



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109601003 A

(43)申请公布日 2019.04.09

(21)申请号 201780045722.0

(22)申请日 2017.07.25

(30)优先权数据

62/368244 2016.07.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.01.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/043674 2017.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/022588 EN 2018.02.01

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 E·M·卡纳汉 P·P·方丹

C·N·艾弗森 J·C·芒罗

D·M·皮尔森 K·沃尔顿

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

C08F 210/14(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

C08F 4/659(2006.01)

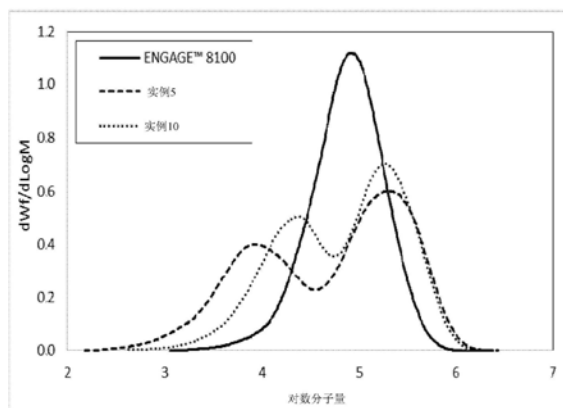
权利要求书2页 说明书29页 附图2页

(54)发明名称

用于产生多峰弹性体的混合催化剂系统

(57)摘要

本公开的实施例涉及用混合催化剂系统,具体地说限定几何构型催化剂和联苯酚催化剂,通过烯烃聚合产生的多峰弹性体。所述多峰弹性体可以作为抗冲改性剂掺入热塑性烯烃中。



1. 一种多峰弹性体,其包括乙烯和至少一种 α -烯烃单体的共聚物,其中所述多峰弹性体包括:

20重量%到90重量%的高分子量(HMW)级分,其中当根据凝胶渗透色谱法(GPC)测量时,所述HMW级分的数均分子量(M_n)为至少50kg/mol,并且其中所述HMW级分包括至少35重量%的乙烯和至少30重量%的 α -烯烃共聚单体;

低分子量级分(LMW)级分,其中所述LMW级分的 M_n 为4kg/mol到25kg/mol,并且其中所述LMW级分包括至少50重量%的乙烯和至少29重量%的 α -烯烃共聚单体,并且其中HMW级分的所述 M_n 与所述LMW级分的所述 M_n 的比率为至少5:1;

其中所述多峰弹性体的密度介于0.853g/cc到0.875g/cc之间,在100rad/秒下的剪切粘度小于2,500Pa·s,并且在0.1rad/秒下的剪切粘度小于120,000Pa·s。

2. 根据权利要求1所述的多峰弹性体,其中所述 α -烯烃单体包含选自 C_3 - C_{12} α -烯烃的一种或多种 α -烯烃。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的多峰弹性体,其中所述 α -烯烃单体是1-辛烯。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的多峰弹性体,其中掺入所述HMW级分中的所述 α -烯烃单体的重量百分比大于掺入所述LMW级分中的所述 α -烯烃单体的重量百分比。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的多峰弹性体,其中所述HMW级分中的所述 α -烯烃单体的重量百分比比所述LMW级分中的所述 α -烯烃单体的重量百分比大至少4%。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的多峰弹性体,其中所述多峰弹性体包括50wt%到85wt%的所述高HMW级分。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的多峰弹性体,其中所述多峰弹性体在0.1rad/秒下的剪切粘度小于60,000Pa·s。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的多峰弹性体,其中HMW级分的所述 M_n 与所述LMW级分的所述 M_n 的比率为至少8:1。

9. 一种热塑性烯烃,其包括:

根据前述权利要求中任一项所述的多峰弹性体;和
聚丙烯。

10. 根据权利要求9所述的热塑性烯烃,其包括额外的弹性体、嵌段复合材料、填料或组合。

11. 一种制备多峰弹性体的方法,其包括:

向反应器系统加入至少一种乙烯单体、至少一种 α -烯烃共聚单体、包括联苯酚复合物的第一催化剂、包括限定几何构型复合物的第二催化剂;

在至少100°C的温度下通过溶液聚合产生所述多峰弹性体,

其中所述多峰弹性体包括高分子量(HMW)级分和低分子量(LMW)级分,

其中当根据凝胶渗透色谱法(GPC)测量时,所述HMW级分的数均分子量(M_n)为至少50kg/mol,并且其中所述HMW级分包括至少35重量%的乙烯和至少30重量%的 α -烯烃共聚单体,并且其中所述LMW级分的 M_n 为4kg/mol到25kg/mol,并且其中所述LMW级分包括至少50重量%的乙烯和至少29重量%的 α -烯烃共聚单体,并且

其中所述多峰弹性体包括:至少5:1的所述HMW级分的所述 M_n 与所述LMW级分的所述 M_n 的比率;介于0.853g/cc到0.875g/cc之间的密度;在100rad/秒下小于2,500Pa·s的剪切粘

度;以及在0.1rad/秒剪切下小于120,000Pa.s的剪切粘度。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述多峰弹性体包括20重量%到90重量%的高分子量(HMW)级分。

13.根据权利要求11或12所述的方法,其中所述HMW级分中的所述 α -烯烃单体的重量%比所述LMW级分中的所述 α -烯烃单体的重量%大至少4%。

14.根据权利要求11到13中任一项所述的方法,其中所述反应器系统包括单个反应器。

15.根据权利要求11到13中任一项所述的方法,其中所述反应器系统包括两个反应器。

用于产生多峰弹性体的混合催化剂系统

技术领域

[0001] 本公开的实施例涉及多峰弹性体 (multimodal elastomer), 并且具体地说涉及使用混合催化剂系统由烯烃聚合产生的多峰聚烯烃弹性体。

背景技术

[0002] 通过各种催化剂系统产生包括乙烯和 α -烯烃的基于烯烃的弹性体。在基于烯烃的聚合物的聚合方法中使用的这种催化剂系统的选择是有助于这种基于烯烃的聚合物的特性和性质的重要因素。已经将许多不同的聚合物和材料添加到聚合物配制品以增强耐冲击强度或保持冲击强度, 同时增强其它性能。例如, 热塑性烯烃 (TPO) 是常用的聚合物配制品, 因为具有所需的冲击强度性能。

[0003] TPO通常由弹性体材料的共混物制成, 如基于乙烯的无规共聚物、乙烯/丙烯橡胶 (EPM) 或乙烯/丙烯二烯单体三元共聚物 (EPDM) 和更硬的材料, 如全同立构聚丙烯。取决于应用, 可以将其它材料或组分添加到配制品中, 包含填料如滑石。TPO的特征通常在于刚度 (模量) 和低温冲击的平衡以及广泛的使用温度。TPO通常注塑成制品以用于许多应用中, 包含汽车保险杠面板、仪表板、支柱和气囊盖。对于TPO化合物, 寻求允许相对于预期用途容易填充的粘度, 以及在长而薄的流动路径上的改善的流动性。

[0004] 多峰弹性体是用于TPO中的有效抗冲改性剂。然而, 需要控制多峰弹性体, 使得它们不具有大量的长链支化和高粘度, 这在将多峰弹性体共混到TPO中时可能是有害的。因此, 可能一直需要改进的多峰弹性体及其制备方法。

发明内容

[0005] 本公开的实施例通过以下满足这种需要: 用混合催化剂系统, 具体地说限定几何构型催化剂和联苯酚催化剂, 通过烯烃聚合产生多峰弹性体。本公开的多峰弹性体产品的高分子量级分可以有效用作抗冲改性剂, 但其低剪切粘度足以使其共混在TPO中。

[0006] 根据本公开的一个实施例, 多峰弹性体包括乙烯和至少一种 α -烯烃共聚单体的共聚物, 其中所述多峰弹性体包括: 20重量%到90重量%的高分子量 (HMW) 级分, 其中当根据凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量时, 所述HMW级分的数均分子量 (M_n) 为至少50kg/mol, 并且其中所述HMW级分包括至少35重量%的乙烯和至少30重量%的所述 α -烯烃共聚单体; 低分子量级分 (LMW) 级分, 其中所述LMW级分的 M_n 为4kg/mol到25kg/mol, 并且其中所述LMW级分包括至少50重量%的乙烯和至少29重量%的所述 α -烯烃共聚单体, HMW级分的所述 M_n 与所述LMW级分的所述 M_n 的比率为至少5:1; 其中所述多峰弹性体的密度介于0.853g/cc到0.875g/cc之间, 在100rad/秒下的剪切粘度小于2,500Pa-s, 并且在0.1rad/秒下的剪切粘度小于120,000Pa-s。

[0007] 另外的实施例涉及包括所述多峰弹性体和聚丙烯的热塑性烯烃。

[0008] 根据一种制备所述多峰弹性体的方法, 所述方法包括: 向包含一个或多个反应器的反应器系统加入至少一种乙烯单体、至少一种 α -烯烃共聚单体、包括联苯酚复合物的第

一催化剂、包括限定几何构型复合物的第二催化剂。所述方法进一步包括：在至少100℃的温度下通过溶液聚合产生所述多峰弹性体。所述多峰弹性体包括高分子量 (HMW) 级分和低分子量 (LMW) 级分，其中当根据凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量时，所述HMW级分的数均分子量 (M_n) 为至少50kg/mol，并且其中所述HMW级分包括至少35重量%的乙烯和至少30重量%的所述 α -烯烃共聚单体，并且其中所述LMW级分的 M_n 为4kg/mol到25kg/mol，并且其中所述LMW级分包括至少50重量%的乙烯和至少29重量%的所述 α -烯烃共聚单体。此外，所述多峰弹性体包括：至少5:1的所述HMW级分的所述 M_n 与所述LMW级分的所述 M_n 的比率；介于0.853g/cc到0.875g/cc之间的密度；在100rad/秒下小于2,500Pa·s的剪切粘度；以及在0.1rad/秒剪切下小于120,000Pa·s的剪切粘度。

[0009] 实施例的额外的特征和优点将在下面的具体实施方式和权利要求中加以阐述，并且在某种程度上，从具体实施方式或通过实践本文描述的实施例，所述特征和优点将对本领域的技术人员显而易见或被认识到。

附图说明

[0010] 应理解，前述和以下描述两者都描述各种实施例，并且旨在提供用于理解所要求保护主题的性质和特征的概述或框架。包含附图以提供对各种实施例的进一步理解，并且并入本说明书中且构成本说明书的一部分。附图示出了本文所描述的各种实施例，并且与实施方式一起用于解释所要求保护主题的原理和操作。

[0011] 图1是描绘根据本公开的一个或多个实施例的多峰和单峰弹性体的数据的GPC曲线。

[0012] 图2是根据本公开的一个或多个实施例的多峰和单峰弹性体在190℃下的动态力学光谱 (DMS) 流变学数据的图示。

具体实施方式

[0013] 本公开的实施例涉及一种多峰弹性体，其包括乙烯的共聚物和至少一种 α -烯烃共聚单体。

[0014] 如本文所用，术语“多峰”是指凝胶渗透色谱 (GPC) 曲线中的分子量分布 (MWD) 表现出两种或更多种组分聚合物，例如，两个或更多个峰或其中甚至可以相对于其它组分聚合物的MWD，存在一种组分聚合物作为驼峰、肩峰或尾峰。

[0015] 在本公开的一个或多个实施例中，多峰弹性体可以是双峰弹性体。如本文所用，术语“双峰”是指GPC曲线中的MWD表现出两种组分聚合物，其中甚至可以相对于其它组分聚合物的MWD，存在一种组分聚合物作为驼峰、肩峰或尾峰。双峰MWD可以解卷积成两个主要组分：基于高分子量 (HMW) 乙烯的聚合物级分和基于低分子量 (LMW) 乙烯的聚合物级分。如下面进一步描述的，根据GPC，HMW级分可以具有更高的数均分子量 (M_n) 和比LMW级分更高或更低的 α -烯烃共聚单体含量。在解卷积之后，可以获得每种组分的 M_n 和重均分子量 (M_w)。

[0016] 多峰弹性体

[0017] 在一个或多个实施例中，多峰弹性体可以包括20重量%到90重量%的HMW级分，其中当根据GPC测量时，HMW级分的 M_n 为至少50kg/mol。在另外的实施例中，多峰弹性体可以包括30重量%到90重量%、或50重量%到85重量%、或50重量%到70重量%的HMW级分。此外，

在另外的实施例中, HMW级分的Mn可以高于75kg/mol、或高于100kg/mol、或高于150kg/mol、或高于200kg/mol。换句话说, HMW级分子量的合适范围包含50kg/mol到600kg/mol、或100kg/mol到400kg/mol、或150kg/mol到300kg/mol。

[0018] 多峰弹性体可以包括Mn为4kg/mol到25kg/mol的LMW级分。在另外的实施例中, LMW级分可以是5kg/mol到25kg/mol、或7kg/mol到25kg/mol、或10kg/mol到20kg/mol。此外, 多峰弹性体可以包含10wt%到70wt%、或20wt%到60wt%、或30wt%到50wt%的LMW级分。

