，这种趋势扰乱了退绕工艺并最终引起机器停止运转。与常规纤维相比，本文所述的纤维可呈现相同程度的或明显较低程度的脱轨，这允许了更高的生产量。

所述纤维的另一优点是，与常规纤维相比，缺陷(例如织物瑕疵和弹性长丝或纤维断裂)可以相等或减少。即，使用上述纤维可以减少纤维碎片在针床上的积聚，所述纤维碎片在针床上的积聚是当聚合物残留物粘合至织针表面时在圆筒型针织机(circular knit machines)中经常发生的问题。因此，当将纤维在圆筒型针织机上制成例如织物时，所述纤维可以减少残留物导致的相应的织物断裂。

另一优点是，可以将所述纤维在圆筒型机器中针织，其中所述从线轴至织针始终驱动长丝的弹性导纱器为固定式导纱器如陶瓷和金属导纱眼导纱器(eyelet)。相反，一些常规弹性烯烃纤维要求这些导纱器由转动元件如滑轮

组成，以在机器部件如导纱器发热时将摩擦最小化，使得能够在圆筒型针织过程中避免机器停止或长丝断裂。即，通过使用本发明纤维，将对机器的导纱元件的摩擦降低。关于圆筒型针织的其它信息参见例如 Bamberg Meisenbach, "Circular Knitting: Technology Process, Structures, Yarns, Quality", 1995, 将其全部内容通过引用的方式并入本文。

用于所述纤维的乙烯/ α -烯烃互聚物可具有任何密度，但是通常为至少约 0.85 g/cm^3 且优选至少约 0.865 g/cm^3 (ASTM D 792)。相对地，该密度通常低于约 0.93 g/cm^3 ，优选低于约 0.92 g/cm^3 (ASTM D 792)。所述纤维的乙烯/ α -烯烃互聚物的特征在于未交联的熔体指数为约 0.1 克/10 分钟至约 10 克/10 分钟 (ASTM D 1238, 条件 $190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$)。如果期望交联的话，那么按形成的凝胶的重量百分数计交联聚合物的百分数常常为至少 10 wt%、优选至少约 20 wt%、更优选至少约 25 wt%，至最多约 90 wt%、优选最多约 75 wt%。

本发明的纤维的特征还可在于 85°C 时的储能模量，至少约 1.2 MPa，优选至少约 4 MPa，更优选至少约 7 MPa，更优选至少约 9 MPa，更优选至少约 11 MPa，还更优选至少约 12.5 MPa。纤维的储能模量通过动态机械热谱 (Dynamic mechanical-thermal spectroscopy, DMS) 例如以拉伸模式工作的 Rheometrics RSA-2 测量。将单独的交联纤维首先捆成总旦数为 2000 至约 3000 的束纤(bundle)。将 DMS 设置为温度范围： 25°C 至 200°C ，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ，监控并记录各温度时的储能模量。所用的试验频率为在 0.05% 应变条件下 6.28 弧度/秒。计量长度为约 10 mm。

本发明的纤维还能够热固化，即拉至所期望的宽度，该宽度在将包含所述纤维的弹性织物从拉幅机(tenterframe)中释放时得以保持。在约 200°C 的热固化温度时，本发明纤维的热固化效率(如例如下面实施例 26-28 中所述)有利地大于约 60%，优选大于约 75%，更优选大于约 85%，更优选大于约 87%，更优选大于约 88%，更优选大于约 90% 或更高。这是有利的，因为如下面将更具体说明，所述纤维的织物获得了令人惊奇和出乎预料的尺寸稳定性。

添加剂

可以将抗氧化剂(例如，IRGAFOS[®] 168、IRGANOX[®] 1010、IRGANOX[®] 3790 和 CHIMASSORB[®] 944, Ciba Geigy Corp. 制造)添加至乙烯聚合物，以防止在成型或制造操作期间无效降解(undo degradation)，和/或较好地控制接

枝或交联的程度(即,抑制过度胶凝)。为了诸如失活残余催化剂和/或改善加工性能的目的,也可以使用工艺添加剂(In-process additives),例如硬脂酸钙、水、含氟聚合物等。可以将 TINUVIN[®] 770 (得自 Ciba-Geigy)用作光稳定剂。

可以对所述共聚物进行填充或不填充。如果填充,则填料的存在量不应超过会对耐热性或在高温的弹性产生不利影响的量。如果存在,则基于共聚物(或者如果是共聚物和一种或多种其它聚合物的共混物,则基于共混物的总重量)的总重量,填料的量通常为 0.01 至 80 重量%。代表性的填料包括高岭土、氢氧化镁、氧化锌、二氧化硅和碳酸钙。在优选的实施方案(其中存在填料)中,填料包覆有这样的材料,即所述材料将防止或减缓填料否则可能会干扰交联反应的任何趋势。硬脂酸是该填料涂层的实例。

为降低纤维的摩擦系数,可以使用各种纺丝给油制剂,例如分散在纺织用油中的金属皂(参见例如美国专利 3039895 或美国专利 6652599)、基础油中的表面活性剂(参见例如美国公开文本 2003/0024052)和聚烷基硅氧烷(参见例如美国专利 3296063 或美国专利 4999120)。美国专利公开文本 10/933721(作为 US20050142360 出版)披露了纺丝给油组合物,也可以将该纺丝给油组合物用于本申请。

织物

本发明涉及改进的含烯烃嵌段聚合物的纤维的纺织制品。对于本发明,“纺织制品”包括织物以及制品,即,由织物制造的衣物(包括,例如,衣服和其它需要着色的物品)。针织是指用手、用针织织针或在机器上以一系列连接线圈对纱线或丝线进行缠结。本发明可以适用于任何类型的针织,包括例如,经编或纬编、平针针织和圆形针织(circular knitting)。特别优选的经编针织物(warp knits)包括特里科经编织物(tricot)和拉舍尔经编织物(raschel),而优选的纬编针织物(weft knits)包括圆形织物(circular)、平针织物(flat)以及无缝织物(seamless)。然而,当用于其中使用圆型织针的圆形针织(即,以圆形针织)中时,本发明是特别有利的。本发明还可适用于任何类型的机织织物。

本发明的织物优选包含一种或多种弹性纤维,其中所述弹性纤维包含下面物质的反应产物:至少一种乙烯烯烃嵌段聚合物和至少一种交联剂,其中所述乙烯烯烃嵌段聚合物为乙烯/ α -烯烃互聚物,其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物在交联前具有下面特性的一种或多种:

(1)具有大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数,及大于约 1.3 的分子量分

布 Mw/Mn; 或者

(2)在利用 TREF 进行分馏时具有至少一种在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于该馏分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数; 或者

(3)具有约 1.7 至约 3.5 的 Mw/Mn、至少一个以摄氏度的熔点 T_m 和以克/立方厘米计的密度 d , 其中 T_m 和 d 的数值符合下面的关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或者}$$

(4)具有约 1.7 至约 3.5 的 Mw/Mn, 且其特征在于 ΔT 和 ΔH 的数值满足下面的关系式, 其中 ΔH 是以 J/g 计的熔化热, ΔT 是以摄氏度的增量, 该增量被定义为最高 DSC 峰与最高 CRYSTAF 峰之间的温度差:

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且至多 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C},$$

其中所述 CRYSTAF 峰是利用至少 5%累积的聚合物测定的, 如果小于 5%的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度为 30°C; 或者

(5)其特征在于当乙烯/ α -烯烃互聚物基本上不含交联相时, R_e 和 d 的数值满足下面的关系式, 其中 R_e 是在 300%的应变和 1 个周期下针对乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测得的弹性回复率百分数, d 是以克/立方厘米计的密度:

$$R_e > 1481 - 1629(d); \text{ 或者}$$

(6)在利用 TREF 进行分馏时, 具有在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子馏分, 其特征在于该馏分所具有的共聚单体摩尔含量比在相同温度区间洗脱的与之相当的无规乙烯互聚物馏分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中该与之相当的无规乙烯互聚物具有与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相同的共聚单体, 且其熔体指数、密度和基于整个聚合物的共聚单体摩尔含量均与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相差 $\pm 10\%$ 以内; 或者

(7)在 25°C 时的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在 100°C 时的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$, 其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比率为约 1:1 至约 9:1。

与包含其它弹性纤维的织物不同, 本发明的织物可进行连续精练工艺。弹性烯烃纤维(其原料聚合物按 ASTM D276-00a 在任何交联之前测量具有高于 100°C 的熔点)的应用允许连续精练工艺在高于 30°C、优选高于 50°C、更优选高于 70°C 的温度进行, 对于相当部分(优选大部分)的连续精练工艺未导致对织物的早期热定形效应。在对坯织物使用精练工艺时, 避免早期热定形

是期望的,所述坯织物一般在其针织/机织之后经历很少或者不经历松弛,因而具有不是成品中所期望的尺寸。如果在精练期间发生任何量的尺寸定形,那么所得的织物将在已伸展的地方具有其纵向尺寸定形,这最终引起成品织物以后在纵向上具有低的拉伸率和/或差的对热转鼓干燥的尺寸稳定性。

