

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 23/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380107851.6

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439442C

[22] 申请日 2003.11.5

[21] 申请号 200380107851.6

[30] 优先权

[32] 2002.11.5 [33] US [31] 10/289,168

[32] 2003.5.5 [33] US [31] 10/429,651

[86] 国际申请 PCT/US2003/035455 2003.11.5

[87] 国际公布 WO2004/041928 英 2004.5.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.28

[73] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 Y·W·张 C·F·迪尔

L·G·黑兹利特

[56] 参考文献

CN1265692A 2000.9.6

WO0192404A1 2001.12.6

US6245856B1 2001.6.12

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 2 页 说明书 51 页 附图 19 页

[54] 发明名称

热塑性弹性体组合物

[57] 摘要

一种独特的热塑性烯烃组合物，含有：(a) 至少 40wt% 的丙烯 - α 烯烃共聚物，基于组合物中聚合物的总重量，该丙烯 - α 烯烃共聚物含有 (1) 至少 60wt% 衍生自丙烯的单元；至少 6wt% 衍生自 α 烯烃的单元；小于 3.5 的分子量分布；宽组成分布；和 (b) 至少 20wt% 的聚丙烯，基于组合物中聚合物的总重量，该聚丙烯含有至少 93wt% 衍生自丙烯的单元；大于 3.5 的分子量分布；比丙烯 - α 烯烃共聚物显示的熔化热更大的熔化热；和至少 120°C 的熔点 T_{max} 。

1.一种热塑性烯烃组合物，包括：

(a)至少 40 重量%的丙烯- α 烯烃共聚物，以组合物中聚合物的总重量计，该丙烯- α 烯烃共聚物含有：

- (1)至少 60 重量%衍生自丙烯的单元；
- (2)至少 6 重量%衍生自 α 烯烃的单元；
- (3)小于 3.5 的分子量分布；
- (4)偏度指数大于-1.20 的宽组成分布；和

(b)至少 20 重量%的聚丙烯，以组合物中聚合物的总重量计，该聚丙烯含有：

- (1)至少 93 重量%衍生自丙烯的单元；
- (2)大于 3.5 的分子量分布；
- (3)比丙烯- α 烯烃共聚物显示的熔化热更大的熔化热；和
- (4)至少 120°C 的熔点 $T_{\max}$ ；

该热塑性烯烃组合物进一步包括弹性体组分，其中所述弹性体组分的玻璃化转变温度低于丙烯- α 烯烃共聚物的玻璃化转变温度，和

所述共聚物加弹性体的总重量%是至少 40 重量%且小于 80 重量%，以组合物中聚合物的总重量计。

2. 权利要求 1 的热塑性烯烃组合物，其中所述丙烯- α 烯烃共聚物具有小于 40 焦耳/克的熔化热和小于-10°C 的玻璃化转变温度。

3. 权利要求 1 的热塑性烯烃组合物，其中所述丙烯- α 烯烃共聚物的特征为具有在 14.6 和 15.7ppm 的对应于区误差的 ^{13}C NMR 峰，所述峰的程度相同。

4. 权利要求 1 的热塑性烯烃组合物，其中所述丙烯- α 烯烃共聚物是丙烯-乙烯共聚物。

-
- 5.权利要求 1 的热塑性烯烃组合物,其中所述丙烯- α 烯烃共聚物和弹性体组分一起组成热塑性烯烃组合物的聚合物总重量的 50 重量%-70 重量%。
- 6.权利要求 1 的热塑性烯烃组合物,其中所述丙烯- α 烯烃共聚物在组合物中的重量百分比大于弹性体组分的重量百分比。
- 7.权利要求 4 的热塑性烯烃组合物,其中丙烯-乙烯共聚物含有 10-15 重量%衍生自乙烯的单元。
- 8.权利要求 1 的热塑性烯烃组合物,其中所述丙烯- α 烯烃共聚物的上部温度四分位范围大于 4℃。

热塑性弹性体组合物

技术领域

本发明的领域是柔性热塑性烯烃共混物。

背景技术

柔性热塑性烯烃共混物广泛用于商业应用，如盖屋顶膜和地膜、汽车内部皮层、和墙壁覆盖物。这些应用典型地要求柔韧性、拉伸强度、延伸性、自热粘性、抗撕裂和刺穿性、耐热性、和低温柔韧性的优异平衡。

柔性热塑性烯烃共混物典型地是聚丙烯与弹性体，如乙烯-丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丙烯-二烯烃橡胶(EPDM)、弹性丙烯- α 烯烃共聚物、和弹性乙烯- α 烯烃共聚物的共混物。聚丙烯典型地向共混物提供拉伸强度和耐热性，而弹性体提供柔韧性、延伸性和良好的自热粘性。

PCT 公开 WO 00/69965 描述了采用与聚丙烯结合的丙烯共聚物的热塑性塑料填充膜。在此参考文献中公开的丙烯共聚物同时具有窄组成分布(即均匀的组成分布)和窄分子量分布。相信具有窄组成分布的丙烯共聚物的使用限制共混物的热密封性窗(window)并降低在聚丙烯组分和弹性体组分之间的兼容性。对于本发明的目的，热密封性窗描述为如下的温度范围，在该温度范围内共混物显示适当的密封起始温度，而同时保持足够的自热粘性强度。

可以通过增加丙烯- α 烯烃共聚物在共混物中的相对数量和/或通过加入另外的组分如工艺油来降低密封起始温度。然而，这些类型的变化也降低从共混物制备的制品的耐热性、拉伸强度和热粘性性能。

需要的是柔性热塑性烯烃共混物，该共混物显示柔韧性、拉伸强度、延伸性的优异平衡，并具有宽的热密封性窗和良好的耐热性。令人惊奇地，本发明人发现如下物质的柔性热塑性烯烃共混物提供更好的物理性能：(a)全同立构聚丙烯，和(b)具有基本全同立构丙烯序列并

显示窄分子量分布的丙烯- α 烯烃共聚物，如防刺穿性和撕裂，更高的最终密封强度和拉伸强度；且宽组成分布提供在共混物组分之间的改进兼容性，它导致柔韧性、耐热性、延伸性、拉伸强度、抗撕裂性和改进的热密封性窗的优异平衡。进一步相信根据本发明的丙烯- α 烯烃共聚物(除窄 MWD 以外它还具有宽组成分布)的使用使得高性能共混物的开发成为可能，该开发包括更大的配制灵活性和关于使用的聚丙烯和丙烯- α 烯烃共聚物的组成范围的性能平衡。

发明内容

令人惊奇地发现以下所述的丙烯- α 烯烃共聚物和聚丙烯的共混物提供具有物理性能优异平衡的改进的柔性热塑性烯烃共混物。

本发明的第一方面是一种热塑性烯烃组合物，该组合物含有：

(a) 以组合物中聚合物的总重量计，至少 40 重量%丙烯- α 烯烃共聚物，该丙烯- α 烯烃共聚物含有至少 60 重量%衍生自丙烯的单元；至少 6 重量%衍生自 α 烯烃的单元；小于 3.5 的分子量分布；和偏度指数大于-1.20 的宽组成分布；和(b)以组合物中聚合物的总重量计，至少 20 重量%聚丙烯，该聚丙烯含有至少 93 重量%衍生自丙烯的单元；大于 3.5 的分子量分布；比丙烯- α 烯烃共聚物显示的熔化热更大的熔化热；和至少 120°C 的熔点 $T_{\max}$ ；该热塑性烯烃组合物进一步包括弹性体组分，其中所述弹性体组分的玻璃化转变温度(T_{gc})低于 T_{gp} ，和所述共聚物加弹性体的总重量%是至少 40 重量%且小于 80 重量%。

本发明的第二方面是一种热塑性烯烃组合物，该组合物含有：(a) 至少 40wt%丙烯- α 烯烃共聚物，基于组合物中聚合物的总重量，该丙烯- α 烯烃共聚物含有至少 60wt%衍生自丙烯的单元；至少 5wt%衍生自 α 烯烃的单元；小于 3.5 的分子量分布；和宽的组成分布；(b)至少 20wt%聚丙烯，基于组合物中聚合物的总重量，该聚丙烯含有至少 93wt%衍生自丙烯的单元；比丙烯- α 烯烃共聚物显示的熔化热更大的熔化热；和至少 120°C 的熔点 $T_{\max}$ ；和(c)至少 10wt%乙烯- α 烯烃弹性体，基于组合物中聚合物的总重量。

本发明的第三方面是一种热塑性烯烃组合物，该组合物含有：(a) 至少 40wt%丙烯- α 烯烃共聚物，基于组合物中聚合物的总重量，该丙

烯- α 烯烃共聚物含有至少 60wt%衍生自丙烯的单元；至少 6wt%衍生自 α 烯烃的单元；小于 3.5 的分子量分布；和宽的组成分布；和(b)至少 20wt%丙烯抗冲共聚物，基于组合物中聚合物的总重量。

附图简述

图 1A 和 1B 分别显示对比例 1 的丙烯/乙烯(P/E)共聚物和实施例 2 的 P/E*共聚物的 DSC 加热曲线的比较。

图 2 显示本发明的丙烯- α 烯烃共聚物,特别是 P/E*共聚物,与在同等结晶度下使用金属茂催化剂(催化剂 A)制备的丙烯-乙烯共聚物(P/E)的 T_g 数据的比较。

图 3 显示金属茂催化 P/E 共聚物和本发明的 P/E*共聚物的 TREF 曲线的比较。

图 4 显示使用催化剂 C 制备的实施例 2 的 P/E*共聚物产物的 ¹³C NMR 光谱。

图 5 显示使用催化剂 C 制备的实施例 2 的共聚物产物的 ¹³C NMR 光谱。此光谱在相对于图 4 的放大 Y 轴比例下显示以更清楚地显示区误差(regio-error)峰。

图 6 显示使用金属茂催化剂 A 制备的对比例 1 的 P/E 共聚物产物的 ¹³C NMR 光谱,展示在 15ppm 周围区域中不存在区误差峰。

图 7 显示常规金属茂催化的 P/E 共聚物和本发明的 P/E*共聚物的 E 弯曲对 T_{max} 的比较。

图 8 显示常规金属茂催化的 P/E 共聚物和本发明的 P/E*共聚物的 E 弯曲对摩尔%乙烯的比较。

图 9 是比较本发明的 P/E*共聚物对各种常规热塑性弹性体的弹性的柱形图。

图 10 显示实施例 11 样品 11-8 的热密封行为。

图 11A 和 21B 显示各种催化剂的化学结构。

图 12 显示本发明的 P/E*共聚物和本领域已知的几种 P/E 共聚物的偏度指数的比较。

图 13 比较实施例 8 的样品 8 和 22a 的熔融吸热线。

图 14 展示对于在实施例 8 中所述的本发明 P/E*共聚物的样品,在峰熔融温度中向更低温度的移动。

图 15 是在其下大约 1%结晶度保留在实施例 8 的 DSC 样品中的温度的图。

图 16 显示作为实施例 8 各种样品熔融热的函数, 相对于熔融吸热线一次阶矩的方差。

图 17 显示作为实施例 8 各种样品熔融热的函数, 由熔融热规格化的最大热流量。

图 18 说明最后部分的结晶度在本发明聚合物中消失的速率显著低于金属茂聚合物。

定义

" T_{mc} "表示在其下熔融结束的温度, 由以下说明的差示扫描量热法过程测定该温度。

" T_{max} "表示峰熔融温度, 由以下说明的差示扫描量热法过程测定该温度。

"金属茂催化的聚合物"或相似术语表示在金属茂催化剂存在下制备的任何聚合物。

"无规共聚物"表示其中共聚单体沿聚合物链无规分布的共聚物。

"丙烯无规共聚物"表示包括至少 60wt%衍生自丙烯的单元的丙烯和乙烯的无规共聚物。

"抗冲共聚物"表示两种或更多种聚合物, 其中一种聚合物分散在其它聚合物中, 典型地一种聚合物构成基体相和其它聚合物构成弹性体相。基体聚合物典型地是结晶聚合物例如, 聚丙烯均聚物或聚丙烯共聚物, 而构成弹性体相的聚合物典型地是橡胶或弹性体例如, EP 或 EPDM 橡胶。形成弹性体相的聚合物典型地包括 5-50, 优选 10-45 和更优选 10-40wt%抗冲聚合物。

"丙烯抗冲共聚物"表示如下的抗冲共聚物, 其中聚丙烯共聚物或丙烯均聚物形成抗冲共聚物的基体。

"丙烯均聚物"和相似术语表示完全或基本全部由衍生自丙烯的单元组成的聚合物。

"聚丙烯共聚物"和相似术语表示包括衍生自丙烯和乙烯和/或一种或多种不饱和共聚单体的单元的聚合物。术语"共聚物"包括三元共聚物、四元共聚物等。

"聚丙烯"表示丙烯均聚物、丙烯无规共聚物、聚丙烯共聚物或丙烯

抗冲共聚物。

对元素周期表的所有参考应当表示由 CRC Press, Inc., 2001 出版和版权所有的元素周期表。同样，对族的任何参考应当表示使用 IUPAC 命名系统在此元素周期表中反映的族。对于美国专利实务的目的，在此提及的任何专利，专利申请或公开文献的内容由此以全文引入作为参考，特别是关于本领域中分析或合成技术和普通知识的公开内容。

术语“包括(comprising)”及其衍生术语不希望排除任何另外的组分、步骤或过程的存在，而不管在此是否公开了它们。为避免任何疑惑，通过术语“包括”的使用在此要求的所有组合物可包含任何另外的添加剂、佐剂、或者是聚合物或不是聚合物的化合物，除非进行了相反地说明。相反，术语“基本由...组成”从任何继续的叙述范围排除任何其它的组分、步骤或过程，对操作性没有明显影响的那些除外。术语“由...组成”排除未具体说明或列出的任何组分、步骤或过程。除非另外说明，术语“或”表示所列的元素单独及其任何结合。

术语“杂”或“杂原子”表示非碳原子，特别地 Si、B、N、P 或 O。“杂芳基”，“杂烷基”，“杂环烷基”和“杂芳烷基”分别表示芳基，烷基，环烷基，或芳烷基，其中至少一个碳原子由杂原子替换。“惰性取代的”表示不破坏本发明操作性的配体上的取代基。优选的惰性取代基是卤素、二(C₁₋₆ 烷基)氨基、C₂₋₆ 亚烷基氨基、C₁₋₆ 卤代烷基、和三(C₁₋₆ 烷基)甲硅烷基。在此使用的术语“聚合物”包括如下两者：均聚物，即从单一反应性化合物制备的聚合物；和共聚物，即由至少两种聚合物形成反应性、单体化合物的反应制备的聚合物。

优选实施方案的描述

共混物

本发明的柔性热塑性聚烯烃共混物包括至少 40wt% 丙烯- α 烯烃共聚物，优选 40wt%-80wt%，基于共混物中存在的聚合物总重量。共混物进一步包括至少 20wt% 聚丙烯，优选至少 30wt%，基于共混物中存在的聚合物总重量。

丙烯- α 烯烃共聚物形成共混物的连续相，其位单独的连续相或与聚丙烯的共连续相。

非必要地，共混物包括丙烯- α 烯烃共聚物以外的弹性体组分。优选地，弹性体组分存在的重量百分比比丙烯- α 烯烃共聚物低。丙烯- α 烯烃共聚物加弹性体组分的总 wt% 优选是共混物中存在的总聚合物的至少 40wt%(更优选 50wt%)和优选小于 80wt%(更优选 70wt%)。

共混物也可以包括另外的组分，如有机和无机填料、聚合物添加剂(如抗氧剂(如受阻酚或亚磷酸酯)、光稳定剂(如受阻胺)、防粘连剂和增滑剂、增塑剂(如邻苯二甲酸二辛酯或环氧大豆油)、加工助剂(如油，硬脂酸或其金属盐))、着色剂或颜料，达到它们不干扰本发明共混物所需的物理性能的程度。以本领域技术人员已知的功能当量数量采用添加剂。

本发明的柔性热塑性聚烯烃共混物显示物理性能优异平衡。典型地由从柔性热塑性聚烯烃共混物形成的制品显示的性能包括：小于 50,000p.s.i.，优选小于 40,000p.s.i.，更优选小于 30,000p.s.i.，和在一些情况下(如当丙烯- α 烯烃共聚物包括三元共聚物时)小于 20,000 p.s.i.，优选小于 10,000 p.s.i.的拉伸 2%正割模量(根据 ASTM D882 测量)；至少 1,000p.s.i.，优选至少 1,500 p.s.i.，更优选至少 2,000p.s.i.的，和当丙烯-乙烯共聚物是丙烯- α 烯烃共聚物时，优选至少 2,500p.s.i.，更优选至少 3,000p.s.i.，和在一些情况下大于 4,000 p.s.i.的拉伸强度(根据 ASTM C412 测量)；至少 500%，优选在 600%和在一些情况下大于 700%的拉伸伸长率(根据 ASTM C412 测量)；至少 100℃，优选至少 110℃；和对于其中热稳定性是关键的一些应用，优选至少 120℃，更优选至少 130℃的 TMA；至少 40℃，优选至少 45℃，更优选至少 50℃，和在一些情况下至少 60℃，优选至少 70℃的维卡软化温度(根据 ASTM D1525 测量)；小于-10℃，优选小于-15℃，更优选小于-20℃的玻璃化转变温度 Tg(由 DSC 测量)。

在此公开的本发明共混物可以在反应器中制备(采用具有多个聚合步骤的单个反应器和/或采用并联或串联操作的多个反应器(间歇和/或连续))。或者，可以使用如下设备，如挤出机、共混机、混合罐、密炼机、和其它设备和/或本领域技术人员已知的工艺物理混合共混物的组分。

丙烯- α 烯烃共聚物

本发明的丙烯- α 烯烃共聚物典型地包括数量为共聚物至少 60wt% 的衍生自丙烯的单元。对于丙烯-乙烯共聚物，衍生自丙烯的单元是优选共聚物的至少 80wt% 和更优选至少 85wt%。对于为三元共聚物的丙烯- α 烯烃共聚物，衍生自丙烯的单元的 wt% 优选是至少 65wt%，更优选至少 70wt%。衍生自 α 烯烃(优选乙烯)的单元在丙烯- α 烯烃共聚物中的典型数量是至少 8wt%，优选至少 10wt% 和更优选至少 12wt%。如果采用三元共聚物，衍生自共聚单体的单元的结合总重量优选是 10-35wt%。这些共聚物中存在的衍生自 α 烯烃的单元的最大数量典型地不超过共聚物的 40wt%，优选不超过 35wt%，更优选不超过 30 wt%，和进一步更优选不超过 25wt%。优选地，对于丙烯-乙烯共聚物，衍生自乙烯的单元的数量是 6-20wt%，更优选 8-17wt%，进一步更优选 10-15wt%。

对于本申请的目的， α 烯烃包括 C_{8-40} 乙烯基芳族化合物，该芳族化合物包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯等。优选地， α 烯烃包括乙烯和 C_{4-20} 烯烃，更优选乙烯和 C_{4-12} 烯烃，最优选乙烯。

除丙烯和 α 烯烃以外，共聚物也可以还包括其它不饱和共聚单体。可以引入丙烯- α 烯烃共聚物的其它不饱和共聚单体包括，但不限于： C_{4-20} 二烯烃，优选 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和二环戊二烯、二乙烯基苯、乙烯基联苯、乙烯基萘；和卤素取代的 C_{8-40} 乙烯基芳族化合物如氯苯乙烯和氟苯乙烯。

特别感兴趣的本发明丙烯- α 烯烃共聚物包括丙烯/乙烯、丙烯/1-丁烯、丙烯/1-己烯、丙烯/4-甲基-1-戊烯、丙烯/1-辛烯、丙烯/乙烯/1-丁烯、丙烯/乙烯/ENB、丙烯/乙烯/1-己烯、丙烯/乙烯/1-辛烯、丙烯/苯乙烯、和丙烯/乙烯/苯乙烯。

分子量

本发明的丙烯- α 烯烃共聚物的重均分子量(Mw)典型地是 850,000 -165,000。

熔体流动速率(MFR)

本发明的丙烯共聚物的 MFR 典型地为至少 0.1, 优选至少 0.3, 更优选至少 0.5, 进一步更优选至少 1, 和最优选至少 1.5。最大 MFR 典型地不超过 100, 优选不超过 50, 更优选它不超过 40, 和进一步更优选它不超过 30。本发明的聚丙烯和丙烯- α 烯烃共聚物的 MFR 根据 ASTM D-1238, 条件 L(2.16 kg, 230 degrees C)测量。

分子量分布

分子量分布(MWD)是重均分子量(M_w)对数均分子量(M_n)的比例 (M_w/M_n)。本发明共混物的丙烯- α 烯烃共聚物的 M_w/M_n 小于 3.5, 优选小于 3.0, 更优选小于 2.8, 更优选小于 2.5, 和最优选小于 2.3。根据以下提供的描述测定本发明所有聚合物的分子量分布。

凝胶渗透色谱

使用凝胶渗透色谱(GPC)在装配四个线性混合床柱(Polymer Laboratories(20-微米粒度))的 Polymer Laboratories PL-GPC-220 高温色谱单元测定聚合物的分子量分布。烘箱温度是 160°C 及自动取样品热区域是 160°C 和温区域是 145°C。溶剂是包含 200ppm 的 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚的 1,2,4-三氯苯。流量是 1.0 毫升/分钟和注射量是 100 微升。用于注射的样品的约 0.2wt%溶液由如下方式制备: 采用轻微搅拌将样品在 160°C 下溶于包含 200ppm 的 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚的氮气净化的 1,2,4-三氯苯 2.5 小时。

