(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114765981 A
(43)申请公布日 2022.07.19

(21)申请号 202080070088.8
(22)申请日 2020.10.05
(30)优先权数据
62/910,620 2019.10.04 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/020058 2020.10.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/064473 EN 2021.04.08
(71)申请人 布拉斯科有限公司
地址 巴西卡巴萨里
(72)发明人 阿什利·汉隆
乔纳斯·阿尔维斯·费尔南德斯
莫罗·阿尔弗多·索托奥维多
哈迪·穆罕默迪
内伊·塞巴斯蒂昂·多明格斯尤尼奥尔
艾德利安·戈梅斯·西曼克
马诺埃拉·埃尔旺格·坎格苏
马库斯·布施 萨沙·辛顿朗
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 程金山 关旭颖
(51)Int.Cl.
C08F 210/02(2006.01)
C08F 218/08(2006.01)
C08F 218/10(2006.01)

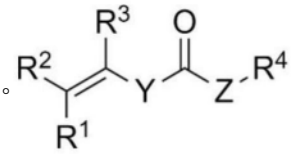
权利要求书6页 说明书25页 附图10页

(54)发明名称

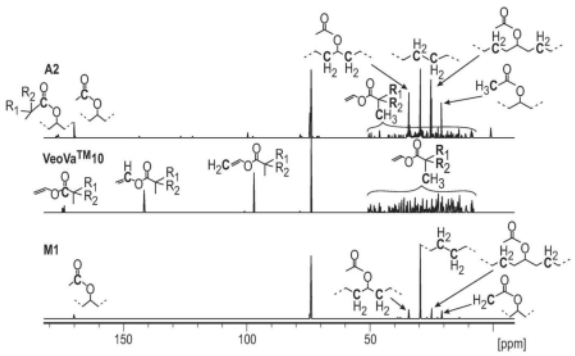
聚乙烯共聚物及其产品和方法

(57)摘要

聚合物组合物可以包括由乙烯和一种或多种具有通用结构(I)的乙烯基羰基单体制备的聚合物，其中R^1、R^2和R^3独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环；并且Y和Z独立地选自由以下各项组成的组：O、$(CR^{5a}R^{5b})$、(CHR^{6a})-R^{6b}、亚苯基、CH-OR^7和NR^8，其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}和R^8独立地选自由氢、卤素、CH_2和烷基组成的组，并且其中R^7独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、线型醚、环状醚；$Si(R^9)_3$，其中R^9独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组；和(C=O)-R^{10}，其中R^{10}是烷基；并且R^4独立地选自由以下各项组成的组：卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环，其中聚合物组合物具有通过GPC获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量(M_n)。



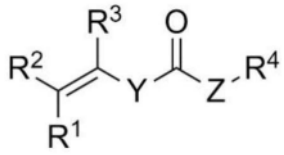
(I)



CN 114765981 A

1.一种聚合物组合物,其包含:

由乙烯和一种或多种具有通用结构(I)的乙烯基羰基单体制备的聚合物:



(I)

其中R^1、R^2和R^3独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环;并且Y和Z独立地选自由以下各项组成的组:O、$(CR^{5a}R^{5b})$、(CHR^{6a})-R^{6b}、亚苯基、CH-OR^7和NR^8,其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}和R^8独立地选自由氢、卤素、CH_2和烷基组成的组,并且其中R^7独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、线型醚、环状醚;$Si(R^9)_3$,其中R^9独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组;和(C=O)-R^{10},其中R^{10}是烷基;并且R^4独立地选自由以下各项组成的组:卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环;

其中所述聚合物组合物具有通过GPC获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量(M_n)。

2.根据权利要求1所述的聚合物,其中Y或Z是CH-OR^7,其中R^7选自由以下各项组成的组:氢;烷基;$Si(R^9)_3$,其中R^9选自由氢、卤素和烷基组成的组;线型醚;环状醚;和(C=O)-R^{10},其中R^{10}是烷基。

3.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物,其中所述一种或多种乙烯基羰基单体包含异构体的混合物。

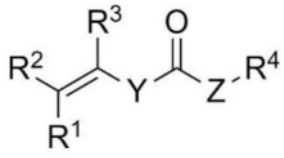
4.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物,其中Y是O。

5.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物,其中R^1、R^2和R^3是氢。

6.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物,其中Z的通用结构是$C(R^{5a}R^{5b})$,并且其中R^{5a}和R^{5b}各自独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组。

7.一种聚合物组合物,其包含:

由乙烯和一种或多种具有通用结构(I)的乙烯基羰基单体制备的聚合物:



(I)

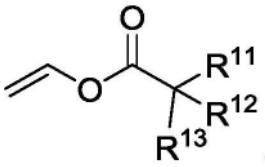
其中R^1、R^2和R^3独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和

经取代的杂环;并且Y和Z独立地选自由以下各项组成的组:O、$(CR^{5a}R^{5b})$、(CHR^{6a})-R^{6b}、亚苯基、CH-OR^7和NR^8,其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}和R^8独立地选自由氢、卤素、CH_2和烷基组成的组,并且其中R^7独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、线型醚、环状醚;$Si(R^9)_3$,其中R^9独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组;和$(C=O)$-R^{10},其中R^{10}是烷基;并且R^4独立地选自由以下各项组成的组:卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环;

其中当Y是O时,Z和R^4的组合碳计数小于8或大于9。

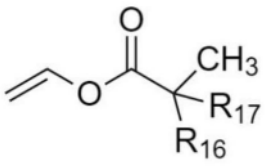
8.一种聚合物组合物,其包含:

由乙烯和一种或多种具有通用结构(II)的乙烯基羰基单体制备的聚合物:


(II)

其中R^{11}、R^{12}和R^{13}具有在C3至C20的范围内的组合碳数,并且所述聚合物组合物具有通过GPC获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量(M_n)。

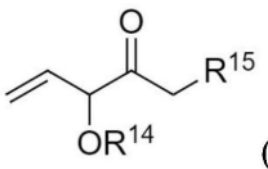
9.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物,其中所述一种或多种乙烯基羰基单体具有通用结构(III):


(III)

其中R^{16}和R^{17}具有6或7的组合碳数,并且所述聚合物组合物具有通过GPC获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量(M_n)。

10.一种聚合物组合物,其包含:

由乙烯和一种或多种具有通用结构(IV)的乙烯基羰基单体制备的聚合物:


(IV)

其中R^{14}和R^{15}独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基、经取代的杂环;和$Si(R^9)_3$,其中R^9选自由氢、卤素和烷基组成的组;线型醚;环状醚。

11.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物还包含乙酸乙烯酯单体。

12.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物包含通

过^{1}H NMR和/或^{13}C NMR测量的按所述聚合物组合物的重量百分比(重量%)计在大于0.01重量%至90重量%的范围内的乙酸乙烯酯单体含量。

13.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物还包含一种或多种二烯单体。

14.根据权利要求13所述的聚合物组合物,其中所述一种或多种二烯单体以这样的所述聚合物组合物的重量百分比(重量%)存在,所述重量百分比通过^{1}H NMR和/或^{13}C NMR测量在大于0.01重量%至50重量%的范围内。

15.根据权利要求13或14所述的聚合物组合物,其中所述一种或多种二烯单体选自由二环戊二烯、1,3-戊二烯及其组合组成的组。

16.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述一种或多种乙烯基羰基单体以这样的所述聚合物组合物的重量百分比(重量%)存在,所述重量百分比通过^{1}H NMR和/或^{13}C NMR测量在大于0.01重量%至90重量%的范围内。

17.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的结晶度通过DSC根据ASTM D3418测量或通过WAXD测量在0.1%至80%的范围内。

18.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的玻璃转换温度通过DMA或DSC测量在-70℃至100℃的范围内。

19.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的熔化温度根据ASTM D3418通过DSC测量在0℃至150℃的范围内。

20.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的结晶温度根据ASTM D3418通过DSC测量在0℃至150℃的范围内。

21.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中长链分支频率通过GPC测量在0至10的范围内。

22.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中长链分支含量通过^{13}C NMR测量在0至10的范围内。

23.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物的热流对温度曲线经由以10℃步阶的连续自成核和退火通过热分级测量具有0至20个最小值。

24.根据权利要求23所述的聚合物组合物,其中所述最小值在0至150℃的温度范围内。

25.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中在250至400℃的第一重量损失相对于总共聚单体含量的比率在0至2的范围内。

26.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物在0℃下具有在0.1MPa至50Gpa的范围内的储存模量。

27.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物在tanδ对温度绘图中在-75至75℃具有1至2个弛豫最大值。

28.根据权利要求27所述的聚合物组合物,其中T_{α}在-75至75℃之间变化。

29.根据权利要求27或28所述的聚合物组合物,其中T_{β}在-75至50℃之间变化。

30.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的硬度根据ASTM D2240测定在35至90Shore A的范围内。

31.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的硬度根据ASTM D2240测定在20至60Shore D的范围内。

32.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物，其中根据ASTM D1238在190℃/2.16kg下的MFR在0.01g/10分钟至1000g/10分钟的范围内。

33.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物，其中根据ASTM D1505/D792的密度在0.85g/cm^{3}至1.3g/cm^{3}的范围内。

34.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物，其中根据ASTM D6866-18的生物基碳含量在1％至100％的范围内。

35.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物，其中所述聚合物组合物通过溶液相聚合制备。

36.根据权利要求1-35所述的聚合物组合物，其中所述聚合物组合物通过低压聚合制备。

37.根据权利要求1-35所述的聚合物组合物，其中所述聚合物组合物通过高压聚合制备。

38.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物组合物，其中所述聚合物在加入一种或多种用于自由基聚合的引发剂的情况下制备，所述引发剂以按总组合物的重量计在10^{-7}重量％至5重量％的范围内的百分比加入。

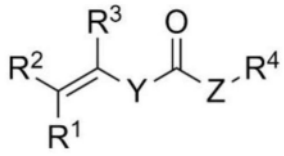
39.根据上述权利要求中任一项所述的聚合物，其中所述聚合物组合物可以包括由来源于石油和/或可再生资源的单体产生的聚合物。

40.一种由根据权利要求1至39中任一项所述的聚合物组合物制备的制品。

41.根据权利要求40所述的制品，其中所述制品是密封物、软管、鞋内底、鞋中底、鞋外底、汽车保险杆、密封系统、热熔粘合剂、膜、运送带、运动制品、旋转成型制品、底漆、内衬、工业地板和隔音物。

42.一种制备聚合物组合物的方法，所述方法包含：

将乙烯和一种或多种具有以下通用结构的乙烯基羰基单体加入至反应器：

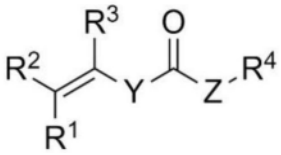


其中R^1、R^2和R^3独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环；并且Y和Z独立地选自由以下各项组成的组：O、($CR^{5a}R^{5b}$)、(CHR^{6a})-R^{6b}、亚苯基、CH-OR^7和NR^8，其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}和R^8独立地选自由氢、卤素、CH_2和烷基组成的组，并且其中R^7独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、线型醚、环状醚；Si(R^9)$_3$，其中R^9独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组；和(C=O)-R^{10}，其中R^{10}是烷基；并且R^4独立地选自由以下各项组成的组：卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环；并且使乙烯与一

种或多种乙烯基羰基单体反应以制备聚合物组合物，所述聚合物组合物具有通过GPC获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量(M_n)。

43.一种制备聚合物组合物的方法，所述方法包含：

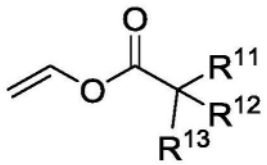
将乙烯和一种或多种具有以下通用结构的乙烯基羰基单体加入至反应器：



其中R^1、R^2和R^3独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环；并且Y和Z独立地选自由以下各项组成的组：O、$(CR^{5a}R^{5b})$、(CHR^{6a})-R^{6b}、亚苯基、CH-OR^7和NR^8，其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}和R^8独立地选自由氢、卤素、CH_2和烷基组成的组，并且其中R^7独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、线型醚、环状醚；$Si(R^9)_3$，其中R^9独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组；和(C=O)-R^{10}，其中R^{10}是烷基；并且R^4独立地选自由以下各项组成的组：卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环；并且使乙烯与一种或多种乙烯基羰基单体反应，其中当Y是O时，Z和R^4的组合碳计数小于8或大于9。

44.一种制备聚合物组合物的方法，所述方法包含：

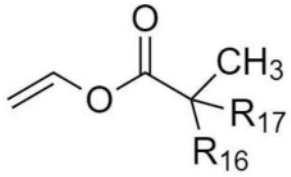
将乙烯和一种或多种具有以下通用结构的乙烯基羰基单体加入至反应器：



其中R^{11}、R^{12}和R^{13}具有在C3至C20的范围内的组合碳数，其产生具有通过GPC获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量(Mn)的聚合物组合物。