在织物中聚合物的量取决于聚合物、应用和期望的性质而不同。所述织物通常包括至少约 1 重量%,优选为至少约 2 重量%,优选为至少约 5 重量%,优选为至少约 7 重量%的乙烯/ α -烯烃互聚物。所述织物通常包括少于约 50 重量%,优选为少于约 40 重量%,优选为少于约 30 重量%,优选为少于约 20 重量%,更优选为少于约 10 重量%的乙烯/ α -烯烃互聚物。所述乙烯/ α -烯烃互聚物可以呈纤维的形式,以及可以与另一适合的聚合物共混,所述适合的聚合物例如聚烯烃如无规乙烯共聚物、HDPE、LLDPE、LDPE、ULDPE、聚丙烯均聚物、共聚物、塑性体和弹性体、弹塑体(lastol)、聚酰胺等。

所述织物常常包含另一种材料,该材料通常是硬纤维,例如短纤维或长丝(它们各自可以是天然的或人造的)。所述硬纤维可选自例如棉纤维、蚕丝纤维(silk)、仿亚麻纤维(linen)、竹纤维、羊毛纤维、天丝纤维(Tencel)、粘胶纤维(viscose)、玉米纤维、再生玉米纤维、PLA、乳蛋白纤维(milk protein)、大豆纤维、海藻纤维、PES、PTT、PA、聚丙烯、聚酯、芳族聚酰胺、对位芳族聚酰胺(para-aramid)和它们的共混物。所述织物可包含其它材料,例如人造丝(rayon)、尼龙、粘胶纤维、聚酯如微纤维聚酯、聚酰胺、聚丙烯、纤维素、棉、亚麻(flax)、苧麻、大麻、羊毛、蚕丝、仿亚麻、竹、天丝纤维、马海毛、其它天然纤维、其它人造纤维和它们的混合物。所述其它材料常常占织物的大部分。常优选的是弹性纤维之外的其它材料占织物重量的至少约 50%,优选为至少约 60%,优选为至少约 70%,优选为至少约 80%,有时多达 90-95%。

乙烯/ α -烯烃互聚物或所述其它材料可以呈纤维的形式,或者二者均呈纤维的形式。优选的尺寸包括从至少约 1 旦尼尔、优选至少约 20 旦尼尔、优选至少约 50 旦尼尔,至最多约 180 旦尼尔、优选最多约 150 旦尼尔、优选最多约 100 旦尼尔、优选最多约 80 旦尼尔。

特别优选的圆筒形针织物(circular knit fabrics)包括占织物约 5 重量%至约 20 重量%的呈纤维形式的乙烯/ α -烯烃互聚物。特别优选的经编针织物包括占呈纤维形式的织物约 10 重量%至约 30 重量%的呈纤维形式的乙烯/ α -烯

烃互聚物。该经编针织物和圆筒形针织物也常常包含聚酯或微纤维聚酯。

所述织物尤其是针织物在水平方向上、竖直方向上或同时在这两方向上通常具有少于约 5%，优选为少于 4%，优选为少于 3%，优选为少于 2%，优选为少于 1%，优选为少于 0.5%，优选为少于 0.25%的根据 AATCC 135 的洗后收缩率。更具体地，所述织物(在热定形后)在纵向上、横向上或同时纵向上和横向上经常具有约-10%至约+10%，-7%至约+7%，优选为-5%至约+5%，优选为约-3%至约+3%，优选为-2%至约+2%，更优选为-1%至约+1%的根据 AATCC 135 IVAi 的尺寸稳定性。此外，所述织物经常比具有较高交联量的弹性纤维的与之相当的织物具有较小的根据 AATCC 135 IVAi 的洗后收缩率。

若需要的话，可通过控制乙烯/ α -烯烃互聚物和其它材料的类型和量来制备针织织物，以在二维上进行拉伸。针织织物的特征有时可以是根据 ASTM D2594 测量的至少约 30%的拉伸率。类似地，可制备织物以使得根据 ASTM D2594 的纵向和横向的生长小于约 7%、优选小于约 5%、优选小于约 4%、优选小于约 3%、优选小于约 2%、优选小于约 1%、直至低至 0.5%。采用相同试验(ASTM D 2594)，60 秒的纵向生长可以是小于约 15%、优选小于约 12%、优选小于约 10%、优选小于约 8%。相应地，用相同试验(ASTM D 2594)，60 秒的横向生长可以是小于约 20%、优选小于约 18%、优选小于约 16%、优选小于约 13%。对于 ASTM D 2594 的 60 分钟试验，横向生长可以是小于约 10%、优选小于约 9%、优选小于约 8%、优选小于约 6%；而 60 分钟的纵向生长可以是小于约 8%、优选小于约 7%、优选小于约 6%、优选小于约 5%。上述的较低生长允许本发明的织物在温度低于约 180°C、优选低于约 170°C、优选低于约 160°C、优选低于约 150°C 的温度热定形同时仍可对尺寸进行控制。与针织织物相对照，机织织物的特征可以是根据 ASTM D3107 测量的至少约 10%的拉伸率。

根据 AATCC 135 在 40°C 机洗 12 分钟，本发明的织物常常有利地具有从约-5%至约+5%的尺寸稳定性。此外，织物的特征可在于通过 M&S15A 测量的纵向伸长率为至少约 56，优选至少约 58，优选至少约 61，更优选至少约 64。此外，所述织物的特征有时在于根据 ISO5077:1984(41°C 的洗涤和 70°C 的 1 小时转鼓干燥)测量的纵向尺寸稳定性为约-7.5%至约+7.5%，且优选根据 ISO5077:1984(41°C 洗涤和 70°C 转鼓干燥 1 小时)测量的纵向尺寸稳

定性为约-5.5%至约+5.5%。此外,所述织物具有的生长/拉伸比常常小于0.5,优选小于0.4,优选小于0.35,优选小于0.3,优选小于0.25,优选小于0.2,优选小于0.15,优选小于0.1,优选小于0.05。

有利的是,本发明的针织织物可在没有大量断裂情况下和利用包括导纱进料系统、滑轮系统或者它们的组合的针织机进行制备。因此,可在没有大量断裂的情况下以及在广泛的圆筒形针织机中没有脱轨的情况下高产量地制备圆筒形针织弹力织物,该圆筒形针织弹力织物具有改进的模塑性同时具有可接受的尺寸稳定性(纵向和横向)、可接受的生长和收缩率、在低温时控制尺寸的同时进行热定形的能力、低的回潮率。

染色

如果需要的话,本发明的织物可通过基本上任何染色工艺进行染色。对于染色的总说明,可参考 Garry Mock 的 *Fundamentals of Dyeing and Printing*, North Carolina State University 2002, ISBN 9780000033871。本发明织物的一个优点是它们常常可在至少约 130°C 的温度时与染料接触以产生染色织物,其中所述织物具有的生长/拉伸比小于0.5,优选小于0.4,优选小于0.35,优选小于0.3,优选小于0.25,优选小于0.2,优选小于0.15,优选小于0.1,优选小于0.05。有利的是,所得的本发明染色织物的特征常常在于根据 AATCC 评价在按 AATCC61-2003-2A 第一次洗涤之后色彩变化大于或等于约 3.0,优选大于或等于约 3.5,更优选大于或等于约 4.0。另一优点是,本发明织物有时可具有根据 AATCC 评价在按 AATCC61-2003-2A 第二次洗涤之后色彩变化大于或等于约 2.5,优选大于或等于约 3.0,更优选大于或等于约 3.5。本质上这意味着本发明的染色织物在洗涤时比常规的染色织物褪色更少。

本发明的染色织物的特征还在于有利的染色后颜色强度(color strength),即织物颜色更深。例如染色织物的特征常常可在于用光谱光度计测量的染色后颜色强度大于或等于约 600,优选大于或等于约 650,优选大于或等于约 700,优选大于或等于约 750。有利的是,颜色即使在第一和第二洗涤之后也基本上得以保持。例如,所述染色织物的特征可在于按 AATCC61-2003-2A 的第一次洗涤后颜色强度为染色后颜色强度的至少约 90%,优选至少约 95%,更优选至少约 97%,其中颜色强度均用光谱光度计测量。所述染色织物的特征有时还可在于按 AATCC61-2003-2A 的第二次洗涤后颜色强度为染

色后颜色强度的至少约 90%，优选至少约 92.5%，更优选至少约 94%，其中颜色强度均用光谱光度计测量。

抛开任何理论的限制，据信本发明的染色织物染色更深的原因是由于烯烃嵌段聚合物纤维。烯烃嵌段聚合物纤维染色较小的程度，这使得其它材料得以变得颜色更深。另外，当烯烃嵌段聚合物用作纤维时，可在较少纤维断裂的情况下采用较高的染色温度。类似地，据信染色织物在洗涤时褪色较少的原因是烯烃嵌段聚合物纤维染色程度不及用其它聚合物制成的纤维。如此，烯烃嵌段聚合物不会程度大地褪色或渗色。