通过使用十个窄分子量分布聚苯乙烯标准物(购自 Polymer Laboratories, EasiCal PS1 为 580-7,500, 000g/摩尔)结合它们的洗脱体积推出分子量测定值。感兴趣的聚合物的当量分子量由如下方式确定: 在马克-豪温克公式中使用聚丙烯(如由 Th.G.Scholte, N.L.J.Meijerink, H.M.Schoffeleers, 和 A.M.G.Brands, J.Appl.Polym.Sci., 29,3763-3782(1984)所述)和聚苯乙烯(如由 E.P.Otrocka, R.J.Roe, N.Y.Hellman, P.M.Muglia, Macromolecules, 4,507(1971)所述)的适当马克-豪温克系数:

$$\{N\}=KM^a$$

其中 $K_{pp}=1.90E-04$, $a_{pp}=0.725$ 和 $K_{ps}=1.26E-04$, $a_{ps}=0.702$ 。

差示扫描量热法

差示扫描量热法(DSC)是可用于检查半结晶聚合物的熔融和结晶的通常技术。DSC 测量和 DSC 应用于研究半结晶聚合物的通用原理描述于标准文本(例如, E.A.Turi, ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials (聚合物材料的热表征)*, Academic Press, 1981)。

使用购自 TA Instruments, Inc 的型号 Q1000 DSC 确定差示扫描量热法(DSC)分析。DSC 的校准按如下进行。首先, 在铝 DSC 盘中没有任何样品的情况下通过从 -90°C 到 290°C 运行 DSC 获得基线。然后由如下方式分析 7 毫克新鲜钢样品: 加热样品到 180°C , 在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率下冷却样品到 140°C , 随后在 140°C 下等温保持样品 1 分钟, 随后在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下加热样品从 140°C 到 180°C 。确定钢样品的熔化热和熔融开始并检查到对于熔融开始, 在从 156.6°C 的 0.5°C 之内和对于熔化热, 在从 28.71J/g 的 0.5J/g 之内。然后在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率下通过将 DSC 盘中的新鲜样品从 25°C 冷却到 -30°C 分析去离子水。将样品在 -30°C 下等温保持 2 分钟和在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下加热到 30°C 。确定熔融的开始并检查到在从 0°C 的 0.5°C 之内。

将选择的聚丙烯或丙烯- α 烯烃样品在 190°C 的温度下压挤成薄膜。将约 5-8mg 样品称出并放入 DSC 盘。将盖子在盘上卷曲以保证密闭的气氛。将样品盘放入 DSC 池并在约 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的高速率下加热到大于熔融温度约 30°C 的温度。将样品在此温度下保持约 3 分钟。然后将样品在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率下冷却到 -40°C , 和在该温度下等温保持 3 分钟。随后将样品在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率下加热直到完全熔融。用获得的焓曲线分析峰熔融温度(T_{max}), 开始和峰结晶温度, 熔化热和结晶热, T_{mc} , 和感兴趣的任何其它 DSC 分析项目。

下表 A 和 B 显示与采用金属茂催化剂制备的丙烯- α 烯烃共聚物相比, 本发明的例示丙烯- α 烯烃共聚物的几种物理性能。所有的共聚物是丙烯-乙烯共聚物。金属茂丙烯-乙烯共聚物指定为 P/E 且以下有时称为 P/E 和/或 P/E 共聚物。采用催化剂 C、D、和 F 制备的丙烯-乙烯共聚物指定为 P/E* 且以下有时称为 P/E* 和/或 P/E* 共聚物。本发明的丙烯

- α 烯烃共聚物的熔化热(Hf)优选小于 50 焦耳/克, 更优选小于 40 焦耳/克, 进一步更优选小于 35 焦耳/克, 和对于显示优异柔韧性的共混物, 小于 30 焦耳/克和/或优选显示在 14 和 15ppm 的区误差(如以下在 ^{13}C NMR 部分更完全描述)。从表 B 的 B-5 和 B-6 显示在高的共聚单体水平下, 在聚合物中存在非常少的结晶度和区误差可能不容易看出。

表 A:选择的丙烯-乙烯共聚物的物理性能

编号	描述	MFR (g/ 10min)	密度 (kg/ dm ³ #)	乙烯 (mol%)	区误差 14-16ppm (摩尔%) (两个的平均)	Tmax (°C)	Cryst. (%) (来自 Hf)	Tg (°C)
A-1	通过催化剂 E 的 P/E	25.8	0.8864	10.6	0.00	104.7	37.3	-20.9
A-2	通过催化剂 C 的 P/E*	1.7	0.8740	11.8	0.24	63.3	24.4	-23.6
A-3	通过催化剂 C 的 P/E*	1.5	0.8703	12.9	0.32	57.7	21.9	-24.5
A-4	通过催化剂 D 的 P/E*	2.3	0.8741	11.8	0.34	67.9	27.4	-23.7
A-5	通过催化剂 D 的 P/E*	2	0.8648	15.8	0.24	53.7	10.5	-27.6
A-6	通过催化剂 D 的 P/E*	2.0	0.8581	18.6	0.18	无	2.6	-29.9
A-7	通过催化剂 D 的 P/E*	2.2	0.8850	8.2	0.47	96.0	40.5	-19.3

催化剂 E 是二甲基酰氨基硼烷-双- η^5 -(2-甲基-4-萘基茚-1-基)锆 η^4 -1,4,-二苯基-1,3-丁二烯。

表 B:选择的丙烯-乙烯共聚物的物理性能

编号	描述	MFR (g/ 10min)	密度 (kg/ dm3#)	乙烯 (mol%)	区误差 14-16ppm (摩尔%) (两个的平均)	Tmax (°C)	Cryst. (%) (来自 Hf)	Tg (°C)
B-1	通过催化剂 D 的 P/E*	1.9		12.3	0.31	74.7	30.7	-22.5
B-2	通过催化剂 D 的 P/E*	25.5		14.8	0.21	90.6	31.2	-22.9
B-3	通过催化剂 D 的 P/E*	25.7		12.4	0.31	67.4	20.8	-26.8
B-4	通过催化剂 D 的 P/E*	52.2		14.7	0.30	78.1	19.9	-25.9
B-5	通过催化剂 D 的 P/E*	27.0		33.7	0.00	无	0.0	-39.2
B-6	通过催化剂 D 的 P/E*	76.0		31.3	0.00	无	0.0	-39.2
B-7	通过催化剂 F 的 P/E*			12.0	0.25	72.4	33.2	-22.8
B-8	通过催化剂 F 的 P/E*			8.9	0.37	91.4	40.1	-19.8
B-9	通过催化剂 F 的 P/E*			8.5	0.44	101.7	38.7	-20.0
B-10	通过催化剂 F 的 P/E*			8.6	0.33	104.4	41.0	-19.5
B-11	通过催化剂 F 的 P/E*			9.6	0.35	85.5	38.1	-20.6
B-12	通过催化剂 F 的 P/E*			8.6	0.37	104.1	41.8	-19.6
B-13	通过催化剂 F 的 P/E*			8.6	0.34	90.8	40.8	-19.6
B-14	通过催化剂 F 的 P/E*			8.6	0.40	93.3	41.9	-19.2
B-15	通过催化剂 D 的 P/E*	1.7		7.7	0.38	105.6	38.9	-18.5
B-16	通过催化剂 D 的 P/E*	27.0		7.8	0.41	107.7	39.6	-18.2

本发明的丙烯- α 烯烃共聚物在 DSC 加热曲线中显示宽的熔点。尽管不希望受限于任何特定的操作理论,相信此宽的熔融行为是宽成分分布(即不均匀的)的结果。在图 1A 和 1B 中,例如,作为对比例(对比例 1),对于使用金属茂催化剂制备的丙烯/乙烯共聚物观察到了相对窄的熔融峰,而满足本发明丙烯- α 烯烃共聚物要求的丙烯和乙烯的相似共聚物的熔融峰显示相对更宽的熔融行为。这样的宽熔融行为对提供相对低的热密封起始温度和宽的热粘性和/或热密封性窗是有用的。

热性能

图 2 进一步说明本发明的丙烯- α 烯烃共聚物的热性能。特别地,图 2 说明在同等的结晶度下,本发明的丙烯-乙烯共聚物的玻璃化转变温度(T_g)高于可比的金属茂-催化的丙烯聚合物。这表示本发明的丙烯- α 烯烃共聚物,例如如所述的丙烯-乙烯共聚物,有望展示比金属茂-催化的丙烯共聚物更好的耐蠕变性。

宽成分分布

可以在制备级上由升温洗脱分级(TREF)完成可结晶序列长度分布的测定。单个级分的相对质量可以用作评估连续分布的基础。L.Wild 等人, *Journal of Polymer Science: Polymer. Physics Ed.*, 20,441(1982), 按比例缩小样品尺寸和增加质量检测器以产生作为洗脱温度函数的连续表示。此按比例缩小的版本,分析升温洗脱分级(ATREF)不涉及级分的实际分离,但更精确地测定级分的重量分布。

尽管 TREF 最初应用于乙烯和高级 α -烯烃的共聚物,它也可以用于丙烯与乙烯(或高级 α -烯烃)的共聚物的分析。丙烯共聚物的分析要求比用于纯的、全同立构聚丙烯溶解和结晶的更高温度,但大多数感兴趣的共聚产物以对于乙烯共聚物观察到的相似温度下洗脱。下表是用于丙烯共聚物分析的条件总结。除注明的以外, TREF 的条件与以下文献的那些一致: Wild 等人,出处同上,和 Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45,25(1990)。

表 C:用于 TREF 的参数

参数	解释
柱类型和尺寸	具有 1.5cc 间隙体积的不锈钢丸
质量检测器	在 2920cm ⁻¹ 下的单束红外检测器
注射温度	150℃
温度控制设备	GC 烘箱
溶剂	1,2, 4-三氯苯
浓度	0.1-0.3%(重量/重量)
冷却速率 1	140℃ 到 120℃ @ -6.0℃/min
冷却速率 2	140℃ 到 44.5℃ @ -0.1℃/min
冷却速率 3	44.5℃ 到 20℃ @ -0.3℃/min
加热速率	20℃ 到 140℃ @ 1.8℃/min
数据获得速率	12 个/min

从 TREF 获得的数据表达为作为洗脱温度函数的重量分率的规格化图。分离机理类似于乙烯共聚物的分离机理，由此可结晶组分(乙烯)的摩尔含量是确定洗脱温度的主要因素。在丙烯共聚物的情况下，全同立构丙烯单元的摩尔含量主要确定洗脱温度。图 3 表示对于采用金属茂聚合物制备的丙烯-乙烯共聚物希望的典型分布类型和本发明的丙烯- α 烯烃共聚物(特别地 P/E*共聚物)的分布例子。

图 3 中金属茂曲线的形状对于均匀共聚物是典型的。其形状来自共聚单体的固有、无规引入。曲线形状的突出特征是与更高洗脱温度下曲线的锐度或陡度相比，在更低洗脱温度下的谱尾。反映此类型不对称的统计量是偏度。公式 1 数学表示了作为此不对称性量度的偏度指数， S_{ix} 。

公式 1.

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

数值 T_{Max} 定义为在 TREF 曲线中在 50 和 90℃ 之间洗脱的最大重量级分的温度。 T_i 和 w_i 是 TREF 分布中任意第 i 个级分的洗脱温度和重量分率。已经对于 30℃ 以上洗脱的曲线的总面积的分布进行了规格

化(w_i 的总和等于 100%)。因此, 指数仅反映结晶聚合物的形状和从公式 1 所示的计算忽略了任何未结晶的聚合物 (在等于或低于 30°C 仍然在溶液中的聚合物)。

除偏度指数以外, TREF 曲线宽度的另一种量度(和因此共聚物组成分布的宽度的量度是最终洗脱四分位的中值洗脱温度(T_{M4})。中值洗脱温度是 TREF 分布的 25wt%级分的中值洗脱温度(从以上对于偏度指数讨论的计算排除在等于或低于 30°C 仍然在溶液中的聚合物), 该级分最后或在最高温度下洗脱。上部温度四分位范围($T_{M4}-T_{Max}$)定义在最终洗脱四分位的中值洗脱温度和峰温度 T_{Max} 之间的差异。参考表 7, 采用金属茂催化剂制备的对比共聚物显示 1.5°C-4.0°C 的上部温度四分位范围, 及大部分小于 3°C。本发明的丙烯- α 烯烃共聚物具有部分由大于 4.0°C, 优选至少 4.5°C, 更优选至少 5°C, 进一步更优选至少 6°C, 最优选至少 7°C, 和在一些情况下至少 8°C 和甚至至少 9°C 的上部温度四分位范围指示的宽组成分布。一般地, 上部温度四分位范围的数值越高, 共聚物的组成分布越宽。

^{13}C NMR

本发明的丙烯- α 烯烃共聚物进一步的特征为具有基本全同立构的丙烯序列。“基本全同立构的丙烯序列”和相似术语表示序列由 ^{13}C NMR 测量的全同立构三单元组(mm)大于 0.85, 优选大于 0.90, 更优选大于 0.92 和最优选大于 0.93。全同立构三单元组是本领域公知的并描述于例如, USP 5,504, 172 和 WO 00/01745, 它们按照由 ^{13}C NMR 光谱测定的共聚物分子链中的三单元组单元涉及全同立构序列。NMR 光谱测定如下。

^{13}C NMR 光谱是本领域已知的测量向聚合物中引入的共聚单体的许多技术中的一种。对于乙烯/ α -烯烃共聚物共聚单体含量测定的此技术的例子描述于 Randall(Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics (大分子化学和物理综述), C29(2&3), 201-317(1989))。测量三元共聚物中烯烃的共聚单体含量的基本过程包括在如下条件下获得 ^{13}C NMR 光谱: 其中对应于样品中不同碳的峰强度直接与样品中贡献核的总数目成比例。保证此比例性的方法是本领域已知的和包括在脉冲之后使得松弛进行足够的时间, 门

控解耦技术的使用, 松弛剂等。实际从计算机产生的积分获得峰或峰组的相对强度。在获得光谱和积分峰之后, 指定与共聚单体相关的那些峰。此指定可以通过参考已知光谱或文献, 或由模型化合物的合成和分析, 或通过使用同位素标记的共聚单体。摩尔%共聚单体可以由对应于共聚单体摩尔数的积分对对应于三元共聚物中所有单体摩尔数的积分的比例确定, 例如在 Randall 中所述。

使用 Varian UNITY Plus 400MHz NMR 分光光度计, 对应于 100.4 MHz 的 ^{13}C 共振频率收集数据。选择获取参数以保证在松弛剂存在下的定量 ^{13}C 数据获取。使用门控 ^1H 解耦, 4000 瞬变过程每个数据文件, 7sec 脉冲重复延迟, 24,200Hz 的光谱宽度和 32K 数据点的文件大小, 采用加热到 130°C 的探针头获得数据。由如下方式制备样品: 将大约 3mL 四氯乙烷- d_2 /邻二氯苯的 50/50 混合物加入到 10mm NMR 管中的 0.4g 样品中, 其中所述混合物是在乙酰丙酮铬(松弛剂)中的 0.025M。将管子的顶部空间由纯氮的置换而净化氧气。通过将管子和它的内容物加热到 150°C 及由热枪引发的周期性回流将样品溶解和均匀化。

在数据收集之后, 将化学位移内部参考于 21.90ppm 的 mmmm 五单元组。

对于丙烯/乙烯共聚物, 如下过程用于计算聚合物中的乙烯百分比。积分区域确定如下:

表 D:确定%乙烯的积分区域

区域指定	ppm
A	44-49
B	36-39
C	32.8-34
P	31.0-30.8
Q	在 30.4 的峰
R	在 30 的峰
F	28.0-29.7
G	26-28.3
H	24-26
I	19-23

区域 D 计算为 $D = P \times (G \times Q) / 2$ 。区域 E 计算为 $E = R + Q + (G \times Q) / 2$ 。

表 E:区域 D 的计算

$PPP = (F + A - 0.5D)/2$		
$PPE = D$		
$EPE = C$		
$EEE(E - 0.5G)/2$		
$PEE = C$		
$PEP = H$		
摩尔 P = P 中心三单元组总和		
摩尔 E = E 中心三单元组总和		
摩尔 P	$=(B + 2A)/2$	
摩尔 E	$=(E + G + 0.5B + H)/2$	

尽管两者并不总是变化, C2 数值计算为以上两种方法的平均值(三单元组合计和代数)。

导致区误差的丙烯插入部分的摩尔分率计算为在 14.6 和 15.7ppm 显示的两种甲基总和的一半除以可归于丙烯的在 14-22ppm 的总甲基。区误差峰的摩尔百分比是摩尔分率乘以 100。

在三单元组水平(mm)下的全同立构规整度从 mm 三单元组 (22.70-21.28ppm), mr 三单元组 (21.28-20.67ppm) 和 rr 三单元组 (20.67-19.74) 的积分确定。通过将 mm 三单元组的强度除以 mm、mr、和 rr 三单元组的总和确定 mm 全同立构规整度。对于乙烯共聚物, 通过减去 37.5-39ppm 积分以校正 mr 区域。对于含有在 mm、mr、和 rr 三单元组的区域中产生峰的其他单体的共聚物, 一旦识别峰, 相似地使用标准 NMR 技术通过减去干扰峰的强度来校正这些区域的积分。这可以例如, 由各种单体引入水平的一系列共聚物的分析, 由文献指定, 由同位素标记, 或本领域已知的其它措施完成。

相信在约 14.6 和约 15.7ppm 对应于区误差的 ^{13}C NMR 峰是丙烯单

元向增长聚合物链中立体选择性 2,1-插入误差的结果。在本发明的典型聚合物中，这些峰的强度大约相等，和它们表示向均聚物或共聚物链的 0.02-7 摩尔%的丙烯插入部分。对于本发明的一些实施方案，它们表示 0.005-20 摩尔%或更多的丙烯插入部分。一般地，更高水平的区误差导致较低的聚合物熔点和模量，而更低的水平导致聚合物的更高熔点和更高模量。

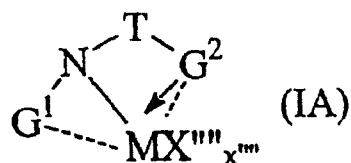
尽管不希望因此而受限或受限于任何操作理论，相信在本发明丙烯- α 烯烃共聚物中存在的相对高水平的区误差导致更具柔韧和回弹性的共混物。应当理解丙烯以外的共聚单体的本质和水平也控制共聚物的熔点和模量。区误差的水平可以由几种措施控制，该措施包括聚合温度、丙烯和其它单体在工艺中的浓度、(共聚)单体的类型、和其它因素。不同的单个催化剂结构可以比其它催化剂产生更多或更少的区误差。例如，在以上的表 A 中，与采用催化剂 D 制备的具有更高熔点的丙烯均聚物相比，采用催化剂 C 制备的丙烯均聚物具有更高水平的区误差和更低的熔点。优选地，本发明的丙烯- α 烯烃共聚物的区误差多于 3 摩尔%的丙烯插入部分，更优选多于 5 摩尔%的丙烯插入部分，仍然更优选多于 6 摩尔%的丙烯插入部分，和最优选多于 10 摩尔%的丙烯插入部分。区误差可包括苏型、赤型或其结合。优选地，主要部分的区误差来自苏型误差。

熟练技术人员应当理解对于本发明聚合物的区误差的摩尔%，其中本发明的聚合物是共混物的组分，表示共混物的特定的本发明聚合物组分的区误差的摩尔%，它是特定的本发明聚合物，和不作为总体共混物的摩尔%。

例示性催化剂

如下描述可用于制造本发明的丙烯- α 烯烃共聚物的例示性催化剂。本发明不希望限于使用下述优选的催化剂制备的丙烯- α 烯烃共聚物和希望包括显示以上所述和在此要求的性能的任何丙烯- α 烯烃共聚物。

优选的催化剂包括用作加聚催化剂组合物的催化剂组分的 4 族金属配合物，该金属配合物对应于如下通式：



其中

G^1 选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、杂芳烷基、杂烷芳基、甲硅烷基、或含有 1-30 个不计入氢的原子的惰性取代衍生物，优选二-邻烷基取代芳基，最优选 2,6-二异丙基苯基；

T 是具有 10-30 个不计入氢的原子的二价桥接基团，选自单-或二-芳基取代的亚甲基或亚甲硅烷基或者单-或二-杂芳基取代亚甲基或亚甲硅烷基，其中优选，对于高温聚合条件，至少一个这样的芳基-或杂芳基-取代基由如下基团在一个或两个邻位取代：仲或叔烷基、仲或叔杂烷基、环烷基、或杂环烷基，

G^2 是包含路易斯碱官能度的 C_{6-20} 杂芳基，特别地吡啶-2-基-或取代的吡啶-2-基，

M 是 4 族金属，优选钪，

X''' 是阴离子、中性或二阴离子配体基团，

x''' 是 0-5 的数字，指示 X''' 基团的数目，和

键、非必要的键和给电子相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

这样聚合催化剂组合物的另外组分可包括能够使所述金属配合物转化成加聚用活性催化剂的活化剂，载体，液体溶剂或稀释剂，第三组分如清除剂，和/或一种或多种添加剂或佐剂如加工助剂，螯合剂，和/或链转移剂。

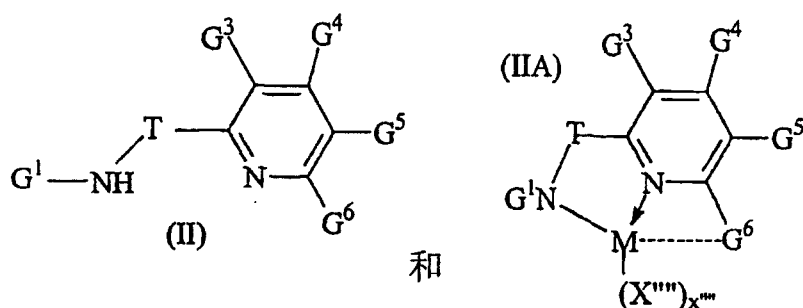
优选的金属配合物如下所述：其是在如下通式 I 的多官能路易斯碱化合物与 4 族金属化合物的反应时，在路易斯碱化合物中从胺基的氢消除，和非必要地从一个或多个另外基团（特别地从 G^2 ）的损失而得到的那些：