45.一种制备聚合物组合物的方法，所述方法包含：

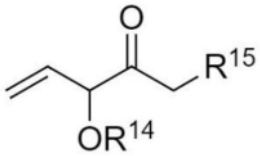
将乙烯和一种或多种具有以下通用结构的乙烯基羰基单体加入至反应器：



其中R^{16}和R^{17}具有6或7的组合碳数，其产生具有通过GPC获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量(M_n)的聚合物组合物。

46.一种制备聚合物组合物的方法，所述方法包含：

将乙烯和一种或多种具有以下通用结构的乙烯基羰基单体加入至反应器：



其中R^{14}和R^{15}独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基、经取代的杂环;和$Si(R^9)_3$,其中R^9选自由氢、卤素和烷基组成的组;线型醚、环状醚。

47.根据权利要求42至46中任一项所述的方法,其中所述一种或多种乙烯基羰基单体包含乙酸乙烯酯和一种或多种共聚单体。

48.根据权利要求42至47中任一项所述的方法,其中所述方法还包含将一种或多种二烯共聚单体加入至所述反应器。

49.根据权利要求42至48中任一项所述的方法,其中所述反应器是高压反应器。

50.根据权利要求42至48中任一项所述的方法,其中所述反应器中施加的压力是40至4,000巴。

51.根据权利要求42至49中任一项所述的方法,其中在反应期间所述反应器中的温度是50℃至350℃。

聚乙烯共聚物及其产品和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯共聚物及其产品和方法。

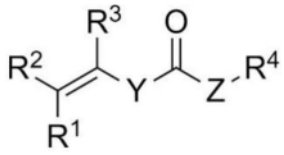
背景技术

[0002] 聚烯烃材料(诸如聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP))的制备具有至今已发明的合成聚合物的最高生产量。由于这些材料的低制备成本、能量效率、低温室气体排放、制备宽范围的具有不同性质的聚合物的通用型和高聚合物加工性能,大大地达成了其成就。使用聚烯烃材料制备的宽范围的制品包括膜、模制品、发泡体、管、纺织品等。这些产品还对通过热解成气体和油或通过焚化成能量来再循环具有吸引力。聚烯烃组合物的物理和化学性质可以根据一些因素而展现出不同反应,诸如分子量、分子量分布;共聚单体(或多种共聚单体)的含量、性质和分布;短链和/或长链分支的存在及其分布、热和剪切过程以及界定其在某些应用中的可行性的类似因素。为了增加其用途,聚烯烃可以与一些可能的共聚单体配制成无规和嵌段共聚物,以及与一些可能的添加剂配制成混合物。

发明内容

[0003] 提供此概述以引入在下列详细说明中进一步描述的概念的选择。此概述不旨在鉴定请求保护的主题的关键或基本特征,也不旨在用于帮助限制请求保护的主题的范围。

[0004] 在一个方面,本文中公开的实施方案涉及一种聚合物组合物,其包括由乙烯和一种或多种具有通用结构(I)的乙烯基羰基单体制备的聚合物:

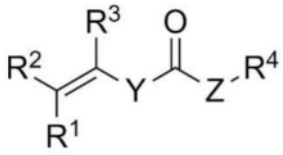
[0005] 

(I)

[0006] 其中R^1、R^2和R^3独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环;并且Y和Z独立地选自由以下各项组成的组:O、$(CR^{5a}R^{5b})$、(CHR^{6a})-R^{6b}、亚苯基、CH-OR^7和NR^8,其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}和R^8独立地选自由氢、卤素、CH_2和烷基组成的组,并且其中R^7独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、线型醚、环状醚;$Si(R^9)_3$,其中R^9独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组;和$(C=O)$-R^{10},其中R^{10}是烷基;并且R^4独立地选自由以下各项组成的组:卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环;并且其中聚合物组合物具有通过凝胶渗透色谱(GPC)获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量

(M_n)。

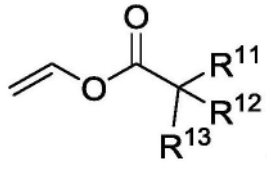
[0007] 在一个方面，本文中公开的实施方案涉及一种聚合物组合物，其包括由乙烯和一种或多种具有通用结构(I)的乙烯基羰基单体制备的聚合物：

[0008] 

(I)

[0009] 其中R^1、R^2和R^3独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环；并且Y和Z独立地选自由以下各项组成的组：O、($CR^{5a}R^{5b}$)、(CHR^{6a})-R^{6b}、亚苯基、CH-OR^7和NR^8，其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}和R^8独立地选自由氢、卤素、CH_2和烷基组成的组，并且其中R^7独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、线型醚、环状醚；$Si(R^9)_3$，其中R^9独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组；和(C=O)-R^{10}，其中R^{10}是烷基；并且R^4独立地选自由以下各项组成的组：卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环；并且其中当Y是O时，Z和R^4的组合碳计数小于8或大于9。

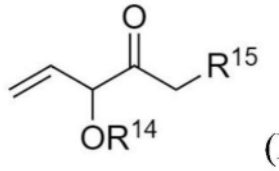
[0010] 在又一个方面，本文中公开的实施方案涉及一种聚合物组合物，其包括由乙烯和一种或多种具有通用结构(II)的乙烯基羰基单体制备的聚合物：

[0011] 

(II)

[0012] 其中R^{11}、R^{12}和R^{13}具有在C3至C20的范围内的组合碳数并且聚合物组合物具有通过GPC获得的在5kDa至10000kDa的范围内的数均分子量(M_n)。

[0013] 在又另一个方面，本文中公开的实施方案涉及一种聚合物组合物，其包括由乙烯和一种或多种具有通用结构(IV)的乙烯基羰基单体制备的聚合物：

[0014] 

(IV)

[0015] 其中R^{14}和R^{15}独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基、经取代的杂环；和$Si(R^9)_3$，其中R^9选自由氢、卤素和烷基组成的组；线型醚、环状醚。

[0016] 在又一个方面，本文中公开的实施方案涉及一种由具有上述特征的聚合物组合物制备的制品。

[0017] 在又一个方面，本文中公开的实施方案涉及一种制备聚合物组合物的方法，其包括将乙烯和一种或多种具有上述讨论的通用结构式(I)-(IV)的乙烯基羰基单体加入至反应器。

[0018] 根据以下描述和所附权利要求，请求保护的主题的其它方面和优点将是明显的。

[0019] 附图简要说明

[0020] 图1显示出根据本公开的实施方案的一些样品的^{13}C NMR光谱。

[0021] 图2显示出根据本公开的实施方案的一些样品的^{1}H NMR光谱。

[0022] 图3显示出根据本公开的实施方案的一些样品的^{13}C NMR光谱。

[0023] 图4显示出根据本公开的实施方案的一些样品的^{1}H NMR光谱。

[0024] 图5是根据本公开的实施方案的一些样品所获得的粘度计凝胶渗透色谱(GPC)色谱图的图解描绘。

[0025] 图6A-6C是根据本公开的实施方案的一些样品的二维液相色谱(2D-LC)色谱图的图解描绘。

[0026] 图7A-7C是根据本公开的实施方案的一些样品的差示扫描量热计(DSC)光谱的图解描绘。

[0027] 图8A-8B是根据本公开的实施方案的一些样品的动态机械分析(DMA)结果的图解描绘。

[0028] 图9A-9B是根据本公开的实施方案的一些样品的热重分析(TGA)热谱图的图解描绘。

[0029] 图10A-10B是根据本公开的实施方案的一些样品的连续自成核和退火(SSA)结果的图解描绘。

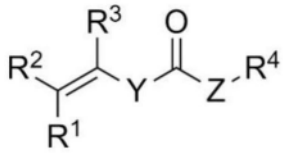
[0030] 发明详述

[0031] 在一个方面，本文中公开的实施方案涉及一种聚合物组合物，其含有由乙烯和一种或多种乙烯基羰基和/或二烯单体制备的共聚物。在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以由乙烯和一种或多种分支的乙烯基酯和/或二烯单体(其修改所形成的共聚物的多种性质，尤其包括结晶度、硬度、熔化温度、玻璃转换温度)的反应制备。

[0032] 根据本公开的聚合物组合物可以包括并入多种比率的乙烯和一种或多种乙烯基酯和/或二烯单体(包括一种或多种分支的乙烯基酯)的共聚物。在一些实施方案中，聚合物组合物可以通过在另外的共聚单体和一种或多种自由基引发剂的存在下使乙烯与分支的乙烯基酯反应以形成共聚物而制备。在其它实施方案中，可以通过使乙烯与第一共聚单体反应以形成聚合物树脂或预聚物、然后使其与第二共聚单体反应来制备三元聚合物，以制备最终聚合物组合物，其中第一和第二共聚单体可以在相同反应器中或在不同反应器中加入。在一个或多个实施方案中，可以通过在一个或多个聚合反应阶段下使乙烯和一种或多种共聚单体反应以获得多种重复单元微结构来制备共聚物。在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以包括由来源于石油和/或可再生资源的单体产生的聚合物。

[0033] 乙烯基羰基单体

[0034] 在一个或多个实施方案中，乙烯基羰基单体可以通过通用结构(I)描述：

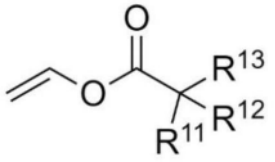
[0035] 

(I)

[0036] 其中R^1、R^2和R^3独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环;并且Y和Z独立地选自由以下各项组成的组:O、$(CR^{5a}R^{5b})$、(CHR^{6a})-R^{6b}、亚苯基、CH-OR^7和NR^8,其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}和R^8独立地选自由氢、卤素、CH_2和烷基组成的组,并且其中R^7独立地选自由以下各项组成的组:氢、卤素、羟基、烷基、线型醚、环状醚;$Si(R^9)_3$,其中R^9独立地选自由氢、卤素和烷基组成的组;和(C=O)-R^{10},其中R^{10}是烷基;并且R^4独立地选自由以下各项组成的组:卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基和经取代的杂环。在一个或多个实施方案中,Z和R^4内的碳原子数可以在2、3或4的下限至12、16、20或24的上限的范围内,其中任何下限可以与任何上限组合使用。在一个或多个实施方案中,聚合物组合物可以包括由来源于石油和/或可再生资源的单体产生的聚合物。在一些实施方案中,聚合物组合物可以包括二种或更多种乙烯基羰基单体,包括异构体的混合物。

[0037] 在一个或多个实施方案中,乙烯基羰基单体可以包括由乙烯醇和羧酸制备乙烯基酯,诸如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基丁酸乙烯酯、3-乙基戊酸乙烯酯、3-乙基己酸乙烯酯等。在一个或多个实施方案中,当上述式(I)中的Y是O时,当M_n小于5kDa时,Z和R^4可以选自上述物种以具有小于8或大于9的组合碳计数(特别地,避免产生新癸酸酯和/或新壬酸酯基团)。在一个或多个实施方案中,聚合物组合物可以包括由来源于石油和/或可再生资源的单体产生的聚合物。

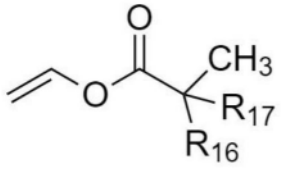
[0038] 在一个或多个实施方案中,乙烯基羰基单体可以包括分支的乙烯基酯,其可以包括由分支的烷基酸的异构混合物产生的分支乙烯基酯。根据本公开的分支乙烯基酯可以具有通用化学式(II):

[0039] 

(II)

[0040] 其中R^{11}、R^{12}和R^{13}具有在C3至C20的范围内的组合碳数。在一些实施方案中,R^{11}、R^{12}和R^{13}可以全部是烷基链,其在一些实施方案中具有不同的分支程度;或在一些实施方案中,R^{11}、R^{12}和R^{13}的子集可以独立地选自由氢、烷基或芳基组成的组。

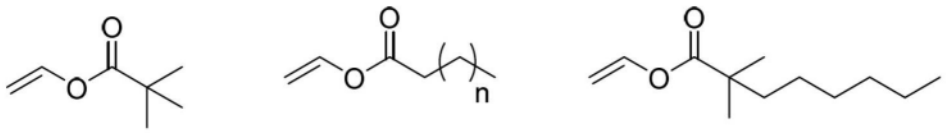
[0041] 在一个或多个实施方案中,乙烯基羰基单体可以包括具有通用化学式(III)的分支乙烯基酯:

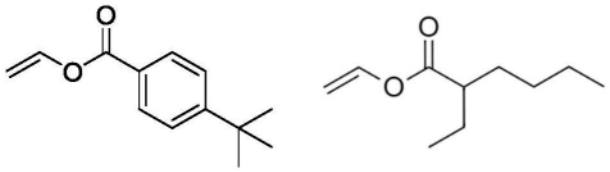
[0042] 

(III)