[0019] 在一个或多个实施例中, HMW级分的Mn与LMW级分的Mn的比率为至少5:1、或至少8:1、或至少10:1。不受理论束缚, HMW级分的较高Mn和LMW级分的较低Mn确保多峰弹性体可以改善TPO的抗冲改性性能, 同时还确保在TPO中和TPO过程期间共混时的良好可加工性, 如注塑成型。多峰弹性体的抗冲改性性能在很大程度上可以归因于HMW级分的较高Mn, 而多峰弹性体的加工益处主要归因于LMW级分。如下面将进一步说明的, 混合催化剂系统在LMW级分与HMW级分之间引起所需的Mn变化。

[0020] 如上所述, 多峰弹性体包括乙烯和聚合形式的 α -烯烃共聚单体。合适的 α -烯烃共聚单体可以包含含有3个到20个碳原子(C₃-C₂₀)的那些。在一些实施例中, α -烯烃可以是C₄-C₂₀ α -烯烃、C₄-C₁₂ α -烯烃、C₃-C₁₂ α -烯烃、C₃-C₁₀ α -烯烃、C₃-C₈ α -烯烃、C₄-C₈ α -烯烃、或C₆-C₈ α -烯烃。在一些实施例中, α -烯烃共聚单体选自由以下组成的组: 丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和1-癸烯。在具体实施例中, α -烯烃共聚单体是1-辛烯。

[0021] 对于HMW级分和LMW级分, 设想了各种掺入水平的 α -烯烃共聚单体。如下面进一步讨论的, α -烯烃共聚单体掺入的程度取决于所用的混合催化剂系统, 即主要驱动LMW级分的烯烃聚合的限定几何构型复合物(CGC)催化剂和主要驱动HMW级分的烯烃聚合的双苯基苯酚(BPP)催化剂。在一个或多个实施例中, HMW级分可以包括至少30重量%的 α -烯烃共聚单体, 或至少40重量%的 α -烯烃共聚单体。在其它实施例中, LMW级分可以包括至少29重量%的 α -烯烃共聚单体, 或至少至少35重量%的 α -烯烃共聚单体。在另外的实施例中, HMW级分和LMW级分各自可以包含小于50重量%的 α -烯烃共聚单体。

[0022] 对于HMW级分也设想了各种掺入水平。例如, HMW级分可以包含至少35重量%的乙烯单体、或至少50重量%的乙烯单体、或至少60重量%、或至少70重量%。在其它实施例中, LMW级分可以包含至少50重量%的乙烯单体、或至少60重量%的乙烯单体、或至少70重量%的乙烯单体。

[0023] 在另外的实施例中, 掺入HMW级分中的 α -烯烃共聚单体的重量百分比比掺入LMW级分中的 α -烯烃共聚单体的重量百分比大。此外, HMW级分中 α -烯烃共聚单体的重量百分比比LMW级分中 α -烯烃共聚单体的重量百分比大至少4重量%、或大至少5重量%、或大至少10重量%、或大至少15重量%。尽管多峰弹性体可以在单反应器或双反应器中产生, 但双反应器系统可以在掺入HMW级分中的 α -烯烃共聚单体的量与掺入LMW级分中的 α -烯烃共聚单体的量之间实现更大的差异。

[0024] 在一个或多个实施例中, 多峰弹性体的密度可以小于根据ASTM D792测量的0.900g/cc。在另外的实施例中, 多峰弹性体的密度在0.850g/cc到0.880g/cc、或0.853g/cc到0.875g/cc、或0.860g/cc到0.875g/cc之间。

[0025] 证明所需的流变性和可加工性, 多峰弹性体的剪切粘度可以在0.1rad/秒(V0.1)

下小于120,000Pa.s、或小于90,000Pa.s、或小于60,000Pa.s,以及在100rad/秒(V100)下剪切粘度小于2500Pa.s、或小于2000Pa.s、或小于1200Pa.s。重申一下,上述多峰弹性体将提供TP0中所需的分散流变性和TP0所需的注塑加工性,如由低剪切和高剪切粘度所证明的。

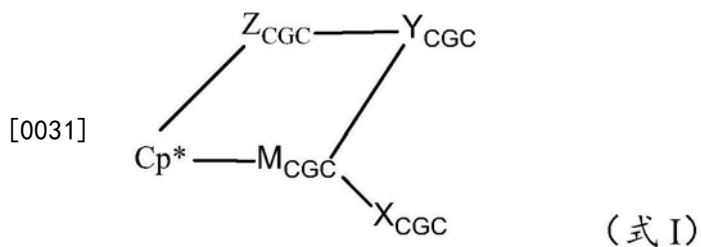
[0026] 制备多峰弹性体的方法

[0027] 如上所述,多峰弹性体是通过烯烃聚合用混合催化剂系统产生的。如本文所用,“混合催化剂”是指使用催化剂的组合,具体地说,限定几何构型复合物(CGC)催化剂和联苯酚(BPP)催化剂;但是,没有要求将CGC和BPP催化剂共混在一起或甚至包含在同一反应器中。多峰弹性体可以通过任何数目的方法制造,包含在单反应器或串联的级联反应器中原位,或通过后反应器共混。可以采用各种聚合过程,例如使用一个或多个常规反应器的溶液聚合,例如并联、串联的环路反应器、等温反应器、搅拌釜式反应器、间歇式反应器和/或其任何组合。

[0028] 在一个实施例中,制备多峰弹性体的方法包括在联苯酚(BPP)复合物催化剂和限定几何构型复合物(CGC)催化剂存在下将乙烯单体和至少一种 α -烯烃共聚单体加入反应器系统,并在至少100°C的温度下通过溶液聚合产生多峰弹性体。如本文所用,“反应器系统”可以指单反应器或串联或并联的多个反应器。在单反应器实施例中,将乙烯、至少一种 α -烯烃共聚单体和CGC和BPP催化剂加入单反应器,并且溶液聚合在那个单反应器中产生多峰弹性体。设想了双反应器实施例的多种反应方法。例如,设想了反应器可以平行布置,使得乙烯、至少一种 α -烯烃共聚单体和BPP催化剂用于在一个反应器中产生HMW馏分,而乙烯、至少一种 α -烯烃共聚单体和CGC催化剂用于在第二反应器中产生LMW馏分。随后,将LMW级分和HMW级分在反应器的一个中组合,以产生多峰弹性体。

[0029] 设想了各种实施例用于CGC催化剂。如技术人员所熟知的,限定几何构型催化剂是多组分催化剂系统,其包括CGC前催化剂和助催化剂,以及其它任选成分。如本文所用,CGC前催化剂可以描述为具有金属配位复合物,其包括第3族到10族的金属或元素周期表的镧系元素和经受限诱导部分取代的离域 n -键合部分。复合物具有围绕金属原子的限定几何构型,使得离域的经取代的 n -键合部分的质心与至少一个剩余取代基的中心之间的金属角度小于含有这种受限诱导取代基中缺少的类似 n -键合部分的类似复合物中的这种角度。

[0030] 进一步,CGC前催化剂可以由式I的金属复合物限定:



[0032] 其中

[0033] M_{CGC} 是第3族到10族的金属或元素周期表的镧系元素; Cp^* 是以 η^5 键合方式与 M_{CGC} 键合的环戊二烯基或经取代的环戊二烯基;

[0034] Z_{CGC} 是包括硼的部分、或元素周期表第14族的成员;

[0035] X_{CGC} 独立地每次出现是具有多达30个非氢原子的阴离子配体基团或中性路易斯碱配体基团; n 为0、1、2、3或4,并且比 M_{CGC} 的化合价小2;并且

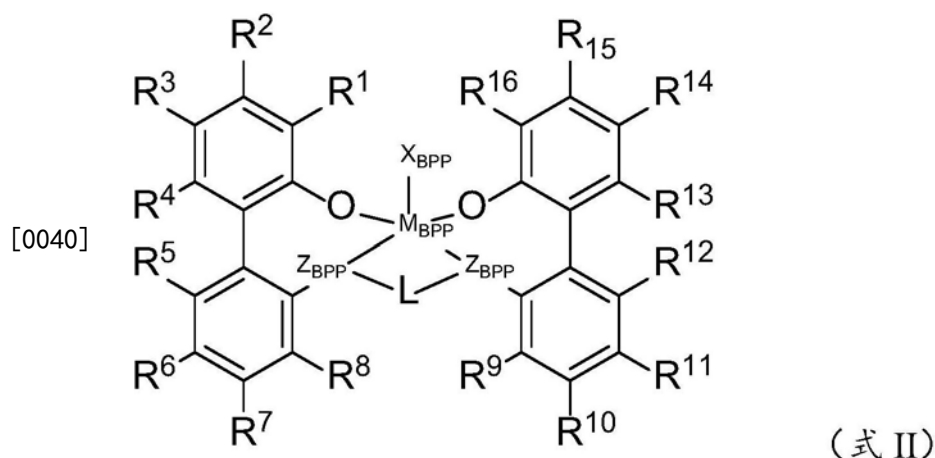
[0036] Y_{CGC} 是与 Z_{CGC} 和 M_{CGC} 键合的阴离子或非阴离子配体基团,其包括氮、磷、氧或硫并且

具有多达20个非氢原子。

[0037] 助催化剂通常被称为活化助催化剂,因为式(I)的复合物可以通过与一种或多种助催化剂如阳离子形成助催化剂、强路易斯酸或其组合的组合来活化。合适的助催化剂可以包含烷基铝、聚合或低聚铝氧烷、以及惰性、相容、非配位的离子形成化合物。聚合或低聚铝氧烷的实例可以包含甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷。在一个或多个具体实施例中,示例性合适的助催化剂可以包含但不限于改性甲基铝氧烷(MMAO)、双(氢化牛油烷基)甲基、四(五氟苯基)硼酸盐(1-)-胺(RIBS-2)、或其组合。

[0038] CGC催化剂的进一步细节和实例提供于美国专利号5,272,236、5,278,272、6,812,289和W0出版物93/08221中,所述专利都通过引用以其整体并入本文。

[0039] 对于二苯基苯酚(BPP)催化剂也设想了各种实施例。与CGC催化剂类似,BPP催化剂是多组分催化剂系统,其包括助催化剂和活化助催化剂,以及另外的任选成分。BPP前催化剂可以包括如如下式II中所示的金属复合物:



[0041] 其中 M_{BPP} 是钛、锆或钪,各自独立地处于+2、+3或+4的形式氧化态;并且 n 为0到3的整数,且其中 n 为0时,不存在 X_{BPP} 。并且每个 X_{BPP} 独立地是中性、单阴离子或双阴离子的单齿配体;或两个 X_{BPP} 一起形成中性、单阴离子或双阴离子的二齿配体;并且选择 X_{BPP} 和 n ,使得式(I)的金属-配体复合物总体上是中性的;并且每个 Z_{BPP} 独立地为O、S、N(C₁-C₄₀) 烃基或P(C₁-C₄₀) 烃基;并且L是(C₂-C₄₀) 亚烃基或(C₂-C₄₀) 杂亚烃基,其中(C₂-C₄₀) 亚烃基具有包括连接式(I)中的Z原子的2-碳原子到10-碳原子连接主链的部分(L键合于其上),并且(C₂-C₄₀) 杂亚烃基具有包括连接式(I)中的Z原子的3-原子到10-原子的连接主链的部分,其中(C₂-C₄₀) 杂亚烃基的3-原子到10-原子连接主链的3个到10个原子中的每一个独立地为碳原子或杂原子,其中每个杂原子独立地为O、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^P)或N(R^N),其中每个R^C独立地选自自由以下组成的组:(C₁-C₄₀) 烃基,每个R^P是(C₁-C₄₀) 烃基;并且每个R^N是(C₁-C₄₀) 烃基或不存在;并且R¹⁻¹⁶各自独立地选自自由以下组成的组:(C₁-C₄₀) 烃基、(C₁-C₄₀) 杂烃基、Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、P(R^P)₂、N(R^N)₂、OR^C、SR^C、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R)-、(R^C)₂NC(O)-、卤素原子、氢原子和其任何组合。

[0042] 在另外的实施例中,R¹到R¹⁶位中的至少一个可以经Si(Y₁)(Y₂)(Y₃)基团取代;Y₁是(C₃-C₄₀) 烃基或(C₂-C₄₀) 杂烃基;Y₂是(C₁-C₄₀) 烃基或(C₁-C₄₀) 杂烃基;Y₃是(C₁-C₄₀) 烃基或(C₁-C₄₀) 杂烃基,进一步的条件是Y₁、Y₂和Y₃不都是异丙基;并且烃基、杂烃基、Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、P(R^P)₂、N(R^N)₂、OR^C、SR^C、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N

(R)-、(R^C)₂NC(O)-、亚烷基和杂亚烷基中的每一个独立地未经或经一个或多个R^S取代基取代,每个R^S独立地是卤原子、多氟取代、全氟取代、未经取代的(C₁-C₁₈)烷基、F₃C-、FCH₂O-、F₂HCO-、F₃CO-、R₃Si-、R₃Ge-、RO-、RS-、RS(O)-、RS(O)₂-、R₂P-、R₂N-、R²C=N-、NC-、RC(O)O-、ROC(O)-、RC(O)N(R)-或R₂NC(O)-、或R^S中的两个一起形成未经取代的(C₁-C₁₈)亚烷基,其中每个R独立地是未经取代的(C₁-C₁₈)烷基。