其中 G^1 ，T 和 G^2 如先前对于通式 IA 所定义。从路易斯碱性、杂芳基官能度 G^2 的给电子，优选电子对向通式 IA 的金属配合物的金属

中心提供额外的稳定性。

上述多官能路易斯碱化合物和得到的金属配合物的优选例子相应于如下通式：



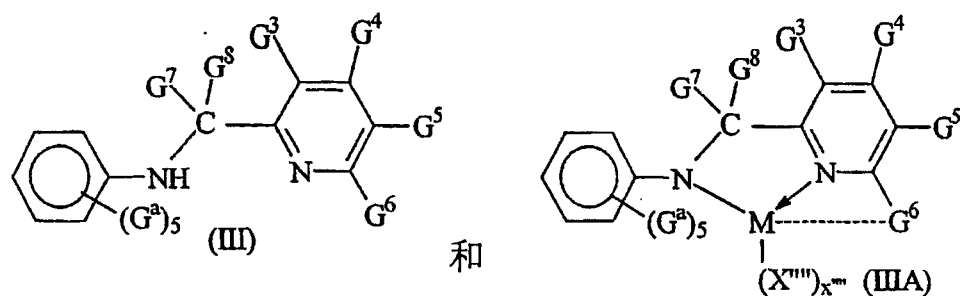
其中

M、X'''、x'''、G¹ 和 T 如先前所定义，

G³、G⁴、G⁵ 和 G⁶ 是氢、卤素、或烷基、芳基、芳烷基、环烷基、或甲硅烷基、或具有至多 20 个不计入氢的原子的取代的烷基-、芳基-、芳烷基-、环烷基-、或甲硅烷基，或相邻的 G³、G⁴、G⁵ 或 G⁶ 基团可以结合在一起，因此形成稠环衍生物，和

键、非必要的键和给电子对相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

上述二官能路易斯碱化合物和金属配合物的更优选例子对应于如下通式：



其中

M、X'''、和 x''' 如先前所定义，

G³、G⁴、和 G⁵ 如先前所定义，优选是氢或 C₁₋₄ 烷基；

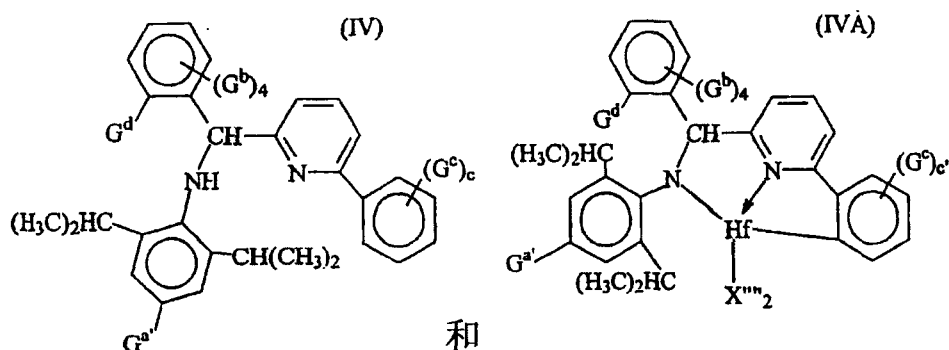
G⁶ 是 C₆₋₂₀ 芳基、芳烷基、烷芳基、或其二价衍生物，最优选蔡基；

Gᵃ 在每种情况下独立地是氢、卤素、或 C₁₋₂₀ 烷基，更优选至少 2 个所述 Gᵃ 基团是通过仲或叔碳原子链接并位于苯基环两个邻位的 C₁₋₂₀ 烷基，最优选两个这样的 Gᵃ 基团均是位于苯基环两个邻位的异丙基；

G^7 和 G^8 在每种情况下独立地是氢或 C_{1-30} 烷基、芳基、芳烷基、杂烷基、杂芳基、或杂芳烷基，条件是，对于高温聚合条件，优选至少 G^7 或 G^8 中的一个是由仲或叔烷基-或环烷基-配体在一个或两个邻位取代的 C_{10-30} 芳基或杂芳基，最优选 G^7 和 G^8 中的一个为氢而另一个是在一个或两个邻位(可能的情况下)由异丙基、叔丁基、环戊基、或环己基取代的苯基、吡啶基、萘基、或蒽基，和

键、非必要的键和给电子对相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

在此使用的高度优选的多官能路易斯碱化合物和金属配合物对应于如下通式：



其中 X''' 每种情况下是卤根、N, N-二(C_{1-4} 烷基)酰氨基、 C_{7-10} 芳烷基、 C_{1-20} 烷基、 C_{5-20} 环烷基、或三(C_{1-4})烷基甲硅烷基；三(C_{1-4})烷基甲硅烷基取代的 C_{1-10} 烃基；或两个 X''' 基团一起是 C_{4-40} 共轭二烯烃，和优选每种情况下 X''' 是甲基、苄基或三(甲基)甲硅烷基甲基；

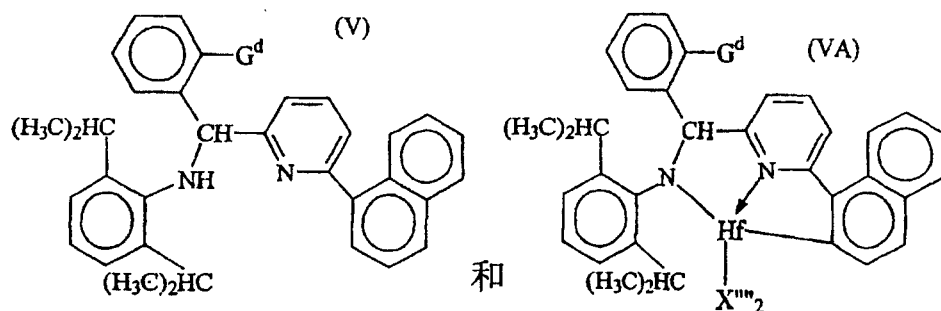
G^a 是氢、 C_{1-4} 烷基或氯；

G^b 在每种情况下独立地是氢、 C_{1-20} 烷基、芳基、或芳烷基或两个相邻的 R^b 基团结合在一起，因此形成环；

G^c 在每种情况下独立地是氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、芳基、或芳烷基，或两个相邻的 G^c 基团结合在一起，因此形成环， c 是 1-5 和 c' 是 1-4；和

G^d 是异丙基或环己基。

根据本发明使用的金属配合物的最特别优选例子是如下通式的配合物：



其中 X^m 每种情况下是卤根、N,N-二甲基酰氨基、苄基、C₁₋₂₀ 烷基、或三(甲基)甲硅烷基取代的烷基, 优选每种情况下 X^m 是甲基、氯、或三(甲基)甲硅烷基甲基; 和 G^d 是异丙基或环己基。

在另一个优选的实施方案中，已经发现一种或多种甲硅烷基取代烃基 X^{'''}，如三(甲基)甲硅烷基-甲基的存在提高了金属配合物在脂族烃稀释剂中的溶解度并导致特别高的聚合效率。

明确希望独立于任何其它取代基特性，关于任何一种本发明以上通式的优选，更优选，非常优选，和最优选具体实施方案的以上公开内容也可适用于前述或以后的通式。

典型地采用各种方式活化本发明的上述金属配合物以得到含有空配位部位的催化剂化合物，该部位将配位、插入、和聚合可加聚的单体，特别地烯烃。对于本专利申请和所附权利要求的目的，术语“活化剂”定义为可以活化任何上述本发明催化剂化合物的任何化合物或组分或方法。活化剂的非限制性例子包括路易斯酸或非配位离子活化剂或离子化活化剂或包括路易斯碱、有机金属化合物及其结合物的任何其它化合物，该所述的其它化合物可以将中性催化剂化合物转化成催化活性物质。

一种合适类别的活化剂或助催化剂是铝氧烷，也称为烷基铝氧烷。铝氧烷是与金属茂类型催化剂化合物一起使用以制备加聚催化剂的公知活化剂。存在制备铝氧烷和改性铝氧烷的各种方法，它的非限制性例子描述于 US 专利 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031, 5,391,793, 5,391,529, 5,693,838, 5,731,253, 5,731,451, 5,744,656; 欧洲申请 EP-A-561476, EP-A-279586 和 EP-A-594218; 和 PCT 公开 WO 94/10180。

铝氧烷或改性铝氧烷和/或中性或离子的其它活化剂,如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、多卤化杂硼烷阴离子(WO 98/43983)或其结合物,可活化中性催化剂化合物的那些可以用作活化剂。

离子化化合物可包含活性质子,或与离子化化合物的剩余离子关联但不配位或仅疏松配位的一些其它阳离子。这样的化合物等描述于欧洲申请 EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277 003 和 EP-A-277004, 和 US 专利: 5,153,157, 5,198,401, 5,066,741, 5,206,197, 5,241,025, 5,384,299 和 5,502,124。在上述活化剂中优选的是含铵阳离子的盐,特别地包含三烷基取代的铵阳离子的那些,该三烷基取代铵阳离子包含一个或两个 C₁₀₋₄₀ 烷基,特别地甲基双(十八烷基)铵-和甲基双(十四烷基)-铵-阳离子。进一步理解阳离子可包括不同长度的烷基的混合物。例如,质子化铵阳离子衍生自包括两个 C₁₄、C₁₆ 或 C₁₈ 烷基和一个甲基的混合物的市售长链胺。这样的胺以商品名 Kemamine™ T9701 购自 Witco Corp., 和以商品名 Armeen™ M2HT 购自 Akzo-Nobel。

也在本发明范围内的是上述金属配合物可以与多于一种上述活化剂或活化方法结合。催化剂组合物中活化剂组分对金属配合物的摩尔比合适地为 0.3:1-2000:1, 优选 1:1 - 800:1, 和最优选 1:1 - 500:1。在活化剂是离子化活化剂如基于阴离子四(五氟苯基)硼或强路易斯酸三五氟苯基硼的那些情况下,活化剂组分的金属或准金属对金属配合物的摩尔比优选为 0.3:1-3:1。

除金属配合物和助催化剂或活化剂以外,还可以设想将某些第三组分或其混合物加入到催化剂组合物或反应混合物中以获得改进的催化剂性能或其它益处。这样第三组分的例子包括与反应混合物中的污染物反应以防止催化剂失活的清除剂。合适的第三组分也可以活化或协助活化一种或多种用于催化剂组合物的金属配合物。

例子包括路易斯酸,如三烷基铝化合物、二烷基铝芳基氧化物、烷基铝二芳基氧化物、二烷基铝酰胺、烷基铝二酰胺、二烷基铝三(烷基甲硅烷基)酰胺、和烷基铝双(三(烷基甲硅烷基)酰胺)。

优选使用溶液聚合工艺制备丙烯- α 烯烃共聚物。合适地用于本发

明催化剂组合物的溶液工艺的例子描述于 USP's 4,271,060, 5,001,205, 5,236,998, 和 5,589,555。非常优选溶液工艺是采用连续或半连续方式以高丙烯和乙烯转化率操作的乙烯/丙烯共聚。非常优选这样的工艺在大于或等于 100°C, 更优选大于或等于 110°C, 和最优选大于或等于 115°C 的温度下进行。

其中可以采用本催化剂组合物的合适加聚工艺包括溶液、气相、淤浆相、高压、或其结合。

如果丙烯- α 烯烃共聚物在气相、高压和/或淤浆聚合工艺中制备, 则使用一种以下所述的本领域公知的负载方法, 将上述催化剂化合物和催化剂组合物优选与一种或多种载体材料或承载体结合。催化剂组合物或其单个组分可以为负载的形式, 例如沉积在载体或承载体上、与载体或承载体接触, 或引入载体或承载体中。

术语“载体”或“承载体”可互换使用并且是任何多孔或非多孔载体材料, 优选多孔载体材料例如, 无机氧化物、碳化物、氮化物、和卤化物。其它承载体包括树脂性载体材料如聚苯乙烯、官能化或交联的有机载体, 如聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合物化合物、或任何其它有机或无机载体材料等, 或其混合物。

聚丙烯

本发明的聚丙烯可包括无规丙烯共聚物、丙烯抗冲共聚物、丙烯均聚物、聚丙烯共聚物及其混合物。聚丙烯显示由 DSC 测定的至少 120°C, 优选至少 130°C, 更优选至少 140°C 的峰熔点(T_{max}), 和对于要求特别高耐热性的应用, 至少 150°C, 优选至少 160°C 的 T_{max} 。聚丙烯是有规立构的, 优选具有全同立构有规立构丙烯序列。聚丙烯显示的熔化热高于本发明丙烯- α 烯烃共聚物的熔化热。

聚丙烯可以由本领域技术人员已知的典型聚丙烯生产工艺制备并可以使用各种催化剂制备, 该催化剂包括金属茂和齐格勒-纳塔催化剂。由于齐格勒-纳塔催化剂的相对低生产成本, 它们的高全同立构序列水平和高结晶度, 优选是使用齐格勒-纳塔催化剂制备的聚丙烯。聚丙烯典型地具有至少 3.0, 优选至少 3.5, 进一步更优选至少 4.0, 和对于一些应用, 至少 4.5, 和优选至少 5 的分子量分布(M_w/M_n)。

聚丙烯的熔体流动速率典型地为 0.1g/10min-50g/10min。优选地，丙烯- α 烯烃共聚物的特性粘度对聚丙烯特性粘度的比例典型地是 0.5-3，更优选 0.8-2，进一步更优选 0.8-1.5。特性粘度可以根据 ASTM D5225-98 测定。

在本发明的一个方面，聚丙烯共聚物用于共混物的聚丙烯组分。在这些方面优选是无规丙烯共聚物。如果丙烯-乙烯共聚物构成共混物的丙烯- α 烯烃共聚物组分，则引入了衍生自乙烯的单元的无规丙烯共聚物优选用于增加在共混物的丙烯-乙烯共聚物组分和聚丙烯组分之间的相容性。增加相容性会提供显示更好物理性能的共混物，如以前讨论的那样。聚丙烯共聚物，优选含有 0.5-6wt% 衍生自 α 烯烃的单元， α -烯烃优选匹配包括共混物中的丙烯- α 烯烃共聚物组分的 α -烯烃。例如，如果丙烯-乙烯共聚物构成共混物的丙烯- α 烯烃共聚物，则聚丙烯组分优选是含有 0.5-6wt% 衍生自乙烯的单元的聚丙烯共聚物，更优选它是含有 0.5-6wt% 衍生自乙烯的单元的无规丙烯共聚物。

在本发明的另一方面，聚丙烯是丙烯抗冲共聚物。基体可以是丙烯均聚物或聚丙烯共聚物。对于要求物理性能优异平衡的应用，聚丙烯共聚物优选采用。对于需要最高耐热性的应用，丙烯均聚物优选采用。丙烯抗冲共聚物可以是基体聚合物和弹性体聚合物的物理共混物或它可以由反应器内共混物制备，该反应器内共混物由本领域技术人员已知的反应器内工艺制造。如以上对于聚丙烯共聚物的描述，选择用于构造丙烯抗冲共聚物的单体以与共混物的丙烯- α 烯烃共聚物组分中存在的共聚单体相容。为制造容易，基体典型地是丙烯-乙烯、丙烯-乙烯-丁烯、或丙烯-丁烯共聚物，及更优选是丙烯-乙烯共聚物基体。由于相似的原因，弹性体相典型地是丙烯-乙烯、丙烯-乙烯-丁烯或丙烯-丁烯橡胶，优选地，由于这些共混物显示的提高橡胶分散，丙烯抗冲共聚物是反应器内共混物。优选地，弹性体相是抗冲共聚物的大于 10wt%，更优选大于 15wt%，最优选大于 20wt%。丙烯抗冲共聚物的橡胶相具有与以下对于弹性体组分讨论的相似性能。

弹性体组分

除丙烯- α 烯烃以外，本发明的共混物还非必要地包含弹性体组分。

可以采用的典型弹性体包括烯烃类共聚物(如乙烯- α 烯烃共聚物、丙烯- α 烯烃共聚物(如乙烯-丙烯橡胶(EPR))、乙烯-丙烯-二烯烃共聚物(EPDM))、官能化共聚物(如乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、嵌段共聚物橡胶(如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)和本领域技术人员已知的其它弹性体。对于软触感应用中的用途, SEPS、SEBS、和其它苯乙烯类嵌段共聚物优选引入共混物中。

弹性体组分的玻璃化转变温度(T_{ge})优选低于丙烯- α 烯烃共聚物的玻璃化转变温度(T_{gp}), 更优选 T_{gp} 比 T_{ge} 至少高 5°C 。玻璃化转变温度由 DSC 分析根据本领域技术人员已知的过程测定。另外, 弹性体组分优选不是在丙烯- α 烯烃共聚物或聚丙烯中基本上可混溶的。对于本发明的目的, 如果两种聚合物不是基本上不混溶的, 在一起共混之后, 共混物显示至少两个单独可识别的玻璃化转变温度(如由 DSC 测量), 该温度对应于非共混聚合物的玻璃化转变温度。

实施例

外消旋 (rac) -[二甲基甲硅烷基双(1-(2-甲基-4-苯基)茚基]锆(1,4-二苯基-1,3-丁二烯)(催化剂 A)的合成

催化剂 A 可以根据 USP 5,616,664 的实施例 15 合成。

外消旋-[1,2-乙烷二基双(1-茚基)锆(1,4-二苯基-1,3-丁二烯)(催化剂 B)的合成

催化剂 B 可以根据 USP 5,616,664 的实施例 11 合成。

催化剂 C 的合成

锆四-二甲基胺。反应在干燥箱内部进行。向包含搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 200mL 甲苯和 LiNMe_2 (21g, 95%, 0.39mol)。在 2h 内缓慢加入 HfCl_4 (29.9g, 0.093mol)。温度达到 55°C 。将混合物在环境温度下搅拌过夜。滤出 LiCl 。从产物仔细蒸馏出甲苯。由与连接到冷(-78°C)接收烧瓶的真空转移管线进行蒸馏达到最后的精制。此工艺在干燥箱外部在 Schlenk 管线上进行。在 $110-120^{\circ}\text{C}$ 下以 300-600 微米蒸馏材料。

收集到 19.2g 白色固体。

2-甲酰基-6-萘基吡啶。在干燥箱的内部，将萘基硼酸(9.12g, 53.0mmol) 和 Na_2CO_3 (11.64g, 110mmol) 溶于 290mL 脱气的 4:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 中。将此溶液加入到 8g(43mmol)的 2-溴-6-甲酰基吡啶和 810 mg(0.7mmol)的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 在 290mL 脱气甲苯中的溶液中。将装料的反应器在 N_2 保护下从干燥箱取出和连接到室内 N_2 管线。将两相溶液剧烈搅拌和加热到 70°C 下 4 h。在冷却到 RT 时，分离有机相。将水层采用 3 x 75mL 的 Et_2O 洗涤。将结合的有机萃取物采用 3 x 100mL 的 H_2O 和 1 x 100mL 盐水洗涤和通过 Na_2SO_4 干燥。在真空中除去挥发物之后，通过采用己烷的研制精制获得的淡黄色油。将分离的材料从热己烷溶液再结晶和最终得到 8.75g, 87%收率。mp $65-66^\circ\text{C}$ 。

^1H NMR(CDCl_3) δ 7.2-8.3(m, 10H), 10.25(s, 1 H)ppm。 ^{13}C NMR (CDCl_3) 120.3, 125.64, 125.8, 126.6, 127.26, 128.23, 129.00, 129.74, 130.00, 131.39, 134.42, 137.67, 137.97, 153.07, 160.33, 194.23ppm。

6-萘基吡啶-2-(2, 6-二异丙基苯基)亚胺: 向干燥 500mL 3-颈圆底烧瓶中加入 5.57g(23.9mmol)的 2-甲酰基-6-萘基吡啶和 4.81g(27.1mmol)的 2,6-二异丙基苯胺在包含 3 埃分子筛(6g)和 80 mg 的 p-TsOH 的 238mL 无水 THF 中的溶液。反应器的加载在 N_2 下进行。反应器装配冷凝器、顶部机械搅拌器和热电偶套。将混合物在 N_2 下加热到回流 12 h。在过滤和在真空中脱除挥发物之后，将粗棕色油采用己烷研制。将产物滤出和采用冷己烷清洗。轻微米色固体重 6.42g。不进行进一步的精制。mp $142-144^\circ\text{C}$ 。

^1H NMR(CDCl_3) δ 1.3(d, 12 H), 3.14(m, 2H), 7.26(m, 3H), 7.5-7.6(m, 5H), 7.75-7.8(m, 3H), 8.02(m, 1H), 8.48(m, 2H)ppm。 ^{13}C NMR(CDCl_3) 23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86ppm。

(6-萘基-2-吡啶基)-N-(2, 6-二异丙基苯基) 苄胺: 向装配机械搅拌器和 N_2 喷射的 250mL 3-颈烧瓶中加入 6-萘基吡啶-2-(2, 6-二异丙基苯基)亚胺(6.19 mg, 15.8mmol)和 80mL 无水脱气 Et_2O 。将溶液冷却到 -78°C 同时在 10min 内滴加苯基锂(13.15mL 在环己烷中的 1.8M, 23.7mmol)。

在升温到 RT 超过 1h 之后, 在 RT 下搅拌溶液 12 小时。然后将反应采用~50mL 的 aq.NH₄Cl 骤冷。将有机层分离, 采用盐水和 H₂O 洗涤, 然后通过 Na₂SO₄ 干燥。使用 Biotage 色谱系统(柱#FK0-1107-19073, 5%THF/95%己烷), 将产物分离为无色油。通过在 50mL 己烷中溶解粗油进行色谱分析。精制在 2x~25mL 分批进行, 对于每次试验使用一半己烷原液。分离 7.0g 油(93%收率)。

¹H NMR(CDCl₃) δ 0.90(d, 12 H), 3.0(m, 2H), 4.86(s, 1H), 5.16(s, 1H), 7.00(m, 3H), 7.1-7.6(m, 12H), 7.8-7.88(m, 2H), 7.91-7.99(d, 1H)ppm。 ¹³C NMR(CDCl₃) 24.58, 28.30, 70.02, 121.14, 123.62, 123.76, 123.95, 125.71, 126.32, 126.55, 126.74, 127.45, 128.04, 128.74, 129.47, 131.66, 134.49, 137.4, 138.95, 142.68, 143.02, 143.89, 159.36, 162.22ppm。