[0043] 其中R^{16}和R^{17}具有6或7的组合碳数，并且聚合物组合物具有通过GPC获得的在5kDa至1000kDa的范围内的数均分子量(Mn)。在一个或多个实施方案中，R^{16}和R^{17}可以具有小于6或大于7的组合碳数，并且聚合物组合物可以具有多至2000kDa或10000kDa的M_n。也就是说，当Mn小于5kDa时，R^{16}和R^{17}可以具有小于6或大于7的组合碳数；但是如果M_n大于5kDa，R^{16}和R^{17}可以包括6或7的组合碳数。

[0044] 分支的乙烯基酯的实例可以包括具有以下化学结构的单体，包括其衍生物：

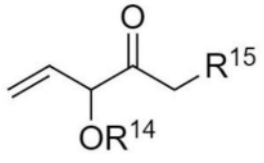


[0045] 

[0046] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以包括由来源于石油和/或可再生资源的单体产生的聚合物。

[0047] 在一个或多个实施方案中，分支的乙烯基酯可以包括包含新壬酸、新癸酸等的乙烯基酯的单体和共聚单体混合物。在一些实施方案中，分支的乙烯基酯可以包括Versatic™酸系列叔羧酸，包括由Koch合成制备的Versatic™酸EH、Versatic™酸9和Versatic™酸10，可从Hexion™化学品商购获得。在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以包括由来源于石油和/或可再生资源的单体产生的聚合物。

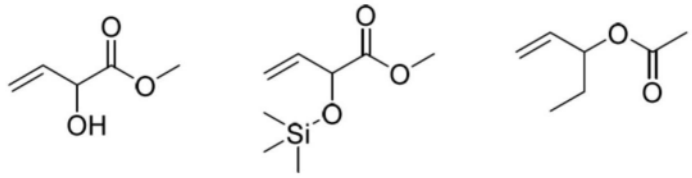
[0048] 在一个或多个实施方案中，乙烯基羰基单体可以具有通用化学式(IV)：

[0049] 

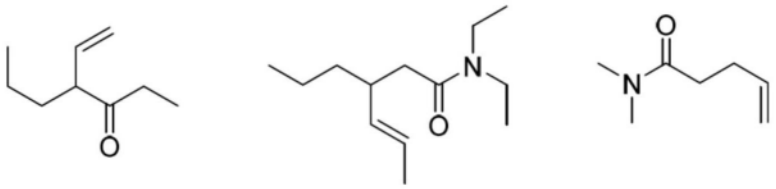
(IV)

[0050] 其中R^{14}和R^{15}独立地选自由以下各项组成的组：氢、卤素、羟基、烷基、经取代的烷基、烷氧基、经取代的烷氧基、烯基、经取代的烯基、炔基、经取代的炔基、芳烷基、(杂环)烷基、(杂芳基)烷基、(氨基)烷基、(烷基氨基)烷基、(二烷基氨基)烷基、甲酰氨基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羟烷基、杂烷基、经取代的环烷基、经取代的环烷氧基、经取代的芳基、经取代的杂环；和$Si(R^9)_3$，其中R^9选自由氢、卤素和烷基组成的组；线型醚、环状醚。在一个或多个实施方案中，乙烯基羰基单体可以包括羟乙酸烷基乙烯酯，诸如羟乙酸甲基乙烯酯、羟乙酸乙基乙烯酯等。

[0051] 根据式(I)和(IV)的其它乙烯基羰基单体的实例还包括具有以下化学结构的单体，包括其衍生物：

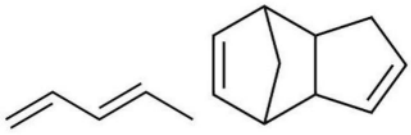


[0052]



[0053] 二烯单体

[0054] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以与上述讨论的乙烯和一种或多种乙烯基羰基单体一起任选地包括二烯单体。在一些实施方案中，二烯单体可以具有如下所示的化学结构，包括其衍生物：

[0055] 

[0056] 以修改多种聚合物性质。

[0057] 根据本公开的聚合物组合物可以包括乙烯，所述乙烯的重量百分比通过质子核磁共振(^{1}H NMR)和碳13核磁共振(^{13}C NMR)测量在选自0.1重量%、0.5重量%、1重量%和5重量%中的一个的下限至选自90重量%、95重量%、99.9重量%和99.99重量%中的一个的上限的范围内，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0058] 在一些实施方案中，根据本公开的聚合物组合物可以任选地包括乙酸乙烯酯，所述乙酸乙烯酯的重量百分比通过^{1}H NMR和^{13}C NMR测量在选自0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%和30重量%中的一个的下限至选自60重量%、70重量%、80重量%和90重量%的上限的范围内，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0059] 根据本公开的聚合物组合物可以包括乙烯基羰基单体(除了乙酸乙烯酯以外)，所述乙烯基羰基单体的重量百分比通过^{1}H NMR和^{13}C NMR测量在选自0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%和30重量%中的一个的下限至选自60重量%、70重量%、80重量%和90重量%的上限的范围内，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0060] 根据本公开的聚合物组合物可以任选地包括二烯单体，所述二烯单体的重量百分比通过^{1}H NMR和^{13}C NMR测量在选自0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、15重量%和20重量%中的一个的下限至选自30重量%、35重量%、40重量%和50重量%的上限的范围内，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0061] 根据本公开的聚合物组合物可以具有这样的以千道尔顿(kDa)计的数均分子量(M_n)，其通过聚合物组合物的凝胶渗透色谱(GPC)测量在选自1kDa、5kDa、10kDa、20kDa和40kDa中的一个的下限至选自100kDa、300kDa、500kDa、1000kDa、2000kDa、5000kDa或

10000kDa中的一个的上限的范围内，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0062] 根据本公开的聚合物组合物可以具有这样的以千道尔顿(kDa)计的重均分子量(M_w)，其通过聚合物组合物的GPC测量在选自1kDa、5kDa、10kDa、15kDa和20kDa中的一个的下限至选自40kDa、50kDa、100kDa、200kDa、300kDa、500kDa、1000kDa、5000kDa、10000kDa和20000kDa中的一个的上限的范围内，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0063] 根据本公开的聚合物组合物可以具有这样的分子量分布(MWD，由M_w与M_n的比率获得)，其通过GPC测量，具有1、2、5或10中的任一个的下限和20、30、40、50或60中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0064] 用于自由基聚合的引发剂

[0065] 根据本公开的聚合物组合物可以包括一种或多种用于自由基聚合的引发剂，其能够在反应物混合物中产生引发共聚单体和预聚物的链聚合的自由基。在一个或多个实施方案中，自由基引发剂可以包括自发地或在通过温度、pH或其它触发物的刺激下降解而释放自由基的化学物种。

[0066] 在一个或多个实施方案中，自由基引发剂可以包括过氧化物和双官能过氧化物，诸如过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁烷、叔丁基过氧化异丙苯、叔丁基-过氧基-2-乙基-己酸酯、过氧基特戊酸叔丁酯、过氧基新癸酸叔丁酯、叔丁基-过氧基-苯甲酸酯、叔丁基-过氧基-2-乙基-己酸酯、过氧化3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧基苯甲酸叔丁酯、过氧化叔丁基2-乙基己基碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷、1,1-二(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己炔-3、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷、戊酸丁基4,4-二(过氧化叔丁基)酯、过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、过氧化二(叔丁基过氧基异丙基)苯等。

[0067] 自由基引发剂还可以包括过氧化苯甲酰、2,5-二(异丙苯基过氧基)-2,5-二甲基己烷、2,5-二(异丙苯基过氧基)-2,5-二甲基己炔-3,4-甲基-4-(叔丁基过氧基)-2-戊醇、4-甲基-4-(叔戊基过氧基)-2-戊醇、4-甲基-4-(异丙苯基过氧基)-2-戊醇、4-甲基-4-(叔丁基过氧基)-2-戊酮、4-甲基-4-(叔戊基过氧基)-2-戊酮、4-甲基-4-(异丙苯基过氧基)-2-戊酮、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧基)己炔-3、2,5-二甲基-2-叔丁基过氧基-5-氢过氧基己烷、2,5-二甲基-2-异丙苯基过氧基-5-氢过氧基己烷、2,5-二甲基-2-叔戊基过氧基-5-氢过氧基己烷、间/对-α,α-二[(叔丁基过氧基)异丙基]苯、1,3,5-三(叔丁基过氧基异丙基)苯、1,3,5-三(叔戊基过氧基异丙基)苯、1,3,5-三(异丙苯基过氧基异丙基)苯、碳酸二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)丁基]酯、碳酸二[1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧基)丁基]酯、碳酸二[1,3-二甲基-3-(异丙苯基过氧基)丁基]酯、过氧化二叔戊烷、过氧化叔戊基异丙苯、过氧化叔丁基-异丙烯基异丙苯、2,4,6-三(丁基过氧基)-均三嗪、1,3,5-三[1-(叔丁基过氧基)-1-甲基乙基]苯、1,3,5-三-[(叔丁基过氧基)-异丙基]苯、1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)丁醇、1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧基)丁醇、过氧基二碳酸二(2-苯氧基乙基)酯、过氧基二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧基二碳酸二肉豆蔻酯、过氧基二碳酸二苄酯、过氧基二碳酸二(异龙脑基)酯、甲基丙烯酸3-异丙苯基过氧基-1,3-二甲基丁酯、甲基丙烯酸3-叔丁基过氧基-1,3-二甲基丁酯、甲基丙烯酸3-叔戊基过氧基-1,3-二甲基丁酯、三(1,3-二甲基-3-叔丁基过氧基丁氧基)乙烯基硅烷、N-

[1-{3-(1-甲基乙烯基)-苯基)1-甲基乙基]氨基甲酸1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)丁酯、N-[1-{3(1-甲基乙烯基)-苯基}-1-甲基乙基]氨基甲酸1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧基)丁酯、N-[1-{3-(1-甲基乙烯基)-苯基}-1-甲基乙基]氨基甲酸1,3-二甲基-3-(异丙苯基过氧基))丁酯、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、4,4-二(叔戊基过氧基)戊酸正丁酯、3,3-二(叔丁基过氧基)丁酸乙酯、2,2-二(叔戊基过氧基)丙烷、3,6,6,9,9-五甲基-3-乙氧基羰基甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸酯、乙基-3,3-二(叔戊基过氧基)丁酸酯、过氧化苯甲酰、OO-叔丁基-O-氢-单过氧基-琥珀酸酯、OO-叔戊基-O-氢-单过氧基-琥珀酸酯、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧基壬烷(或过氧化甲基乙基酮环状三元聚合物)、过氧化甲基乙基酮环状二聚体、3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷、过苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧基乙酸酯、己酸叔丁基过氧基-2-乙酯、过苯甲酸叔戊酯、叔戊基过氧基乙酸酯、叔丁基过氧基异丁酸酯、己酸3-羟基-1,1-二甲基叔丁基过氧基-2-乙酯、OO-叔戊基-O-氢-单过氧基琥珀酸酯、OO-叔丁基-O-氢-单过氧基琥珀酸酯、二过氧基酞酸二叔丁酯、叔丁基过氧基(3,3,5-三甲基己酸酯)、1,4-双(叔丁基过氧基碳)环己烷、叔丁基过氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基-过氧基-(顺-3-羧基)丙酸酯、烯丙基3-甲基-3-叔丁基过氧基丁酸酯、OO-叔丁基-O-异丙基单过氧基碳酸酯、OO-叔丁基-O-(2-乙基己基)单过氧基碳酸酯、1,1,1-三[2-(叔丁基过氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷、1,1,1-三[2-(叔戊基过氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷、1,1,1-三[2-(异丙苯基过氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷、OO-叔戊基-O-异丙基单过氧基碳酸酯、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、过氧化二(3-甲基苯甲酰)、过氧化二(2-甲基苯甲酰)、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、过氧化2,4-二溴-苯甲酰、过氧化琥珀酸、过氧化二苯甲酰、过氧化二(2,4-二氯-苯甲酰)及其组合。

[0068] 在一个或多个实施方案中,自由基引发剂可以包括偶氮化合物,诸如偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮双(脒基丙基)二盐酸化物等;偶氮-过氧化物引发剂,其含有过氧化物与偶氮二腈化合物(诸如2,2'-偶氮双(2-甲基-戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基-丁腈)、2,2'-偶氮双(2-乙基-戊腈)、2-[(1-氰基-1-甲基丙基)偶氮]-2-甲基-戊腈、2-[(1-氰基-1-乙基丙基)偶氮]-2-甲基-丁腈、2-[(1-氰基-1-甲基丙基)偶氮]-2-乙基等)的混合物。

[0069] 在一个或多个实施方案中,自由基引发剂可以包括碳-碳("C-C")自由基引发剂,诸如2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷、3,4-二乙基-3,4-二苯基己烷、3,4-二苄基-3,4-二甲苯基己烷、2,7-二甲基-4,5-二乙基-4,5-二苯基辛烷、3,4-二苄基-3,4-二苯基己烷等。