实施例

实施例 22：70 旦尼尔的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物纤维

将实施例 21 的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物(其在交联前具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 的熔点)用于制造具有近圆形截面的 70 旦尼尔的单丝纤维。在制造纤维之前，向聚合物添加下列添加剂：7000 ppm 的 PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm 的 CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm 的 CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基])和 0.5 wt% 的 TiO_2 。使用以下条件制造纤维：口型剖面(die profile)具有圆形的 0.8 mm 直径，纺丝温度为 295°C ，卷绕机速度为 900 米/分钟，纺丝油剂(spin finish)为 1%，冷拉伸率(cold draw)为 6%，以及线团重量(spool weight)为 300g。然后，使用总共 176.4 kGy 辐射作为交联剂对纤维进行交联。

实施例 23：70 旦尼尔的无规共聚物纤维

将无规乙烯-辛烯共聚物用于制造具有近圆形截面的 70 旦尼尔的单丝纤维。该无规乙烯-辛烯共聚物的特征在于其具有 3 克/10 分钟的熔体指数、 0.875 g/cm^3 的密度以及与实施例 20 类似的添加剂。在制造纤维之前，向聚合物添加下列添加剂：7000 ppm 的 PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm 的 CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm 的 CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]六亚甲

基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]])和 0.5 wt%的 TiO_2 。使用以下条件制造纤维: 口型剖面具有圆形的 0.8 mm 直径, 纺丝温度为 299°C , 卷绕机速度为 1000 米/分钟, 纺丝油剂为 2%, 冷拉伸率为 6%, 以及线团重量为 150g。然后, 使用总共 176.4 kGy 辐射作为交联剂对纤维进行交联。

实施例 24: 包含实施例 22 的纤维的织物 A

由实施例 22 的 70 旦尼尔纤维和西班牙 S.A.的 DEFIBER 提供的 140 旦尼尔聚酰胺 6.6 变形纤维(2 股 70 旦/68 丝)制备织物 A。弹性纤维占织物 A 约 14%, 而聚酰胺占织物 A 约 86%。针织条件、整理步骤和整理后的性质如下:

针织条件:

机器 28G, Mayer Relanit, 30" 直径, 20RPM

单面针织结构

聚酰胺线圈长度 = 3.0 毫米/织针, 也称为喂入速率 = (聚酰胺速率/机器 RPM)/机器织针数

弹性纤维牵伸率(通过关系式聚酰胺速率/弹性纤维喂入速率测量): 3.0X

机器转数: 4000/织物类型

整理步骤:

连续精练:

最高 80°C 的洗浴

织物速率 20 米/分钟

洗浴主要组分: 皂和碳酸钠(苏打灰)的水溶液

聚酰胺的预热定形

拉幅机速度: 16m/min

超喂: 15%

定形宽度: 156cm

最高拉幅机定形温度: 最高 180°C

在加热室中的停留时间: 60 秒

染色

方法: 喷射分散染料染色(Disperse Dyeing in jet)

染色循环: 最高温度 105°C

颜色: 黑色

干燥

拉幅机速度: 16m/min

超喂: 15%

定形宽度: 156cm

最高拉幅机定形温度: 最高 160°C

在加热室中的停留时间: 60 秒

整理后的性质:

宽度 147cm

密度 237g/m²

纵向伸长率: 65% ± 1%, 利用方法 M&S15A

纵向尺寸稳定性: - 4.9%, 利用方法 ISO5077:1984 (41°C 洗涤; 70°C 转鼓干燥 1 小时)

实施例 25: 包含实施例 23 的纤维的织物 B

织物 B 以与实施例 24 的织物 A 基本上相同的方式制备, 不同的是用 70 旦尼尔的实施例 23 纤维代替 70 旦尼尔的实施例 22 纤维。整理后的性质如下:

整理后的性质:

宽度 152cm

密度 208g/m²

纵向伸长率: 55% ± 2%, 利用方法 M&S15A

纵向尺寸稳定性: - 12.2%, 利用方法 ISO5077:1984 (41°C 洗涤; 70°C 转鼓干燥 1 小时)

结果表明: 对于包含其原料聚合物未交联时的熔点高于 100°C 的弹性烯烃纤维的织物 A, 具有(1)较高的纵向伸长率和(2)较高的尺寸稳定性。

实施例 26: 40 旦尼尔的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物纤维

将实施例 20 的交联前熔点大于 100°C 的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物用于制造具有近圆形截面的 40 旦尼尔的单丝纤维。在制造纤维之前,向聚合物添加下列添加剂: 7000 ppm 的 PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm 的 CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm 的 CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]])和 0.5 wt% 的 TiO₂。使用以下条件制造纤维: 口型剖面具有圆形的 0.8 mm 直径,纺丝温度为 299°C,卷绕机速度为 650 米/分钟。然后,使用总共 176.4 kGy 辐射作为交联剂对纤维进行交联。

实施例 27: 40 旦尼尔的无规共聚物纤维

将交联前熔点小于 100°C 的无规乙烯-辛烯共聚物用于制造具有近圆形截面的 40 旦尼尔的单丝纤维。该无规乙烯-辛烯共聚物的特征在于其具有 3 克/10 分钟的熔体指数、0.875 g/cm³ 的密度以及与实施例 20 类似的添加剂。在制造纤维之前,向聚合物添加下列添加剂: 7000 ppm 的 PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm 的 CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm 的 CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]])和 0.5 wt% 的 TiO₂。使用以下条件制造纤维: 口型剖面具有圆形的 0.8 mm 直径,纺丝温度为 299°C,卷绕机速度为 650 米/分钟。然后,使用总共 176.4 kGy 辐射作为交联剂对纤维进行交联。

实施例 28: 40 旦尼尔纤维的热定形和收缩试验

使用图 8 中所示的方法对 40 旦尼尔的实施例 26、实施例 27 和 Lycra™ 纤维进行热定形和收缩试验。将 10 cm 长的弹性纤维以 100% 伸长率(牵伸率 = 2)拉伸,并在伸长状态下暴露于热定形温度(200°C)给定的时间($t = 2$ 分钟)。然后将纤维冷至室温,再释放。将释放 1 分钟后的纤维长度记为 $L_{\text{松弛后}}$ 。再使该纤维暴露于保持在给定温度的热油浴中 30 秒。将收缩后的纤维长度记为 $L_{\text{收缩后}}$ 。

下表 12 显示在 200°C 热定形 2 分钟后的纤维长度。实施例 26 和 27 的纤维具有高的热定形效率。抛开任何的理论限制,这可能是由于在冷却时形成晶体,这些晶体约束于变形的网络的取向中。然而,实施例 26 和 27 的纤维在热定形效率上还存在不同。例如,与实施例 26 的纤维相比,实施例 27 的纤维具有较高的热定形效率(97%)。抛开任何的理论限制,这可以与实施例 27 纤维中的新晶体的均匀分布相关。与实施例 26 和 27 的纤维不同,Lycra™纤维具有低得多的热定形效率(53%)。

表 12: 热定形 200°C 后的纤维长度和热定形效率

	实施例 27	实施例 26	Lycra
纤维长度(cm)	19.7±0.1	19.0±0.2	15.3
热定形效率(%)	97	90	53

在纤维 200°C 时热定形后使其在递升的温度下的油浴中收缩。下表 12a 显示收缩后的纤维长度与收缩温度的函数关系。可看出在 120°C 以下实施例 26 纤维的收缩随收缩温度升高而增加。在 120°C 以上的温度,该纤维的收缩独立于收缩温度。该转变可能对应于实施例 26 纤维的熔点。由于所有的收缩温度均高于实施例 27 纤维的熔点,所有的实施例 27 纤维都几乎收缩至相同的长度。

在低于 120°C 的温度时,实施例 26 纤维具有比实施例 27 纤维更好的尺寸稳定性。具体而言,在热定形后实施例 26 纤维在 90°C 时几乎不收缩。这是有益的,因为进行家庭洗烫和清洗的温度低于 100°C。在高于 120°C 的温度时,实施例 26 纤维呈现收缩。然而,即使在高温如 150°C 时,实施例 26 纤维仍然具有略好于实施例 27 纤维的尺寸稳定性,这如表 12a 中所示。

表 12a: 在不同温度时进行收缩后的纤维长度

	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
纤维长度(cm) 实施例 26	18.65	16.0	12.6	8.3	7.9	8.3	8.65
纤维长度(cm) 实施例 27	7.25	6.5	7.25	7.3	7.2	7.2	7.1
纤维长度(cm) Lycra	14.9						

实施例 29： 40 旦尼尔的具有较高交联度的弹性乙烯/α-烯烃互聚物纤维

将实施例 20 的弹性乙烯/α-烯烃互聚物用于制造具有近圆形截面的 40 旦尼尔的单丝纤维。在制造纤维之前，向聚合物添加下列添加剂：7000 ppm 的 PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm 的 CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm 的 CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]])和 0.5 wt%的 TiO₂。使用以下条件制造纤维：口型剖面具有圆形的 0.8 mm 直径，纺丝温度为 299°C，卷绕机速度为 1000 米/分钟，纺丝油剂为 2%，冷拉伸率为 6%，以及线团重量为 150g。然后，使用总共 176.4 kGy 辐射作为交联剂对纤维进行交联。