催化剂 C-(Nme₂)₃: 反应在干燥箱内部进行。向 100mL 圆底烧瓶中加入 Hf(Nme₂)₄(2.5g, 5.33mmol), 30mL 戊烷和搅拌棒。将胺 1 溶于 40mL 戊烷, 然后加入到 Hf(Nme₂)₄ 的搅拌溶液中。将混合物在环境温度下搅拌 16 h(过夜)。将淡黄色固体滤出和采用冷戊烷清洗。粉末的干燥重量是 2.45g。将第二收获物从滤液收集, 重 0.63g。总体收率是 74%。

¹H NMR(C₆D₆) δ 0.39(d, 3 H, J=6.77 Hz), 1.36(d, 3H, J=6.9 Hz), 1.65(d, 3H, J=6.68 Hz), 1.76(d, 3H, J=6.78 Hz), 2.34(br s, 6H), 2.80(br s, 6H), 2.95(br s, 6H), 3.42(m, 1H, J=6.8 Hz), 3.78(m, 1H, J=6.78 Hz), 6.06(s, 1H), 6.78(m, 2H), 6.94(m, 1H), 7.1-7.4(m, 13H), 7.8(m, 2H)ppm。

催化剂 C: 反应在干燥箱内部进行。向 100mL 圆底烧瓶中加入 70mL 戊烷和 15mL 三甲基铝在己烷中的 2.0 M 溶液。将溶液冷却到 -40℃。将来自先前反应的钪三酰胺化合物(1.07g 1.28mmol)以小部分在 5-10 分钟内加入。加入后, 形成白色胶状残状物。在 45-60min 之后, 反应变黄而且细的、黄色的、粉末从混合物沉淀出来。在 2.5h 的总反应时间之后, 过滤混合物和将 615 mg 催化剂 C 分离为亮黄色粉末。不进行进一步的精制。

¹H NMR(C₆D₆) δ 0.51(d, 3 H, J=6.73 Hz), 0.79(s, 3H), 1.07(s, 3H), 1.28(d, 3H, J= 6.73 Hz), 1.53(m, 6H), 3.37(m, 1H, J=6.75 Hz), 3.96(m, 1H, J=6.73 Hz), 6.05(s, 1H), 6.50(d, 1H, J=7.75 Hz), 6.92(t, 1H, J=7.93 Hz), 7.1-7.59(m, 12H), 7.6(d, 1H), 7.8-8.0(m, 2H), 8.3(m, 1H), 8.69(d, 1H, J=7.65 Hz)ppm。

催化剂 D 的合成

向冷却到 -40°C 的 9-溴菲(10.36 mg, 41mmol)在 132mL 无水、脱气 Et_2O 中的溶液中加入 27mL(43.2mmol)的正丁基锂(n-BuLi)在己烷中的 1.6 M 溶液。将溶液起涡漩以混合并使其在 -40°C 下反应 3 小时,在此期间无色晶体从溶液沉淀。将 9-菲基锂作为淤浆加入到冷却到 -40°C 的 6-萘基吡啶-2-(2, 6-二异丙基苯基)亚胺(10.6g, 27.04mmol)在 130mL Et_2O 中的充分混合溶液中。在升温到环境温度 1h 之后,将溶液在环境温度下搅拌 2 小时。然后将反应采用 aq. NH_4Cl 骤冷,并经历含水/有机物处理。将有机洗涤物合并和通过 Na_2SO_4 干燥。在采用旋转蒸发脱除挥发物时,产物从溶液沉淀。将分离的固体采用冷己烷清洗。将材料在真空中在 70°C 下使用室内真空干燥过夜。将干燥的材料分离为白色固体,重 12.3g,收率 80%。分离第二次收获物,重 0.37g。Mp $166-168^{\circ}\text{C}$ 。

^1H NMR(C_6D_6) δ 1.08(dd, 12H), 3.43(m, 2H), 5.47(m, 1H), 6.16(d, 1H), 7.0-7.8(m, 14H), 8.2(d, 1H), 8.5-8.6(m, 4H), ppm. ^{13}C NMR(CDCl_3) 24.68, 28.22, 68.87, 120.56, 122.89, 123.63, 123.73, 124.07, 124.1, 125.5, 125.59, 126.24, 126.42, 126.52, 126.76, 126.83, 126.9, 127.05, 127.14, 128.0, 128.55, 129.49, 129.55, 130.67, 130.71, 131.52, 131.55, 132.24, 134.39, 137.57, 143.31, 159.1, 162ppm。

催化剂 D-(Nme_2)₃: 在干燥箱内部,向六个不同特氟隆封端的玻璃压力反应器中加入 $\text{Hf}(\text{Nme}_2)_4$ (1.55g, 4.37mmol, 总计 9.3g, 26.2mmol), 10mL 甲苯和从先前过程分离的配体(2.1g, 3.68mmol, 总计 12.6g, 22.1mmol)。将紧密密封的反应器从干燥箱取出和放入温度设定在 125°C 的加热区块中。将反应器管加热过夜(~16 h)。将冷却的管送入干燥箱并将管的内容物在 500mL 圆底烧瓶中合并。将烧瓶放置在真空下以除去二甲基胺和甲苯。将留下的淡黄色/绿色固体采用~125mL 冷戊烷清洗和过滤,得到 13.6g 淡黄色粉末,收率 65%。

催化剂 D: 反应在干燥箱内部进行。向 500mL 广口瓶中加入 250mL 戊烷和在以上过程中分离的钪酰胺(13.6g, 15.5mmol)。将混合物冷却到 -40°C 。向搅拌的混合物中缓慢加入 70mL 的 2.0 M 三甲基铝(140mmol)在己烷中的溶液。在 3 h 之后,反应变黄且细粉末从混合物沉淀。然后

将混合物冷却到-40℃和过滤。将初始收集的产物采用 2 x 60mL 冷戊烷清洗。分离 10.24g 催化剂 D(84%收率)及由 $^1\text{H NMR}$ 的纯度为>99%。

催化剂 F 的合成

催化剂 F 采用与催化剂 D 类似的方式制备，区别在于 2-甲基-溴苯用作开始材料代替 9-溴菲。

Armeenium 硼酸盐[四(五氟苯基)硼酸甲基双(氢化牛脂烷基)铵]的合成

Armeenium 硼酸盐可以从 ARMEEN[®] M2HT(购自 Akzo-Nobel)，HCl，和 Li [B(C₆F₅)₄]根据 USP 5,919,983 的实施例 2 制备。

通用的 1 加仑连续溶液丙烯/乙烯共聚过程(实施例 1-10 和对比例)

将精制甲苯溶剂、乙烯、氢气和丙烯提供到装配了温度控制用夹套和内部热电偶的 1 加仑反应器。溶剂到反应器的进料由质量流量控制器测量。变速膜式泵控制溶剂流量和增加到反应器的溶剂压力。丙烯进料由质量流量计测量和流量由变速膜式泵控制。在泵的排出口，取侧线物流以提供用于催化剂注入管线和反应器搅拌器的冲洗物流。将剩余的溶剂与乙烯和氢气结合并输送到反应器。将乙烯物流采用质量流量计测量和采用研究控制 (Research Control) 阀控制。质量流量控制器用于在乙烯控制阀出口输送氢气进入乙烯物流。在进入反应器之前通过使用换热器来控制溶剂/单体的温度。此物流进入反应器的底部。将催化剂组分溶液使用泵和质量流量计计量，并与催化剂冲洗溶剂结合。此物流进入反应器的底部，但在与单体物流不同的端口中。反应器在 500psig 下采用剧烈搅拌满液体操作。工艺流动是从底部进和顶部出。从反应器的所有出料管线是蒸汽伴热和保温的。采用少量水的加入停止聚合，且可以在此点加入其它添加剂和稳定剂。物流通过静态混合器和换热器流动以加热溶剂/聚合物混合物。在减压下除去溶剂和未反应的单体，和使用脱挥发份挤出机由挤出回收产物。将挤出的条在水下冷却和切成粒料。反应器的操作由工艺控制计算机控制。

实施例 1

丙烯/乙烯聚合

使用金属茂催化剂 A(对比)

采用以上说明的 1 加仑连续溶液聚合的通用过程。制备包含 2.6ppm 来自催化剂 A 的 Zr 的催化剂溶液并加入到 4 L 催化剂贮存罐中。将此溶液在连续物流中与包含 Armeenium 四(五氟苯基)硼酸酯的在甲苯中的溶液连续物流和 PMAO-IP 在甲苯中的溶液连续物流结合, 以得到 1:1.2:30 的总 Ti:B:Al 比例。将活化的催化剂溶液在足以使反应器温度保持在大约 80°C 和聚合物生产速率为大约 3 磅每小时的速率下连续加入反应器。将聚合物溶液连续从反应器出口取出并与如下物质接触: 每份聚合物溶液的包含 100ppm 水的溶液, 和聚合物稳定剂(即, 1000ppm Irgaphos 168 和 1000ppm Irganox 1010 每份聚合物)。将获得的出口物流混合, 在换热器中加热, 和将混合物引入分离器, 在其中将熔融聚合物与溶剂和未反应的单体分离。将获得的熔融聚合物挤出并在水浴中冷却之后切成粒料。对于此实施例, 丙烯对乙烯比例是 22.0。将产物样品在 1 小时时间内收集, 在该时间之后测定每个样品的熔体流动速率。图 6 是对比例 1 的 ^{13}C NMR, 而它显示在 15ppm 附近的区域中不存在区误差峰。

实施例 2-6

实施例 2-6 类似于实施例 1 进行, 区别如下表 2-6-1 和 2-6-2 中所示。列出催化剂 A 用于对比的目的。图 4 是实施例 2 的丙烯/乙烯共聚物产物的 ^{13}C NMR 光谱。图 1A 和 1B 显示对比例 1 和实施例 2 的丙烯/乙烯共聚物的 DSC 加热曲线的比较。

表 2-6-1-聚合条件

实施例	反应器 温度 DEGC	溶剂 流量 磅/HR	C2 流量 磅/HR	C3 流量 磅/HR	H2 流量 磅/HR	聚合 磅/HR 生产率
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1(对比)	80.5	36.0	0.50	11.00	0	3.13
2	80.5	33.0	0.20	6.00	20.8	3.47
3	80.1	26.0	0.10	6.00	14.1	3.09
4	79.9	26.0	0.20	6.00	20.1	3.25
5	80.0	26.0	0.30	6.00	26.1	3.16
6	80.3	26.0	0.40	6.00	32.1	3.32

表 2-6-2-单体转化率和活性

实施例	催化剂	C3/C2 比例	丙烯 转化率	乙烯 转化率	催化剂 浓度 ppm(金属)	效率 g 金属每 g 聚合物
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1(对比)	A	22.00	25.7%	64.8%	2.6	6,145,944
2	C	30.17	53.1%	99.1%	25.6	235,823
3	D	61.07	48.7%	98.4%	55.0	225,666
4	D	30.34	49.7%	99.0%	55.0	259,545
5	D	20.17	46.8%	98.6%	55.0	259,282
6	D	15.00	48.0%	98.7%	55.0	278,579

表 2-6-3-聚合物分析数据的总结

实施例	MFR (g/10min)	密度 (kg/dm ³)	从密度的 Cryst.(%)	DSC Tg(°C)	Tc,o (°C)	Tc,p (°C)
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1	72	0.8809	37.9	-26.1	52.3	47.6
2	1.7	0.8740	29.6	-24.8	59.0	49.3
3	2.2	0.8850	42.8	-10.0	76.6	64.5
4	2.3	0.8741	29.7	-23.2	50.8	41.6
5	2	0.8648	18.3	-27.1	30.4	10.9
6	2.0	0.8581	9.9	-29.6	-	-

表 2-6-4-聚合物分析数据总结续

实施例	ΔH_c (J/g)	Cryst.(%) (来自 Hc)	T _{m,p} (°C)	T _{m,e} (°C)	ΔH_f (J/g)	Cryst.(%) (来自 Hf)
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1	40.8	24.7	91.9	114.3	52.1	31.6
2	27.1	16.4	64.5	128.9	38.0	23.0
3	45.0	27.3	102.2	145.7	65.3	39.6
4	30.6	18.5	67.4	145.6	42.9	26.0
5	8.7	5.3	50.0	119.4	13.0	7.9
6	-	-	-	-	-	-

表 2-6-5-聚合物分析数据总结续

实施例	乙烯 (wt%)*	乙烯 (mol%)*	区误差 14-16ppm(mol%)*	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	MWD
1	9.5	13.6	0.00	58.5	117.4	2.0
2	8.2	11.8	0.24	132.6	315.7	2.4
3	5.6	8.2	0.46	146.0	318.3	2.2
4	8.2	11.8	0.34	138.5	305.7	2.2
5	11.1	15.8	0.35			
6	13.2	18.6	0.37	127.5	306.8	2.4

*由 NMR 测定

表 2-6-6-聚合物分析数据总结续

实施例	%mm*	%mr*	%rr*
1	98.55	0	1.45
2	93.28	1.09	5.68
3	94.3	2.21	3.43
4	96.37	0	3.63
5	95.3	0.0	4.66
6	95.17	0	4.83

*校正的 PPE+EPE

实施例 7

表 7 是显示本发明和现有技术样品的偏度指数 S_{ix} 的总结。如在表 C 中在用于 TREF 的优选实施方案和标题参数的描述,制备和测量所有的样品。本发明的共聚物的偏度指数大于(-1.2), 优选大于-1.0, 更优选大于-0.8, 和进一步更优选大于-0.7 和在一些情况下大于-0.60。本发明的丙烯-乙烯共聚物的偏度指数指示共聚物的宽组成分布。来自表 7 的结果在图 12 中图示表示。

本发明的实施例显示当由 TREF 检查时的不寻常和意外结果。分布倾向于覆盖大的洗脱温度范围同时得到突出的窄峰。此外, 在宽的乙烯引入范围内, 峰温度 T_{Max} 接近 60°C-65°C。在现有技术中, 对于相似的乙烯引入水平, 在更低的乙烯引入下而此峰移动到更高的洗脱温度。

对于常规金属茂催化剂, 对于峰最大值 T_{Max} , 丙烯的摩尔分率 X_p

对 TREF 洗脱温度的大致关系在如下公式中给出：

$$\text{Log}_e(X_p) = -289/(273+T_{\text{Max}}) + 0.74$$

对于本发明共聚物，丙烯摩尔分率的自然对数 LnP 大于常规金属茂，如在此公式中所示：

$$\text{LnP} > -289/(273+T_{\text{Max}}) + 0.75$$

表 7:偏度指数结果的总结

本发明	催化剂类型	乙烯含量 (摩尔%)	峰最大值 的洗脱温度 (°C)	上部温度 四分位范围 (°C)	本发明的 S_{ix}
样品 7-1	催化剂 D	8.2	61.4	9.3	0.935
样品 7-2	催化剂 F	8.9	60.8	6.4	-0.697
样品 7-3	催化剂 F	8.5	61.4	8.5	-0.642
样品 7-4	催化剂 F	7.6	65.0	9.1	0.830
样品 7-5	催化剂 F	7.6	65.0	9.8	0.972
样品 7-6	催化剂 F	8.6	61.4	7.9	0.804
样品 7-7	催化剂 F	9.6	60.2	4:8	-0.620
样品 7-8	催化剂 F	12.4	60.2	9.0	0.921
样品 7-9	催化剂 F	8.6	60.8	7.2	-0.434
样品 7-10	催化剂 F	8.6	62.0	9.4	1.148
样品 7-11	催化剂 D		57.8	7.6	1.452
样品 7-12	催化剂 F		78.2	7.1	1.006
样品 7-13	催化剂 D	4.4	80.0	7.4	-1.021
样品 7-14	催化剂 A	7.6	80.6	1.7	-1.388
样品 7-15	催化剂 A	10.0	70.4	1.5	-1.278
样品 7-16	催化剂 A	10.7	66.2	2.2	-1.318
样品 7-17	催化剂 B	11.1	69.2	1.7	-1.296
样品 7-18	催化剂 A	10.6	65.6	4.0	-1.266

实施例 8

如下实施例显示一些物理性能，该物理性能典型地由本发明的丙

烯- α 烯烃共聚物显示并指示了 P/E*共聚物的宽组成分布。

DSC 分析显示, 使用非金属茂, 金属为中心, 吡啶基-胺配体催化剂由溶液聚合生产的丙烯-乙烯共聚物的熔融行为以令人惊奇的方式不同于本领域已知的由金属茂聚合工艺生产的丙烯/乙烯共聚物。与本领域已知的共聚物相比, 这些共聚物的不同熔融行为不仅仅展示这些材料的新颖性, 而且相信它导致当将丙烯-乙烯共聚物引入本发明的共混物时看到的优点。在首先描述用于此实施例的 DSC 分析方法之后, 以下讨论这些共聚物熔融行为的新颖方面和它们的相关功用。

在 DSC 分析之前从聚合物除去任何挥发性材料(例如, 溶剂或单体)。将少量聚合物, 典型地 5-15 毫克精确称入具有盖子的铝 DSC 盘。全密封或标准类型的盘是合适的。然后将包含样品的盘盘放置在 DSC 池的一侧上, 及将具有盖子的空盘放置在 DSC 池的参考侧上。然后关闭 DSC 池, 及在试验期间通过池的氮气缓慢净化。然后使样品经历编程的温度序列, 该温度序列典型地具有等温线区段和其中将温度编程以在恒定速率下增加或降低的区段两者。都使用由 TA Instruments 制造的热通量类型 DSC 仪器(例如, 型号 2910 DSC)获得在此给出的结果。热通量 DSC 的测量原理描述于 Turi 的 16 页, 出处同上。由这样仪器产生的主要信号是温度(单位: $^{\circ}\text{C}$)和作为已过去时间的函数的进入或离开样品(其为相对于参考物)的差示热流量(单位: 瓦)。熔融是吸热的和包括相对于参考物进入样品的过量热流, 而结晶是放热的和包括离开样品的过量热流。使用铟和其它窄熔点标准物校准这些仪器。校准保证温度刻度是正确的和用于不可避免热损失的合适校正。

用于半结晶聚合物 DSC 分析的温度程序包括几个步骤。尽管用于产生在此给出的数据的温度程序在一些详细方面不同, 关键步骤在整个过程中保持不变。第一个步骤是初始加热以达到足以完全熔融样品的温度; 对于聚丙烯均聚物和共聚物, 这是 210°C 或更高。此第一步骤也有助于保证聚合物样品与盘的优异热接触。尽管此第一步骤的详细情况由于在此给出的数据-例如, 加热速率、较高温度、和在较高温度下的保持时间-在所有的情况下而不同, 选择是足够的以达到如下的此步骤主要目的: 使所有的样品达到通常完全熔融开始点与良好的热接触。第二个步骤包括在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的恒定速率下从至少 210°C 的较高温

度冷却到 0℃或更小的较低温度。将较低的温度选择为等于或略微低于特定丙烯聚合物的玻璃化转变温度。结晶速率在玻璃化转变温度下变得非常缓慢；因此，另外的冷却对结晶程度具有较少的影响。在检查随后的熔融行为之前，此第二步骤用于提供标准结晶条件。在此较低温度极限下简短保持之后，典型地 1-3 分钟之后，开始第三步骤。第三步骤包括在 10℃/min 的恒定速率下从 0℃或更低的温度(即,先前步骤的最终温度)将样品加热到 210℃或更高。此第三步骤用于提供标准熔融条件，如之前标准结晶那样的条件。在此给出的所有熔融结果从此第三步骤，即从样品的第二次熔融获得。

DSC 的输出数据由时间(sec)、温度(℃)、和热流量(瓦)组成。熔融吸热线的分析中的随后步骤如下。首先，将热流量除以样品质量以得到比热流量(单位:W/g)。其次，构造基线和从比热流量减去基线以得到减去基线的比热流量。对于在此给出的分析，使用直线基线。选择用于基线的较低温度极限以作为在玻璃化转变高温侧上的点。选择用于基线的较高温度极限以作为在熔融吸热线完成以上约 5-10℃的温度。尽管直线基线理论上不精确，它提供分析的更大容易度和一致性，和对于具有约 15-20 焦耳每克或更大的特定熔融热的样品引入的误差相对少。尽管预料到结果的详细情况随仪器基线的不同指定而变化，采用直线基线代替理论上更为正确的基线基本不影响以下给出的任何结果或结论。

存在许多可以从 DSC 熔融数据提取的数量。特别有助于展示不同聚合物中差异或相似性的数量是：(1)峰熔融温度， $T_{\max}(\text{℃})$ ，它是在其下减去了基线的热流量最大的温度(在此进入样品的热流量通常是正的)；(2)比熔融热， $\Delta h_m(\text{J/g})$ ，它是通过在基线极限之间将减去基线的热流量(dq/dt)(W/g)对时间积分获得的在熔融吸热线下的面积；(3)在峰熔融温度下的比热流量 $(dq/dt)_{\max}(\text{W/g})$ ；(4)由比熔融热规格化的峰值比热流量 $\{(dq/dt)_{\max}/\Delta h_m\}(\text{sec}^{-1})$ ；(5)如以下所述定义和计算的熔融吸热线一次阶矩 T_1 ；(6)如以下所述定义和计算的，相对于一次阶矩 T_1 的熔融吸热线方差 $V_1(\text{℃}^2)$ ；和(7)方差的平方根， $V_1^{1/2}(\text{℃})$ ，它是熔融吸热线宽度的一种量度。