[0070] 在一个或多个实施方案中,根据本公开的聚合物组合物可以由一种或多种自由基引发剂形成,所述引发剂以这样的总聚合混合物的重量百分比(重量%)存在,所述重量百分比在选自0.000001重量%、0.0001重量%、0.01重量%、0.1重量%、0.15重量%、0.4重量%、0.6重量%、0.75重量%和1重量%中的一个的下限至选自0.5重量%、1.25重量%、2重量%、4重量%和5重量%中的一个的上限的范围内,其中任何下限可以与任何上限一起使用。此外,设想了自由基引发剂的浓度可以根据最终材料的应用而是或多或少的。

[0071] 稳定剂

[0072] 根据本公开的聚合物组合物可以包括一种或多种稳定剂,其能够防止在单体和共

聚单体的进料线中的聚合但不妨碍在反应器处的聚合。

[0073] 在一个或多个实施方案中，稳定剂可以包括硝酰基衍生物，诸如2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基、2,2,6,6-四甲基-4-羟基-1-哌啶基氧基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基、2,2,6,6-四甲基-4-氨基-哌啶基氧基等。

[0074] 在一个或多个实施方案中，根据本公开的聚合物组合物由一种或多种稳定剂形成，所述一种或多种稳定剂以这样的总聚合混合物的重量百分比(重量%)存在，所述重量百分比在选自0.000001重量%、0.0001重量%、0.01重量%、0.1重量%、0.15重量%、0.4重量%、0.6重量%、0.75重量%和1重量%中的一个的下限至选自0.5重量%、1.25重量%、2重量%、4重量%和5重量%中的一个的上限的范围内，其中任何下限可以与任何上限一起使用。此外，设想了稳定剂的浓度可以根据最终材料的应用而是或多或少的。

[0075] 添加剂

[0076] 根据本公开的聚合物组合物可以包括填充剂和添加剂，其当在掺合期间加入至聚合物组合物时修改多种物理和化学性质，其包括一种或多种聚合物添加剂，诸如剔除剂(kickers)、加工助剂、润滑剂、抗静电剂、澄清剂、成核剂、β-成核剂、增滑剂、抗氧化剂、抗酸剂、光稳定剂(诸如HALS)、IR吸收剂、增白剂、有机和/或无机染料、防结块剂、加工助剂、阻燃剂、增塑剂、杀生物剂和黏附促进剂。

[0077] 根据本公开的聚合物组合物可以包括一种或多种无机填充剂，诸如滑石、玻璃纤维、大理石粉尘、水泥粉尘、黏土、碳黑、长石、二氧化硅或玻璃、煅制二氧化硅、硅酸盐、硅酸钙、硅酸粉末、玻璃微球、云母；金属氧化物颗粒和纳米颗粒，诸如氧化镁、氧化锑、氧化锌；无机盐颗粒和纳米颗粒，诸如硫酸钡、硅灰石、氧化铝、硅酸铝、钛氧化物、碳酸钙、多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)。

[0078] 在一个或多个实施方案中，根据本公开的聚合物组合物可以含有一种或多种添加剂和/或填充剂，所述一种或多种添加剂和/或填充剂的总组合物的重量百分比(重量%)在选自0.01重量%、0.02重量%、0.05重量%、1.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0重量%和20.0重量%中的一个的下限至选自25重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%和70重量%中的一个的上限的范围内，其中任何下限可以与任何上限一起使用。

[0079] 聚合物组合物制备方法

[0080] 在一个或多个实施方案中，根据本公开的聚合物组合物可以通过使乙烯和一种或多种乙烯基羰基和/或二烯单体聚合而在反应器中制备。在自由基引发剂的存在下使共聚单体反应的方法可以包括本领域中的任何合适的方法，包括溶液相聚合、加压自由基聚合、整体聚合、乳液聚合和悬浮聚合。在一些实施方案中，反应器可以是在压力低于500巴下的分批式或连续式反应器，已知为低压聚合系统。在特别的实施方案中，反应器压力可以大于40巴，并且反应器温度可以大于50℃，并且包括已知为高压聚合的条件。在一个或多个实施方案中，反应以低压聚合方法进行，其中乙烯和一种或多种乙烯基羰基在惰性溶剂和/或一种或多种液体单体的液相中聚合。在一个实施方案中，聚合包含其量为约0.0001至约0.01毫摩尔的用于自由基聚合的引发剂，所述量以每升聚合区体积的一种或多种用于自由基聚合的引发剂的总量来计算。聚合区中的乙烯量将主要取决于在约20巴至约500巴的范围内的反应器总压力和在约20℃至约200℃的范围内的温度。在一个或多个实施方案中，反应器中的压力可以具有20、30、40、50、75或100巴中的任一个的下限和100、150、200、250、300、

350、400、450或500巴中的任一个的上限。根据本公开的聚合方法的液相可以包括乙烯、一种或多种乙烯基羰基单体、用于自由基聚合的引发剂和任选的一种或多种惰性溶剂，诸如四氢呋喃(THF)、氯仿、二氯甲烷(DCM)、二甲亚砜(DMSO)、碳酸二甲酯(DMC)、己烷、环己烷、乙酸乙酯(EtOAc)、乙腈、甲苯、二甲苯、醚、二氧六环、二甲基-甲酰胺(DMF)、苯或丙酮。在低压条件下制备的共聚物和三元聚合物可以展现出1至300kDa的数均分子量、1至1000kDa的重均分子量和1至60的MWD。

[0081] 在一些实施方案中，共聚单体和一种或多种自由基聚合引发剂以连续或分批方法在大于70℃的温度和大于1000巴的压力下聚合，已知为高压聚合系统。例如，可以使用大于1000、1100、1200、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、3000、5000或10000巴的压力。在高压条件下制备的共聚物和三元聚合物可以具有1至10000kDa的数均分子量(M_n)、1至20000kDa的重均分子量(M_w)。分子量分布(MWD)由重均分子量(M_w)与通过GPC获得的数均分子量(M_n)的比率获得。在高压条件下制备的共聚物和三元聚合物可以具有1至60的MWD。

[0082] 在一些实施方案中，在低压聚合和高压聚合系统中，聚合期间的转化率可以具有0.01％、0.1％、1％、2％、5％、7％、10％中的任一个的下限和15％、17％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、60％、70％、80％、90％、99％或100％中的任一个的上限，所述转化率定义为所制备的聚合物的重量或质量流量除以单体和共聚单体的重量或质量流量。

[0083] 物理性质

[0084] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有根据ASTM D1238在190℃/2.16kg下在以下范围内的熔体流动速率(MFR)，所述范围具有选自0.01g/10分钟、0.5g/10分钟、1g/10分钟和10g/10分钟中的任一个的下限至选自50g/10分钟、350g/10分钟、450g/10分钟、550g/10分钟、1000g/10分钟和2000g/10分钟中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0085] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有根据ASTM D3418通过差示扫描量热法(DSC)或提供广角X射线衍射(WAXD)测量在以下范围内的结晶度，所述范围具有选自0.1％、1％、10％和20％中的任一个的下限至选自60％、70％和80％中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0086] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有通过动态机械分析(DMA)或DSC测量在以下范围内的玻璃转换温度(T_g)，所述范围具有选自100℃、90℃和80℃中的任一个的上限至选自-50℃、-60℃和-70℃中的任一个的下限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0087] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有根据ASTM D3418通过DSC测量在以下范围内的熔化温度(T_m)，所述范围具有选自20℃、30℃和40℃中的任一个的下限至选自100℃、110℃、120℃、130℃、140℃和150℃中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。在一些实施方案中，聚合物组合物可以不存在T_m，表征为完全非晶相聚合物组合物。

[0088] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有根据ASTM D3418通过DSC测量在以下范围内的结晶温度(T_c)，所述范围具有选自0℃、5℃、10℃、20℃和30℃中的任一个的下限至选自80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃和150℃中的任一个的上限，其

中任何下限可以与任何上限配对。

[0089] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有根据ASTM D3418通过DSC测量在以下范围内的结晶热，所述范围具有0、10、20、30、40、50和60J/g中的任一个的下限和140、180、200、240和280J/g中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0090] 聚合条件导致制备出具有宽范围的分子量分布(MWD)的聚合物。在实施方案的一个中，在该聚合方法中获得的聚合物的MWD为约1至约60，具有1、1.5、3、5或10中的任一个的下限和10、20、30、40、50或60中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限组合使用。然而，取决于所并入的共聚单体的量，在高压条件下制备的样品显示出约1至60的宽范围的MWD。在低压条件下制备的共聚物和三元聚合物可以展现出1至300kDa的数均分子量、1至1000kDa的重均分子量和1至60的MWD。另一方面，在高压条件下制备的共聚物和三元聚合物可以显示出1至10000kDa的数均分子量、1至20000kDa的重均分子量和1至60的MWD。

[0091] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有如根据ASTM D2240测定的在以下范围内的聚合物组合物的硬度，所述范围具有选自25、35和45Shore A中的任一个的下限至选自80、90和100Shore A中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0092] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有如根据ASTM D2240测定的在以下范围内的聚合物组合物的硬度，所述范围具有选自10、20和30Shore D中的任一个的下限至选自50、60和70Shore D中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0093] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有如根据ASTM D368测定的在以下范围内的伸长百分比、抗张强度和模量，所述范围具有选自10、50和100伸长百分比中的任一个的下限至选自500、1000和2000伸长百分比中的任一个的上限；选自1、5和10MPa抗张强度中的任一个的下限至选自15、30、70、100、200和500MPa抗张强度中的任一个的上限；选自0.1、1、5、20和40MPa模量中的任一个的下限至选自100、200、300、500、1000、2000、5000和10000MPa模量中的任一个的上限，并且其中任何下限可以与任何上限配对。

[0094] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有根据ASTM D792在以下范围内的密度，所述范围具有选自0.75g/cm^3、0.85g/cm^{3}和0.89g/cm^{3}中的任一个的下限至选自1.1g/cm^3、1.2g/cm^{3}和1.3g/cm^{3}中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0095] 在一个或多个实施方案中，聚合物组合物可以具有如通过ASTM D6866-18方法B测定的在以下范围内的生物基碳含量，所述范围具有选自1％、5％、10％和20％中的任一个的下限至选自60％、80％、90％和100％中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0096] 在一个或多个实施方案中，聚合物可以具有在以下范围内的长链分支频率，所述范围为0至10，诸如从1、0.5、1或1.5中的任一个的下限至2、4、6、8或10中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0097] 在一个或多个实施方案中，长链分支平均LCBf可以使用配备有IR5红外检测器和四毛细管粘度计检测器的GPC仪器根据GPC分析进行计算，所述两个检测器来自Polymer Char。使用Polymer Char的软件进行数据收集。考虑到色谱图的整个面积等同于所注入的质量的100％洗脱，计算由IR5检测器测量的浓度。然后，根据下式来计算平均LCBf：

[0098] $$LCBf = \frac{1000\,B_n R}{M_w}$$

[0099] 其中R是重复单元的摩尔质量并且考虑到每一种通过NMR测定的摩尔百分比，根据单体和共聚单体的贡献进行计算。M_w是重均分子量并且根据以下方程式通过通用校正来计算：

[0100] $$M_w = \left[\frac{\sum(N_i M_i^2)}{\sum(N_i M_i)}\right]$$

[0101] 平均B_n常数根据下式计算：

[0102] $$g = \left[\left(1+\frac{B_n}{7}\right)^{1/2} + \frac{4B_n}{9\pi}\right]^{-1/2}$$

[0103] 平均g'和g常数根据下式计算：

[0104] $$g' = \frac{IV_{分支}}{IV_{线型}} \quad g' = g^{\varepsilon}$$

[0105] ε已知为粘度屏蔽率和假设是常数且等于0.7。

[0106] 分支样品的固有粘度($IV_{分支}$)可以使用来自粘度计检测器的比粘度(η_{sp})如下进行计算。

[0107] $$IV_{分支} = \frac{\sum_i (\eta_{sp})_i \Delta V_i}{SA} \frac{1}{10KIV}$$

[0108] 其中SA是样品量、KIV是粘度检测器常数并且体积增值(ΔV)是通过在连续保留体积之间的差异所确定的常数($\Delta V = RV_{i+1} - RV_i$)。

[0109] 线型对应物的固有粘度($IV_{线型}$)可以使用Mark-Houwink方程式进行计算，而考虑到来自Stacy-Haney方法的浓度，Mark-Houwink常数根据固有粘度如下获得。Stacey-Haney IV(IV_{SH})根据Stacy-Haney浓度通过$IV_{SH_i} = \frac{1}{KIV}\frac{\eta_{sp_i}}{C_{SH_i}}$进行计算，其中$C_{SH}$自下式获得：

[0110] $$C_{SHi} = \frac{(ln\eta_{rel})_i K}{(hv)_i^{a/a+1}}$$

[0111] 而η_{rel}是相对粘度($\eta_{rel} = \eta_{sp} + 1$)，$(hv)_i$是来自通用校正曲线在每个洗脱体积片处的流体动力学体积；并且Mark-Houwink指数α定义为0.725，其是用于线型聚乙烯均聚物的参考值；并且常数K根据下式计算：