实施例 30： 40 旦尼尔的具有较低交联度的弹性乙烯/α-烯烃互聚物纤维

将实施例 20 的弹性乙烯/α-烯烃互聚物用于制造具有近圆形截面的 40 旦尼尔的单丝纤维。在制造纤维之前，向聚合物添加下列添加剂：7000 ppm 的 PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm 的 CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm 的 CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]])和 0.5 wt%的 TiO₂。使用以下条件制造纤维：口型剖面具有圆形的 0.8 mm 直径，纺丝温度为 299°C，卷绕机速度为 1000 米/分钟，纺丝油剂为 2%，冷拉伸率为 2%，以及线团重量为 150g。然后，使用总共 70.4 kGy 辐射作为交联剂对纤维进行交联。

实施例 31： 实施例 29 和 30 的纤维的针织织物的热定形

由实施例 29 的纤维制备圆筒形针织织物(以下称为织物 29)，而由实施例 30 的纤维制备圆筒形针织织物(以下称为织物 30)。所用的硬纱为 150 旦尼尔、96 丝的聚酯。步骤和性质的总结如下：

针织机类型	
	San Da 单面针织 4F
结构	Platting

针距	24G; 2260T
针筒	30 英寸
导纱器	96F
导纱装置(feeder guide)	滑轮
机器类型	1
线圈长度(mm)	3.3
速度(rpm)	20
D.R.	2.7

对织物坯布进行染色,在 95℃ 以不连续喷射方式精练 20 分钟,在 130℃ 染色温度时染色,在 130℃ 时无张力干燥 60 分钟,以及以 60-80 码/分钟在温度 170℃ 时热定形 40-60 秒。尽管常常优选在商业工艺中采用超喂,但是就本实施例而言在热定形工艺过程中不存在经向的超喂。同样,在热定形工艺过程中不存在用于纬向的伸展。

对织物 29 和 30 进行热定形测试。所用的处理顺序是浸湿、脱水甩干、热定形、尺寸稳定性试验。浸湿工艺通过在 90℃ 煮织物来进行。利用拉幅机的热定形工艺这样进行,其中在加热之后在各温度约 100~190℃ 时将织物拉伸至其宽度的 1.1(10%伸长率)或 1.2(20%伸长率)倍 2~3 分钟。表 13 示出了织物 29 和 30 的热定形效率分析的实验设计。

表 13

实验	伸长率	温度(℃)	时间(分钟)
1	20%	170	3
2	20%	180	2
3	20%	180	3
4	20%	190	2
5	10%	100	3
6	10%	130	3
7	10%	150	3
8	10%	170	3

在热定形之后，测试两织物的尺寸稳定性。表 14 示出了上表 13 的实验设计的 AATCC 135 (试验(2)IIIA(II)，在 120°F 时机洗 8 分钟，轻柔循环，再转鼓干燥 - 轻柔)试验结果。如果对热定形应用如表 13 的实验 1-4 中的 20% 应变，那么尺寸稳定性不是介于 -5% 与 +5% 之间(典型的消费者要求)。然而，如果仅应用 10% 应变，那么织物可获得低至 2% 的尺寸稳定性。

表 14: 热定形效率实验的尺寸稳定性结果

纬向尺寸变化	织物 29	织物 30
实验 1	7.2 %	7.2 %
实验 2	7.0 %	6.8 %
实验 3	7.6 %	6.0 %
实验 4	6.4 %	6.8 %
实验 5	4 %	6.0 %
实验 6	2.4 %	4.8 %
实验 7	2.0 %	4.0 %
实验 8	2.0 %	4.0 %

实施例 31: 机织织物

通过下列织造方法，将实施例 27、29 和 30 的纤维用于制备 3 种不同的机织织物：

织物中弹性纤维含量为 2.5%~3.5%，这取决于纤维牵伸
 平纹组织结构
 经纱支数 Ne 50/1 100%棉
 箱幅：~170 cm
 箱处经密(warp density at reed): 36 根/厘米
 纬密：30 纬/厘米
 用于织造样品的纬纱为：

纱线类型	纤维类型
Nm 85 CO + 40 旦尼尔纤维 4.0X 牵伸	实施例 27
Nm 85 CO + 40 旦尼尔纤维 3.6X 牵伸	实施例 29
Nm 85 CO + 40 旦尼尔纤维 3.6X 牵伸	实施例 30

对上面的织物样品进行机洗处理,以促进松弛和收缩以及发展可延展性。处理条件根据改进的 AATCC 135/2A 得以实施, AATCC 135/2A 的改进使得可用于高达 90°C 的洗涤温度。然后对松弛和收缩后的织物样品进行:

- a) 纬向拉伸 10%;
- b) 以受限拉伸形式暴露于 110°C 或 150°C 的温度 3 分钟,通过实验室型拉辐机(Mathis); 以及
- c) 根据 AATCC 135 2A (60°C 洗涤温度 + 转鼓干燥 66±5°C)洗涤, 以按照参考纺织工业要求检查尺寸稳定性。

结果总结于下表 15。

表 15: 施加 10%应变的热定形结果

纱线类型	纤维类型	原始样品, L ₁ (mm)	10%拉伸率, L _s (mm)	在 110°C 热定形、洗涤和转鼓干燥后 L _w (mm)	在 150°C 热定形、洗涤和转鼓干燥后 L _w (mm)	可热定形性 110°C	可热定形性 150°C
Nm 85 CO + 40 旦纤维 4.0X 牵伸	实施例 27	250	275	247	245	-12%	-20%
Nm 85 CO + 40 旦纤维 3.6X 牵伸	实施例 29	250	275	244	250	-24%	0%
Nm 85 CO + 40 旦纤维 3.6X 牵伸	实施例 30	250	275	238	267	-48%	68%

上表 15 中的“可热定形性”(%)定义为: $(L_w - L_1)/(L_s - L_1)$ 。

其中 L_w = 洗涤后样品的计量长度, L_1 = 初始的样品计量长度, L_s = 收缩后样品的计量长度。表 15 显示实施例 29 和 30 的纤维实现了令人惊奇和出乎预料的织物尺寸稳定性。这样的结果常常可通过在最低温度 150°C 时处理来获得。现有技术的纤维不保持已赋予的变形,即使在暴露于 150°C 的温度时也是如此。

按下列条件对实施例 29 和 30 的纤维的机织织物进行进一步的试验:

- a. 纬向拉伸 30%;
 - b. 以受限拉伸形式暴露于 110°C 或 150°C 或 180°C 的温度 3 分钟,通过实验室型拉辐机(Mathis); 以及
 - c. 根据 AATCC 135 2A (60°C 洗涤温度 + 转鼓干燥 66±5°C)洗涤。
- 未对实施例 27 的纤维的机织织物进行试验,这是因为它的伸长不能达

到原始的松弛后长度的 30%。结果示于下表 16。

表 16: 施加 30%应变的热定形结果

纱线类型	纤维类型	原始样品, L1 (mm)	30%拉伸率, Ls (mm)	在 110°C 热定形、洗涤和转鼓干燥后 Lw (mm)	在 150°C 热定形、洗涤和转鼓干燥后 Lw (mm)	在 180°C 热定形、洗涤和转鼓干燥后 Lw (mm)	可热定形性 110°C	可热定形性 150°C	可热定形性 180°C
Nm 85 CO + 40 旦纤维 3.6X 牵伸	实施例 29	300	390	303	355	352	3%	61%	58%
Nm 85 CO + 40 旦纤维 3.6X 牵伸	实施例 30	300	390	312	365	371	13%	72%	79%

表 16 显示实施例 29 和 30 的纤维实现了令人惊奇和出乎预料的织物尺寸稳定性。这样的结果常常可通过在最低温度 150°C 时处理来获得, 因而无需高于 150°C 的处理温度。

实施例 32: 不同的纤维交联量

将实施例 20 的弹性乙烯/ α -烯烃互聚物用于制备具有近圆形截面的 40 旦尼尔的单丝纤维。在制造纤维之前, 向聚合物添加下列添加剂: 7000 ppm PDMSO(聚二甲基硅氧烷)、3000 ppm CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮)和 3000 ppm CHIMASORB 944(聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-均-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基]])和 0.5 wt% 的 TiO_2 。使用以下条件制造纤维: 口型剖面具有圆形的 0.8 mm 直径, 纺丝温度为 299°C, 卷绕机速度为 650 米/分钟, 纺丝油剂为 2%, 冷拉伸率为 6%, 以及线团重量为 150g。然后使用不同量的电子束辐射作为交联剂将纤维交联。