作为分布的熔融吸热线的处理是定量化其宽度的有用方式。分布

为温度函数的数量是减去了基线的热流量(dq/dt)。使用微积分链式规则(dq/dt)= $(dq/Dt)(Dt/dt)$ 使这也是温度的分布变得清楚,其中 (Dt/dt) 是加热速率。此分布的一次阶矩 T_1 的标准定义由如下公式给出,其中在基线极限之间进行积分。所有的积分最可靠地以 (dq/dt) 对时间进行,与供替代的 (dq/Dt) 对温度形成对照。在如下公式中, (dq/dt) 和 T 是在时间 t 的比热量和温度。

$$T_1 = \frac{\int T \cdot (dq/dt) dt}{\int (dq/dt) dt}$$

相对于一次阶矩的方差 V_1 则标准定义为:

$$V_1 = \frac{\int (T - T_1)^2 \cdot (dq/dt) dt}{\int (dq/dt) dt}$$

V_1 和 $V_1^{1/2}$ 均是熔融吸热线宽度的量度。

本发明和对比聚合物两者的 DSC 分析结果见表 8-1。所有的样品是丙烯-乙烯共聚物,除样品 1-4 和 17 是均聚物以外。聚合物 8-1-1 到 -4 采用催化剂 C 制备,聚合物 8-1-5 到-16 使用催化剂 D 在溶液工艺中制备。聚合物 8-1-17 到-27 采用催化剂 A 在溶液工艺中制备。试验方法加数据分析过程精密度的概念由平行测定(聚合物 17、20 和 22)和由在几乎相同条件下合成的成套聚合物(聚合物 1-4, 7-9, 10-12 和 13-16)的结果一致性提供。

熔融行为的差异最容易借助于图看出。图 13 比较样品 8 和 22a 的熔融吸热线。这两种丙烯-乙烯共聚物具有几乎相等的熔融热和摩尔百分比乙烯含量,约 71 J/g 和 8 摩尔%。然而,尽管这些相似性,本发明共聚物(样品 8)的熔融行为令人惊奇地不同于对比共聚物(样品 22a)。当在相等的熔融热下比较时,样品 8 的熔融吸热线朝更低的温度移动并显著变宽。熔融行为的这些变化对于本发明使用的丙烯-乙烯共聚物是独特的并且是该共聚物的特征。

在相等熔融热下的比较是特别有意义的和相关的。这是由于相等的熔融热意味着大约相等的结晶度水平,它进而意味着室温模量应当相似。因此,在给定的模量或刚度下,与典型的金属茂丙烯- α 烯烃共聚物相比本发明的丙烯-乙烯共聚物具有有用变宽的熔融范围。

图 14-18 衍生自表 8-1 中的结果,其进一步突出与金属茂丙烯- α 烯

烃共聚物相比本发明丙烯-乙烯共聚物的熔融行为中的差异。对于所有这五个图，将数量作为熔融热的函数作图，如上所述其为进行相互比较和推断功用的特别有意义和相关的基础。对于这些图，根据用于制备聚合物的催化剂类型，其为金属茂或非金属茂类型，将数据分成两个系列。

图 14 展示对于本发明丙烯-乙烯共聚物，峰熔融温度如何向更低温度移动。熔融行为的所有变化，该变化除一个实施例以外是峰熔融温度的此移动，意味着在晶体层或其它类型主要结晶元素的水平下存在结晶结构的差异。进而，结晶结构的这样差异可以最合理地归于微结构的差异例如，表征本发明丙烯-乙烯共聚物的不同类型误插入误差。

图 15 显示温度 $T_{1\%c}$ 的图， $T_{1\%c}$ 表示在其下存在大约 1%残余结晶度，该图展示本发明丙烯-乙烯共聚物的熔融行为的另一个令人惊奇方面。用于将比熔融热转化成公称 wt%结晶度的因子是 $165 \text{ J/g}=100\text{wt}\%$ 结晶度。(使用不同的转化因子可变化结果的详细情况但不改变基本结论。)采用此转化因子，样品的总结晶度(单位:wt%结晶度)计算为 100% 乘 Δh_m 除以 165 J/g 。和采用此转化因子，1%残余结晶度对应于 1.65 J/g 。因此， $T_{1\%c}$ 定义为：熔融吸热线部分积分的上限使得 Δh_m 减部分积分等于 1.65 J/g ，其中将如用于完全积分的相同的下限和基线用于此部分积分。令人惊奇地，对于与金属茂-催化的共聚物相比的 P/E* 共聚物，此 1%残余结晶度温度随乙烯水平的增加(即,随熔融热的降低)较不快速地向移动。 $T_{1\%c}$ 的此行为相似于熔融最终温度 T_{mc} 的行为。

图 16 显示作为熔融热函数的相对于熔融吸热线的一次阶矩的方差，该图直接展示本发明丙烯- α 烯烃共聚物的熔融吸热线的更大宽度。

图 17 显示作为熔融热函数的由熔融热规格化的最大热流量，该图进一步展示熔融吸热线的变宽。这是由于，在相等的熔融热下，更低的峰值意味着分布必须变宽以得到相同的面积。将这些熔融曲线的形状粗略近似为三角形，该面积由公式二分之一乘底乘高度给出，则 $b_1/b_2 = h_2/h_1$ 。本发明的共聚物显示差不多四倍的高度降低，意味着宽度的显著增加。

图 18 说明本发明丙烯- α 烯烃共聚物更宽熔融范围的有用方面，即在其下最后部分的结晶度消失的该率(单位:wt%结晶度每 $^{\circ}\text{C}$)相对于金

属茂共聚物显著更低。

表 8-2 中的数据一起在实际方面展示由具有宽组成分布的丙烯- α 烯烃共聚物显示的物理性能和本发明共混物的丙烯- α 烯烃共聚物的其它要求。表 8-2 中的条目说明：(1)在更低温度下发生更大比率熔融达到的程度，它对于热密封和粘合应用是重要的，而且对于本发明的丙烯-乙烯共聚物来说它更大；和(2)在更高温度下结晶度保留达到的程度和在其下最终部分结晶度消失的速率，它们对于制造操作如热成形、发泡、吹塑等可能是重要的，对于本发明的丙烯-乙烯共聚物来说它们两者均更大。

表 8-1.来自 DSC 的熔融结果

样品*	乙烯 (摩尔%)	Δh_m (J/g)	T_{max} (°C)	T_i (°C)	$(dq/dt)_{max}/\Delta h_m$ (sec ⁻¹)	V_i (°C ²)	$T_{1\%c}$ (°C)	R_f (**)
8-1-1	0.0	90.4	139.0	123.5	0.0109	416	143.0	1.60
8-1-2	0.0	94.3	138.8	122.2	0.0105	505	143.1	1.54
8-1-3	0.0	94.0	139.4	122.4	0.0105	505	143.3	1.60
8-1-4	0.0	95.9	139.5	121.4	0.0102	576	143.4	1.60
8-1-5	1.5	92.4	138.2	118.4	0.0105	630	142.0	1.48
8-1-6	4.3	85.0	120.7	99.2	0.0045	716	135.0	0.40
8-1-7	8.2	67.5	85.9	83.8	0.0023	909	139.7	0.19
8-1-8	8.2	71.2	93.0	84.4	0.0025	835	137.5	0.19
8-1-9	8.2	74.6	108.2	87.0	0.0029	790	134.6	0.23
8-1-10	11.8	51.6	71.7	69.3	0.0024	790	124.4	0.14
8-1-11	11.8	52.5	74.8	69.4	0.0025	781	123.7	0.14
8-1-12	11.8	51.9	73.9	69.4	0.0025	802	124.3	0.14
8-1-13	15.8	24.0	55.2	66.7	0.0031	667	112.0	0.10
8-1-14	15.8	28.7	55.2	66.3	0.0026	795	118.0	0.10
8-1-15	15.8	27.6	55.6	66.0	0.0026	783	116.4	0.10
8-1-16	15.8	26.9	55.2	66.4	0.0026	769	115.7	0.10
8-1-17a	0.0	120.7	160.3	145.3	0.0104	457	165.9	1.43
8-1-17b	0.0	123.9	159.8	144.5	0.0105	486	165.2	1.54
8-1-18	...	90.3	140.6	125.0	0.0076	419	146.1	1.21
8-1-19	...	91.3	139.0	123.9	0.0068	374	145.5	1.05
8-1-20a	4.2	110.2	137.7	121.8	0.0094	337	144.3	0.95
8-1-20b	4.2	96.5	137.9	121.1	0.0100	451	142.7	1.38
8-1-21	...	94.6	136.7	120.3	0.0086	385	140.5	1.43
8-1-22a	8.0	71.4	117.5	105.8	0.0081	197	124.8	0.74
8-1-22b	8.0	69.7	117.0	103.4	0.0080	271	122.8	1.00
8-1-23	...	70.1	110.3	91.0	0.0062	512	115.9	0.95
8-1-24	...	55.9	97.0	78.7	0.0052	436	103.9	0.67
8-1-25	...	19.8	63.0	61.1	0.0044	188	80.1	0.25
8-1-26	...	18.2	56.6	58.8	0.0049	158	75.3	0.27

*样品 8-1-1 到-4 采用催化剂 C 制备, 样品-5 到-16 采用催化剂 D 制备, 和-17 到-24 采用催化剂 A 制备。

** R_f 的单位:wt%结晶度每°C

表 8-2:熔融吸热线的变宽

样品	开始 结晶度 (wt%)	在 $T_1-30^\circ\text{C}$ 下熔融的 级分	在 $T_1-20^\circ\text{C}$ 下熔融的 级分	在 $T_1+20^\circ\text{C}$ 下熔融的 级分	在 $T_1+30^\circ\text{C}$ 下熔融的 级分
8-2-8(本发明)	43.2	0.153	0.229	0.249	0.134
8-2-22a(对比)	43.3	0.040	0.112	0.019	0.004
8-2-11(本发明)	31.8	0.143	0.235	0.221	0.131
8-2-25(对比)	33.9	0.103	0.170	0.127	0.009

实施例 9

实施例 9 和 10 展示与金属茂共聚物相比,本发明的丙烯- α 烯烃共聚物具有柔韧和弹性特性。表 9 报导了图 7 和 8 的详细情况。所有这些样品由溶液聚合工艺制备。均聚物样品 9-1 和 9-12 分别采用催化剂 A 和 C 制备。对比金属茂丙烯-乙烯共聚物样品 9-2 到 9-11 采用催化剂 A 制备。P/E*共聚物样品 9-13 到 9-16 采用催化剂 D 制备。摩尔%乙烯由 ^{13}C -NMR 测定。 $T_{\max}$ 由 DSC 测定,第二加热扫描为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。表 9 中的弯曲模量值来自:(a)由 ASTM D790 对注塑试样的直接测量(样品标记星号);或(b)由 ASTM D638 对压缩模塑的微拉伸试样进行拉伸模量测量,然后使用在拉伸和弯曲模量之间建立的关联以预测弯曲模量;或(c)从弯曲模量对由 DSC 的熔化热的关联预测弯曲模量。对 10 密耳厚压缩模塑膜由 ASTM D1003 使用由 Pacific Scientific, Gardner/Neotec Instrument Division 制造的型号 XC211 Haze-Gard 系统测量浊度。将用于浊度测量的膜在 200°C 压缩模塑及在低压下预热六分钟加上在约 200psi 压力下模塑四分钟,随后在 200psi 压力下约十分钟的冷却达到 30°C 。聚酯薄膜用作与聚合物接触的衬垫以获得具有最小表面浊度的膜。在模塑之后,将膜或其它试样在机械测试或浊度测试之前在室温下老化两周或更长的时间。

表 9 图 7-8 的数据

样品	摩尔% E	T _{max} (°C)	E _{弯曲} (ksi)	%浊度
9-1*	0	154	216	49.5
9-2	2.6	147	183	31.2
9-3	3.4	142	163	29.1
9-4	5.1	132	122	30.0
9-5	5.5	131	118	30.4
9-6*	6.5	120	91	30.8
9-7*	7.2	120	83	34.2
9-8	9.8	113	63	30.6
9-9	12.3	94	26	24.4
9-10	14.6	81	14	20.6
9-11	17.4	66	12	21.3
9-12*	0	144	195	33.3
9-13	8.2	104	57	27.0
9-14*	11.8	68	20	22.3
9-15*	15.8	54	5.6	14.0
9-16*	18.6	39	1.6	13.2

实施例 10

图9报导本发明聚合物和某些对比聚合物的某些弹性数据。表 10-1 描述弹性体。

测试样品是压缩模塑试样。将以粒料形式的聚合物在 190°C 下压缩模塑成 1.5 mm 厚的片。通过将每个片在两个压盘之间在 25°C 下在轻微压力下放置而冷却所述片。在测试之前使得试样在环境条件下老化至少七天。

使用根据 ASTM D-1708 成形的刀从片冲切出拉伸"八字试块"。通过切割出 5-10 mg 老化试样片测量第一个熔融行为。将试样装入铝盘并在由 TA Instruments Incorporated 制造的差示扫描量热计中分析。在 10°C/min 下从 -50°C 加热到 230°C。

在单轴拉伸中采用装配气动夹的机械测试设备(Instron Corp.)测试试样。工程应变速率是 400%每分钟。使用断裂应变和多循环加载应变

历史两者。在多循环加载的情况下，将试样加载和卸载到各种应变(100-900%)至多 10 个循环。在连续的循环之间不使用暂停。

表 10-1:弹性体

聚合物样品	描述	共聚物		DSC 结晶度
		(wt.%)	(mol%)	(wt.%)
1	PE*共聚物	11	16	18
2	PE*共聚物	13	19	10
A	金属茂丙烯-乙烯共聚物	-	-	21
B	金属茂丙烯-乙烯共聚物	-	-	4
C	开发的乙烯-辛烯共聚物 5	41	15	14
D	Affinity EG8100	35	12	6
E	开发的乙烯苯乙烯共聚物	41	16	5
F	Kraton- G1657 (SEBS)	-	-	-

实施例 11

如下实施例显示由本发明共混物的选择配制剂显示的改进物理性能。此实施例的丙烯- α 烯烃共聚物具有与实施例 2 到 6 的 P/E*共聚物相似的分子量分布，和也显示相似的宽组成分布。共混物同时包括两组分和三组分本发明共混物。表 11-1 和 11-2 显示几种两组分和三组分共混物对使用两种齐格勒-纳塔聚合物制备的对比共混物的物理性能。

通用连续环流溶液丙烯-乙烯共聚过程(实施例 11)

P/E*共聚物根据如下过程制备。催化剂 F 用于制造实施例 11 的所有丙烯- α 烯烃共聚物。

丙烯聚合工艺是放热的。每磅聚合的丙烯释放出~900BTU 和每磅聚合的乙烯释放出~1,500BTU。主要的工艺设计条件是如何除去反应热。实施例 11 的 P/E*共聚物在低压，溶液聚合环流反应器中制备，该反应器由 3"环管加两个换热器组成，其体积是 26.9 加仑。将溶剂和单体(丙烯)作为液体注入反应器。共聚单体(乙烯)气体完全溶于液体溶剂。将进料在注入反应器之前冷却到 5℃。反应器在等于 18wt%的聚合物浓度下操作。溶液的绝热温度升高占据从聚合反应的一些除热。反应器

中的换热器用于除去反应的剩余热量,使得将反应器温度控制在 105℃。

使用的溶剂是购自 Exxon 称为 Isopar E 的高纯度链烷烃馏分。将新鲜丙烯在与循环物流(包含溶剂、丙烯、乙烯和氢气)混合之前通过 Selexsorb COS 床用于精制。在与循环物流混合之后,在使用高压(700psig)进料泵以将内容物泵送到反应器之前,将结合的物流通过 75 wt%分子筛 13X 和 25 wt%Selexsorb CD 的床用于进一步的精制。在将物流压缩到 750psig 之前,将新鲜乙烯通过 Selexsorb COS 床用于精制。在将两者混合/溶于液体进料之前,将氢气(用于降低分子量的调聚物)与压缩的乙烯混合。将总物流冷却到适当的进料温度(5℃)。反应器在 525psig 下操作和控制温度等于 105℃。通过控制催化剂注入速率保持反应器中的丙烯转化率。通过将经过换热器壳程的水温度控制在 85℃来保持反应温度。反应器中的停留时间短,是 15 分钟。每个反应器过程的丙烯转化率是 60 wt%。

在离开反应器时,将水和添加剂注入聚合物溶液。水水解催化剂,终止聚合反应。添加剂由抗氧剂,500ppm 的 Irganox™ 1010 和 1000ppm 的 Irgafos™ 168 组成,它们与聚合物一起保留和用作稳定剂以在最终用户设施的随后制造之前在贮存时防止聚合物降解。在用于两阶段脱挥发份的制备中,将后反应器溶液从反应器温度过热到 230℃。在脱挥发份工艺期间除去溶剂和未反应的单体。将聚合物熔体泵送到模头用于水下切粒。

将离开脱挥发份机顶部的溶剂和单体蒸气送到聚结器。聚结器除去在脱发份期间夹带的聚合物。通过一系列换热器部分冷凝离开聚结器的清洁蒸气物流。两相混合物进入分离罐。将冷凝的溶剂和单体精制(这是上述的循环物流)和再用于反应工艺。将离开分离罐,主要包含丙烯和乙烯的蒸气送到封闭火炬并燃烧。

实施例 11 的共混物

将样品 11-2 到-4 的共混物组分在 Kobelco 间歇混合机上间歇混合。将聚丙烯首先装入混合机。然后加入丙烯- α 烯烃共聚物和如果指示的第二弹性体。在 100 rpm 下总混合时间为大约三分钟。在树脂完全混合以形成碎片之后开始冷却循环。使用 Glen 密耳类型 P-15 实验室研

磨机降低碎片的尺寸。

将以上得到的研磨碎片和用于样品 11-1 和 11-5 的共混物的造粒组分在 Werner & Pfleiderer ZSK-30, 30-mm 双螺杆挤出机上进一步混炼。挤出机速度设定为 350 rpm 和挤出机温度是约 200°C。挤出速率是约 40 磅/hr。Conair 造粒机用于切碎条以在挤出机出口形成粒料。

在装配了 TPI Tape Postex 与 6 英寸挤片模头的 Haake 25-mm 双螺杆挤出机上, 将以上得到的用于样品 11-1 到 11-5 的造粒化合物和用于样品 11-6 到 11-12 的共混物的单个组分制造成膜。使用一个 Ktron 容积进料器。Haake PolyLab 监视器监视制造工艺。进料器的设定点是 500。挤出机在约 200°C 和 500psi 下操作。在从急冷辊辊压出膜之后, 将 Conair Temprow 压挤机用于使片变平整。

对于压缩模塑测试, 将样品在 190°C 下熔融 3 分钟和在 190°C 下在 5.5 MPa 压力下压缩模塑 2min。然后在室温下平衡的压挤机中骤冷熔融的材料。

聚合物:

P/E* S1 是如上所述制备的丙烯-乙烯共聚物, 包含 13wt%衍生自乙烯的单元和熔体流动速率为 5g/10min。此共聚物显示的熔化热为 16 焦耳/克和 MWD 为约 2.5。

P/E/O S1 是采用与实施例 2-6 相似的方式使用催化剂 F 制备的丙烯-乙烯-辛烯三元共聚物并包含 6wt%衍生自乙烯的单元和 25wt%衍生自 1-辛烯的单元, 熔体流动速率为 2g/10min。此三元共聚物显示的熔化热为 4 焦耳/克和 MWD 为约 2.5。

P/E/O S2 是采用与实施例 2-6 相似的方式使用催化剂 F 制备的丙烯-乙烯-辛烯三元共聚物并包含 8wt%衍生自乙烯的单元和 17wt%衍生自 1-辛烯的单元, 熔体流动速率为 2g/10min。此三元共聚物显示的熔化热为 5 焦耳/克和 MWD 为约 2.5。

P/E/O S3 是采用与实施例 2-6 相似的方式使用催化剂 F 制备的丙烯-乙烯-辛烯三元共聚物并包含 9wt%衍生自乙烯的单元和 10wt%衍生自 1-辛烯的单元, 熔体流动速率为 2g/10min。此三元共聚物显示的熔化热为 12 焦耳/克和 MWD 为约 2.5。

P/E* S2 是如上所述制备的丙烯-乙烯共聚物, 包含 14wt%衍生自

乙烯的单元和熔体流动速率为 2g/10min。此共聚物显示的熔化热为 12 焦耳/克和 MWD 为约 2.5。

P/E* S3 是如上所述制备的丙烯-乙烯共聚物，包含 15wt%衍生自乙烯的单元和熔体流动速率为 2g/10min。此共聚物显示的熔化热为 8 焦耳/克和 MWD 为约 2.5。

P/E* S4 是如上所述制备的丙烯-乙烯共聚物，包含 15wt%衍生自乙烯的单元和熔体流动速率为 8g/10min。此共聚物显示的熔化热为 8 焦耳/克，MWD 为约 2.5，和玻璃化转变温度为约-30℃。

P/E* S5 是如上所述制备的丙烯-乙烯共聚物，包含 8wt%衍生自乙烯的单元和熔体流动速率为 2g/10min。此共聚物显示的熔化热为 47 焦耳/克和 MWD 为约 2.5。

DS6D21 是采用齐格勒-纳塔催化剂制备的无规丙烯共聚物，以名称 DS6D21 购自 Dow Chemical Company，含有 3wt%衍生自乙烯的单元和熔体流动速率为 8g/10min。此共聚物显示的熔化热为大约 93 焦耳/克，MWD 为约 4.5 和熔点 $T_{\max}$ 为约 145℃。

6D83K 是采用齐格勒-纳塔催化剂制备的无规丙烯共聚物，以名称 6D83K 购自 Dow Chemical Company，含有 3wt%衍生自乙烯的单元和熔体流动速率为 2g/10min。此共聚物显示的熔化热为大约 93 焦耳/克，MWD 为约 4.5 和熔点 $T_{\max}$ 为约 145℃。

相信 KS358 是如下物质的共混物：(1)约 50wt%包含约 6wt%衍生自乙烯的单元的无规丙烯共聚物，和(2)约 50wt%丙烯-乙烯共聚物橡胶，该橡胶包含约 30wt%衍生自乙烯的单元，熔体流动速率为 0.45g/10min，以商品名 ADFLEX 购自 Basell Polyolefins。