[0112] $$K = \frac{\frac{SA}{\Delta V}}{\frac{\sum(ln\eta_{rel})_i}{(hv)_i^{a/a+1}}}$$

[0113] 还根据IV_{Shi}，根据$M_{SH_i} = \frac{hv_i}{IV_{SH_i}}$获得在每个洗脱体积片上的分子量($M_{SH}$)。

[0114] 相对于M_{SHi}绘制IV_{SHi}，二者以log量度计，得到用于线型聚合物的Mark-Houwink常数k和α。最后，$IV_{线型}$可以如下进行计算：

[0115] $$IV_{线型} = kM_v^a$$

[0116] 其中M_v是通过通用校正和通过IR5红外检测器的浓度的粘度平均分子量，并且根据下式计算：

[0117] $$M_v = \left[\frac{\sum(N_i M_i^{a+1})}{\sum(N_i M_i)}\right]^{1/a}$$

[0118] 其中N_i是具有分子量M_i的第i个分子的数目。M_i是考虑到通过IR5红外检测器的浓度和来自通用校正的流体动力学体积而获得的$M_i = \frac{hv_i}{\left(\frac{1}{KIV}\frac{\eta sp_i}{c_{IR_i}}\right)}$。$M_i$是针对保留体积绘制的，移除曲线的噪声极值，然后使用三阶拟合多项式进行外推。使用衍生自该三阶拟合多项式的方程式以保留体积的函数来计算M_i。在一个或多个实施方案中，聚合物可以具有通过GPC分析计算的在以下范围内的长链分支频率，所述范围为0至10，诸如从1、0.5、1或1.5中的任一个的下限至2、4、6、8或10中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0119] 在一个或多个实施方案中，聚合物可以具有通过^{13}C NMR测量在以下范围内的长链分支含量，所述范围为0至10，诸如0、0.2、0.4、0.6、0.8或1中的任一个的下限至2、4、6、8或10中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对。

[0120] 在^{13}C NMR分析中，长链分支(LCB)定义为具有六个或更多个碳的任何分支。根据^{13}C NMR光谱，在分支聚合物中的LCB含量(B_{6+})由下式计算：

[0121] $$B_{6+} = S_{3,聚合物} - S_{3,乙烯基羰基单体}$$

[0122] 其中S_3峰定位在^{13}C NMR光谱上的32.2ppm处。该方法考虑到主链的分支(B_{6+})和链末端二者，其中长分支在乙烯基羰基单体中的效应使用其^{13}C NMR光谱修正，并且链末端的效应还可以以GPC数据修正。

[0123] 在一个或多个实施方案中，聚合物可以在通过连续自成核和退火(SSA)的热分级后具有这样的热流对温度曲线，其具有0至20个最小值，诸如0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个最小值中的任一个的下限和12、14、16、18或20个最小值中的任一个的上限，其中任何下限可以与任何上限配对，其中这些最小值可以分配在以下温度范围中：140-150℃、130-140℃、120-130℃、110-120℃、100-110℃、90-100℃、80-90℃、70-80℃、60-70℃、50-60℃、40-50℃、30-40℃、20-30℃、10-20℃和/或0-10℃。这样的热分级可以使用温度方案(一系列加热和冷却循环)来产生片晶分布，所述片晶的尺寸反映出在共聚物和三元聚合物中的甲基序列长度的分布。热分级可以在TA Instruments Discovery DSC2500中在氮气下进行。全部冷却循环可以以5℃/分钟进行并且加热循环可以以20℃/分钟进行。样品可以从25℃加热至150℃，在150℃下保持5分钟，冷却至25℃并且在该温度下保持3分钟。随后，可以将样品加热至第一退火温度(140℃)，在该温度下保持5分钟并且冷却至25℃。然后可以将样品再次加热至下一个退火温度(130℃)，在该温度下保持5分钟并且冷却至25℃。该程序可以

以10℃的步阶重复直到达到最终退火温度(诸如但不限于0℃)。然后,样品可以以20℃/分钟加热至150℃以获得熔融曲线。

[0124] 在一个或多个实施方案中,聚合物可以具有这样的热稳定性,其通过热重分析(TGA)测量,其中在250至400℃的重量损失相对于总共聚单体含量的比率在0至2的范围内,诸如0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9和1中的任一个的下限和1.2、1.4、1.6、1.8或2中的任一个的上限,其中任何下限可以与任何上限配对。

[0125] 在一个或多个实施方案中,聚合物可以具有1至50GPa的在0℃下的储存模量,诸如1、2、5、10、20、40、60、80或100MPa中的任一个的下限和200MPa、300MPa、400MPa、500MPa、700MPa、1GPa、5GPa、10GPa、20GPa、30GPa、40GPa或50GPa中的任一个的上限,其中任何下限可以与任何上限配对。

[0126] 在一个或多个实施方案中,聚合物可以在tanδ对温度绘图中在-75至75℃具有一个至二个弛豫最大值,其中在较高温度处的峰标明为α并且在较低温度处的峰标明为β。在一个或多个实施方案中,T_{α}(与α峰相对应的温度)可以在-75至75℃之间变化,诸如-75、-60、-50、-40、-30、-20、-10或0℃中的任一个的下限和10、20、30、40、50、60或75℃中的任一个的上限,其中任何下限可以与任何上限配对。在一个或多个实施方案中,T_{β}(与β峰相对应的温度)可以在-75至50℃之间变化,诸如-75、-60、-50、-40、-30、-20、-10或0℃中的任一个的下限和10、20、30、40或50℃中的任一个的上限,其中任何下限可以与任何上限配对。

[0127] 应用

[0128] 在一个或多个实施方案中,聚合物组合物可以用于多种模制方法以生产制品,所述方法包括挤出成型、注塑成型、热成型、铸膜挤出、吹膜挤出、发泡、挤出吹塑成型、ISBM(注拉吹成型)、3D打印、旋转成型、拉挤成型等。

[0129] 根据本公开的聚合物组合物还可以配制成用于多种聚合物制品,包括制备密封物、软管、鞋内底、鞋中底、鞋外底、汽车零件和保险杆、密封系统、热熔粘合剂、膜、运送带、运动制品、旋转成型制品、底漆、在土木建筑中作为内衬、工业地板、隔音物,邓邓。

[0130] 在一个或多个实施方案中,可以在与一种或多种聚合物树脂的聚合物掺合物中包括聚合物组合物。在一些实施方案中,聚合物组合物可以配制为母料,将其以1重量%至99重量%的重量百分比加入至聚合物树脂。

[0131] 以下实施例仅是示例性的,并且不应解释为限制本公开的范围。

[0132] 实施例1

[0133] 乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物占有乙烯共聚物市场的一大部分并且具有取决于乙酸乙烯酯含量的一系列性质。增加并入的乙酸乙烯酯造成结晶度、玻璃转换温度、熔化温度和抗化性降低,同时增加光学透明度、冲击和应力破裂抗性、弹性和黏附性。在该实施例中,制备并入了不同量的乙酸乙烯酯和来自Hexion™的乙烯基羰基单体VeoVa™ 10(具有碳数10的支链烷烃羧酸(versatic acid)的乙烯基酯的异构体的混合物)的基于乙烯的聚合物来分析所得组合物的一些聚合物性质。

[0134] 乙烯(99.95%,Air Liquide,1200psi)、VeoVa™ 10(Hexion)和2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN,98%Sigma Aldrich)如接收那样使用。碳酸二甲酯(DMC,无水99%,Sigma Aldrich)和乙酸乙烯酯(99%,Sigma Aldrich)在使用前进行蒸馏并且储存于氮气下。

[0135] 使用乙烯、乙酸乙烯酯和VeoVa™ 10的三元聚合物的合成(样品A1-A5)

[0136] 在溶液中使用共聚单体混合物的自由基聚合，通过在Parr反应器中合并80g的碳酸二甲酯(DMC)、9.97或14.98g的乙酸乙烯酯、13.5或11.48g的VeoVa™ 10和0.1g的偶氮二异丁腈(AIBN)来制备聚合物组合物。将反应器密封并且在搅拌的同时使用乙烯以1000psi的压力冲洗3次。然后，将该体系在70℃在1200psi的乙烯压力下加热并且搅拌2小时。收集反应混合物并且用THF在60℃下清洗反应器。通过旋转蒸发移除在反应混合物和清洗液中的溶剂。将所得聚合物溶解在THF中并且析出到冷甲醇中，然后真空过滤。

[0137] 实施例2

[0138] 制备并入有不同量的特戊酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和4-叔丁基苯甲酸乙烯酯的基于乙烯的聚合物来分析所得组合物的一些聚合物性质。

[0139] 乙烯(99.95％，Air Liquide，1200psi)和偶氮二异丁腈(AIBN，98％Sigma Aldrich)如接收那样使用。碳酸二甲酯(DMC，无水99％，Sigma Aldrich)、乙酸乙烯酯(99％，Sigma Aldrich)、特戊酸乙烯酯(99％，Sigma Aldrich)、月桂酸乙烯酯(99％，Sigma Aldrich)和4-叔丁基苯甲酸乙烯酯(99％，Sigma Aldrich)在使用前进行蒸馏和储存于氮气下。

[0140] 使用乙烯、乙酸乙烯酯和特戊酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和4-叔丁基苯甲酸乙烯酯的三元聚合物的合成(样品B1-B3)

[0141] 在溶液中使用共聚单体混合物的自由基聚合，通过在Parr反应器中合并80g的碳酸二甲酯(DMC)、9.3g的乙酸乙烯酯和13.9g的特戊酸乙烯酯或24.4g的月桂酸乙烯酯或22g的4-叔丁基苯甲酸乙烯酯以及0.1g的偶氮二异丁腈(AIBN)来制备聚合物组合物。将反应器密封并且在搅拌的同时用乙烯在1000psi的压力下冲洗3次。然后，将该体系在70℃下在1200psi的乙烯压力下加热并且搅拌2小时。收集反应混合物和用THF在60℃下清洗反应器。通过旋转蒸发移除在反应混合物和清洗液中的溶剂。将所得聚合物溶解在THF中并且析出到冷甲醇中，然后真空过滤。

[0142] 实施例3

[0143] 在高压条件下制备并入有不同量的乙酸乙烯酯和来自Hexion™的乙烯基羰基单体VeoVa™ 10的基于乙烯的聚合物以分析所得组合物的一些聚合物性质，其中VeoVa™ 10是具有碳数10的支链烷烃羧酸的乙烯基酯的异构体的混合物。

[0144] 乙烯、VeoVa™ 10(Hexion)、叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯、庚烷(99％，Sigma Aldrich)和乙酸乙烯酯(99％，Sigma Aldrich)如接收那样使用。

[0145] 在高压条件下进行使用乙烯、乙酸乙烯酯和VeoVa™ 10的三元聚合物的合成(样品D1-D15)。

[0146] 使用共聚单体混合物的连续自由基聚合，通过在高压反应器中合并不同的乙烯、乙酸乙烯酯、VeoVa™ 10、庚烷和叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯的流来制备聚合物组合物。在每一轮聚合之前，用2200-2300巴的乙烯吹洗反应器五次。每次反应通过将反应器加热至200℃并且将乙烯进料至1900-2000巴的压力开始。然后，以2000g/小时的速率将连续的乙烯流进料至反应器中。一旦达成目标压力和稳定的乙烯流，将共聚单体加入至反应器。以2mL/小时的流速将引发剂与庚烷的混合物引入该体系。收集反应混合物并且用二甲苯在145℃下清洗反应器。将所得聚合物溶解在二甲苯中并且析出到冷甲醇中，然后真空过滤。

[0147] 实施例4

[0148] 在该实施例中,通过并入经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯来制备基于乙烯的聚合物以分析所得组合物的一些聚合物性质。

[0149] 乙烯(99.95%,Air Liquide,1200psi)和偶氮二异丁腈(AIBN,98%Sigma Aldrich)如接收那样使用。碳酸二甲酯(DMC,无水99%,Sigma Aldrich)在使用前进行蒸馏和储存于氮气下。

[0150] 使用乙烯和经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯的共聚物的合成(样品E1)

[0151] 将8g的经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯、80g的碳酸二甲酯和0.1g的偶氮二异丁加入至300mL Parr反应器。将反应器密封并且在搅拌的同时用1000psi压力的氮气冲洗三次。然后,将该体系在70℃下在1200psi的乙烯压力下加热并且允许搅拌所需的时间。收集反应混合物并且用THF在60℃下清洗反应器。通过旋转蒸发移除在反应混合物和清洗液中的溶剂。将所得聚合物溶解在THF中并且析出到冷甲醇中,然后真空过滤。

[0152] 实施例5

[0153] 在该实施例中,通过并入乙酸乙烯酯和经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯来制备基于乙烯的聚合物以分析所得组合物的一些聚合物性质。

[0154] 乙烯(99.95%,Air Liquide,1200psi)和偶氮二异丁腈(AIBN,98%Sigma Aldrich)如接收那样使用。碳酸二甲酯(DMC,无水99%,Sigma Aldrich)和乙酸乙烯酯(99%,Sigma Aldrich)在使用前进行蒸馏和储存于氮气下。