[0043] 在混合催化剂系统内,BPP催化剂可以包含与CGC相同的助催化剂或不同的助催化剂。合适的BPP助催化剂可以选自上面提供的助催化剂列表。

[0044] 美国出版物号2015/0344602、2015/0337063和2015/0337062以及美国专利9,000,108中提供了BPP催化剂的进一步细节和实例,所述全部通过引用以其整体并入本文。

[0045] 热塑性烯烃

[0046] 如上所述,本多峰弹性体作为抗冲改性剂掺入热塑性烯烃(TPO)中。根据本公开,TPO包括多峰弹性体、聚丙烯和任选的额外实施例,如额外的弹性体、嵌段复合物、填料或组合。

[0047] 设想了TPO内的多峰弹性体的各种量。在一个或多个实施例中,基于TPO组合物的总重量,TPO可以包括10wt%到40wt%、或15wt%到30wt%的多峰弹性体、或16wt%到27wt%、或18wt%到25wt%。

[0048] 聚丙烯

[0049] TPO的聚丙烯是通过与多峰弹性体组合物共混而增韧的基质聚合物。认为各种聚丙烯组合物是合适的。聚丙烯聚合物基料可以包含全同立构形式的均聚物聚丙烯的聚丙烯和/或也可以使用其它形式的聚丙烯(例如间同立构或无规立构)。基于无规共聚物聚丙烯的总重量,丙烯聚合物基料可以包含具有0.5wt%到5.0wt%的乙烯含量的无规共聚物聚丙烯。基于丙烯聚合物基料的总重量,丙烯聚合物基料可以包含95wt%到100wt%的无规共聚物聚丙烯。聚丙烯聚合物基料可以包含抗冲共聚物,其包含分散在丙烯中的橡胶相。使用的聚丙烯的分子量并且因此其熔体流动速率可以根据应用而变化。各种聚丙烯聚合物的论述包含在例如《现代塑胶百科全书/89 (Modern Plastics Encyclopedia/89)》,1988年10月中旬发布,第65卷,第11期,第86到92页中。

[0050] 丙烯聚合物基料可以在其中包含澄清剂和/或成核剂。例如,澄清剂和/或成核剂可以改变在熔融状态中聚丙烯链结晶和附聚的方式。这些剂可以增加结晶温度的开始。澄清剂(或澄清剂)通常为有机、非-聚合分子。澄清剂通常也可以作为成核剂,但成核剂不一定是澄清剂。示例性澄清剂可以包含二亚苄基山梨糖醇的化学衍生物,并且具有在聚丙烯树脂的加工窗口内的熔融温度。成核剂通常是具有小平均粒度和高熔点的无机材料。当成核树脂在挤出机中熔化时,成核剂通常可以保持固态并提供聚丙烯球晶可以在其周围形成的位置。示例性成核剂为苯甲酸的化学衍生物。例如,成核剂可以是苯甲酸钠、高岭土和/或滑石。

[0051] 具体的TPO实施例可以包含与聚丙烯共混的多峰弹性体和如下详述的嵌段复合增容剂。在这种实施例中,聚丙烯可以呈均聚物聚丙烯的全同立构形式,尽管也可以使用其它形式的聚丙烯(例如,间同立构或无规立构的)。然而,本文所公开的TPO配制品中也可以使用聚丙烯抗冲共聚物(例如,其中采用使乙烯与丙烯反应的第二共聚步骤的那些共聚物)和无规共聚物(也经反应器改性并且通常含有与丙烯共聚的乙烯)。各种聚丙烯聚合物的完整

论述包含在《现代塑胶百科全书/89 (Modern Plastics Encyclopedia/89) 》,1988年10月中旬发布,第65卷,第11期,第86到92页中,所述全书的全部公开通过引用并入本文。

[0052] 分子量和由此用于本公开中的聚丙烯的熔体流动速率根据应用而变化。用于本文的聚丙烯的熔体流动速率(MFR)通常为约0.1克/10分钟(g/10分钟)到约200g/10分钟,优选地约0.5g/10分钟到约150g/10分钟,并且根据ASTM D1238,当在230°C、2.16kg载荷下测量时,尤其为约4g/10分钟到约100g/10分钟。如上所述,丙烯聚合物可以为聚丙烯均聚物,或其可以为无规共聚物或甚至抗冲共聚物(其已经含有橡胶相)。抗冲共聚物的实例包含来自利安德巴塞尔工业公司(LyondellBasell Industries)的Pro-fax SD242或来自SK Global Chemical的YUPLENE BX3900。合适的均聚物的实例包含来自Braskem的H734-52RNA或来自利安德巴塞尔工业公司的Adstif HA801U。无规共聚物的实例包含来自Braskem的6D43,并且合适的无规丙烯-乙烯塑性体和弹性体可以包含VISTAMAXX™(由ExxonMobil制造)和来自密歇根州米德兰陶氏化学公司(The Dow Chemical Co.,Midland,MI)的VERSIFY™。

[0053] TP0中设想了各种量的聚丙烯。例如,TP0可以包含30wt%到85wt%、或40wt%到85wt%、或50wt%到85wt%、或50wt%到80wt%。

[0054] 嵌段复合物增容剂

[0055] 在TP0的制造中,嵌段复合物或嵌段复合物增容剂用于组合多峰弹性体、聚丙烯和其它任选组分(例如,额外的弹性体)。嵌段复合物可以增强多峰弹性体在聚丙烯基质中的分散。

[0056] 术语“嵌段共聚物”或“链段共聚物”是指包括以线性方式连接的两种或更多种化学上相异的区域或链段(被称作“嵌段”)的聚合物,即,包括相对于聚合官能度是端到端连接(共价键合)而不是以悬垂或接枝方式连接的化学上经区分单元的聚合物。在一个实施例中,嵌段在以下项上不同:掺入其中的共聚单体的量或类型、密度、结晶度的量、结晶度的类型(例如聚乙烯对聚丙烯)、可归因于这种组合物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、区域规则性或区域不规则性、支化量,包含长链支化或超支化、均匀性、或任何其它化学或物理性质。本公开的嵌段共聚物的特征在于聚合物多分散性(PDI或Mw/Mn)和嵌段长度分布两者的独特分布,在优选实施例中,由于一种或多种梭移剂与一种或多种催化剂组合的效果。

[0057] 术语“嵌段复合物”是指包括软共聚物、硬共聚物和具有软链段和硬链段的嵌段共聚物,例如二嵌段的聚合物,其中嵌段共聚物的硬链段与嵌段复合物中的硬共聚物的组合物基本上相同,并且嵌段共聚物的软链段与嵌段复合物的软共聚物的组合物基本上相同。嵌段共聚物可以是线性或支链的。

[0058] “硬”链段是指聚合单元的高度结晶嵌段,其中单体以大于90mol%,并且优选地大于93mol%,并且更优选地大于95mol%,并且最优选地大于98mol%的量存在。换句话说,硬链段中的共聚单体含量最优选地小于2mol%,并且更优选地小于5mol%,并且优选地小于7mol%,并且小于10mol%。在一些实施例中,硬链段包括所有或基本上所有的单体(例如,丙烯单元)。

[0059] 另一方面,“软”链段是指聚合单元的无定形、基本上无定形或弹性的嵌段,其中共聚单体含量大于10mol%且小于90mol%,并且优选地大于20mol%且小于80mol%,并且最优选地大于33mol%且小于75mol%。

[0060] 设想了各种烯烃用于嵌段复合物的单体和额外的共聚单体。在一个实施例中,单体为丙烯并且额外的共聚单体为乙烯。

[0061] 特别地,在共聚单体为乙烯的情况下,其优选地以10mol%到90mol%,更优选地20mol%到80mol%,并且最优选地33mol%到75mol%的量存在。优选地,共聚物包括90mol%到100mol%丙烯的硬链段。硬链段可以大于90mol%,优选地大于93mol%,并且更优选地大于95mol%丙烯,并且最优选地大于98mol%丙烯。这种硬链段具有对应的熔点(T_m),其高于80℃,或高于100℃,或高于115℃,或高于120℃。额外地,嵌段复合物优选地具有大于100℃,优选地大于120℃,并且更优选地大于125℃的 T_m 。优选地,嵌段复合物的MFR为0.1dg/分钟到1000dg/分钟,更优选地0.1dg/分钟到50dg/分钟,并且更优选地0.1dg/分钟到30dg/分钟。进一步,本公开的此实施例的嵌段复合物的重均分子量(M_w)为10,000到约2,500,000,优选地35000到约1,000,000,并且更优选地50,000到约300,000,优选地50,000到约200,000。

[0062] 本发明的嵌段复合物聚合物可以不同于常规的无规共聚物、聚合物的物理共混物和通过依序单体添加而制备的嵌段共聚物。嵌段复合物可以区别于:1)如下所述,对于相当量的共聚单体、嵌段指数和嵌段复合物指数,通过如较高熔融温度等特性的无规共聚物;2)通过如嵌段指数、嵌段复合物指数、更好的拉伸强度、改进的断裂强度、更精细的形态、改进的光学性能和在较低温度下更大的抗冲强度等特性的物理共混物;以及3)通过分子量分布、流变学、剪切变稀、流变学比率、以及存在嵌段多分散性方面通过依序单体加成制备的嵌段共聚物。

[0063] 嵌段复合物可以由嵌段复合物指数(BCI)定义。术语BCI在本文中被定义为等于嵌段共聚物的重量百分比除以100%(即重量分数)。嵌段复合物指数的值可以在0高达1.0的范围内,而1.0将等于100%的嵌段共聚物,并且零将用于如传统的共混物或无规共聚物等材料。以另一种方式说,对于不可溶的级分,BCI为1.000,并且对于可溶级分,BCI指定为零的值。在一个或多个实施例中,BCI可以小于约0.4或约0.1到约0.3。在其它实施例中,BCI大于约0.4并且多达约1.0。额外地,BCI可以在约0.4到约0.7、约0.5到约0.7、或约0.6到约0.9的范围内。在一些实施例中,BCI在约0.3到约0.9、约0.3到约0.8、或约0.3到约0.7、约0.3到约0.6、约0.3到约0.5、或约0.3到约0.4、或约0.4到约0.5的范围内。在其它实施例中,BCI在约0.4到约1.0、约0.5到约1.0、或约0.6到约1.0、约0.7到约1.0、约0.8到约1.0、或约0.9到约1.0的范围内。

[0064] 特别地,BCI基于示出不可溶级分含有可观量的乙烯,如果聚合物仅仅是iPP均聚物(即硬链段)和乙烯-丙烯(EP)共聚物(即软链段)的共混物,则不会存在所述乙烯。为了解释此“额外乙烯”,可以进行质量平衡计算以根据二甲苯不可溶和可溶级分的量和级分中的每一个中存在的乙烯重量%来估算嵌段复合物指数。为了解释此“额外乙烯”,可以进行质量平衡计算以根据二甲苯不可溶和可溶级分的量和级分中的每一个中存在的乙烯重量%来估算嵌段复合物指数。

[0065] 根据等式1,对每个级分的乙烯重量%进行求和,得到(聚合物中的)乙烯的总重量%。此质量平衡等式还可以用于对二元共混物中的每个组分的量进行定量,或延伸到三元或n-组分共混物。

$$\text{Wt \% } C_2 \text{ 总体} = w_{\text{不可溶物}} (\text{wt \% } C_2 \text{ 不可溶物}) + w_{\text{可溶物}} (\text{wt \% } C_2 \text{ 可溶物})$$

[0066]

等式 1

[0067] 应用等式2到4,计算存在于不可溶级分中的软嵌段(提供额外乙烯的来源)的量。通过在等式2的左边代入不可溶级分的重量% C_2 ,可以使用等式3和4计算iPP硬链段的重量%和EP软链段的重量%。注意,软EP中乙烯的重量%设置为等于二甲苯可溶级分中乙烯的重量%。将iPP嵌段中的乙烯重量%设置为零,或者如果以其它方式从其DSC熔点或其它组合物测量中已知,则可以将值放入其位置中。

$$\text{Wt \% } C_2 \text{ 总体或二甲苯不可溶物} = w_{\text{硬iPP}} (\text{wt \% } C_2 \text{ iPP}) + w_{\text{软EP}} (\text{wt \% } C_2 \text{ 软EP})$$

[0068]

等式 2

$$w_{\text{硬iPP}} = \frac{\text{wt \% } C_2 \text{ 总体或二甲苯不可溶物} - \text{wt \% } C_2 \text{ 软EP}}{\text{wt \% } C_2 \text{ 硬iPP} - \text{wt \% } C_2 \text{ 软EP}}$$

[0069]

等式 3

$$w_{\text{软EP}} = 1 - w_{\text{硬iPP}}$$

[0070]

等式 4

[0071] 在考虑了不可溶级分中存在的“额外”乙烯之后,在不可溶级分中存在EP共聚物的唯一方法是EP聚合物链必须连接到iPP聚合物嵌段(否则其将被萃取到二甲苯可溶级分中)。因此,当iPP嵌段结晶时,其可以减小EP嵌段溶解的可能性和/或阻止EP嵌段溶解。