相信 KS359 是如下物质的共混物：(1)约 50wt%包含约 6wt%衍生自乙烯的单元的无规丙烯共聚物，和(2)约 50wt%丙烯-乙烯共聚物橡胶，该橡胶包含约 30wt%衍生自乙烯的单元，熔体流动速率为 12g/10min，以商品名 ADFLEX 购自 Basell Polyolefins。

EG 8180 是采用受限几何尺寸催化剂制备的乙烯-1-辛烯共聚物，该共聚物的熔融指数为 1g/10min，密度为 0.863g/cc，和显示的玻璃化转变温度为约-60℃，购自 Dow Chemical Company。

表 11-1:本发明共混物的物理性能总结

样品#	共混物 组分 1	共混物 组分 2				拉伸正割 模量	拉伸 强度	拉伸 伸长率	TMA	维卡	肖氏 A
	丙烯- α 烯烃	聚丙烯			Wt 比	平均 2% 正割			温度	温度	平均值
	共聚物				1-2	psi	psi		°C	°C	(@5 秒)
11-1	P/E* S1	DS6D21		50	50	12300	3290	610	134	67	89
11-2	P/E/O S1	6D83K		70	30	2820	2090	800	118	43	71
11-3	P/E/O S2	6D83K		50	50	14120	2300	680	136	81	92
11-4	P/E/O S3	6D83K		70	30	6970	2780	780	123	52	83
	共混物 组分 1	共混物 组分 2	共混物 组分 3	Wt 比							
	丙烯- α 烯烃	聚丙烯		1:2:3							
11-5	P/E*S2	6D83K	P/E* S5	25	50	25	3460	830	138	90	90
11-6	参考材料, 70wt%KS35 8, 30wt%KS35 9					12320	3220	720	121	51	88

表 11-2:本发明共混物物理性能的总结

样品#	共混物组分 1	共混物组分 2	Wt 比	2% 拉伸 正割模量 (psi)	拉伸 强度 (psi)	拉伸 伸长率,%	抗撕裂性, 磅/in	TMA, °C	维卡, °C	脆性点, °C
	丙烯-α烯烃	聚丙烯	1-2							
	共聚物									零破裂
11-7	P/E* S3	DS6D21	50	15730	4050	630	571	135	80	-35
11-8	P/E* S3	DS6D21	60	11560	3750	630	466	130	47	-35
	共混物组分 1	共混物组分 2	共混物组分 3							
	丙烯-α烯烃	聚丙烯	1:2:3							
11-9	P/E* S4	DS6D21	EG8180	19990	3760	680	519	135	77	-50
11-10	P/E* S4	DS6D21	EG8180	23500	4150	760	554	136	89	-60
11-11	P/E* S4	DS6D21	EG8180	13880	3200	780	447	132	66	-55
11-12	P/E* S4	DS6D21	EG8180	17960	3740	790	n/m	132	51	-70
11-16	参考材料, 70wt%KS358, 30wt%KS359			12320	3220	720	447	118	50	-60

除非以下(或由具体的测试过程)另外说明, 将共混物成形为 20 密耳挤出膜并测试表 11-1 和 11-2 中所示的物理性能。

表 11-1 和 11-2 的数据显示由本发明共混物显示的柔韧性(低模量)、耐热性(TMA 和维卡)和机械性能(拉伸强度和抗撕裂性)的优异平均。优选, 最终拉伸强度是至少 1,000psi, 更优选至少 1,500psi, 进一步更优选至少 2000psi。当最终拉伸强度对于共混物是特别重要的因素时, 最终拉伸强度优选是至少 2500psi, 更优选至少 3000psi, 和在一些情况下至少 3500psi。另外, 本发明共混物优选显示的拉伸伸长率为至少 500%, 更优选至少 600%, 和在一些情况下至少 700%, 优选至少 750%。

特别地, 关于表 11-1 和 11-2 的本发明共混物得出如下观点。

表 11-1:P/E*-RCP 共混物

样品 11-1:与对比样品 11-6 相似的模量, 但更高的耐热性(TMA, 维卡); 此共混物用于如下应用如电线和电缆、固定物、胶布和人造皮革。

样品 11-2:与对比样品 11-6 相比更低的模量(好得多的柔韧性)和相似 TMA; 此共混物当与油、填料和其它弹性体如苯乙烯类嵌段共聚物结合时, 用于如下应用如胶布、人造皮革、和软触感物。

样品 11-3:与样品 11-1 相似的模量, 但更高的维卡温度; 此共混物用于如下应用如地膜和盖屋顶膜、电线和电缆、固定物、胶布和人造皮革。此样品显示丙烯- α 烯烃三元共聚物的使用导致共混物耐热性的改进。

样品 11-4:与对比样品 11-6 相比更低的模量和相似的耐热性(TMA, 维卡); 此共混物当与油、填料和其它弹性体如苯乙烯类嵌段共聚物结合时用于胶布、人造皮革、和软触感物应用。

样品 11-5:与 11-6 相似的肖氏 A 但显著更高的维卡温度; 此共混物特别用于地膜和盖屋顶膜、电线和电缆应用、固定物、胶布和人造皮革。

表 11-2:P/E*-E/O-RCP 共混物

样品 11-7:相对于对比样品 11-6 更低的柔韧性但更高的耐热性和拉伸强度; 此共混物特别用于地膜和盖屋顶膜、电线和电缆、固定物、

胶布和人造皮革应用。

样品 11-8:相对于样品 11-6 相似的模量但更高的 TMA; 此共混物用于地膜和盖屋顶膜、电线和电缆、固定物、胶布和人造皮革。

样品 11-9 到 11-12:相对于样品 11-7 更好的低温性能(更低的脆性点)。此样品显示, 通过加入非常少量的乙烯-辛烯弹性体, 可以显著降低脆性点, 同时保持共混物有其它有利性能。

表 11-1 和 11-2 中记录的性能测定如下:

TMA, “热机械分析”是从在 5°C/min 和 1 牛顿负荷下扫描的热机械分析仪(Perkin-Elmer TMA 7 系列)测定的, 并被定义为在其下渗透入样品 1mm 的较高运行温度。样品是压缩模塑的 80 密耳(203 微米)厚膜。

最终拉伸强度根据 ASTM-C412 在机器方向测定。样品是 20 密耳(51 微米)厚挤出膜。

2%正割拉伸模量根据 ASTM-D882 在机器方向测量。样品是 20 密耳(51 微米)厚挤出膜。

维卡温度根据 ASTM-D1525 测量。样品是 125 密耳(318 微米)厚压缩模塑膜。

抗撕裂性(Gullwing 测试)在 45 密耳(114 μ m)压缩模塑样品上根据 ASTM-D624 测量。

脆性点根据 ASTM-D-2136 测定。样品是 50 密耳(127 微米)厚压缩模塑膜。

肖氏 A 根据 ASTM-D2240 测定。

热密封测试:使用“JB 仪器热密封强度测试方法,” 测量样品 11-8 的 20 密耳挤出膜的热密封强度, 设计该方法以测量在将材料完全冷却到 23°C 之后分离密封要求的力。在测试之前将膜样品曝露于 50%相对湿度和 23°C 温度最小 24 小时。

膜样品的密封强度使用 Instron 拉伸测试仪型号#1122 根据如下测试条件测定:

拉动方向:	90°于密封
十字头速度:	500mm/分钟
满刻度负荷:	5 kg
样品数目/阈值:	FSL 的 1%
断裂判据 :	80%
标距长度:	2.0 英寸(50.8 毫米)
样品宽度:	1.0 英寸(25.4 毫米)

热密封起始温度定义为对于 2 磅/in(0.4 Kg/cm)密封强度的最小温度。热密封数据见图 10。

最终用途应用:本发明的共混物用于各种制造技术，该技术包括，但不限于注塑、压缩模塑、挤出(型材和片材两者)、压延热成形和发泡。

共混物特别用于制造制造制品如压延片、吹塑制品、和注塑部件。共混物也用于 TPO 盖屋顶膜、电线和电缆应用、鞋加固物/足趾膨松物、鞋底、胶布、人造皮革、压延家具补覆材料、汽车内饰件和丝、软触感应用、用于牙刷和剃刀手柄的双硬度测验器、医疗和食品管、玻璃内层涂料、气候剥离件、垫片、固定物、热成形瓶、软管应用、瓶盖衬里、沥青改性剂、地毯衬垫和地板材料、弹性尿布背片、弹性尿布耳带、弹性腰带、弹性侧板和对本领域技术人员显然的其它应用。