[0155] 使用乙烯、乙酸乙烯酯和经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯的三元聚合物的合成(样品E2)

[0156] 将5g的经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯、15g的乙酸乙烯酯、80g的碳酸二甲酯和0.1g的偶氮二异丁加入至300mL Parr反应器。将反应器密封并且在搅拌的同时用1000psi压力的氮气冲洗三次。然后,将该体系在70℃下在1200psi的乙烯压力下加热并且允许搅拌所需的时间。收集反应混合物并且用THF在60℃下清洗反应器。通过旋转蒸发移除在反应混合物和清洗液中的溶剂。将所得聚合物溶解在THF中并且析出到冷甲醇中,然后真空过滤。

[0157] 实施例6

[0158] 在该实施例中,在高压条件下通过并入羟乙酸甲基乙烯酯来制备基于乙烯的聚合物以分析所得组合物的一些聚合物性质。

[0159] 乙烯和叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯如接收那样使用。甲苯(99%,Sigma Aldrich)在使用前进行蒸馏和储存于氮气下。

[0160] 在高压条件下使用乙烯和羟乙酸甲基乙烯酯的共聚物的合成(样品E3-E4)

[0161] 使用共聚单体混合物的分批自由基聚合,通过在高压反应器中合并0.45g的羟乙酸甲基乙烯酯、甲苯和不同量的叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯来制备聚合物组合物。在每轮聚合之前,将反应器用2200-2300巴的乙烯吹洗五次。每次反应通过将反应器加热至200℃并且将乙烯进料至1900-2000巴的压力开始。一旦达成目标压力和稳定的乙烯流,将共聚单体加入至反应器。然后,将引发剂和甲苯的混合物引入该体系。收集反应混合物并且用二甲苯在145℃下清洗反应器。将所得聚合物溶解在二甲苯中并且析出到冷甲醇中,然后真空过滤。

[0162] 聚合物表征

[0163] 将二十七个基于乙烯的聚合物样品(指示为A1-A5、B1-B3、D1-D15和E1-E4)纯化并且表征。基于乙烯的聚合物含有不同量的乙酸乙烯酯和乙烯基羰基单体二者。

[0164] 表 1：实施例 1 至 6 的反应总结与 NMR 和 GPC 结果

[0165]

样品	乙酸乙烯酯(重量%)[a,b]	VeoVa™ 10(重量%)[a,b]	特戊酸乙烯酯(重量%)[a,b]	月桂酸乙烯酯(重量%)[a,b]	4-叔丁基苯甲酸乙烯酯(重量%)[a,b]	羟乙酸甲基乙烯酯(重量%)[a,b]	经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯(重量%)[a,b]	M_w (kDa)	M_n (kDa)	MWD	转化率(%)
A1	11.4	23.4	-	-	-	-	-	27.0	13.0	2.1	-
A2	10.2	18.7	-	-	-	-	-	25.9	11.3	2.3	-
A3	9.1	22.2	-	-	-	-	-	20.3	10.1	2.0	-
A4	14.4	26.1	-	-	-	-	-	18.7	8.3	2.3	-
A5	14.7	22.6	-	-	-	-	-	22.6	10.3	2.2	-
B1	11.2	-	16.7	-	-	-	-	23.4	8.1	2.9	-
B2	9.5	-	-	27.7	-	-	-	22.3	5.1	4.4	-
B3	16.0	-	-	-	47.4	-	-	11.9	4.2	2.8	-
D1	-	3.3	-	-	-	-	-	1173.3	67.7	17.3	17.5
D2	-	4.6	-	-	-	-	-	996.7	61.1	16.3	14.5
D3	-	8.3	-	-	-	-	-	537.6	48.9	11.0	15.8
D4	-	10.8	-	-	-	-	-	425.1	41.9	10.1	8.2
D5	-	19.2	-	-	-	-	-	220.6	22.7	9.7	6.7
D6	-	25.5	-	-	-	-	-	207.2	24.3	8.5	4.8
D7	4.8	23.9	-	-	-	-	-	64.2	19.0	3.4	4.2
D8	10.2	19.7	-	-	-	-	-	55.5	16.9	3.3	5.9

[0166]

D9	15.7	14.2	-	-	-	-	-	57.6	20.2	2.9	15.6
D10	20.5	9.9	-	-	-	-	-	55.1	17.3	3.2	16.4
D11	25.0	1.9	-	-	-	-	-	75.3	19.8	3.8	14.2
D12	29.1	-	-	-	-	-	-	52.8	15.3	3.4	16.9
D13	-	22.4	-	-	-	-	-	52.1	10.7	4.9	5
D14	21.2	8.4	-	-	-	-	-	48.6	11.6	4.2	6
D15	25.8	5.0	-	-	-	-	-	56.5	10.5	5.4	12.2
E1	-	-	-	-	-	-	10.3	2.8	1.0	2.8	-
E2	30.1	-	-	-	-	-	1.1	3.6	1.3	2.8	-
E3	-	-	-	-	-	0.89	-	184.7	6.1	30.5	-
E4	-	-	-	-	-	5.01	-	97.3	3.9	25.1	-
M1	28[a]	-	-	-	-	-	-	78.5	13.5	5.8	-
M2	28[a]	-	-	-	-	-	-	59.3	14.5	4.1	-

[a] 由 ^{1}H NMR 确定；[b] 由 ^{13}C NMR 确定；MW 和 MWD 使用配备有粘度计检测器的 GPC 实测。转化率使用单体和制备的聚合物的质量流量来计算。

[0167] 表1提供全部的合成聚合物和二种比较用商业EVA样品M1-M2的凝胶渗透色谱(GPC)和核磁共振(NMR)数据的总结。

[0168] 对于含有乙烯基羰基单体的聚合物样品，使用定量^{13}C NMR来确定并入，因为为了准确积分，^{1}H NMR在羰基和烷基区域二者中含有明显的重叠。在纯EVA ^{13}C NMR中未观察到的羰基峰被鉴定为来自分支的乙烯基羰基单体单元和用于计算共聚单体的重量百分比。

[0169] 特别地对于图1，其显示出VeoVa^{TM}酸10单体和代表性样品A2和M1的完整的^{13}C NMR光谱(TCE-D_2，393.1K，125MHz)。在羰基(170-180ppm)和烷基区域(0-50ppm)二者中，存在并入分支的乙烯基酯的证据。光谱显示出知识在分支的乙烯基酯内的羰基碳和长烷基链的峰明显增加。还在图1中显示出一般峰归属(peak assignments)。当比较VeoVa^{TM}酸10单体和聚合物A2的光谱时，聚合物光谱显示出乙烯基峰的消失和与全部三种研究的共聚单体(乙烯、乙酸乙烯酯和VeoVa^{TM}酸10)相对应的峰的出现。在两个区域中的峰的丰数可以归因于在VeoVa^{TM}酸10单体中的异构体的混合物，并且在聚合物样品中出现这些峰验证了各别的三元聚合物的形成。

[0170] 并入VeoVa^{TM}酸10单体的另外的证据阐明在图2中，其显示出聚合物样品A2和M1的^{1}H NMR光谱(TCE-D_2，393.2K，500MHz)。该光谱展现出乙酸乙烯酯和乙烯的峰和在指示分支

的乙烯基酯单体上的长烷基链的烷基区域(0.5-1.5ppm)中的额外峰。

[0171] A2和M1的^{1}H NMR光谱(TCE-D_2,393.2K,500MHz)显示出一些相关的峰归属。图2显示出在乙酸乙烯酯与分支的乙烯基酯单体单元之间于离5ppm稍微高磁场的峰附近存在重叠。如果这些峰纯粹是乙酸乙酯的次甲基,在5ppm峰与于2ppm附近的峰(来自乙酸乙烯酯的甲基)之间的积分比率将为1:3。然而,积分比率为1:1,指示乙酸乙烯酯和分支的乙烯基酯二者的次甲基重叠,在5ppm附近产生变宽的峰。使用在^{1}H NMR和^{13}CNMR光谱中实测的峰的相对强度来计算在共聚物/三元聚合物中的乙烯基酯和VeoVa™ 10的单体并入。

[0172] 特别地对于图3,其显示出样品E1和E2的完整的^{13}C NMR光谱(TCE-D_2,393.1K,125MHz)。在175ppm、125ppm和50ppm区域中看见并入经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯的证据。在图3中还显示出一般峰归属。

[0173] 并入经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯单体的其他的证据阐明在图4中,其显示出聚合物样品E1和E2的^{1}H NMR光谱(TCE-D_2,393K,500MHz)。该光谱展现出乙酸乙烯酯和乙烯的峰和指示经三甲基硅烷基保护的羟乙酸甲基乙烯酯单体的额外的峰(1.8ppm和3.8ppm)。

[0174] 特别地对于表1,每种聚合物都获得宽范围的转化率。聚合期间的转化程度将影响链的分支程度和拓扑学、改变聚合物的性质。

[0175] 特别地对于图5,其显示出样品的凝胶渗透色谱图,自此导出三元聚合物的分子量和分布。使用与三重检测耦合的凝胶渗透色谱法进行GPC实验,其使用红外检测器IR5和四桥毛细管粘度计,二者皆来自PolymerChar;和来自Wyatt的八角度光散射检测器。其在140℃的温度下使用一组来自Tosoh的13微米4管混合床。实验条件为:浓度为1mg/mL,流速为1mL/分钟,溶解温度和时间分别为160℃和90分钟,并且注射体积为200μL。所使用的溶剂为用100ppm BHT稳定的TCB(三氯苯)。

[0176] 含有VeoVa™ 10的聚合物A1-A5展现出10至30kDa的分子量范围和约2的MWD。聚合物B1-B3和E1-E2观察到类似的MWD。虽然三元聚合物的图样类似于比较商业样品(M1-M3),但是它们的分子量分布不同,商业等级显示出较宽的分子量范围,MWD在4-6的范围内。然而,取决于所并入的共聚单体的量,在高压条件下制备的样品(聚合物D1-D15和E3-E4)显示出约2至31的宽范围的MWD。在低压条件下制备的共聚物和三元聚合物通常展现出1至300kDa的数均分子量、1至1000kDa的重均分子量和1至60的MWD。另一方面,在高压条件下制备的共聚物和三元聚合物典型显示出1至10000kDa的数均分子量、1至20000kDa的重均分子量和1至60的MWD。由于在这些聚合物中存在高分子量链,与其低MWD对应物相比,它们可以显示出独特的性质(诸如较高的熔融强度、ESCR、冲击强度等)。

[0177] 特别地对于图6A-6C,其分别显示了聚合物D13-D15的二维液相色谱(2D-LC)色谱图。2D-LC系统使用高效液相色谱(HPLC)和GPC仪器来分析这些共聚物和三元聚合物。使用PolymerChar 2D-LC高温色谱图(Valencia,西班牙)来进行2D-LC测量。该仪器配备有HypercarbTM HPLC柱(100x4.5mm L x I.D.,5μm粒度)和PLgel Olexis GPC柱(300x7.5 mm L x I.D.,13μm粒度)。用于2D-LC的样品环含有200μL的体积。全部实验都在160℃进行。使用对整体聚合物浓度、CH_2、CH_3和C=O具有检测能力的固定波长红外(IR)检测器(IR6,PolymerChar)(带通滤波器)实现检测。GPC洗脱时间以聚苯乙烯(EasiCal PS-1,Agilent,Waldbronn,德国)校正。校正在GPC模式下进行,并且同样地应用于2D-LC结果。HPLC流动相

是1-癸醇(Merk,Darmstadt,德国)/1,2-二氯苯(ODCB,Acros Organics,Schwerte,德国),流速为0.01mL/分钟。梯度条件:0-200分钟:纯1-癸醇;200-700分钟:1-癸醇至ODCB的线型梯度;700-1100分钟:纯ODCB。之后,将柱用1-癸醇以0.8mL/分钟冲洗40分钟以再建立吸附平衡。GPC流动相是1,2-二氯苯(ODCB,Acros Organics,Schwerte,德国),流速为1.5mL/分钟。每10分钟将来自分馏阀样品环的HPLC洗脱液(100μL)注射到GPC中。样品浓度为大约8mg/mL,通过自动取样器将6mL流动相自动加入至样品小瓶(含有经称重的聚合物),同时同步地用氮气冲洗它们。在注射之前,在震荡下将样品溶解1小时。为了校正EVA的HPLC洗脱时间,使用平均乙酸乙烯酯含量为70、50、30、14和5重量%的EVA样品。全部样品在单一2D-LC轮中混合(类似浓度,约2mg)并且分析。为了校正VeoVa的HPLC洗脱时间,使用与样品D1-D6类似的方法。除了低分子量馏分外,全部聚合物在摩尔质量分布上都显示出乙酸乙烯酯和VeoVa™ 10的均匀分布。在这些聚合物中,聚合物链中的乙酸乙烯酯和VeoVa™ 10的浓度在10至65重量%之间变化。