[0072] 为估算BCI,必须考虑每个嵌段的相对量。为粗略估算此相对量,使用软EP与硬iPP之间的比率。EP软聚合物和iPP硬聚合物的比率可以使用等式2,由聚合物中测量的总乙烯的质量平衡来计算。替代性地,其还可以由聚合期间消耗的单体和共聚单体的质量平衡来估算。使用等式2计算硬iPP的重量分数和软EP的重量分数,并假设硬iPP不含乙烯。软EP的乙烯重量%是二甲苯可溶级分中存在的乙烯的量。

[0073] 例如,如果iPP-EP聚合物总共含有47wt%的 C_2 并且在制备具有67wt% C_2 的EP软聚合物和含有零乙烯的iPP均聚合物的条件下制备,则软EP和硬iPP的量分别为70wt%和30wt%。如果EP的百分比为70wt%并且iPP为30wt%,那么EP:iPP嵌段的相对比率可以表示为2.33:1。因此,如果本领域普通技术人员进行聚合物的二甲苯萃取并且回收到40wt%不可溶部分和60wt%可溶部分,那么这将是出人意料的结果并且这将导致以下结论:存在一部分嵌段共聚物。如果不可溶级分的乙烯含量随后经测量为25wt% C_2 ,那么可以求解等式2到4以考虑到此额外乙烯并且得出在不可溶级分中存在37.3wt%EP软聚合物和62.7wt%iPP硬聚合物。

[0074] 取决于对总聚合物组合物的估算和用于估算硬嵌段和软嵌段的组成的分析测量中的误差,在嵌段复合指数的计算值中可能存在5%到10%之间的相对误差。这种估算包含从DSC熔点、NMR分析或工艺条件测量的iPP硬嵌段中的wt% C_2 ;如从二甲苯可溶物的组成、或通过NMR、或通过软嵌段的DSC熔点(如果检测到)估算的软嵌段中的平均wt% C_2 。但是总体上,嵌段复合物指数计算合理地考虑了不可溶级分中存在的“额外”乙烯的出乎预料的数量,在不可溶级分中存在EP共聚物的唯一方法是EP聚合物链必须连接到iPP聚合物嵌段(否则其将被萃取到二甲苯可溶级分中)。

[0075] 通过包括在加成聚合条件下使可加成聚合单体或单体的混合物与包括至少一种加成聚合催化剂、助催化剂和链梭移剂的组合物接触的方法优选地制备嵌段复合物和结晶嵌段复合物聚合物。所述方法的特征在于：在两个或更多个在稳态聚合条件下操作的反应器中或在两个或更多个在活塞流聚合条件下操作的区或反应器中，在不同方法条件下，形成增长的聚合物链中的至少一些。在具体实施例中，本公开的嵌段复合物包括具有最可能的嵌段长度分布的嵌段聚合物级分。

[0076] 用于产生嵌段复合物和结晶嵌段复合物的合适的方法可以在例如2008年10月30日出版的美国出版物号2008/0269412中找到，所述出版物通过引用以其整体并入本文。具体地，聚合期望地作为连续聚合进行，优选地连续溶液聚合，其中将催化剂组分、单体和任选地溶剂、助剂、清除剂和聚合助剂连续供应到一个或多个反应器或区，并且聚合物产品被从中连续移除。在如在此背景下所使用的术语“连续(continuous/continuously)”的范围内的是其中间歇性添加反应物且以小规则或不规则间隔移除产物以使随时间推移，总体方法是基本上连续的那些方法。此外，如前所述，可以在聚合期间，包含第一反应器或区中、在离开第一反应器时或略在离开第一反应器之前、或在第一反应器或区与第二或任何后续反应器或区之间的任何点处添加一种或多种链梭移剂。由于串联连接的反应器或区中的至少两个之间的单体、温度、压力或聚合条件中的其它差异，在不同的反应器或区中形成同一分子内如共聚单体含量、结晶度、密度、立构规整度、区域规则性或其它化学或物理差异等不同组成的聚合物链段。每个链段或嵌段的尺寸都由连续性聚合物反应条件确定，并且优选地是聚合物尺寸的最可能分布。

[0077] 当嵌段复合物以连续工艺产生时，嵌段复合物的PDI可以为1.7到15、或1.8到3.5、或1.8到2.2、或1.8到2.1。当以分批或半分批工艺产生时，嵌段复合物的PDI值可以为1.0到2.9、或1.3到2.5、或1.4到2.0、或1.4到1.8。在例如美国出版物号2011/0082257、2011/0082258和2011/0082249中描述了这种嵌段复合物，关于嵌段复合物的描述，制备它们的过程和分析它们的方法，所有这些都通过引用并入本文。

[0078] 在一个实施例中，基于TP0的总重量，嵌段复合物以2wt%到15wt%，优选地2wt%到10wt%，并且更优选地2wt%到5wt%的量存在。

[0079] 添加剂和填料

[0080] 任选添加剂，如抗氧化剂(例如，受阻酚(例如，Irganox™ 1010)、亚磷酸酯(例如，Irgafos™ 168))、粘附添加剂(例如，PIB)、抗粘连添加剂、颜料、填料(例如，滑石、硅藻土、纳米填料、粘土、金属颗粒、玻璃纤维或颗粒、炭黑、其它增强纤维等)等也可以包含在配制品中。优选地，基于TP0的总重量，组合物包括0wt%到30wt%，或0wt%到20wt%，或5wt%到20wt%的量的滑石。在一些实施例中，在不包含滑石的情况下产生期望的TP0。其它添加剂可以以0.01wt%到1wt%的量存在。

[0081] 通用制品制造

[0082] 此公开的TP0组合物可以使用任何常规挤出、压延、吹塑(例如，《现代塑料百科全书/89(Modern Plastics Encyclopedia/89)》，1988年10月中旬刊，第65卷，第11期，第217到218页，“挤出-吹塑(Extrusion-Blow Molding)”中所述，其公开通过引用并入本文)、注塑(例如，《现代塑料百科全书/89(Modern Plastics Encyclopedia/89)》，1988年10月中旬刊，第65卷，第11期，第264到268页，“注塑成型简介(Introduction to Injection

Molding)”和第270到271页,“注塑成型热塑性塑料(Injection Molding Thermoplastics)”中所述,其公开通过引用并入本文)、发泡或热成型方法制成零件、片材或其它制品。这种方法的具体实例包含片材挤出、型材挤出和注塑。这种方法可以制成具有光滑或压花表面的制品或产品。可以将组合物的组分预混合进料到方法中,或者可以将组分直接进料到方法设备,如转换挤出机中,使得组合物在挤出、压延、吹塑、发泡或热成型过程中形成。在制造制品之前,组合物还可以与另一种聚合物共混。这种共混可以通过多种常规技术中的任何一种进行,其中一种为此发明的热塑性弹性体组合物的丸粒与另一种聚合物的丸粒的干式共混。

[0083] 可以用本发明的组合物制造的部分、远非穷尽的制品清单包含汽车车身部件,如仪表板、仪表板泡沫、燃料箱、汽车容器、保险杠面板、车身侧面模制件、汽车结构肋板、内部支柱、外饰、内饰、空气坝、空气管道、格栅和轮盖,以及非汽车应用,如聚合物薄膜、聚合物薄板、泡沫、管材、纤维、涂料、垃圾桶、储存或包装容器,包含例如冷冻容器。当然,本领域技术人员还可以将聚合物组合以有利地使用折射率来改善或保持最终用途制品,如冷冻容器的透明度。

[0084] 额外的制品包含草坪家具、割草机和其它园艺用具零件、冰箱和其它家用电器零件、休闲车零件、高尔夫球车零件、实用车零件、桌面磨边、玩具和水上工艺零件。组合物还可以用于屋顶应用,如屋顶制品中。组合物可以进一步用于建筑应用中,如塑料木材、装饰、壁板、仪表板、拱腹和其它建筑物内部和外部装饰制品。组合物可以进一步用于制造鞋类部件。组合物可以进一步用于制造手持电子装置的部件,如蜂窝电话、个人数字播放器、个人数字助理等。技术人员可以容易地增加此列表而无需过多的实验。额外制品包含挤出型材。

[0085] 实例

[0086] 以下实例说明了上述本公开的一个或多个额外的特征。下表1中提供了用于制备以下多峰弹性体、嵌段复合物和热塑性烯烃的过程中使用的材料。此外,表1列出了对比单峰弹性体,也对其进行了研究。

[0087] 表1:材料

[0088]

产品名称或缩写	性质	产品供应商
对比单峰弹性体		
ENGAGE™ 8842	乙烯/1-辛烯无规共聚物, I ₂ 为 1 (190°C, 2.16 kg), 且密度为 0.857 g/cc	密歇根州米德兰陶氏化学公司
ENGAGE™ 8100	乙烯/1-辛烯无规共聚物, I ₂ 为 1 (190°C, 2.16 kg), 且密度为 0.870 g/cc	密歇根州米德兰陶氏化学公司
ENGAGE™ 8200	乙烯/1-辛烯无规共聚物, I ₂ 为 5, 且密度为 0.870 g/cc	密歇根州米德兰陶氏化学公司
催化剂		
BPP-A	铪, 二甲基[[2',2''-[1,4-丁二基双(氧基-.kappa.O)]双[3-[3,6-双(1,1-二甲基乙基)-9H-吡啶-9-基]-5'-氟-5-(1,1,3,3-四甲基丁基)[1,1'-联苯]-2-olato-.kappa.O]](2-)]-,	不可用
BPP-B	铪, [[rel-2',2''-[(1R,2R)-1,2-环己烷二基双(亚甲氧基-.kappa.O)]双[3-(9H-吡啶-9-基)-5-甲基[1,1'-联苯]-2-olato-.kappa.O]](2-)]二甲基-,	不可用
BPP-C	铪, [[2',2''-[1,3-丙二基双(氧基-.kappa.O)]双[3-[3,6-双(1,1-二甲基乙基)-9H-吡啶-9-基]-5'-氟-5-(1,1,3,3-四甲基丁基)[1,1'-联苯]-2-olato-.kappa.O]](2-)]二甲基-,	不可用
BPP-D	铪, 二甲基[[2',2''-[1,3-丙二基双(氧基-.kappa.O)]双[3-[3,6-双(1,1-二甲基乙基)-9H-吡啶-9-基]-3',5'-二氟-5-(1,1,3,3-四甲基丁基)[1,1'-联苯]-2-olato-.kappa.O]](2-)]-,	不可用
CGC-A	钛, [N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,4,5-.eta.)-2,3,4,5-四甲基-2,4-环戊二烯-1-基]silanaminato(2-)-.kappa.N][(1,2,3,4-.eta.)-1,3-戊二烯]-	不可用
CGC-B	钛, [N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基]silanaminato(2-)-.kappa.N][(1,2,3,4-h)-1,3-戊二烯]-	不可用
CGC-C	钛, [N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,3a,8a-.eta.)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-引达省-1-基]silanaminato(2-)-.kappa.N][(1,2,3,4-.eta.)-1,3-戊二烯]-	不可用
助催化剂		
助催化剂-1	四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C ₁₄₋₁₈ 烷基)铵盐的混合物, 其基本上如 USP 5,919,983 中所公开的通过长链三烷基胺 (Armeen™ M2HT, 可从阿克苏-诺贝尔公司 (Akzo-Nobel, Inc.) 获得)、HCl 和 Li[B(C ₆ F ₅) ₄]的反应制备, 实例 2 (未进行进一步纯化)	博尔德科学 (Boulder Scientific)
助催化剂-2	改性甲基铝氧烷 (MMAO) 3A 型 (未进行进一步纯化)	阿克苏-诺贝尔
助催化剂-3	三(五氟苯基)硼烷	不可用
额外组分		
ISOPAR®E	用于聚合反应的烃溶剂在使用之前通过 13-X 分子筛床进一步纯化。	埃克森美孚化工公司 (ExxonMobil Chemical Company)
Braskem PP H734-52RNA	52 MFR (230°C, 2.16 kg) 均聚物聚丙烯	Braskem
Yuplene BX3900	60 MFR (230°C, 2.16 kg) 抗冲共聚物聚丙烯	SK Global Chemical
Jetfil® 700C	具有约 1.5 微米的中值粒度的滑石	艾美利滑石 (Imerys Talc)
Irganox® B225	抗氧化剂	巴斯夫分散和颜料部门
CSA-1 (链梭移剂)	二乙基锌或 DEZ	

[0089] 多峰弹性体的制备

[0090] 使用双反应器或单反应器制备多峰弹性体。这些反应器是液压充满的, 并在稳态条件下运行。用于产生多峰弹性体的催化剂和助催化剂列于表2中, 如下所述。使用包括联苯酚复合物的第一催化剂和包括限定几何构型复合物的第二催化剂的组合制备发明多峰弹性体。在单反应器中使用两种联苯酚复合物催化剂的组合制备对比多峰弹性体对比C。对于单反应器多峰弹性体, 根据表3和4中概述的工艺条件将乙烯和辛烯单体、溶剂、氢气、催化剂和助催化剂进料到反应器以产生多峰弹性体。在连续搅拌釜反应器中制备多峰实例1到4和对比多峰实例 (对比A、对比B和对比C)。在环管反应器中产生多峰实例5到9。