许多以上的应用利用填料和油，以提高共混物的物理性能和加工性能。

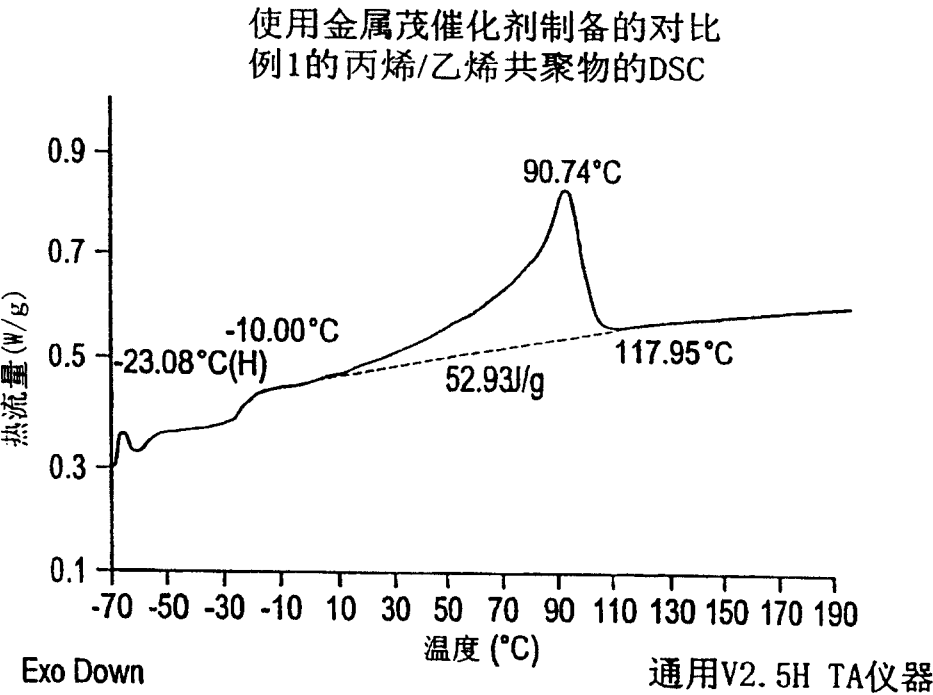


图1A

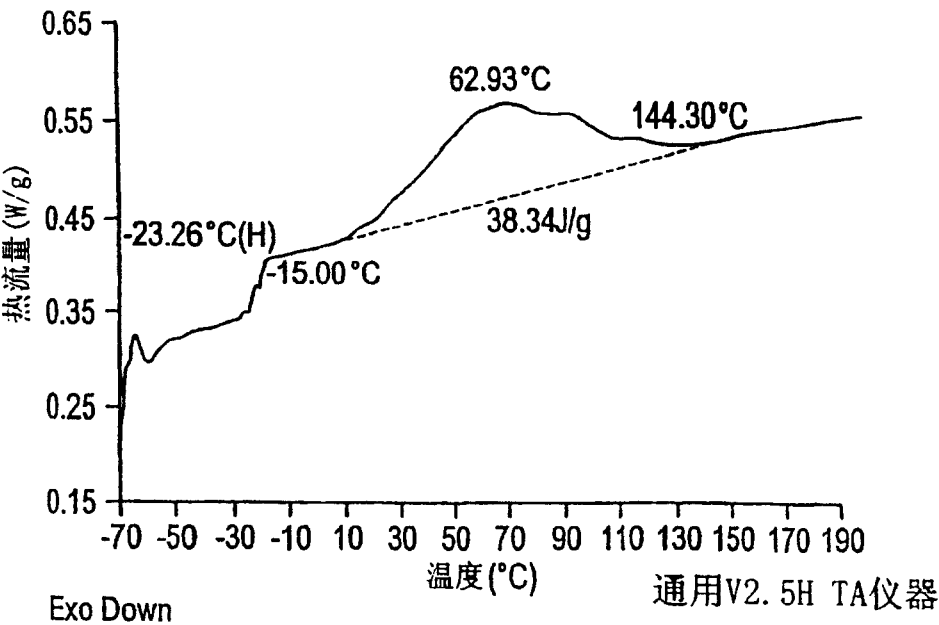


图1B

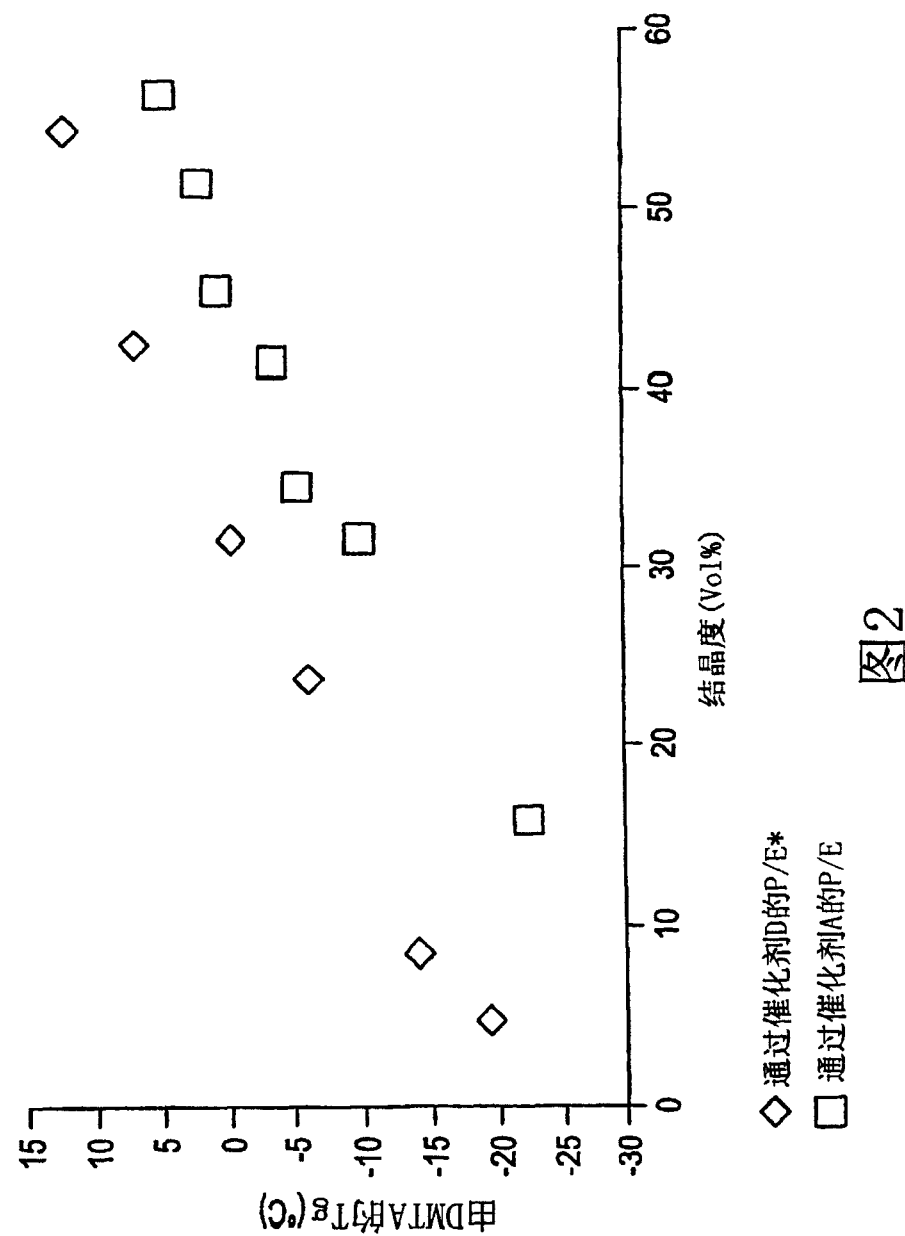


图2

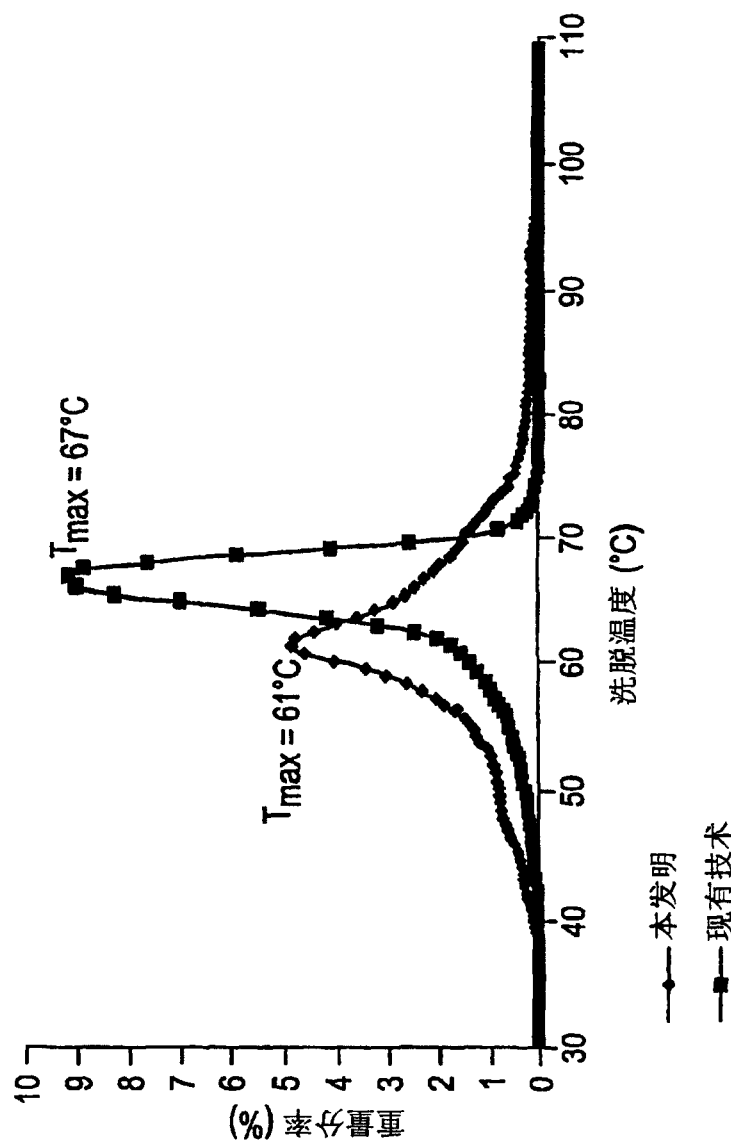


图3

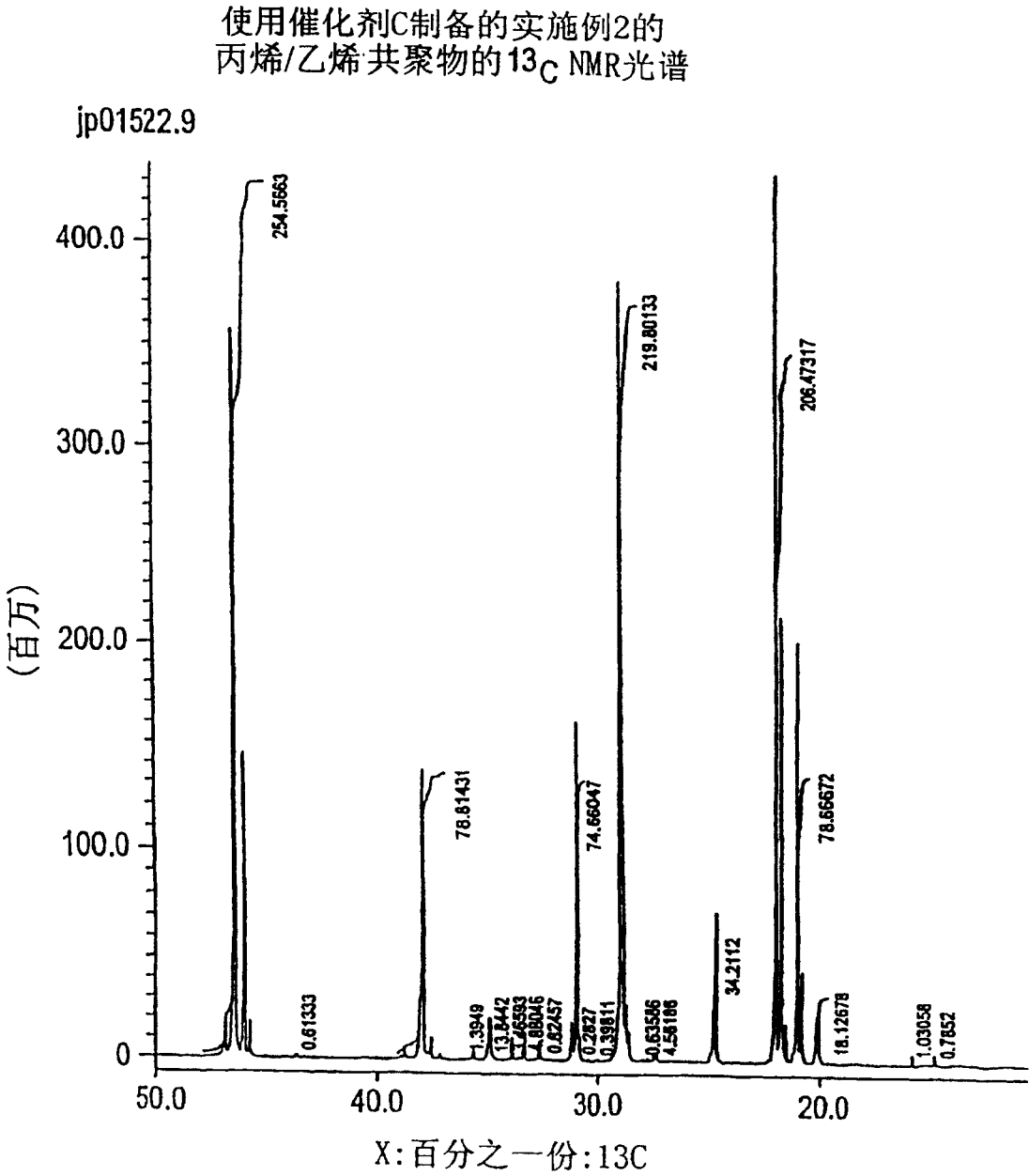


图4

使用催化剂C制备的实施例2的丙烯/乙烯共聚物产物的¹³C NMR光谱的放大部分。
在相对于图4的放大X轴和Y轴下显示此光谱,以更清楚地显示此误差峰。

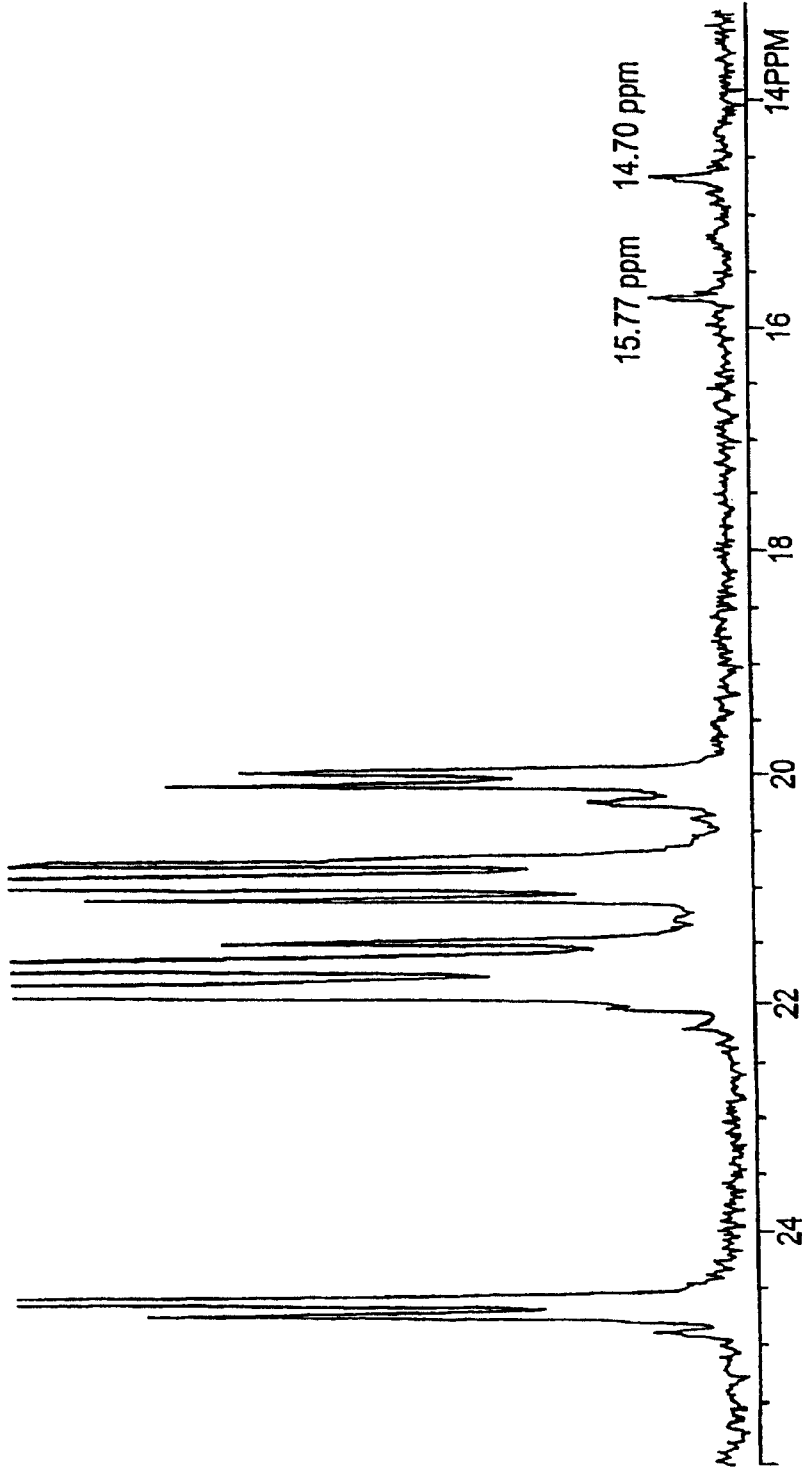


图5

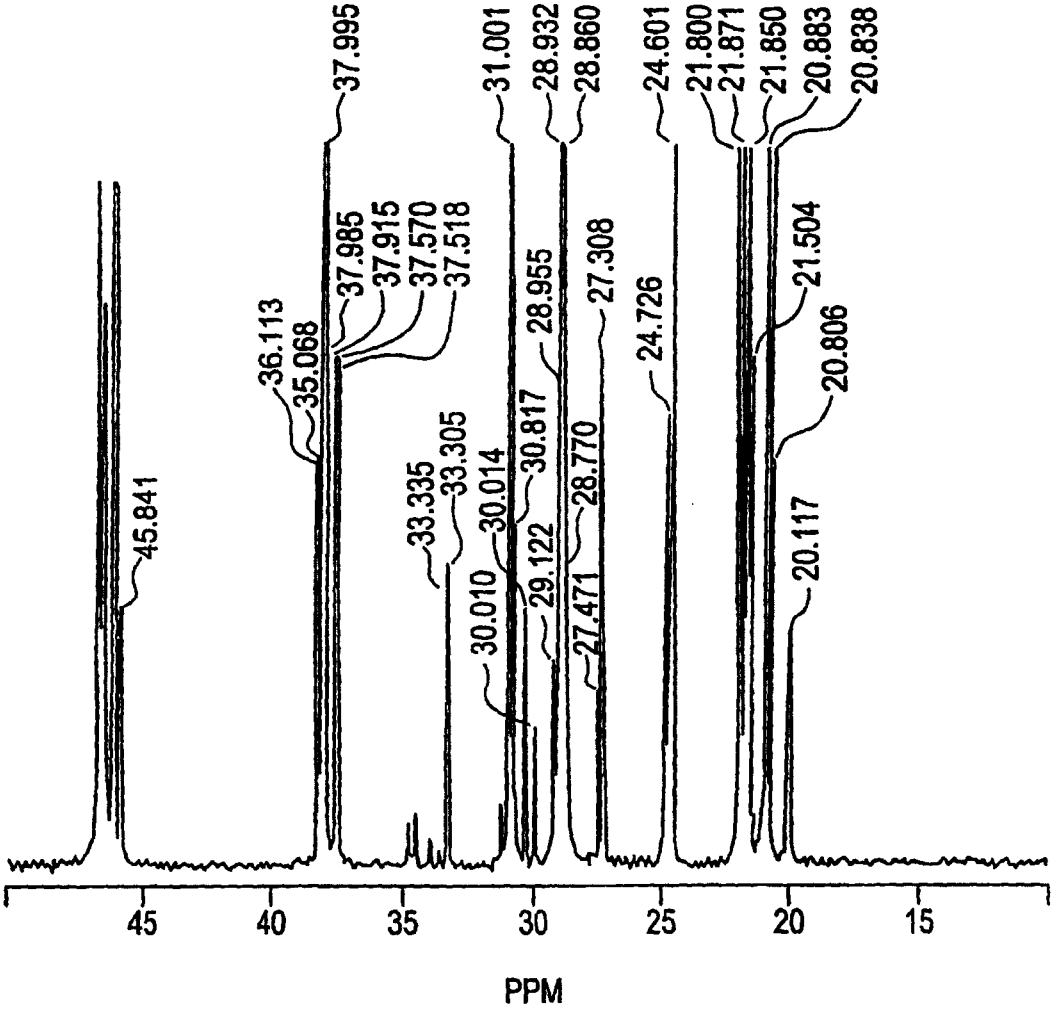


图6

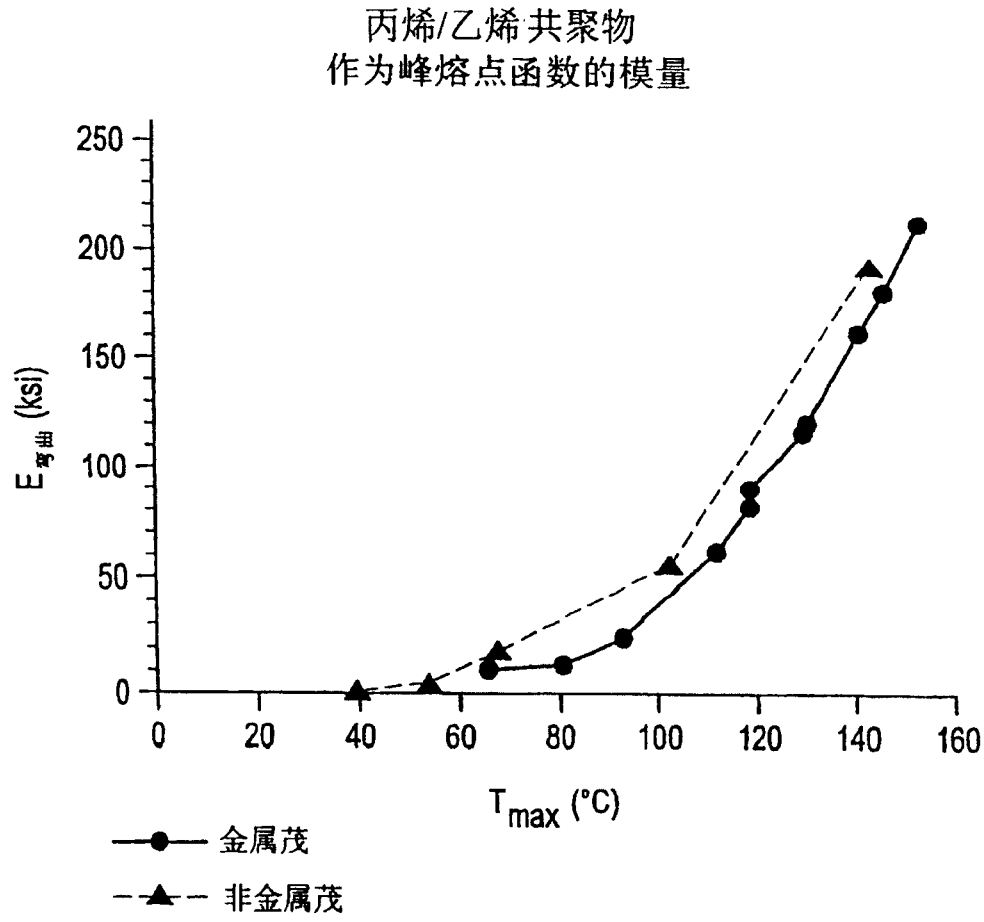


图7

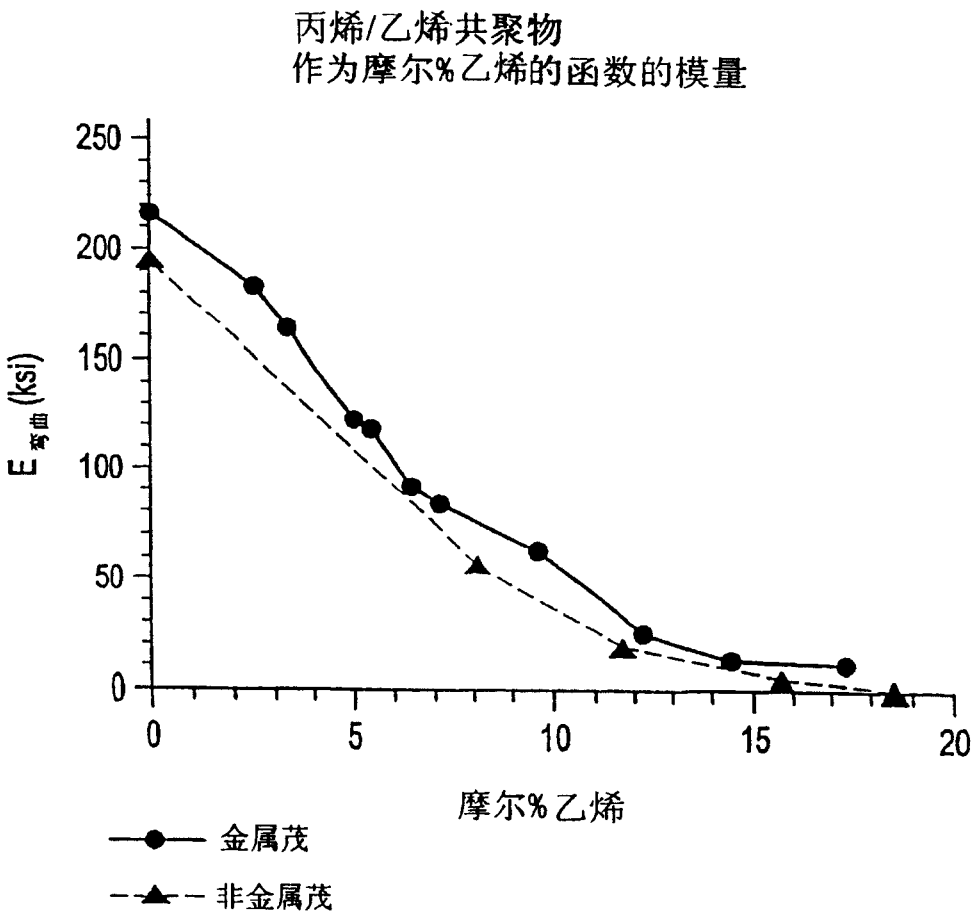


图8

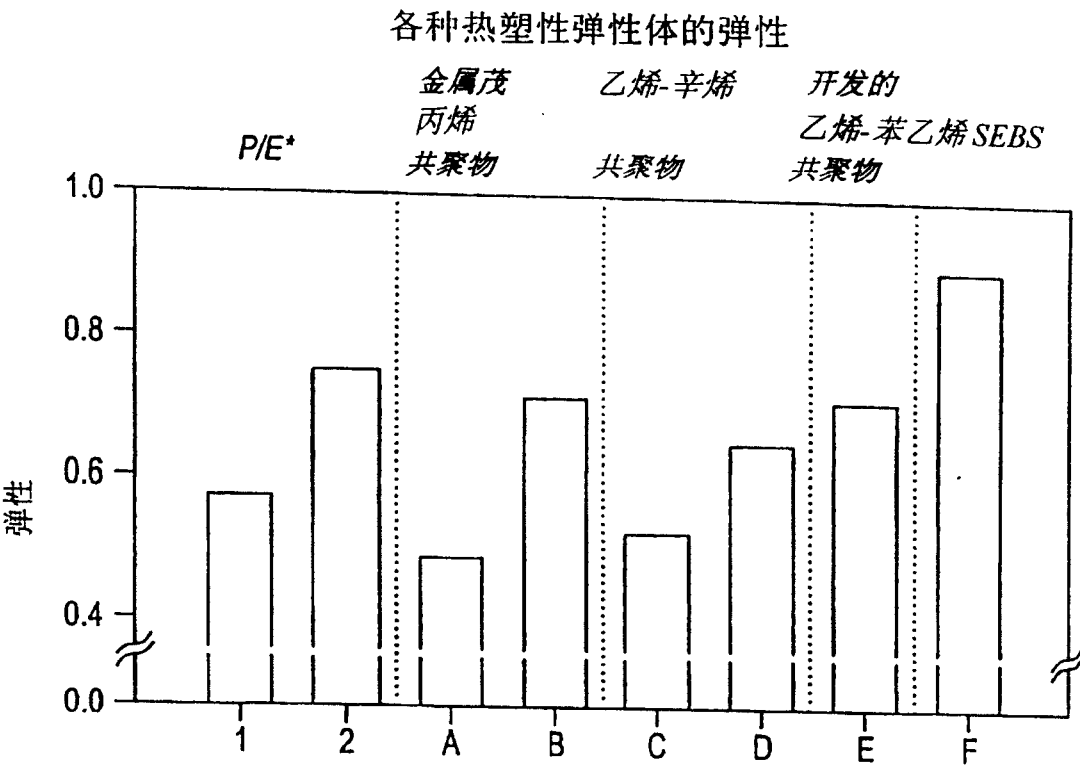


图 9

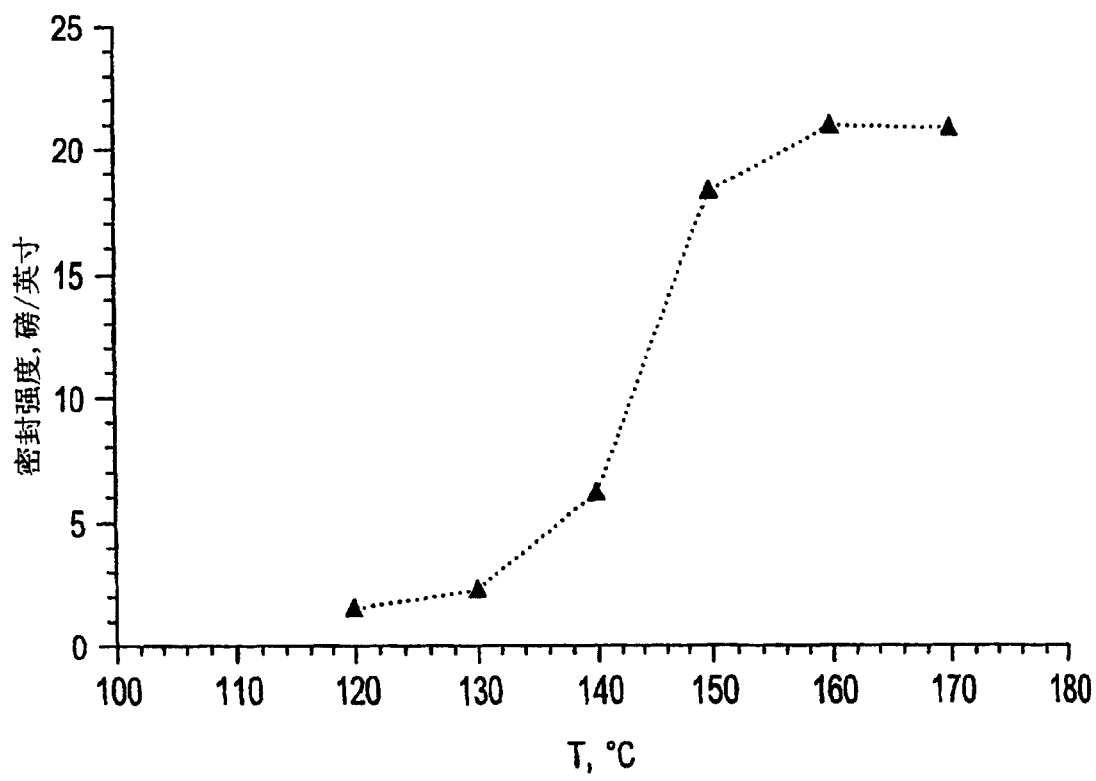


图10

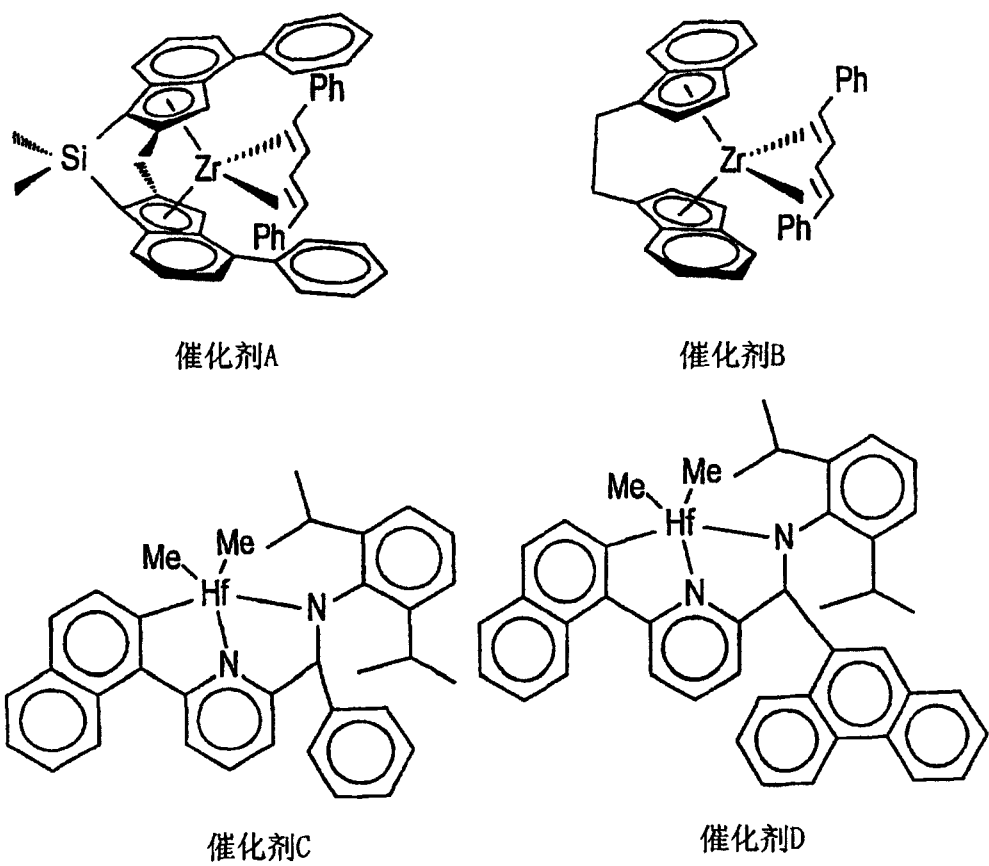


图11A

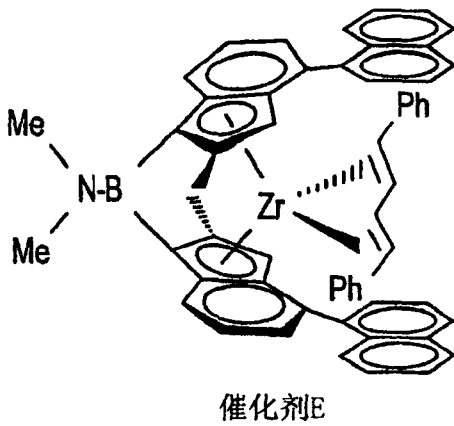
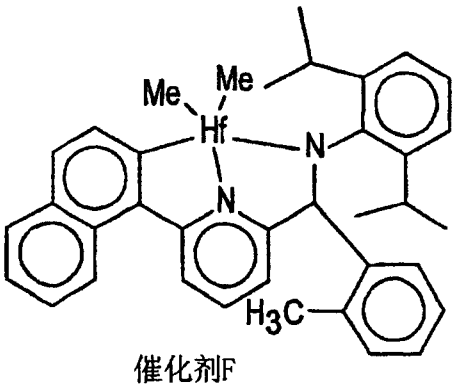