[0178] 为了分析长链分支频率(LCBf),使用配备有IR5红外检测器和四毛细管粘度计检测器的GPC仪器来分析样品,其结果显示在表2中。

[0179]

表2: $LCBf$ 结果的总结

样品	g'	g	B_n	$LCBf$
D5	0.715	0.620	8.048	1.284
D6	0.663	0.556	11.426	1.117
D7	0.878	0.830	2.173	0.547
D8	0.852	0.795	2.815	0.717
D10	0.927	0.897	1.155	0.334
D12	0.934	0.907	1.020	0.318
D14	0.948	0.926	0.787	0.270
D15	0.853	0.797	2.779	0.634

[0180] 在数种聚合物样品上的长链分支的含量使用^{13}C NMR和本文中描述的方法进行测量,其结果总结在下表3中。

[0181]

表3： LCB含量结果的总结	
样品	B_{6+}
D1	1.725
D5	1.010
D7	1.065
D10	1.338
D12	1.973
D14	1.312
D15	1.182

[0182] 使用差示扫描量热法(DSC)和动态机械分析(DMA)来进行聚合物的热性质分析。特别地对于图7A-7C,EVA和三元聚合物样品的DSC分析显示在图7A中,其中图7B-7C提供图7A中的峰的放大图。在DSC分析期间,这些样品在140℃下平衡5分钟并且测量以10℃/分钟的冷却速率、接着在-50.0℃下平衡并且以10℃/分钟的加热速率至最高140℃来进行。

[0183] 表4总结出DSC和DMA数据。当比较含有分支的乙烯基酯共聚单体的聚合物与比较样品时,结晶温度显示出最受分支的乙烯基酯共聚单体的并入影响。该趋势预计来自于在聚合物中源自乙烯基酯共聚单体的引入的分支基团所造成的结晶中断。将乙烯基羰基共聚单体引入乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物中可以产生具有与EVA共聚物不同的形态学的三元聚合物。该单体可以破坏结构规律性和聚合物堆成结晶状态的能力。因此,通过增加非晶相区域,可以降低所获得的聚合物的T_g、T_m和T_c。

[0184] 在实施例1至3中制得的聚合物和商业EVA样品的结晶热(ΔH)、结晶温度、熔化温度显示在表4中。分析在TA Q2000仪器中在氮气下进行。以10℃/分钟将样品加热至160℃,在该温度下保持1分钟,以10℃/分钟向下冷却至-20℃并且在该温度下保持1分钟。然后,以10℃/分钟将样品加热至最高160℃。记录冷却曲线和第二加热曲线,通过设定基线终点进行分析,并且获得结晶峰温度、熔融峰温度和ΔH。

[0185]

表 4：实施例 1、2 和 3 的 DSC、DMA、MFI 和密度结果

样品	T_c 峰 (°C)	T_m 峰 (°C)	吸热 ΔH(J/g)	T_g (°C)	MFI(g/10 分钟)	密度 (g/cm^3)
A1	46	70	12.4	-24	-	-
A2	40	66	9.9	-25	-	-
A3	31	51	1.5	-34	-	-
A4	34	59	1.6	-35	-	-
A5	36	58	6.3	-41	-	-
B1	44	63	19.9	-17	-	-
B2	43	56	17.2	-24	-	-
B3	18	39	10.7	9.2	-	-
D1	100	111	140	50 至-5	-	-
D2	99	112	136	50 至-10	-	-
D3	95	107	123	47 至-10	-	-
D4	92	106	117	45 至-15	-	-
D5	83	97	97	50 至-20	-	-
D6	79	93	83	-20	-	-
D7	67	84	69	-24	-	-
D8	63	80	62	-24	-	-
D9	62	78	61	-23	-	-
D10	58	75	57	-22	-	-
D11	59	76	63	-21	-	-
D12	53	72	60	-20	26.5	-
D13	74	90	96	-18	118	0.9129
D14	60	77	64	-22	150	0.9290
D15	57	75	56	-16	95	0.9321
M1	52	73	19.2	-19	-	-
M2	53	74	21.9	-20	-	-
M3	86	101	113	6.3	-	-

[0186] 根据在DMA测量期间使用TA 800 DMA仪器以张力模式测量样品的tanδ峰最大值，确定样品的玻璃转换温度(T_g)。将由每个样品制得的薄膜冷却至-150℃并且通过3℃/分钟

的速率进行温度扫视，同时以1Hz的频率和30μm的振幅施加0.01N的预负载力，评价其黏弹性反应。以温度的函数来记录储存模量、损耗模量和tanδ(储存对损耗模量的比率)。选择0℃的参考温度来比较样品的储存模量。在tanδ对温度的绘图中，样品在-75℃至75℃的范围内显示出一个至二个最大值。在于-75℃至75℃的范围内存在一个峰的情况下，其标明为α峰。在于-75℃至75℃的范围内存在二个峰的情况下，在较高温度处的最大值标明为α弛豫，而在较低温度处的最大值标记为β弛豫。还可在DMA结果中识别出不同的聚合物形态学。特别地对于图8A-8B，其显示出D2-D7、D9和D11的DMA。D2-D6显示出-50至75℃的宽弛豫。通过增加分支的乙烯基酯共聚单体的量，α弛豫峰的强度降低，同时β弛豫峰的强度增加。D4显示出该区域中的最宽弛豫。类似于商业EVA样品，样品D7、D9和D11在该范围内显示出单一弛豫。

[0187] 特别地对于表4，在实施例中制备的共聚物和三元聚合物还显示出宽范围的MFR和密度。表5总结出实施例3在0℃处的储存模量结果，其取决于不同形态学而涵盖宽范围的值。

[0188]

表 5：实施例 3 的储存模量结果

样品	在 0 °C 下的储存模量(MPa)
D1	582
D2	465
D3	366
D4	354
D5	191
D6	76
D7	40
D8	33
D9	31
D10	26

[0189]

D11	43
D12	26

[0190] 通过热重分析(TGA)在氮气气氛下研究聚合物的热降解。将样品放置在TA Q500 TGA仪器中并且以20℃/分钟的加热速率从25℃加热至700℃。以温度的函数记录重量损失。特别地对于图9A-9B，其显示出D7-D10的TGA。这些聚合物全部含有约30重量％的共聚单体。在这些聚合物的热谱图中，第一重量损失(在较低温度下)与来自聚合物的酸性基团(乙酸或支链烷烃羧酸)的分离相关。在较高温度下的第二重量损失与聚合物骨架的降解相对应。在高压聚合期间用VeoVa™ 10置换乙酸乙烯酯导致聚合物更稳定并且显示出在较低温度下

的较少重量损失。图9B显示出随着在共聚物和三元聚合物中的VeoVa™ 10的量增加，第一重量遗失的强度(第一重量损失的量除以总共聚单体含量的比率)降低并且共聚物和三元聚合物变得更热稳定。在400℃后发生第二降解，其中在聚合物骨架中的碳-碳键开始降解。

[0191] 还让样品接受热分级。热分级使用温度方案(一系列的加热和冷却循环)来产生片晶分布，所述片晶的尺寸反映出在共聚物和三元聚合物中的甲基序列长度的分布。热分级在TA Instruments Discovery DSC2500中在氮气下进行。全部冷却循环以5℃/分钟进行并且加热循环以20℃/分钟进行。将样品从25℃加热至150℃，在150℃下保持5分钟，冷却至25℃并且在该温度下保持3分钟。随后，将样品加热至第一退火温度(140℃)，在该温度下保持5分钟并且冷却至25℃。将样品再次加热至下一个退火温度(130℃)，在该温度下保持5分钟并且冷却至25℃。以10℃的步阶重复该程序直到最终退火温度(70℃)。然后，以20℃/分钟将样品加热至150℃以获得熔融曲线。退火温度包括：140℃、130℃、120℃、110℃、100℃、100℃、90℃、80℃和70℃。通过SSA的热分级产生图10A-10B。

[0192] 虽然上述仅详细地描述了几个实施例实施方案，本领域技术人员将容易地知悉可以在不实质上脱离本发明的情况下在实施例实施方案中进行许多修改。因此，旨在在本公开的如在以下权利要求中所定义的范围内包括所有这样的修改。在权利要求中，手段加功能子句旨在涵盖当进行所叙述的功能时本文中所描述的结构，并且不仅涵盖结构等价物而且还涵盖等价结构。因此，在扣紧木制零件的状况中，虽然钉子与螺丝钉可以不是结构等价物，其中钉子使用圆柱状表面来让木制零件牢固在一起，而螺丝钉使用螺旋状表面，但是钉子和螺丝钉可以是等价结构。申请人的明确意图不对本文的任何权利要求援引35 U.S.C.§112(f)的任何限制，除了其中权利要求明确地一起使用词语“用于…手段”与相关功能的那些。