凝胶含量与辐射量关系示于图 9。通过量取约 25 mg 纤维样品(保留 4 位有效数字)确定凝胶含量。然后将该样品在加盖的 2-打兰(dram)瓶中与 7 ml 二甲苯结合。将该瓶在 125°C 至 135°C 加热 90 分钟, 且每 15 分钟倒转混合(即上下翻转瓶子)以提取基本上所有未交联的聚合物。一旦该瓶冷却至约 25°C, 便将二甲苯从凝胶中析出。并用少量新鲜的二甲苯在小瓶中漂洗该凝胶。将漂洗过的凝胶转移至一配衡的铝制称量盘中。将具有凝胶的配衡的盘

在 125°C 真空干燥 30 分钟以通过蒸发除去二甲苯。将具有干燥的凝胶的盘在分析天平上称重。基于提取的凝胶重量和原始的纤维重量计算凝胶的含量。图 9 表明当电子束剂量增加时, 交联量(凝胶含量)也增加。本领域技术人员应该理解的是, 交联量与电子束剂量之间的精确关系可以受到给定聚合物的性质(例如分子量或熔体指数)的影响。

实施例 33: 储能模量测量

实施例 26 和实施例 27 的纤维在不同温度时的储能模量通过动态机械热谱(DMS)利用以拉伸模式工作的 Rheometrics RSA-2 测量。

将单独的实施例 26 交联纤维首先捆成总旦数为约 2000 至约 3000 的束纤。将 DMS 设置为温度范围: 25°C 至 200°C, 以 3°C/min, 监控并记录各温度时的储能模量。所用的试验频率为在 0.05%应变条件下 6.28 弧度/秒。计量长度为约 10 mm。将储能模量以温度的函数作图, 结果示于图 10。

接着, 将单独的实施例 27 交联纤维捆成总旦数为约 2000 至约 3000 的束纤。将 DMS 设置为温度范围: 25°C 至 200°C, 以 3°C/min, 监控并记录各温度时的储能模量。所用的试验频率为在 0.05%应变条件下 6.28 弧度/秒。计量长度为约 10 mm。将储能模量以温度的函数作图, 结果示于图 10。