[0091] 除了上面详述的单反应器多峰弹性体之外,表5提供了使用两个并联连接的反应器制备多峰弹性体的加工条件。这里,每个反应器都是液压充满的并且在稳态条件下操作。根据表5中概述的工艺条件,将乙烯和辛烯单体、溶剂 (ISOPAR[®]E)、氢气、BPP-B催化剂、助催化剂-1和助催化剂-2进料到第一反应器 (环管反应器)。根据表5中概述的工艺条件,将额外的乙烯和辛烯单体、溶剂、氢气、CGC-A催化剂、助催化剂-2和助催化剂-3加入到第二反应器 (连续搅拌釜反应器)。合并两个反应器的内容物,并且然后移除溶剂以产生多峰弹性体。

[0092] 表6中描述了多峰弹性体性质。

[0093] 表2:用于产生多峰弹性体所使用的催化剂和助催化剂

[0094]

名称	描述	CGC 催化剂	BPP 催化剂	一种或多种助催化剂
实例 1	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-A	助催化剂-1, 助催化剂-2
对比 A	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生对比弹性体	CGC-B	BPP-A	助催化剂-1, 助催化剂-2
对比 B	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生对比弹性体	CGC-C	BPP-A	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 2	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-C	BPP-A	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 3	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-C	BPP-A	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 4	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 5	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 6	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 7	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 8	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 9	在单反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2
实例 10	在双反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2, 助催化剂-3
实例 11	在双反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2, 助催化剂-3
实例 12	在双反应器中通过 CGC 和 BPP 催化剂产生弹性体	CGC-A	BPP-B	助催化剂-1, 助催化剂-2, 助催化剂-3
对比 C	在单反应器中通过两种 BPP 催化剂产生弹性体	--	BPP-C, BPP-D	助催化剂-1, 助催化剂-2

[0095] 表3:用于双催化剂、单反应器多峰弹性体的工艺条件-第1部分

[0096]

名称	催化剂-1	催化剂-1 金属 浓度	催化剂-1 Soln 流动	催化剂-2	催化剂-2 金属 浓度	催化剂-2 Soln 流动	助催化 剂-1 浓 度	助催化 剂-1 Soln 流 动	助催化 剂-2, Al 浓度	助催化 剂-2, Al Soln 流动
		ppm 金属	lbs/ 小时		ppm 金属	lbs/ 小时	ppm 助 催化 剂	lbs/小 时	Ppm	lbs/小 时
实例 1	BPP-A	0.9	0.204	CGC-A	5.4	0.110	141	0.148	31.7	0.216
对比 A	BPP-A	13.0	0.096	CGC-B	0.3	0.124	56.2	0.213	31.7	0.192
对比 B	BPP-A	13.0	0.194	CGC-C	0.9	0.326	225.6	0.139	31.3	0.18
实例 2	BPP-A	7.8	0.350	CGC-C	14.0	0.145	225.6	0.397	31.3	0.179
实例 3	BPP-A	26.0	0.199	CGC-C	14.0	0.176	225.6	0.554	31.3	0.194
实例 4	BPP-B	1.2	0.106	CGC-A	4.6	0.077	113.2	0.109	31.3	0.174
实例 5	BPP-B	49.9	1.650	CGC-A	100.0	0.803	9990	0.454	476	1.461
实例 6	BPP-B	49.9	0.868	CGC-A	100.0	0.264	9990	0.183	476	0.579
实例 7	BPP-B	49.9	0.890	CGC-A	100.0	0.263	9990	0.182	476	0.577
实例 8	BPP-B	49.9	0.940	CGC-A	24.9	0.372	2996	0.412	476	0.397
实例 9	BPP-B	49.9	1.077	CGC-A	24.9	0.691	2996	0.561	476	0.538
对比 C	BPP-C	2.9	0.220	BPP-D	12.0	0.230	134	0.430	30	0.340

[0097] 表4:用于双催化剂、单反应器多峰弹性体的工艺条件-第2部分

[0098]

名称	反应器温度	溶剂流动	C2流动	C8流动	H2流动	C2转化率	产生速率
	°C	lb/小时	lb/小时	lb/小时	sccm	%	lb/小时
实例1	130	32.5	3.4	7.1	59	67	3.8
对比A	150	25.9	3.6	8.2	115	72	4.5
对比B	170	25.3	3.4	8.1	108	70	4.8
实例2	170	25.3	3.4	6.9	54	76	4.8
实例3	170	29.7	3.4	6.1	54	79	5.0
实例4	130	26.0	3.2	5.2	56	72	3.8
实例5	170	1188	138	299	2101	77	218
实例6	130	1174	131	218	2401	77	195
实例7	130	1159	138	198	2401	76	192
实例8	130	1044	115	181	2031	77	169
实例9	130	1170	141	201	4651	78	201
对比C	165	36.0	3.1	6.1	4	93	4.8

[0099] 表5:用于双催化剂、双反应器多峰弹性体的工艺条件

[0100]

	实例 10		实例 11		实例 12	
	第 1 反应器	第 2 反应器	第 1 反应器	第 2 反应器	第 1 反应器	第 2 反应器
反应器控制温度 (°C)	110	116	108	114	110	115
溶剂进料 (lb/小时)	206	180	241	140	275	93
乙烯进料 (lb/小时)	21.6	18.0	25.2	13.5	28.8	9.0
辛烯进料 (lb/小时)	36.1	19.2	41.8	13.9	47.7	9.2
反应器乙烯浓度 (g/L)	11.0	14.1	11.0	14.1	11.0	14.0
氢气进料 (SCCM)	364	454	489	336	469	225
催化剂	BPP-B	CGC-A	BPP-B	CGC-A	BPP-B	CGC-A
催化剂流动 (lb/小时)	0.55	0.72	0.50	0.44	0.53	0.33
催化剂浓度 (ppm)	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9
助催化剂-1 流动 (lb/小时)	0.55	0	0.50	0	0.53	0
助催化剂-1 浓度 (ppm)	399	0	399	0	399	0
助催化剂-2 流动 (lb/小时)	0.49	0.26	0.57	0.16	0.66	0.12
助催化剂-2 浓度 (ppm)	498	498	498	498	498	498
助催化剂-3 流动 (lb/小时)	0	0.26	0	0.16	0	0.12
助催化剂-3 浓度 (ppm)	0	6000	0	6000	0	6000
产生速率 (lb/hr)	34.4	22.3	39.9	16.5	45.4	11.0

[0101] 表6. 多峰(双催化剂/单反应器和双催化剂/双反应器)和单峰弹性体的物理性质

[0102]

						LMW 级分		HMW 级分				
名称	I2	门尼	密度	V0.1	V100	Mn	C ₈	Mn	C ₈	HMW 级分	Mn 比率	C ₈ δ*
	dg/分钟		g/cc	Pa-s	Pa-s	kg/mol	wt%	kg/mol	wt%	wt%		wt%
实例 1	0.2	--	0.867	50,257	773	8.6	39	238	34	35	28	-6
对比 A	--	33	0.865	12,395	2,163	8.6	36	67	38	95	8	2
对比 B	--	35	0.868	13,796	2,230	8.6	36	61	35	94	7	-1
实例 2	--	35	0.867	60,282	1,648	9.6	39	117	34	57	12	-5
实例 3	--	42	0.866	60,282	1,648	8.3	38	96	35	70	12	-3
实例 4	--	43	0.866	42,805	1,976	7.4	34	102	39	72	14	5
实例 5	0.8	--	0.859	15,952	825	4.2	39	92	44	62	22	5
实例 6	0.7	--	0.860	14,162	1,065	6.6	40	99	44	63	15	4
实例 7	0.4	--	0.864	22,628	1,190	7.1	37	111	41	59	16	4
实例 8	0.3	--	0.866	23,897	1,780	6.1	38	89	43	79	15	5
实例 9	4.2	--	0.866	2,206	540	4.4	37	63	41	59	14	4
实例 10	1.0	19	0.864	9,804	1,018	9.6	30	95	45	64	10	15
实例 11	0.6	28	0.863	14,295	1,457	9.7	30	92	45	75	9	15
实例 12	0.3	39	0.861	22,050	1,973	8.7	30	87	46	86	10	15
对比 C	0.9	--	0.869	20,022	539	4.7	25	96	53	64	20	28
ENGAGE™ 8842 单峰	1.0	25	0.857	10,308	1,503	--	--	57	--	100	--	--
ENGAGE™ 8100 单峰	1.0	24	0.870	9,224	1,617	--	--	48	--	100	--	--
ENGAGE™ 8200 单峰	5.0	8	0.870	1,511	683	--	--	33	--	100	--	--

[0103] --未测量

[0104] *HMW C₈wt%-LMW C₈wt%

[0105] 参考图1,示出了双催化剂、单反应器多峰弹性体实例(实例5),双催化剂、双反应器多峰弹性体实例(实例10)以及ENGAGE™ 8100,单峰弹性体对比实例的GPC数据。如图所示,无论多峰弹性体是在单反应器系统还是双反应器系统中产生,多峰弹性体都具有比单峰弹性体宽的分子量分布和高的分子量。参考表6,所有实例都具有HMW级分,其中Mn大于单峰ENGAGE™实例。对于TPO化合物中的应用,需要高分子量弹性体用于抗冲韧性性能;然而,高分子量必须与弹性体的总粘度相平衡,以使弹性体分散在PP基质中,并使TPO化合物的总体低粘度用于注射成型加工性。图2中示出了相同弹性体的DMS流变学数据。如图所示,多峰实例5和10以及单峰弹性体ENGAGE™ 8100具有非常类似的剪切粘度。因此,多峰弹性体可以具有更高的分子量,这对于TPO中的抗冲韧性是理想的;然而,它们保持与单峰弹性体相当的高剪切粘度(V100),这对于可加工性是理想的。高剪切粘度更能说明在双螺杆挤出机中或在注塑条件下的典型混合条件下弹性体的流变性。

[0106] 在一些情况下,CGC催化剂和BPP催化剂在单反应器中的组合不允许低粘度和具有高M_w的HMW级分。例如,对比A和对比B仅具有5wt%到6wt%的LMW级分。弹性体的V100大于

2000Pa.s, 高于任何发明实例, 但HMW Mn值仅为67kg/mol和61kg/mol, 显著低于发明实例。

[0107] 额外地, 如表6中所示, 包含两种BPP催化剂的对比C产生具有小于29重量% 辛烯掺入, 特别是25重量%的LMW级分。如下表中所示, 当将多峰弹性体掺入TP0中时, 具有小于29重量%的 α -烯烃和大于71重量%的乙烯是有害的。

[0108] 嵌段复合物增容剂 (BC1、BC2和BC3) 的制备

[0109] 掺入下述实例TP0化合物中的嵌段复合物增容剂称为BC1、BC2和BC3。它们使用串联连接的两个反应器制备。每个反应器都是液压充满的, 并设置成在稳态条件下操作。根据表7中概述的工艺条件, 将丙烯和乙烯单体、溶剂、氢气、BPP-B、助催化剂-1、助催化剂-2和CSA-1进料到第一反应器。如表7中所述, 使第一反应器内容物流入串联的第二反应器。将额外的单体、溶剂、氢气、BPP-B、助催化剂-1以及任选地助催化剂-2加入第二反应器。

[0110] 表8中概述了嵌段复合物的性质, 并且表9中描述了嵌段复合物指数值。

[0111] 表7-用于嵌段复合物的聚合物工艺

[0112]

条件	BC1		BC2		BC3	
	第 1 反应器	第 2 反应器	第 1 反应器	第 2 反应器	第 1 反应器	第 2 反应器
反应器控制温度 (°C)	105	115	105	115	112	110
溶剂进料 (lb/小时)	421	564	470	489	240	242
丙烯进料 (lb/小时)	28.4	74.2	28.5	79.9	22.8	50.9
乙烯进料 (lb/小时)	51.6	0	52.8	0	27.9	0
反应器丙烯浓度 (g/L)	2.0	2.0	2.2	2.6	2.0	2.7
氢气进料 (SCCM)	0	0	0	0	9.6	0.3
催化剂流动 (lb/小时)	0.30	3.37	0.67	1.80	0.42	0.64
催化剂浓度 (ppm)	100	100	75	300	50	500
助催化剂-1 流动 (lb/小时)	0.28	3.10	0.31	1.08	0.31	0.40
助催化剂-1 浓度 (ppm)	2000	2000	1794	4693	666	8000
助催化剂-2 流动 (lb/小时)	0.36	1.85	0.47	0.74	1.08	0.36
助催化剂-2 浓度 (ppm)	1000	500	494	1196	1797	1993
CSA 流动 (lb/小时)	1.73	0	2.82	0	0.94	0
CSA 浓度 (ppm)	37,500	0	25,998	0	4,946	0

[0113] 表8-用于嵌段复合物的物理性质

[0114]