图11B

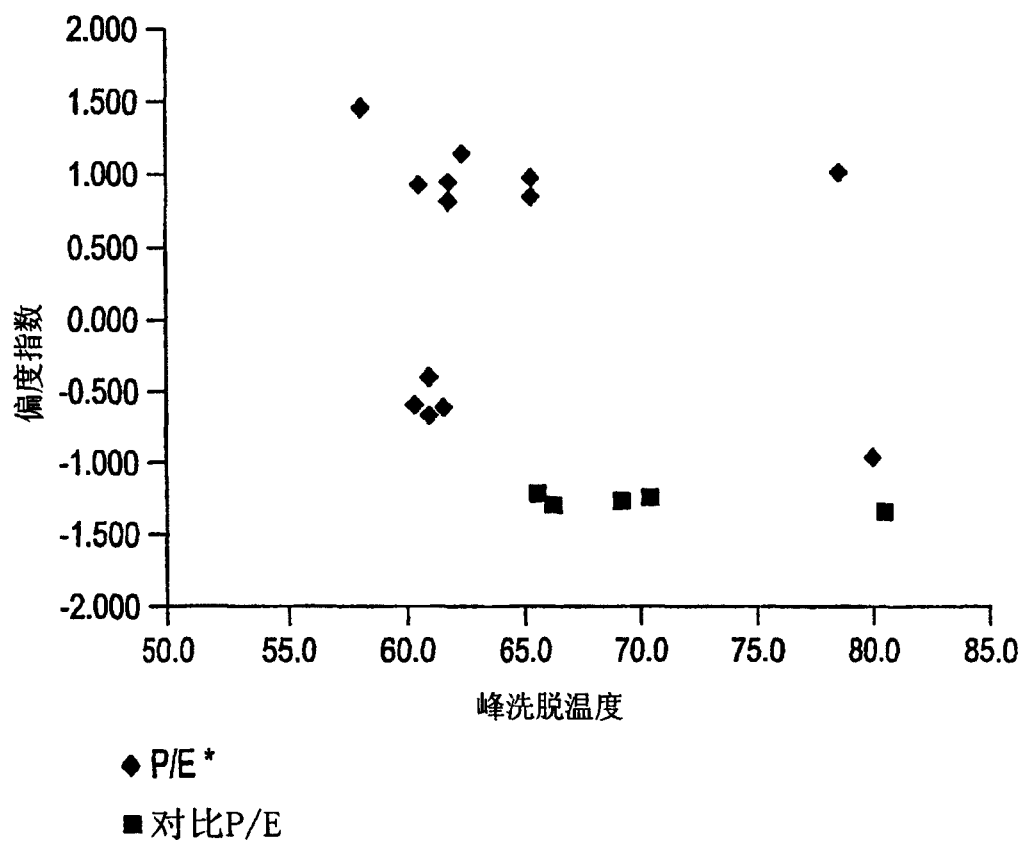


图12

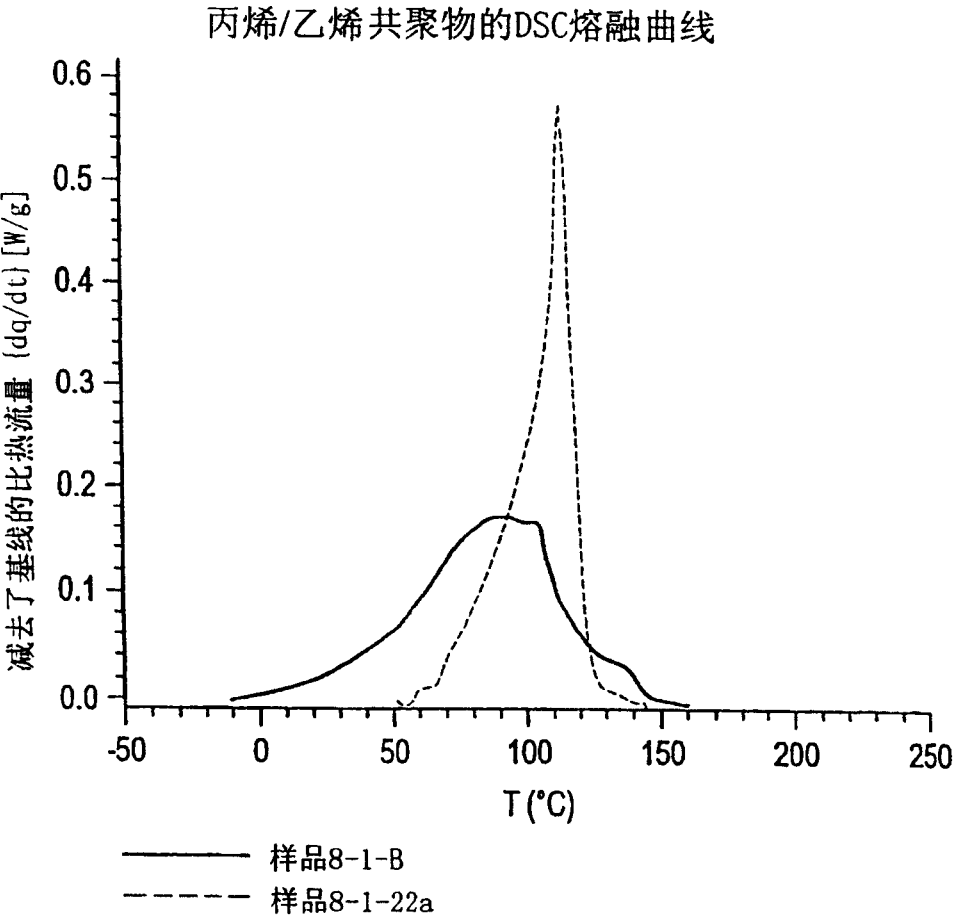


图13

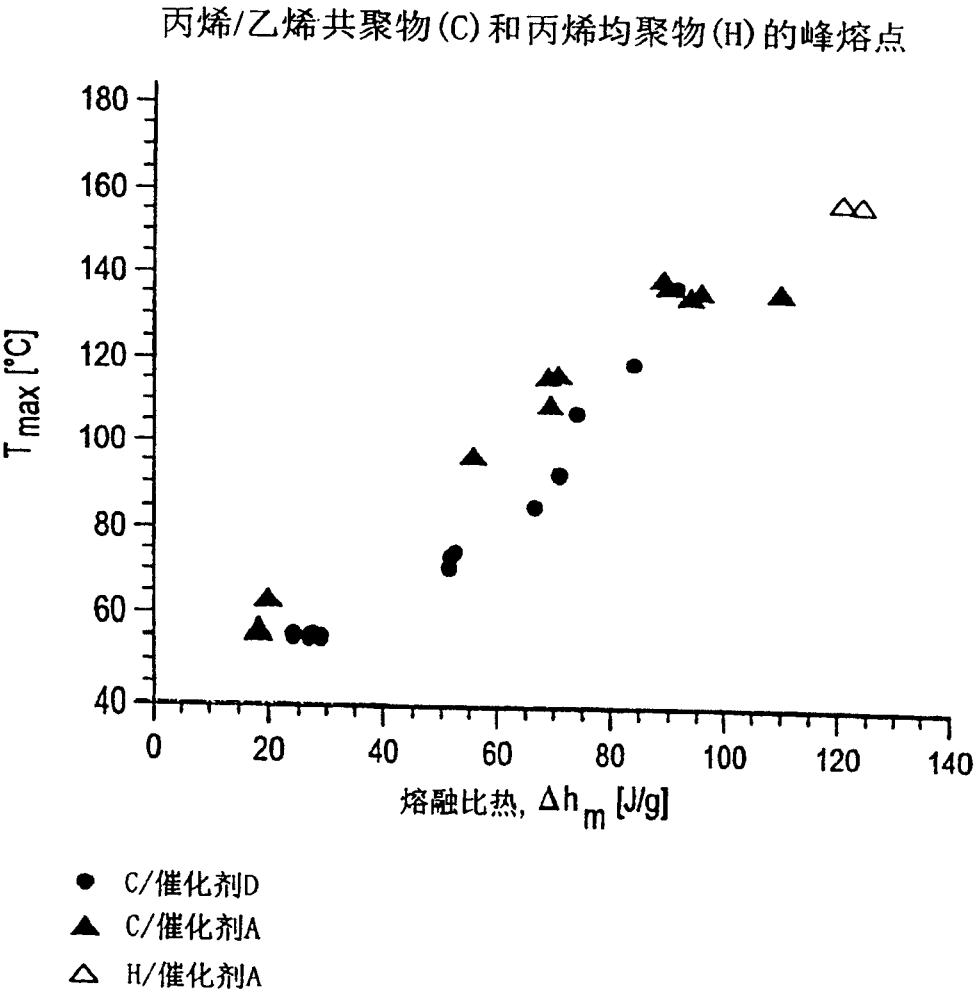


图14

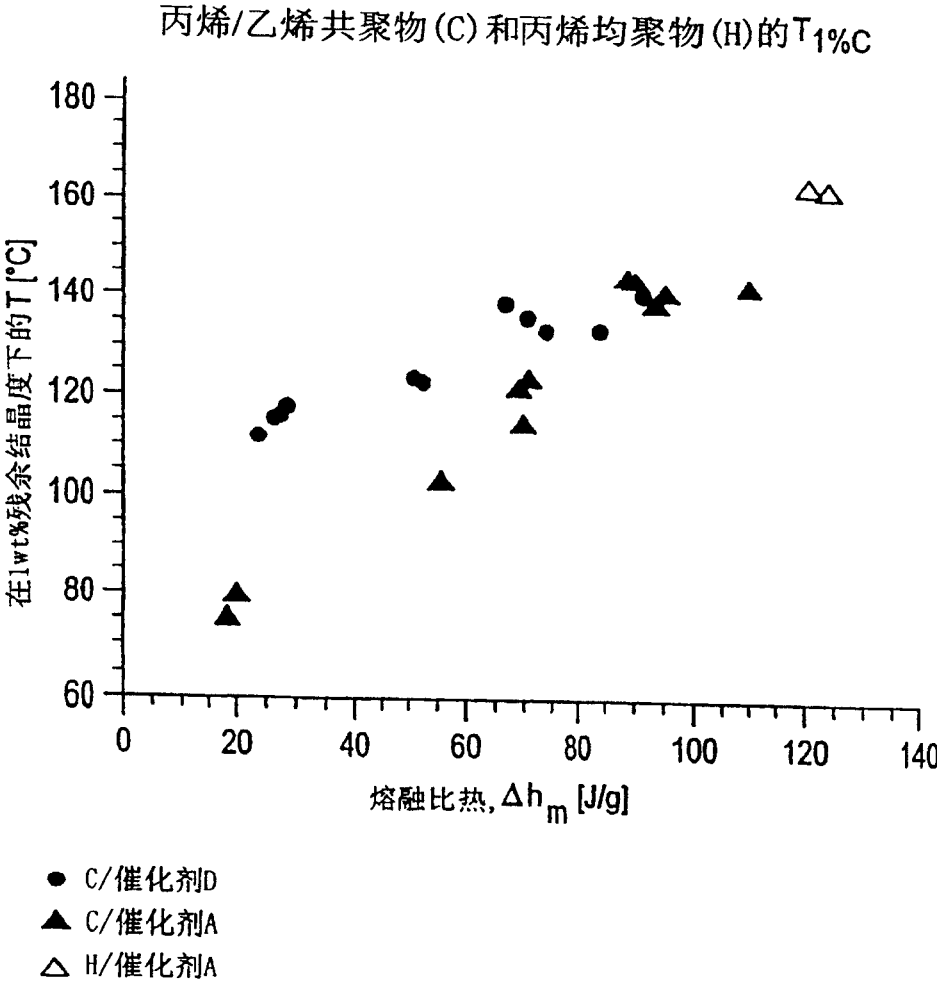


图15

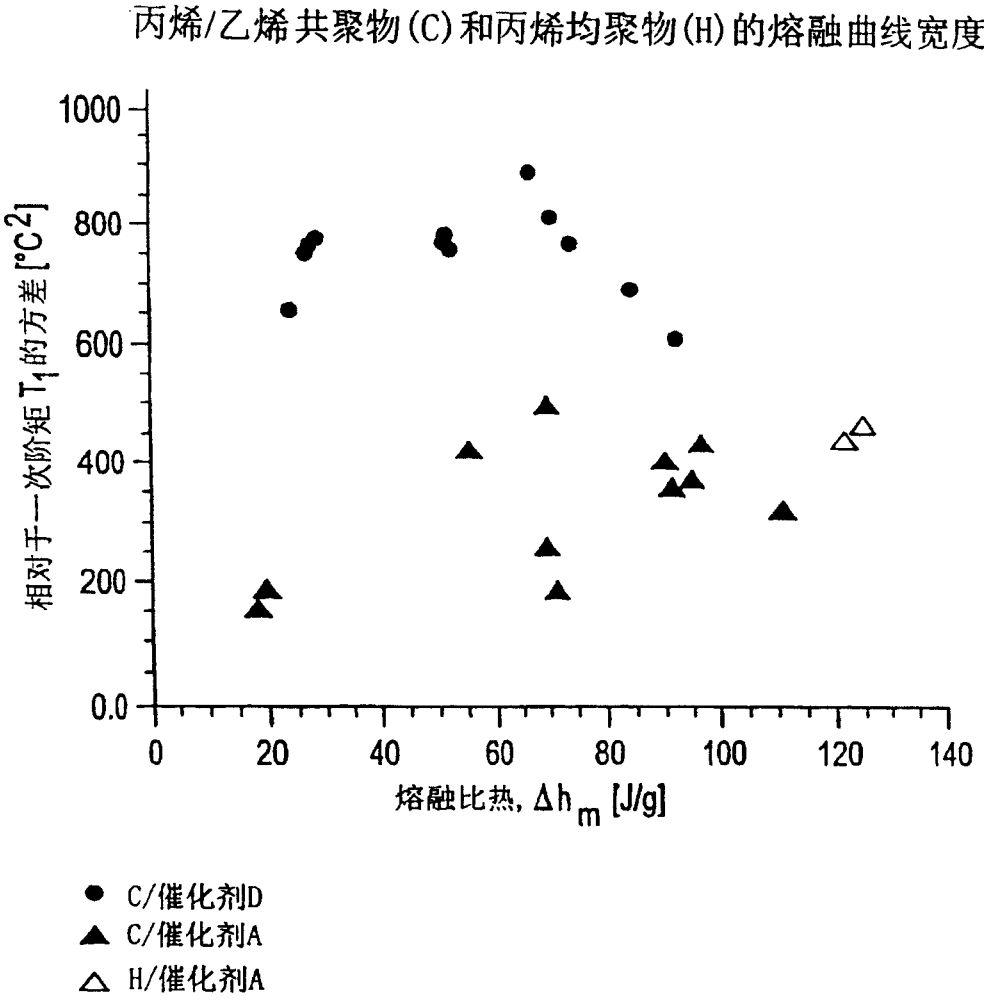


图16

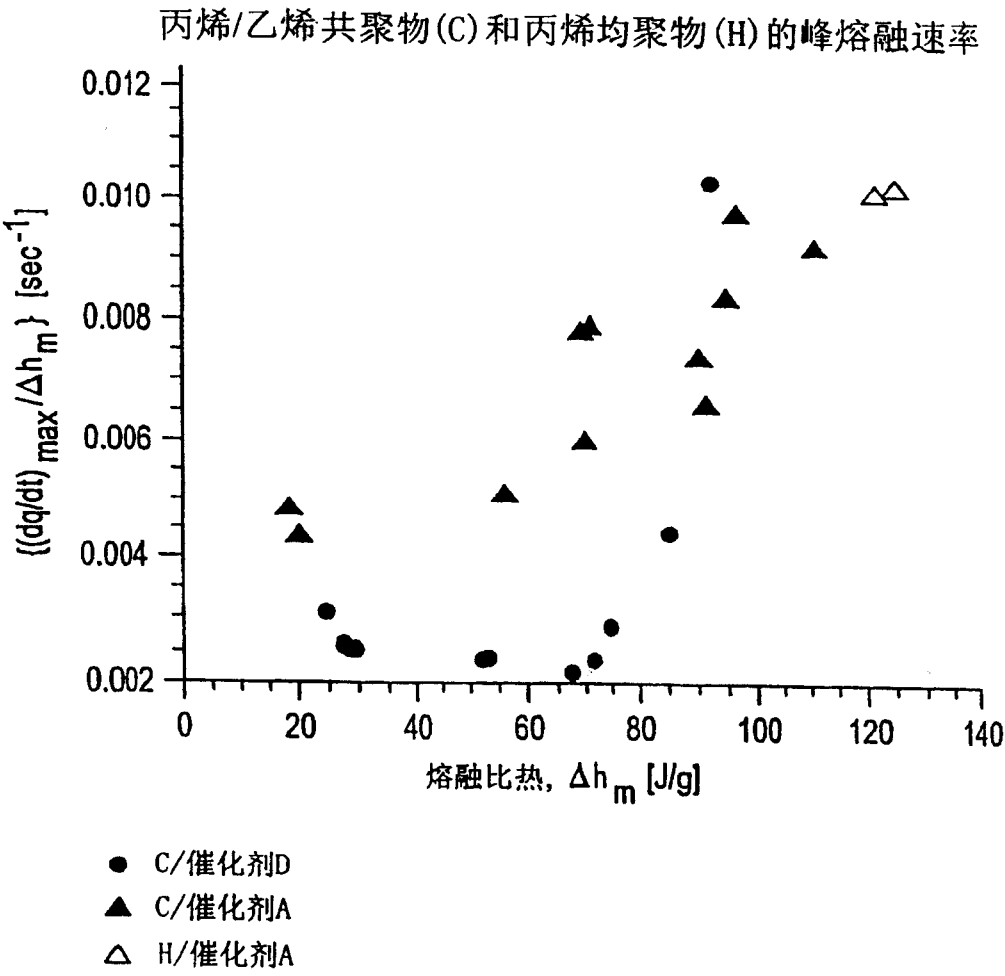


图17

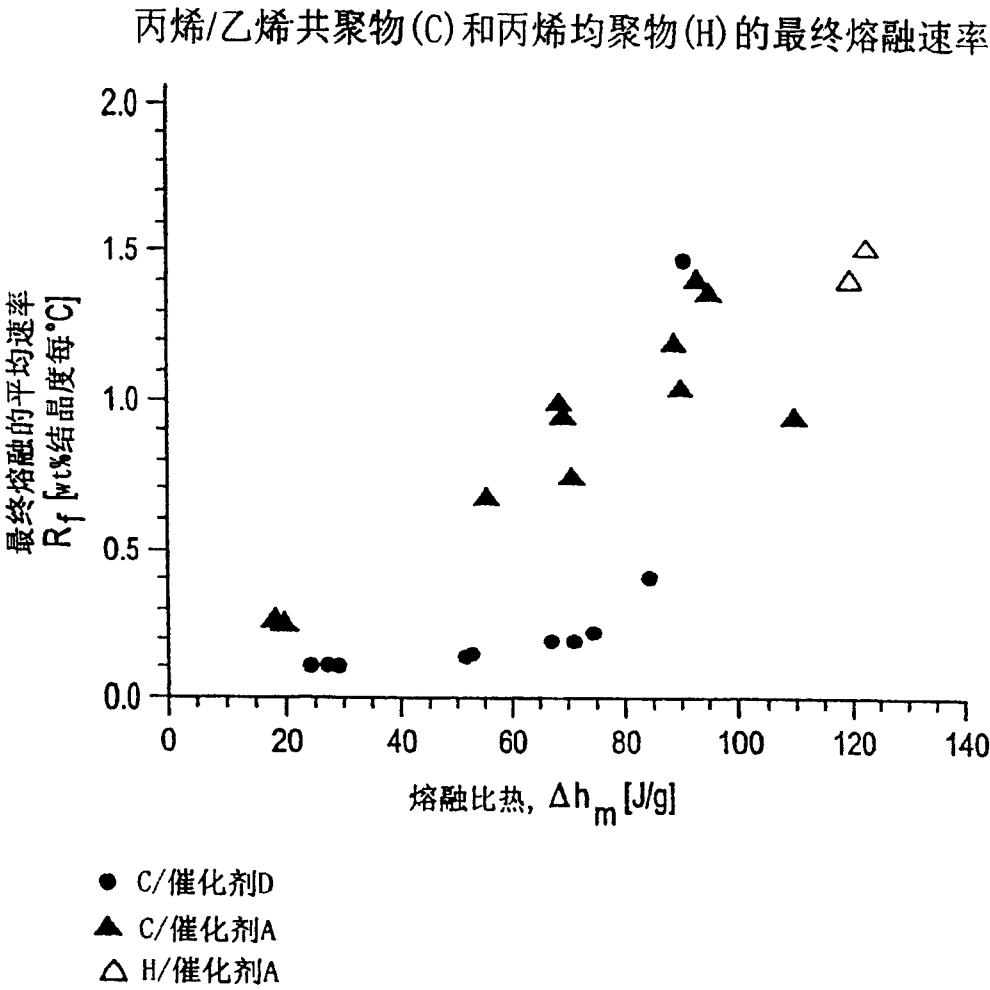


图18