图 10 显示: 例如, 实施例 26 在 85°C 时的储能模量为约 13.6 MPa, 而实施例 27 在 85°C 时的储能模量为 0.89 MPa。

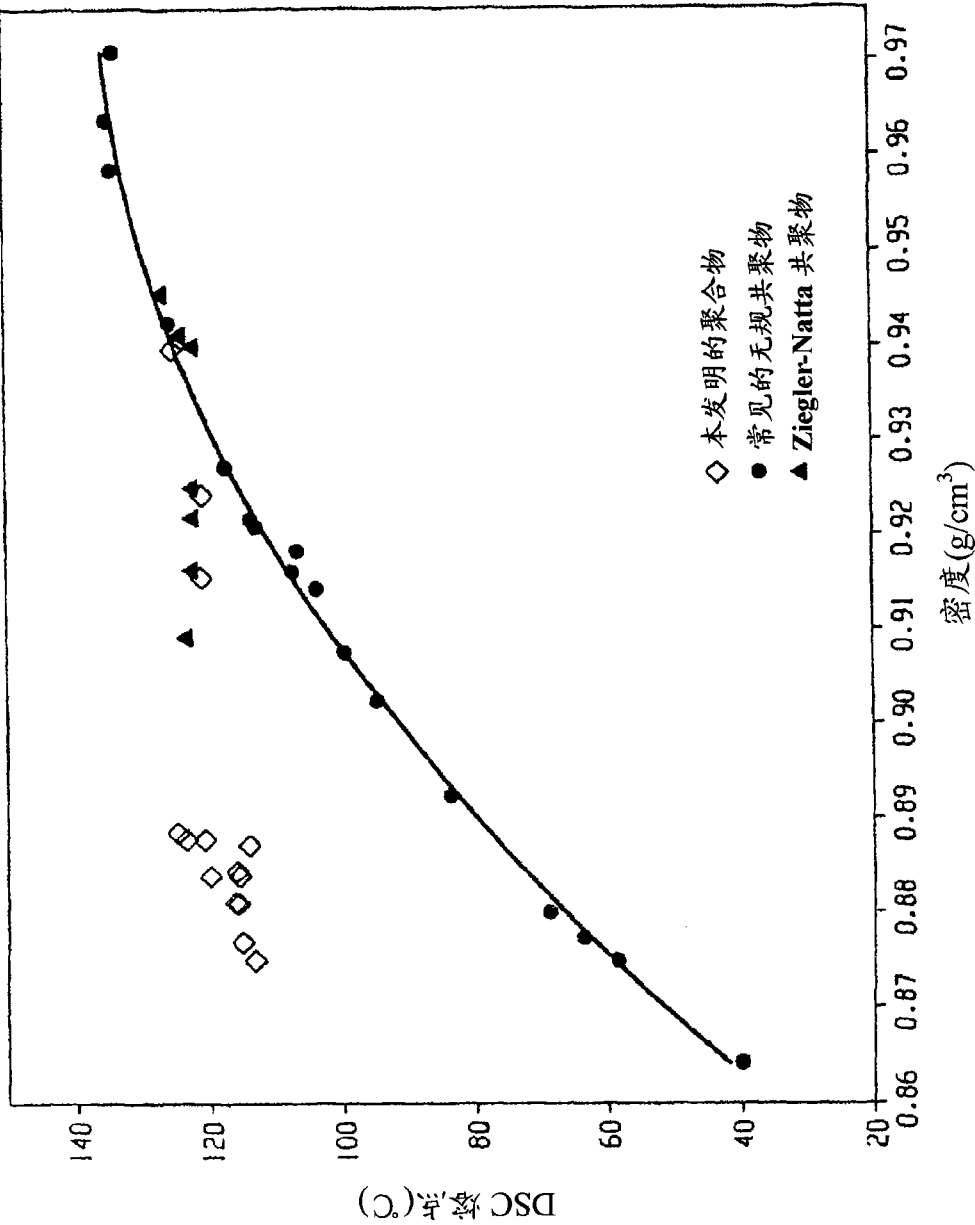


图 1

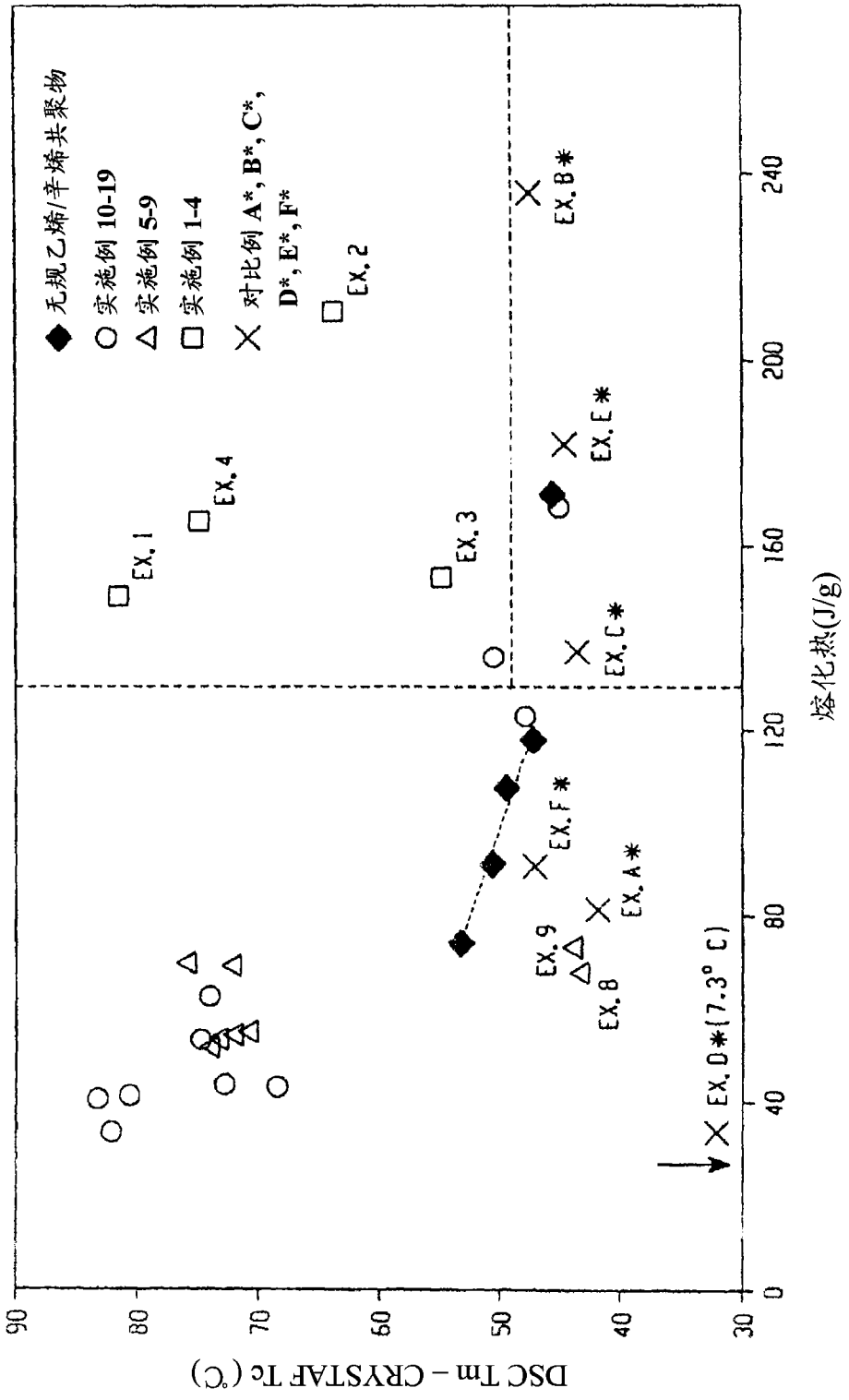


图 2