性质	BC1	BC2	BC3
MFR (230°C, 2.16kg), dg/分钟	6.3	6.2	6.4
密度 (g/cc)	0.789	0.879	0.877
Mw, kg/mol	131.6	133.3	154.6
Mw/Mn	2.94	2.67	3.01
总C ₂ , wt%	35.5	33.1	28.5
T _m , °C	137.1	137.4	141.0
T _c , °C	96.9	97.5	95.8

T _g , °C	-50.1	-49	-51.4
熔体焓, J/g	48.3	56.9	42.4

[0115] 表9-嵌段复合物指数

[0116]

行#	变量	来源	BC1	BC2	BC3
1	总共wt% C2总计	经测量	35.5	33.1	28.5
2	PP嵌段/聚合物中wt% C2	经测量	0.5	0.5	0.25
3	EP嵌段/聚合物中wt% C2	经测量	65	65	55
4	iPP wt级分(在嵌段或聚合物中)	经计算	0.457	0.495	0.484
5	EP wt级分(在嵌段或聚合物中)	经计算	0.543	0.505	0.516
6	HTLC分离的分析	--			
7	二甲苯可溶物wt级分	经测量	0.281	0.281	0.281
8	二甲苯不可溶物wt级分	经测量	0.719	0.719	0.719
9	二甲苯不可溶物中wt% C2	经测量	24.0	20.6	18.1
10	不可溶物中PP wt级分	经计算	0.636	0.688	0.673
11	不可溶级分中EP wt级分	第1到10行	0.364	0.312	0.327
12	不可溶级分中二嵌段wt级分	第11行/第5行	0.671	0.618	0.633
13	嵌段复合物指数(BCI)	经计算	0.482	0.444	0.455

[0117] TP0配混

[0118] 在配备有水浴和线料切割机的Coperion ZSK-25mm双螺杆挤出机上制备TP0化合物。下表12中列出了配混条件。所有组分都通过主进料喉加入。将表10和表11中列出的TP0配制品的聚合物组分与Irganox®B225抗氧化剂一起干式共混,并通过失重式进料器进料。向丸粒加入几滴油以帮助将抗氧化剂粉末粘附到丸粒。对于具有下表11中列出的滑石的TP0配制品,通过单独的粉末进料器将滑石进料到主进料喉。

[0119] 表10:不含滑石的TP0配制品

[0120]

名称	弹性体	弹性体 wt%	BX3900 ICP wt%	BC1 wt%	Irganox B225 wt%
TP0 1	实例 5	17.1	78.3	4.4	0.2
TP0 2	实例 10	17.1	78.3	4.4	0.2
TP0 对比 A	ENGAGE™ 8100	21.5	78.3	0	0.2

[0121] 表11:滑石填充的TP0配制品

[0122]

名称	弹性体	弹性体 wt%	H734 hPP wt%	BC2 wt%	BC3 wt%	滑石 wt%	Irganox B225 wt%
TPO 3	实例 10	33.8	53.8	2.25	0	10	0.2
TPO 4	实例 10	31.5	53.8	4.5	0	10	0.2
TPO 对比 B	ENGAGETM 8842	31.5	53.8	4.5	0	10	0.2
TPO 5	实例 10	28	47.8	4	0	20	0.2
TPO 对比 C	ENGAGETM 8842	32	47.8	0	0	20	0.2
TPO 对比 D	ENGAGETM 8842	28	47.8	4	0	20	0.2
TPO 对比 E	ENGAGETM 8200	32	57.8	0	0	20	0.2
TPO 对比 F	ENGAGETM 8842	20	59.8	0	0	20	0.2
TPO 对比 G	对比 C	16	59.8	0	4	20	0.2

[0123] 表12:配混条件

[0124]

ZSK-25	设定点
1区温度,℃	130
2区温度,℃	180
3区温度,℃	200
4区温度,℃	200
5区温度,℃	200
6区温度,℃	200
7区温度,℃	200
8区温度,℃	200
挤出机RPM	300
总费率,1b/小时	30

[0125] ASTM D638 I型拉伸棒、ISO A拉伸棒和流动螺旋体是注塑成型的。表13中是在配有Axxicon模具基座的Krauss-Maffei KM 110-390/390CL注塑机上使用的典型模塑条件。螺旋流动模具的通道尺寸为2mm×5mm×1150mm。根据表13中列出的条件,在模塑之后记录流动长度。

[0126] 表13:注射成型条件

[0127]

	TPO 1 到 2, TPO 对比 A		TPO 3 到 5, TPO 对比 B 到 G	
结果	ISO 拉伸	螺旋	ASTM 拉伸	螺旋
进料喉温度, °C	30	30	30	30
1 区温度, °C	226	226	226	226
2 区温度, °C	226	226	226	226
3 区温度, °C	226	226	226	226
4 区温度, °C	226	226	226	226
5 区温度, °C	226	226	226	226
喷嘴温度, °C	226	226	226	226
模具温度, °F	90	90	90	90
挤出机 rpm	90	90	90	90
背压, 巴	50	50	50	50
剂量延迟, 秒	0	0	0	0
剂量, mm	45	48	40	48
吸回, mm	5	5	5	5
注射速度, mm/s	40	40	40	70
注射压力, 巴	2000	2000	2000	2000
切换位置, mm/s	10	47	10	47
保持压力, 巴	425	800	425	1600
保持时间, 秒	21	30	21	23
冷却时间, 秒	21	20	21	20

[0128] 表14: 用于不含滑石的TP0化合物的TP0性质

[0129]

名称	MFR, 230°C, 2.16 kg, dg/分钟	800 巴下的 螺旋流动长 度, cm	ISO Flex Mod, 1% 秒, ksi	夏比强 度, 23°C, kJ/m2	夏比强 度, 0°C, kJ/m2	夏比强度, -30°C, kJ/m2	ISO 拉伸 断裂应 变, %
TPO 1	37.6	93	134	18.2	12.0	7.5	345
TPO 2	30.8	90	141	17.9	11.6	7.7	73
TPO 对比 A	30.3	85	147	14.2	9.9	7.0	64

[0130] 表15: 用于填充的TP0化合物的TP0性质

[0131]

名称	MFR, 230°C, 2.16 kg, dg/分钟	1600 巴下 的螺旋流 动长度, cm	Izod 强度, 23°C, kJ/m ²	Izod 强 度, 0°C, kJ/m ²	Izod 强度, -40°C, kJ/m ²	ASTM 拉 伸断裂应 变, %
TPO 3	14.0	100	70.0	73.0	38.7	> 330
TPO 4	14.8	101	66.5	67.8	16.8	331
TPO 对比 B	15.4	95	70.3	69.2	7.9	292
TPO 5	11.9	97	68.2	71.6	50.0	332
TPO 对比 C	11.9	89	72.5	71.8	14.9	163
TPO 对比 D	13.1	90	73.9	67.7	18.5	274
TPO 对比 E	22.0	100	50.9	24.4	4.4	77
TPO 对比 F	22.2	--	42.7	7.8	5.8	42
TPO 对比 G	26.6	--	37.3	7.4	4.6	20

[0132] 表14和表15中示出了TPO性质。参考表14, 分别包含多峰弹性体实例5(单反应器)和10(双反应器)的未填充(无滑石)TPO化合物TPO 1和TPO 2表现出对TPO对比A的更高注塑流动, 其包含ENGAGE单峰弹性体。此外, 与TPO对比A相比, TPO 1和TPO 2表现出改善的缺口抗冲韧性。具体而言, 在0°C和23°C的温度下, 夏比强度显著提高。此外, TPO 1和TPO 2还提供了比TPO对比A高得多的拉伸断裂伸长率, 特别是对于单反应器多峰弹性体TPO 1。

[0133] 参考表15, 其示出了具有滑石填料的TPO化合物, 结合改进的或可比较的注塑流动, 实现了更好的低温缺口抗冲韧性。具体而言, TPO 3和TPO 4在-40°C的温度下的Izod强度远大于TPO对比B, 其包含ENGAGE™ 8842单峰弹性体。包含10wt%滑石的TPO 3在-40°C的温度下表现出比TPO对比B高至少4倍的Izod强度。在20wt%滑石下, TPO 5在-40°C的温度下表现出比TPO对比C和TPO对比D大至少3倍的Izod强度, 其包含ENGAGE单峰弹性体。TPO 5也具有比TPO对比C和TPO对比D更高的注塑流动。与TPO对比E相比, 在相对略低的注塑成型流动下, TPO 5表现出大大提高的Izod抗冲强度, 在-40°C的温度下, Izod强度至少比TPO对比E高10倍。

[0134] 再次参考表15, 与单峰对照物ENGAGE™ 8842相比, 一种由两种联苯酚催化剂制成的多峰弹性体TPO对比G在滑石填充的配制品TPO对比F中没有示出改善的抗冲性能。

[0135] 测量标准

[0136] 熔体指数或I₂: 使用ASTM D 1238, 条件190°C、2.16kg测量。

[0137] 熔体流动速率或MFR: 使用ASTM D 1238, 条件230°C、2.16kg测量。

[0138] 门尼: 根据ASTM D1646在125°C下使用ML1+4条件测量门尼粘度。

[0139] 密度: 根据ASTM D792测量。

[0140] 动态力学光谱(DMS)-流变学: 使用配备有25mm不锈钢平行板的Advanced Rheometric Expansion System (ARES), 通过DMS分析样品流变学。在190°C的氮气吹扫下进行0.1rad/秒到100rad/秒的频率范围内的恒温动态频率扫描。从压塑成型板切下直径约25.4mm的样品。将样品置于下板上并使其熔化5分钟。然后将板关闭到2.0mm的间隙, 并将样品修剪到直径25mm。在开始测试之前, 使样品在190°C下平衡5分钟。在10%的恒定应变振幅下测量复数粘度。报告了0.1rad/秒(V0.1)和100rad/秒(V100)下的粘度。

[0141] 高温凝胶渗透色谱 (HT GPC) :

[0142] 使用由来自聚合炭公司 (西班牙, 巴伦西亚) (PolymerChar Inc (Valencia, Spain)) 的红外浓度检测器 (IR-5) 组成的高温凝胶渗透色谱系统 (GPC IR) 进行分子量 (MW) 和分子量分布 (MWD) 确定。载剂溶剂是 1,2,4-三氯苯 (TCB)。在 160℃ 下操作自动取样器室, 并且在 150℃ 下操作柱室。使用的柱是四个 Polymer Laboratories Mixed A LS, 20 微米柱。色谱溶剂 (TCB) 和样品制备溶剂来自相同的溶剂源, 具有 250ppm 的丁基化羟基甲苯 (BHT) 和氮气喷射。在 TCB 中以 2mg/mL 的浓度制备样品。将聚乙烯样品在 160℃ 下轻轻摇动 2 小时。注射体积为 200μl, 并且流动速率为 1.0ml/分钟。

[0143] 使用 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行 GPC 柱组的校准。标准物的分子量为 580g/mol 到 8,400,000g/mol, 并布置在 6 个“鸡尾酒 (cocktail)”混合物中, 在单独的分子量之间相差至少十进位。

[0144] 使用以下等式将聚苯乙烯标准物最大分子量转化为聚乙烯分子量 (如 Williams 和 Ward, 《高分子科学杂志 (J. Polym. Sci.) 》, 《聚合物快报 (Polym. Let.) 》, 6,621 (1968)) 中所述:

$$M_{\text{聚乙烯}} = A (M_{\text{聚苯乙烯}})^B \quad (1)$$

[0146] 此处 B 的值为 1.0, 并且 A 的实验确定值为约 0.42。

[0147] 使用三阶多项式将从等式 (1) 获得的相应聚乙烯等效校准点拟合到其观察到的聚苯乙烯标准物的洗脱体积。

[0148] 根据以下等式计算数均分子量、重均分子量以及 z 均分子量:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum w f_i}{\sum (w f_i / M_i)} \quad (2)$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum (w f_i * M_i)}{\sum w f_i} \quad (3)$$

[0149]

$$\overline{Mz} = \frac{\sum (w f_i * M_i^2)}{\sum (w f_i * M_i)} \quad (4)$$

[0150] 其中, $w f_i$ 是第 i 个分量的重量分数, 且 M_i 是第 i 个分量的分子量。

[0151] MWD 表示为重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 的比率。

[0152] 准确的 A 值通过调节等式 (1) 中的 A 值确定, 直到使用等式 (3) 计算 Mw 和对应的保留体积多项式, 与标准线性聚乙烯均聚物参考的已知 Mw 的值 120,000g/mol 一致。

[0153] GPC 解卷积:

[0154] 对 GPC 数据进行解卷积以给出两种分子量分量最可能的拟合。商业上和文献两者中都有许多可用的解卷积算法。根据所使用的假设, 这些可能导致不同的答案。此处总结的算法针对两种最可能的分子量分布 (加上可调节的误差项) 的解卷积问题进行了优化。为了允许由于大分子单体掺入和反应器条件 (即温度、浓度) 中的小波动引起的基础分布的变化, 修改基底函数以包含正态分布项。此术语允许每个分量的基底函数沿分子量轴不同程度地“涂抹”。优点是在极限 (低 LCB、完美浓度和温度控制) 中, 基底函数将成为简单的、最可能的 Flory 分布。

[0155] 导出三个分量 ($j=1, 2, 3$), 其中第三分量 ($j=3$) 是可调节的误差项。必须将 GPC 数

据归一化并适当地转化为重量分数对Log₁₀分子量向量。换句话说,用于解卷积的每个潜在曲线应该由高度向量 h_i 组成,其中以Log₁₀分子量的已知间隔报告高度, h_i 已经从洗脱体积域适当地转化为Log₁₀分子量域,并且 h_i 被归一化。额外地,这些数据应该可供Microsoft EXCEL™应用程序使用。

[0156] 在解卷积中做出了几个假设。每个分量 j 由最可能的Flory分布组成,其已经使用参数 μ_j 与正态或高斯扩展函数进行卷积。所得三个基底函数用于卡方 χ^2 最小化过程中,以定位最佳拟合 h_i 中的 n 个点、GPC数据向量的参数。

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \log_{10} M - h_i \right]^2 \lambda_{j,k} =$$

$$\frac{\mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j}{10}$$

[0158] 使用EXCEL™函数“NORMDIST (x、平均值、标准_dev、累积)”计算变量CumND_{j,k},参数设置如下:

[0159] $x = \mu_j + (k-10) \cdot \sigma_j / 3$

[0160] 平均值 = μ_j

[0161] 标准dev = σ_j

[0162] 累积 = 真

[0163] 下表16总结了这些变量及其定义。使用EXCEL™软件应用程序Solver就足以胜任此任务。受限被添加到Solver以确保适当的最小化。

[0164] 表16: 变量定义

[0165]

变量名称	定义
$\lambda_{j,k}$	分量 j 、正态分布切片 k 的最可能 (Flory) 分布的数均分子量的倒数
σ_j	分量 j 的正常 (高斯) 扩散函数的Sigma (方差的平方根)。
w_j	分量 j 的重量分数
K	归一化项 ($1.0 / \log_e 10$)
M_i	洗脱体积切片 i 处的分子量
h_i	切片 i 处的log ₁₀ (分子量) 图的高度
n	Log分子量图中的切片数量
i	Log分子量切片指数 (1到 n)
j	分量指数 (1到3)
k	正态分布切片指数
$\Delta \log_{10} M$	log ₁₀ M_i 与log ₁₀ M_{i-1} 的高度与log ₁₀ M 曲线之间的平均差异

[0166] 从卡方最小化导出的8个参数是 μ_1 、 μ_2 、 μ_3 、 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 、 w_1 和 w_2 。随后从 w_1 和 w_2 导出项 w_3 , 因为3个分量的总和必须等于1。表II是EXCEL程序中使用的Solver受限的总结。

[0167] 表17: 受限总结

[0168]

描述	受限
最大分数1	$w_1 < 0.95$ (用户可调节)
扩散函数的下限	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 > 0.001$ (必须为正)
扩散函数的上限	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 < 0.2$ (用户可调节)
归一化分数	$w_1 + w_2 + w_3 = 1.0$

[0169] 将要被理解的额外受限包含限制, 只有 $\mu_j > 0$ 是允许的, 但如果求解器正确初始化, 这种受限不需要被输入, 因为求解器例程将不移动任何 μ_j 到小于约0.005的值。而且, w_j 都被理解为是正的。此受限可以在求解器之外处理。如果 w_j 被理解为沿区间 $0.0 < P_1 < P_2 < 1.0$ 选择两个点而产生; 其中 $w_1 = P_1$ 、 $w_2 = P_2 - P_1$ 并且 $w_3 = 1.0 - P_2$; 然后受限 P_1 和 P_2 等于上面对 w_j 所要求的受限。

[0170] 表18是选项选项卡下的求解器设置的总结。

[0171] 表18: 求解器设置

[0172]

标签	值或选择
最大时间 (秒)	1000
迭代	100
精确	0.000001
公差 (%)	5
会合	0.001
估算	切线
导数	前向
搜索	牛顿
所有其它选择	未选择的

[0173] 可以通过假设给出用于观察到的GPC分布的观察到的重均分子量、数均分子量和 z 均分子量的两个理想Flory分量获得值 μ_1 、 μ_2 、 w_1 和 w_2 的第一猜测。

$$[0174] \quad M_{n, GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$[0175] \quad M_{w, GPC} = \left[w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{n, GPC}$$

$$[0176] \quad M_{z, GPC} = \left[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{w, GPC}$$

$$[0177] \quad w_1 + w_2 = 1$$

[0178] 然后计算 μ_1 、 μ_2 、 w_1 和 w_2 的值。在进入最小化步骤的求解器之前, 应当仔细调节这些以允许小的误差项 w_3 , 并满足表II中的受限。 σ_j 的起始值均设置为0.05。

[0179] 从HT GPC IR确定辛烯含量:

[0180] 使用来自聚合物炭公司的IR-5组合物检测器确定辛烯含量。收集并处理“甲基”、“亚甲基”和“测量”(“甲基”+“亚甲基”)的IR固定带信号, 用于IR-5组合物模式。使用11茂金

属溶液产生的乙烯/辛烯 (EO) 共聚物, 其中 0wt% 到 40wt% 的辛烯和一种聚辛烯 (PO) 均聚物 (100wt% 辛烯) 校准组合检测器。所有聚合物的 M_w 分别为约 40K 或 100K。峰值位置处的信号用于校准。这些 EO 共聚物和 PO 聚合物构成了辛烯 wt% 和 IR-5 “甲基” / “测量” 信号比的线性关系。

[0181] 通过使用 IR-5 “甲基” / “测量” 信号和辛烯 wt% 和 IR-5 “甲基” / “测量” 信号比的线性校准获得树脂的辛烯 wt% 分布。聚合物链末端效应在每条链的末端处被校正为一个乙烯基和一个甲基。

[0182] 对于双峰树脂, 每个级分中辛烯的 wt% 计算如下。对于高重量分数 (主峰), 使用主峰区域处的分布曲线的平台计算辛烯 wt%。对于低重量分数区域 (小峰), 在窄 MW 范围内 (以 $\log MW$ 标度的 0.3) 计算辛烯 wt%, 以避免主峰的污染, 并且在洗脱低浓度处散射辛烯 wt% 信号结束。

[0183] 弯曲模量: 在 73°F 和 50% 相对湿度下调节至少 40 小时之后, 根据 ISO 178 以 2mm/分钟或 ASTM D790 以 0.05 英寸/分钟进行弯曲模量测试。1% 正割模量被报告为至少五个试样的平均值。试样取自注塑成型的 ISO A 或 ASTM D638 I 型拉伸试条进行测试。

[0184] Izod 抗冲强度: 缺口 Izod 抗冲测试是在从 ASTM D638, I 型拉伸试条切割的注塑 ASTM 试样上进行的, 所述试条的尺寸为 62mm × 19mm × 3.175mm。根据 ASTM D256, 使用切口机对样品进行切口以产生 10.16 ± 0.05 mm 的切口深度。使用 ASTM D256 在 23°C、0°C 和 -40°C 的测试温度下测试每个样品的五个试样。报告了能量值 kJ/m^2 。

[0185] 夏比抗冲强度: 缺口夏比抗冲测试是在从 ISO A 拉伸试条切割的注塑 ISO 试样上进行的。根据 ISO 179 使用切口机对样品进行切口。使用 ISO 179 在 23°C、0°C 和 -30°C 的测试温度下测试每个样品的十个试样。报告了能量值 kJ/m^2 。

[0186] 拉伸: 根据 ASTM D638 使用注塑 ASTM D638, I 型拉伸试条和 2 英寸每分钟的十字头速度或 ISO 527 使用注塑 ISO A 拉伸试条和 50mm/分钟的十字头速度测量拉伸性能。

[0187] 差示扫描量热法 (DSC) 用于测量聚合物 (例如基于乙烯的 (PE) 聚合物) 中的结晶度。将约 5mg 到 8mg 的聚合物样品称重并且放置在 DSC 盘中。将盖子在盘上旋紧以确保封闭的气氛。将样品盘放置在 DSC 单元中, 并且然后以约 10°C/分钟的速率加热到用于 PE 的 180°C 的温度 (用于聚丙烯或 “PP”, 加热到 230°C)。样品在此温度下保持三分钟。然后, 以 10°C/分钟的速率将样品冷却到用于 PE 的 -60°C (用于 PP, 冷却到 -40°C), 并且在所述温度下等温保持三分钟。接着以 10°C/分钟的速率加热样品, 直到完全熔融 (第二次加热)。通过由第二加热曲线确定的熔解热 (H_f) 除以用于 PE 的 292J/g 理论熔解热 (用于 PP, 165J/g) 并且将此数量乘以 100 来计算结晶度百分比 (例如, 结晶度% = $(H_f/292\text{J/g}) \times 100$ (用于 PE))。

[0188] 除非另外陈述, 否则每种聚合物的一个或多个熔点 (T_m) 是由第二加热曲线确定的 (峰 T_m), 并且结晶温度 (T_c) 是由第一冷却曲线确定的 (峰 T_c)。关于 DSC, 相对于线性基线在最大热流动速率处的温度用作熔点。线性基线自开始熔融 (高于玻璃化转变温度) 且到熔融峰结束来构筑。例如, 温度可以以 10°C/分钟从室温升高到 200°C, 在 200°C 下维持 5 分钟, 以 10°C/分钟降低到 0°C, 在 0°C 下维持 5 分钟, 并且然后温度可以以 10°C/分钟从 0°C 升高到 200°C, 并且数据可以取自此第二次加热循环。

[0189] 高温液相色谱 (HTLC): 高温液相色谱实验方法仪器是 HTLC 实验, 其根据公开的方法在微小修改的情况下进行 (Lee, D.; Miller, M.D.; Meunier, D.M.; Lyons, J.W.; Bonner,

J.M.; Pell, R.J.; Shan, C.L.P.; Huang, T.《色谱杂志 (J. Chromatogr.)》A 2011, 1218, 7173)。两个岛津 (Shimadzu) (美国马里兰州哥伦比亚 (Columbia, MD, USA)) LC-20AD泵分别用于递送癸烷和三氯苯 (TCB)。每个泵连接到10:1固定分离器 (部件号#: 620-P020-HS, 美国加利福尼亚州分析科学仪器公司 (Analytical Scientific Instruments Inc., CA, USA))。根据制造商, 分离器在0.1mL/分钟下在H₂O中的压降为1500psi。两个泵的流动速率均设置在0.115mL/分钟。在分离之后, 癸烷和TCB的次流为0.01mL/分钟, 通过对所收集的溶剂称重超过30分钟确定。所收集的洗脱液的体积通过溶剂在室温下的质量及密度来确定。将次流递送到HTLC柱进行分离。将主流传送回溶剂储存器。在分离器之后连接50-μL混合器 (岛津), 以混合来自岛津泵的溶剂。经混合的溶剂然后递送到Waters (美国马萨诸塞州米尔福德 (Milford, MA, USA)) GPCV2000的烘箱中的注射器。Hypercarb™柱 (2.1×100mm, 5μm粒度) 连接在注射器与10端口VICI阀 (美国德克萨斯州休斯顿 (Houston, TX, USA)) 之间。阀配备有两个60μL样品环。阀用于将洗脱剂从第一尺寸 (D1) HTLC柱连续地送样到第二尺寸 (D2) SEC柱。将Waters GPCV2000的泵及PLgel Rapid™-M柱 (10×100mm, 5μm粒度) 连接到用于D2尺寸排阻色谱 (SEC) 的VICI阀。对称构型用于文献 (Brun, Y.; Foster, P.《分离科学杂志 (J. Sep. Sci.)》2010, 33, 3501) 中描述的连接。在SEC柱之后连接双角度光散射检测器 (PD2040, 美国加利福尼亚州圣克拉拉的安捷伦 (Agilent, Santa Clara, CA, USA)) 和IR5红外吸收检测器用于测量浓度、组成和分子量。

[0190] 用于HTLC的分离: 通过在160℃下轻轻摇晃小瓶2小时使约30mg溶解在8mL癸烷中。癸烷含有400ppm BHT (2,6-二-叔丁基-4-甲苯酚) 作为自由基清除剂。然后将样品小瓶转移到GPCV2000的自动取样器用于注射。在整个分离过程中, 自动取样器、注射器、Hypercarb和PLgel柱两者、10-端口VICI阀以及LS和IR5检测器两者的温度均维持在140℃下。

[0191] 在注射之前的初始条件如下。用于HTLC柱的流动速率为0.01mL/分钟。D1Hypercarb柱中的溶剂组合物是100%癸烷。在室温下, 用于SEC柱的流动速率为2.51mL/分钟。D2PLgel柱中的溶剂组合物为100%TCB。在整个分离过程中, D2SEC柱中的溶剂组合物不变。

[0192] 将311μL样品溶液等分样注射到HTLC柱中。注射触发下文所述的梯度:

[0193] 0分钟到10分钟, 100%癸烷/0%TCB;