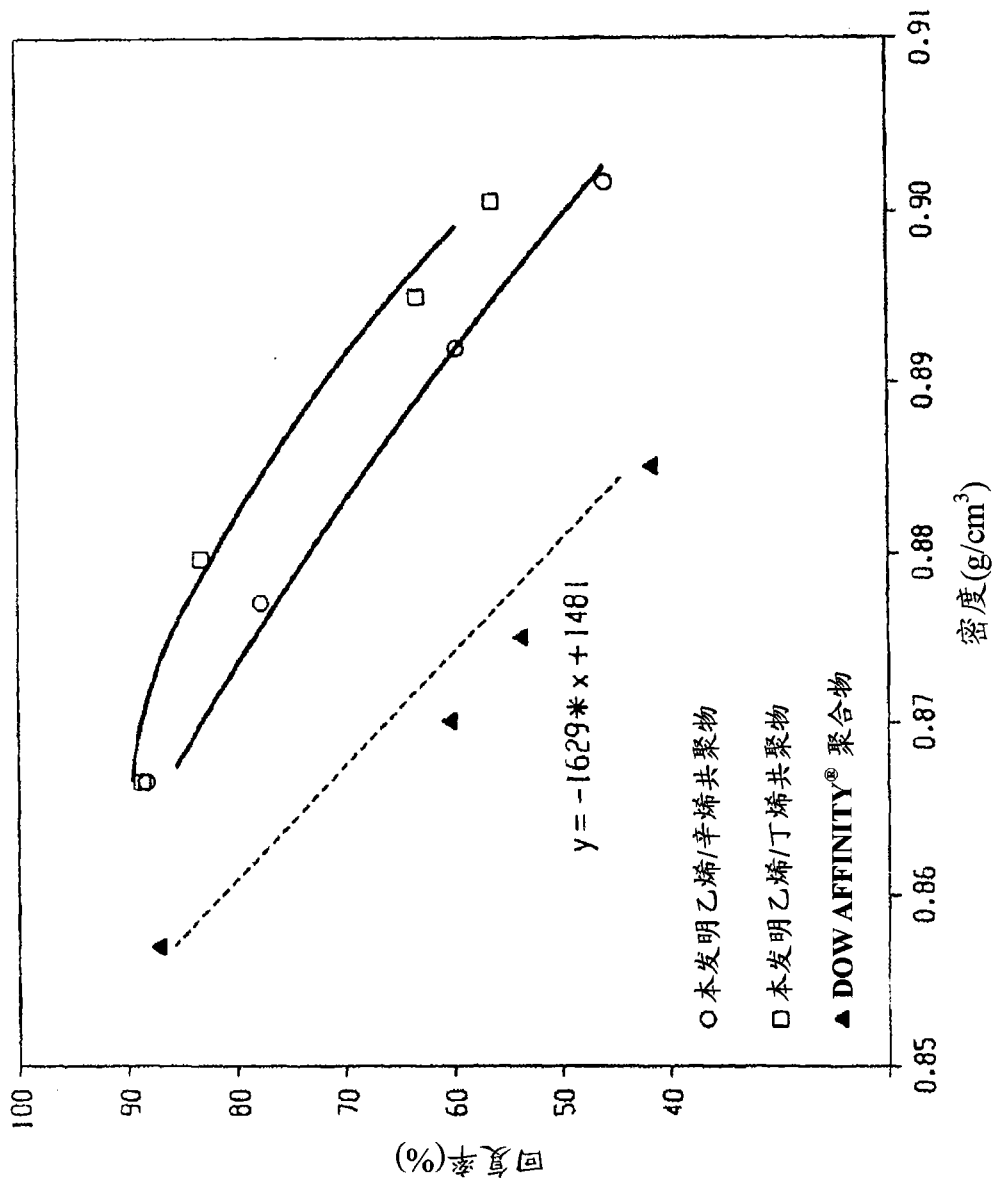


图 3

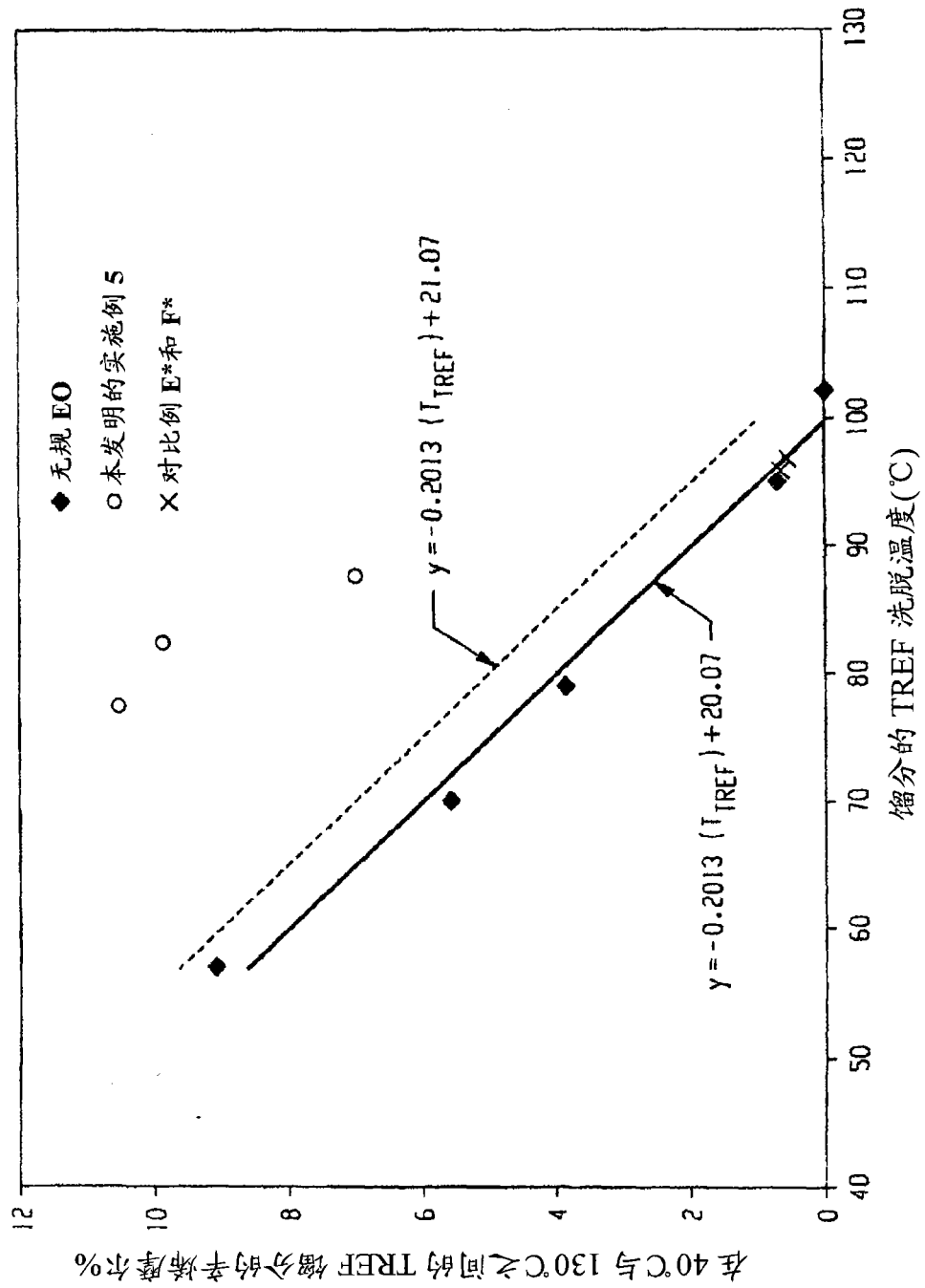


图 4

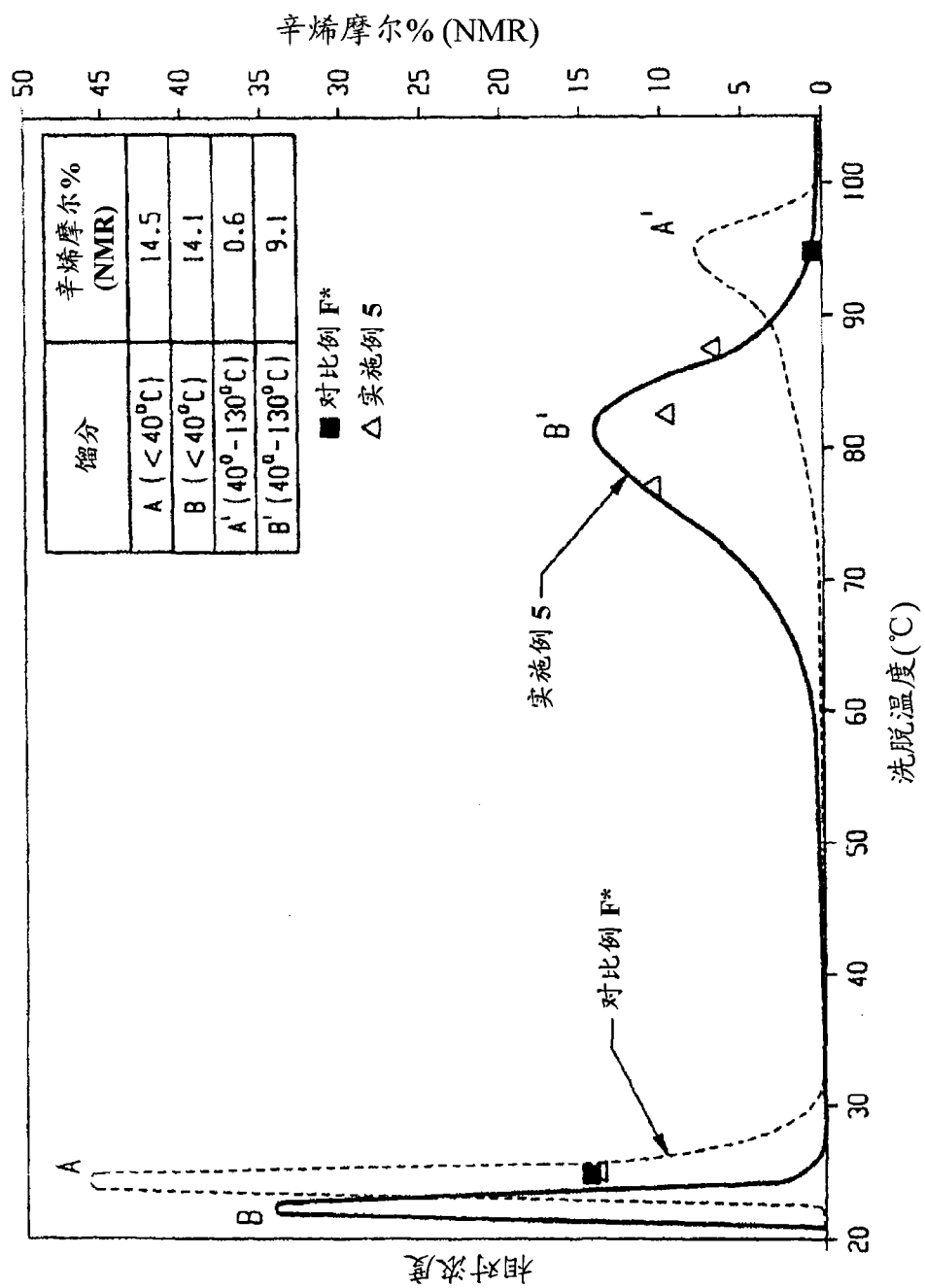


图 5

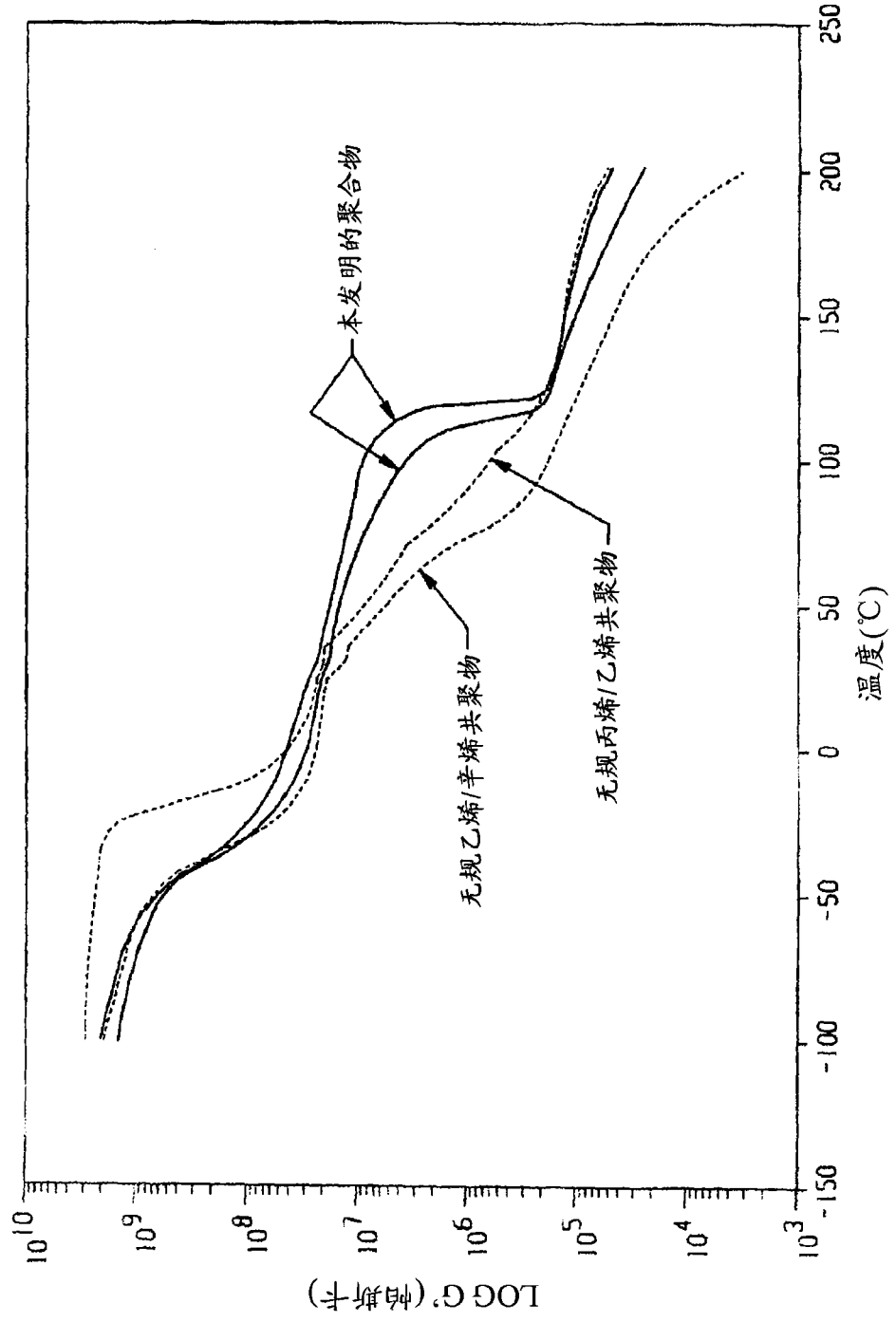


图 6

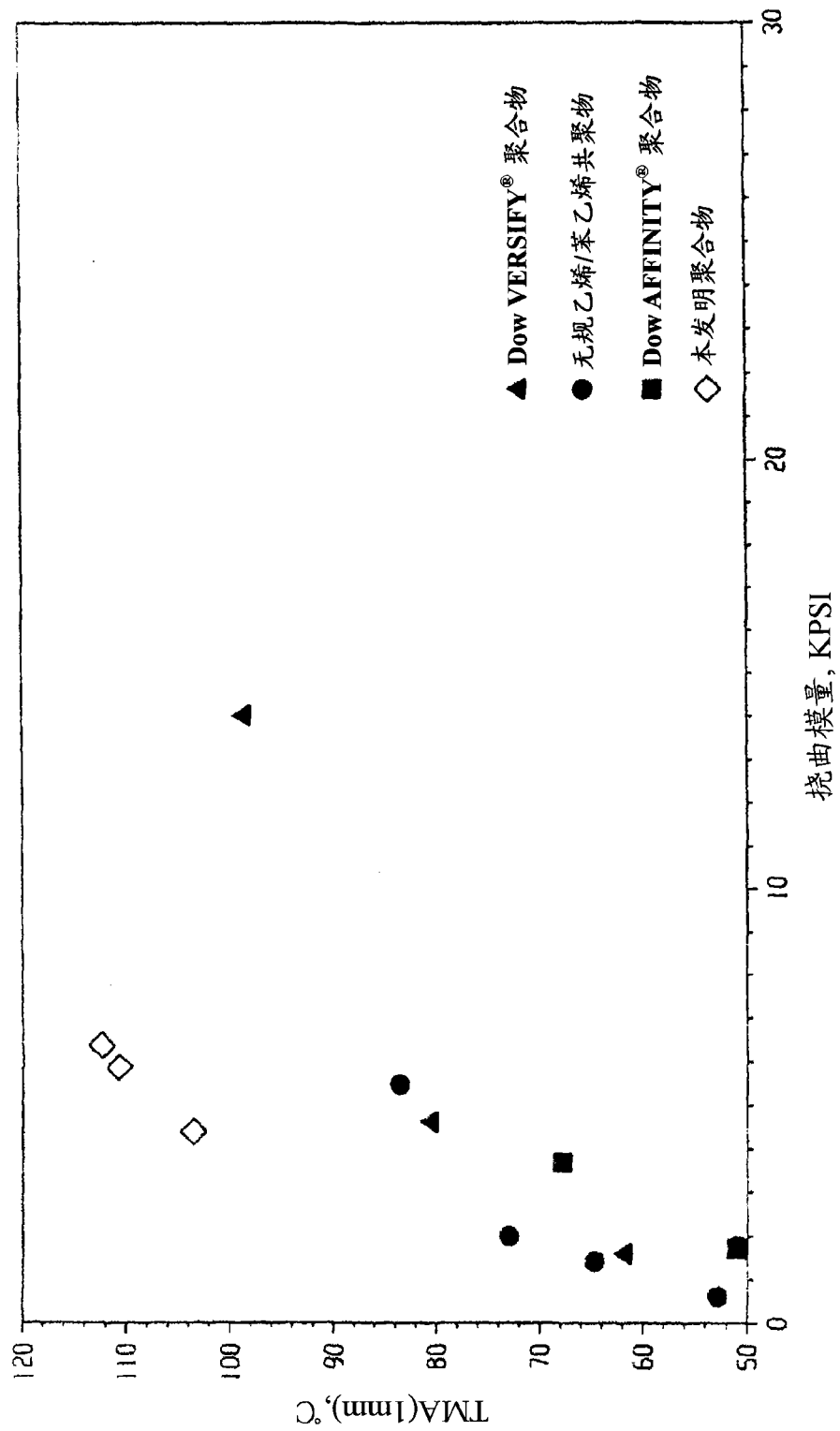


图 7

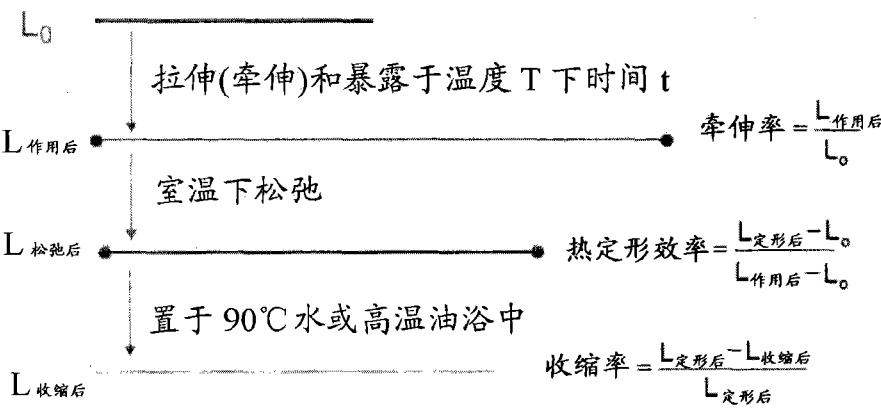


图 8

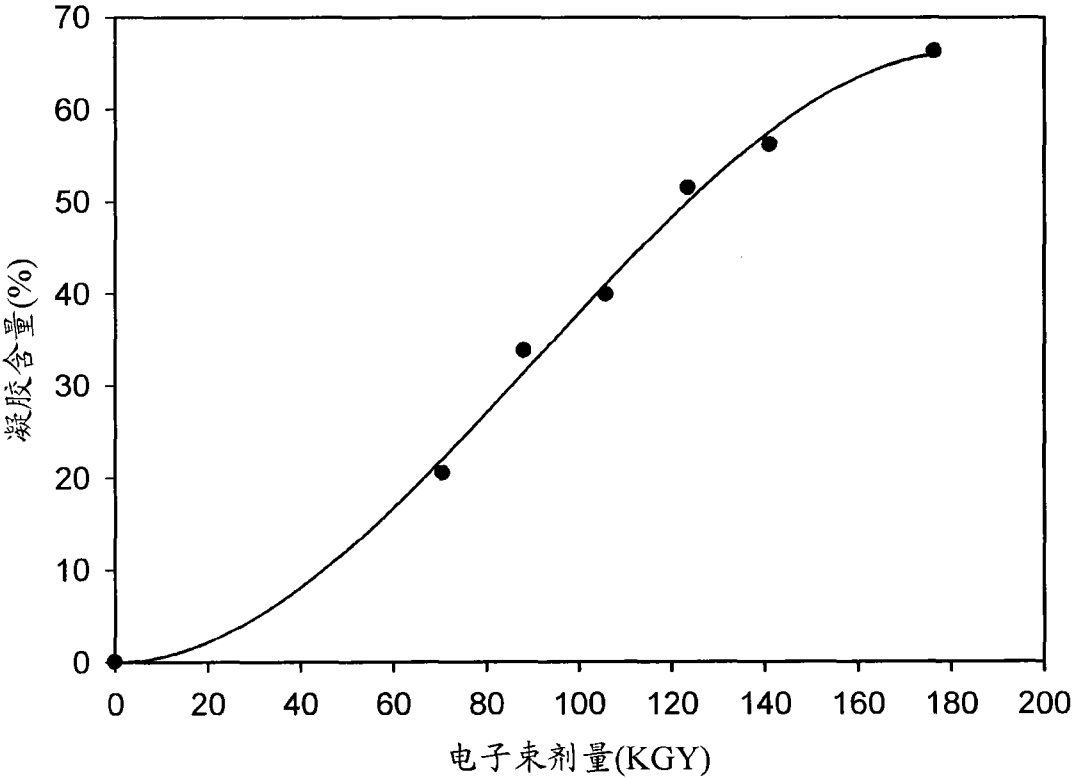


图 9

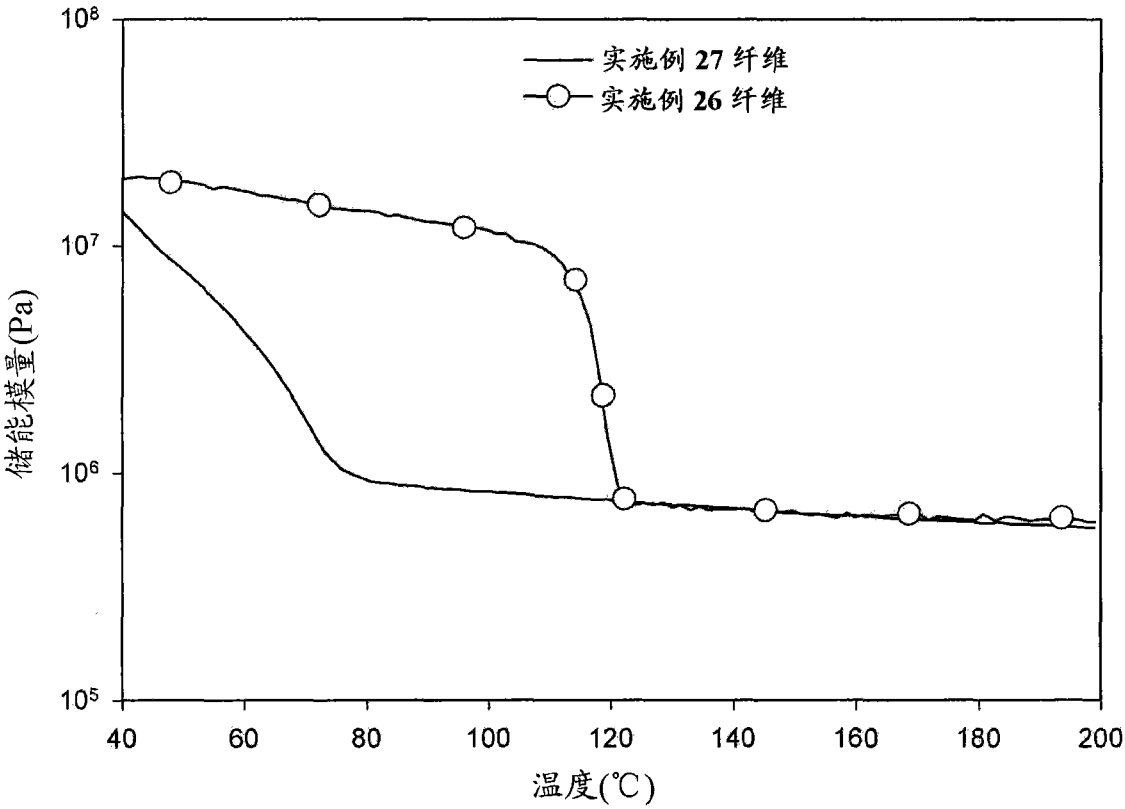


图 10