[0194] 10分钟到651分钟, TCB自0%TCB以线性方式增加到80%TCB。

[0195] 注射还触发了使用EZChrom™色谱法数据系统 (安捷伦), 以15°角 (LS15) 收集光散射信号和来自IR5检测器的“测量”和“甲基”信号 (IR_{测量}和IR_{甲基})。通过SS420X模数转换器将来自检测器的模拟信号转换成数字信号。收集频率为10Hz。注射还触发了10-端口VICI阀的开关。阀的开关由来自SS420X转换器的继电器信号控制。每3分钟开关一次阀。收集0分钟到651分钟的色谱图。每个色谱图由651/3=217SEC色谱图组成。

[0196] 在梯度分离之后, 0.2mL TCB和0.3mL癸烷用于清洗及再平衡HTLC柱用于下一次分离。此步骤的流动速率为0.2mL/分钟, 通过连接到混合器的岛津LC-20AB泵递送。

[0197] 用于HTLC的数据分析: 651分钟原始色谱图首先去折叠以得到217SEC色谱图。在2D洗脱体积的单位中, 每个色谱图为0mL到7.53mL。然后设置积分限且对SEC色谱图进行尖峰移除、基线校准及平滑化。方法类似于常规SEC中的多个SEC色谱图的分批分析。检查所有SEC色谱图的总和以确保峰的左侧 (积分上限) 及右侧 (积分下限) 两者均在基线零处。否则,

调节积分限,以重复所述方法。

[0198] 1到217的每个SEC色谱图n得到HTLC色谱图中的X对到Y对,其中n为级分数目:

[0199] $X_n = \text{洗脱体积 (mL)} = D1 \text{流动速率} \times n \times t_{\text{开关}}$

[0200] 其中 $t_{\text{开关}} = 3$ 分钟为10-端口VICI阀的开关时间。

[0201]
$$Y_n = \text{信号强度 (电压)} = \sum_{\text{peak start}}^{\text{peak end}} IR_{\text{measure},n}$$

[0202] 以上等式使用IR_{测量}信号作为实例。所获得的HTLC色谱图示出了分离的聚合组分的浓度作为洗脱体积的函数。归一化的IR_{测量}HTLC色谱图由dW/dV表示Y,意指相对于洗脱体积归一化的重量分数。

[0203] 还从IR_{甲基}和LS15信号获得X对到Y对数据。IR_{甲基}/IR_{测量}的比率用于计算校准之后的组合物。在校准之后,LS15/IR_{测量}的比率用于计算重均分子量(M_w)。

[0204] 校准遵循Lee等人同上的方法。高密度聚乙烯(HDPE)、全同立构聚丙烯(iPP)和丙烯含量为20.0wt%、28.0wt%、50.0wt%、86.6wt%、92.0wt%和95.8wt%P的乙烯-丙烯共聚物用作IR_{甲基}/IR_{测量}校准的标准物。通过NMR确定标准物的组合物。通过具有IR5检测器的SEC来运行标准物。绘制标准物的所获得IR_{甲基}/IR_{测量}比率作为其组合物的函数,从而产生校准曲线。

[0205] HDPE参考用于常规LS15校准。参考的M_w通过GPC用LS及RI(折射率)检测器预先测定为104.2kg/mol。GPC使用NBS 1475作为GPC中的标准物。通过NIST,标准物的检定值为52.0kg/mol。在160℃下,将7mg到10mg之间的标准物溶解于8mL癸烷中。将溶液注射到100%TCB中的HTLC柱。在恒定的100%TCB下以0.01mL/分钟洗脱聚合物。因此,聚合物的峰出现在HTLC柱空隙体积处。校准常数Ω由总LS15信号(A_{LS15})和总IR_{测量}信号(A_{IR,测量})确定:

[0206]
$$\Omega = \frac{A_{LS15}}{A_{IR,measure} M_w}$$

[0207] 然后将实验LS15/IR_{测量}比率通过Ω转换成M_w。

[0208] 二甲苯可溶性级分分析:通过使用称重量的树脂在回流条件下将其溶解在200ml邻二甲苯中2小时来进行。然后将溶液在温控水浴中冷却到25℃,以使二甲苯不溶物(XI)级分结晶。一旦溶液冷却并且不可溶级分从溶液沉淀出来,二甲苯可溶(XS)级分与二甲苯不可溶级分的分离是通过滤纸过滤完成的。剩余的邻二甲苯溶液从滤液蒸发。将XS和XI级分两者在真空烘箱中在100℃下干燥60分钟,并且然后称重。

[0209] ¹³C核磁共振(NMR)涉及以下:

[0210] 样品制备:通过将乙酰基丙酮酸铬(弛豫剂)中约2.7g四氯乙烷-d₂/邻二氯苯,即0.025M的50/50混合物添加到10mm NMR管中的0.21g样品制备样品。通过将管及其内容物加热到150℃将样品溶解并均化。

[0211] 数据采集参数:使用配备有Bruker Dual DUL高温CryoProbe的Bruker 400MHz波谱仪收集数据。使用每个数据文件320个瞬变值、7.3秒脉冲重复延迟(6秒延迟+1.3秒采集时间)、90度倾角和逆向门控去耦以及125℃样品温度来采集数据。所有测量都是在锁定模式下对非旋转样品进行的。在插入加热的(130℃)NMR换样器中之前,将样品立即均质化,且在采集数据之前允许其在探针中热平衡15分钟。

[0212] 对于本领域技术人员显而易见的是,在不脱离要求保护的主题的精神和范围的情况下,可以对描述的实施例进行各种修改。因此,本说明书旨在覆盖描述的实施例的修改和变化,只要这些修改和变化在所附权利要求书和其等同物的范围内。

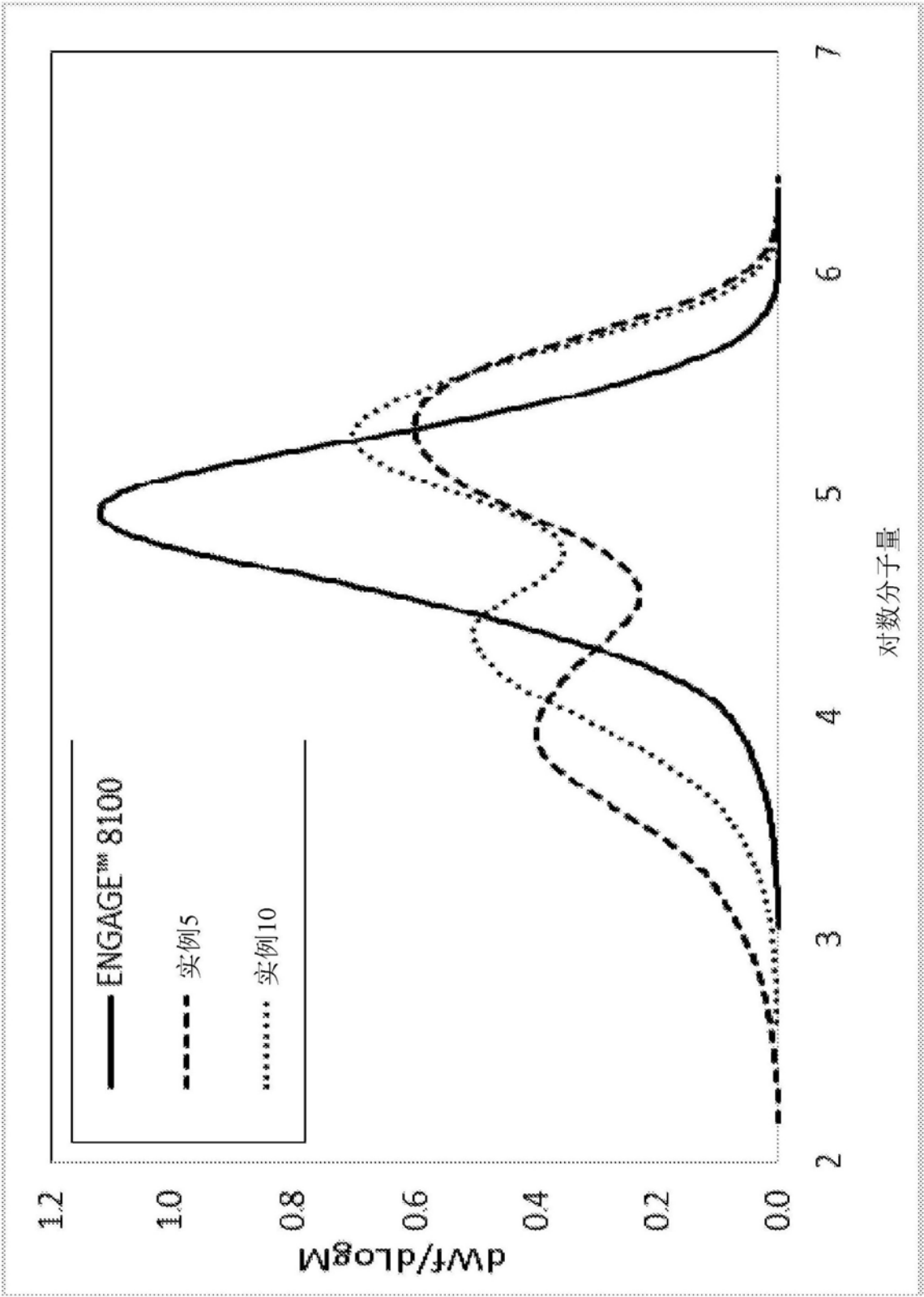


图1

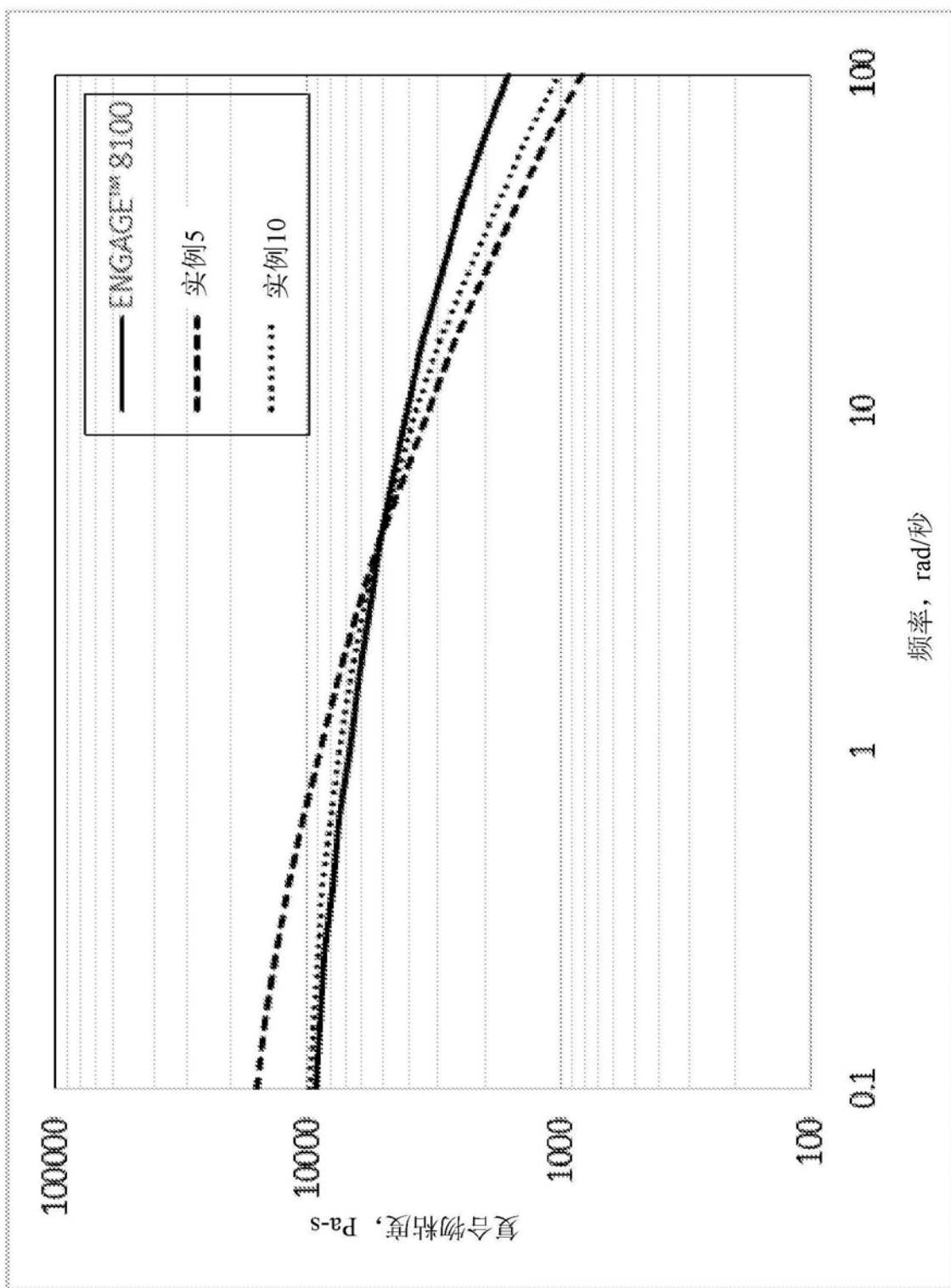


图2