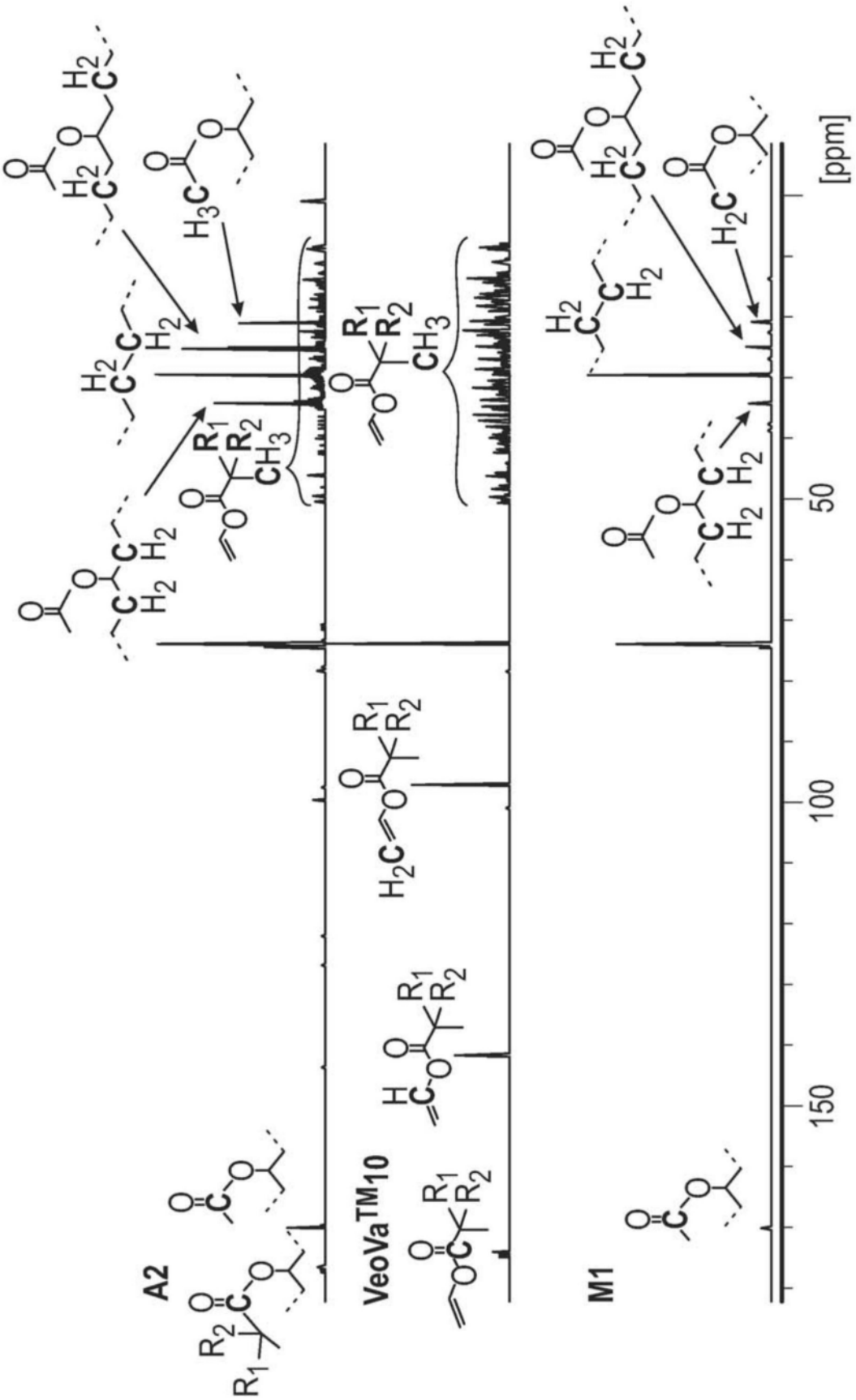


图1

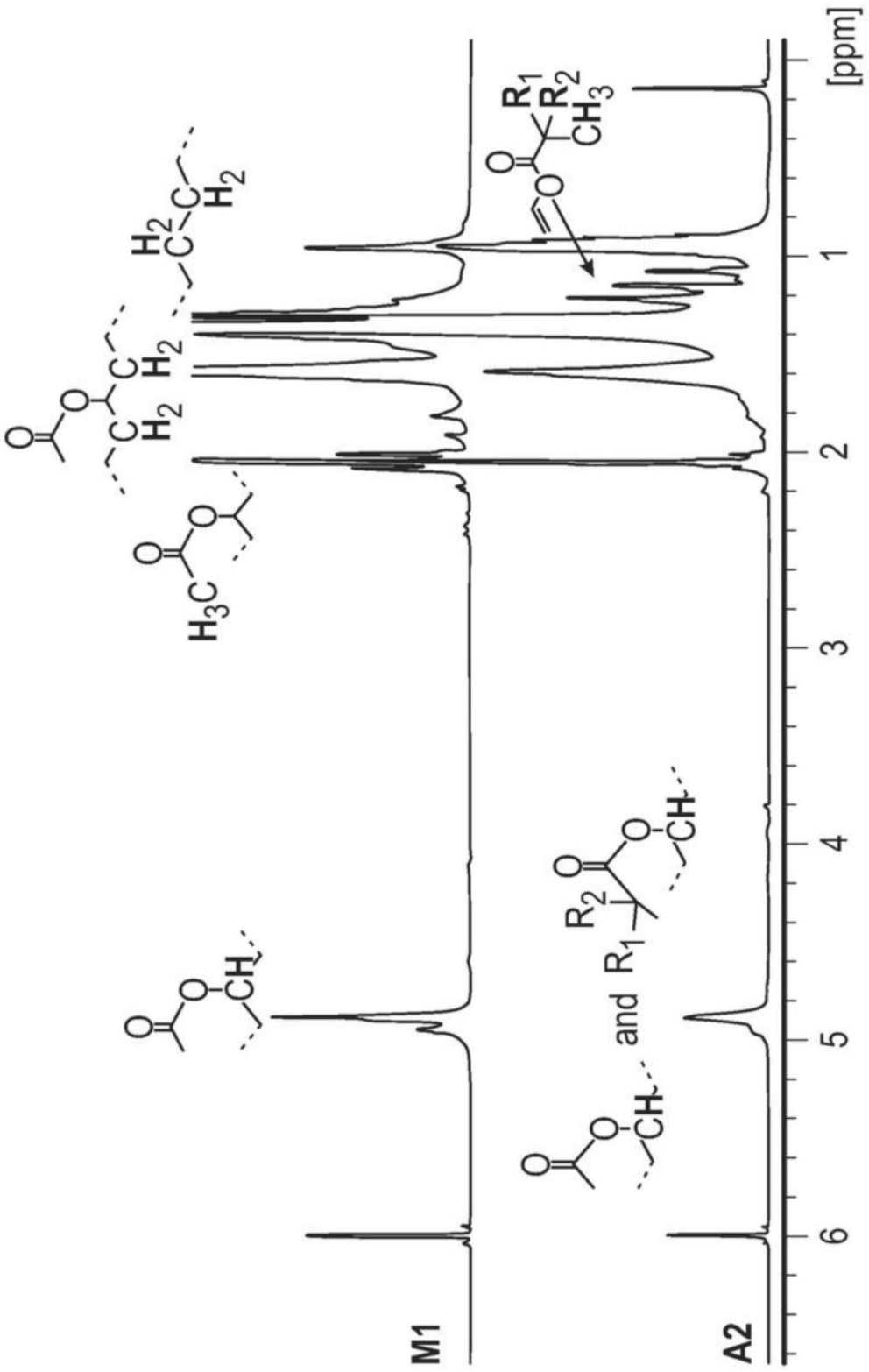


图2

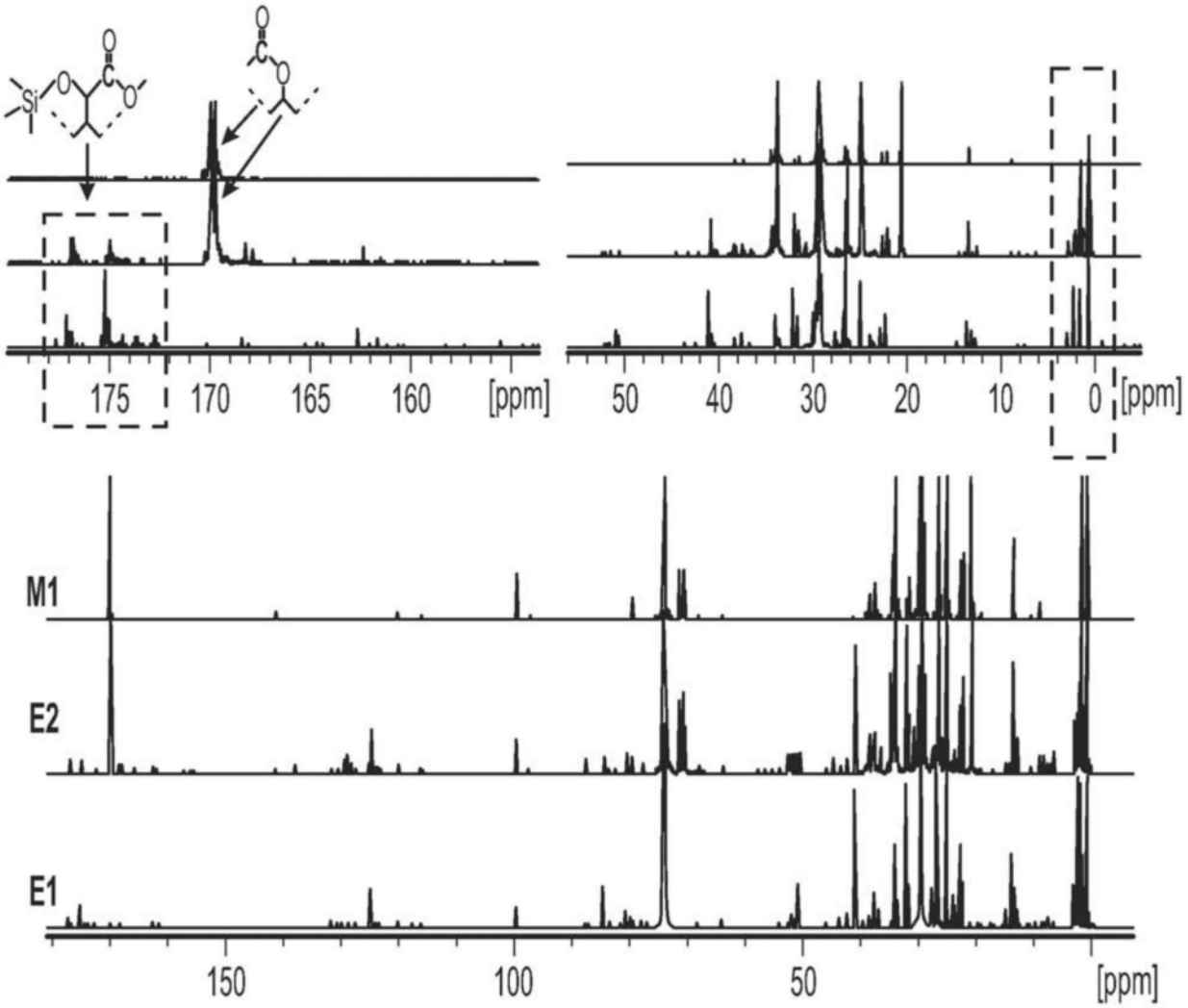

Si
O
O
O
O
175
170
165
160
[ppm]
50
40
30
20
10
0
[ppm]
M1
E2
E1
150
100
50
[ppm]

图3

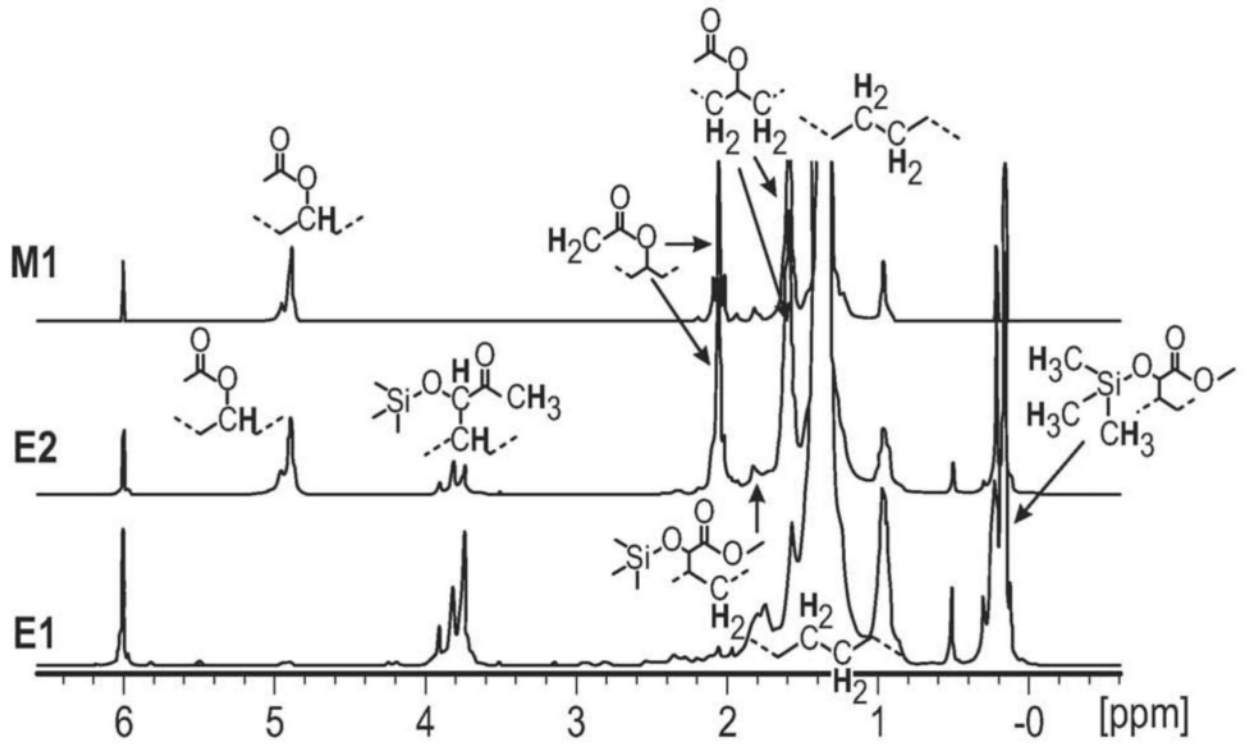

M1
E2
E1
6
5
4
3
2
1
-0
[ppm]

图4

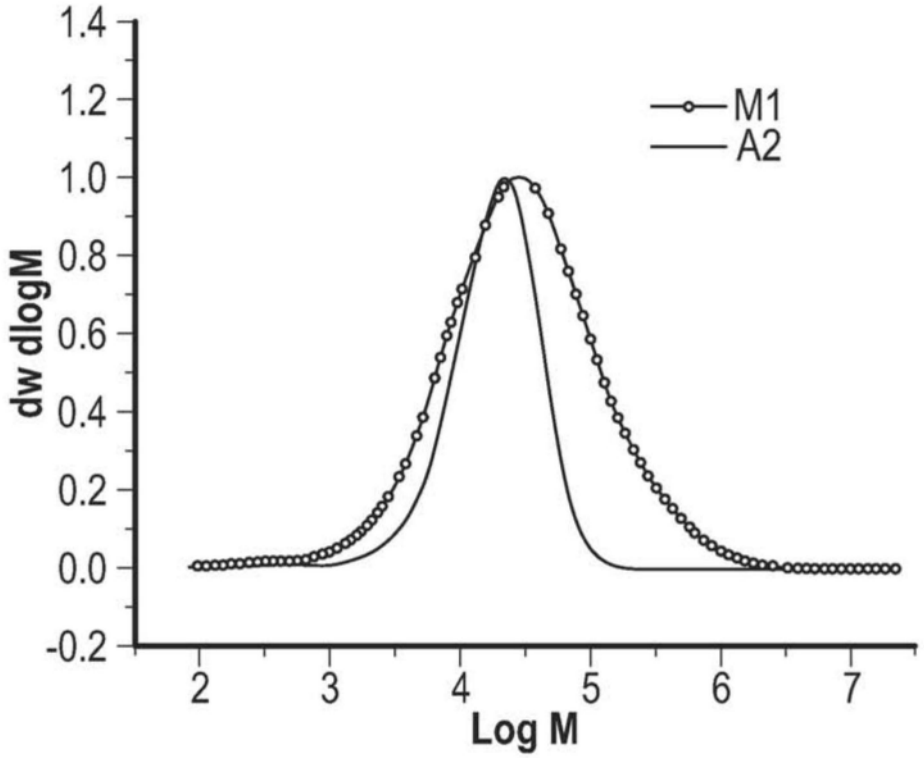

M1
A2
dw dlogM
Log M
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
2
3
4
5
6
7

图5

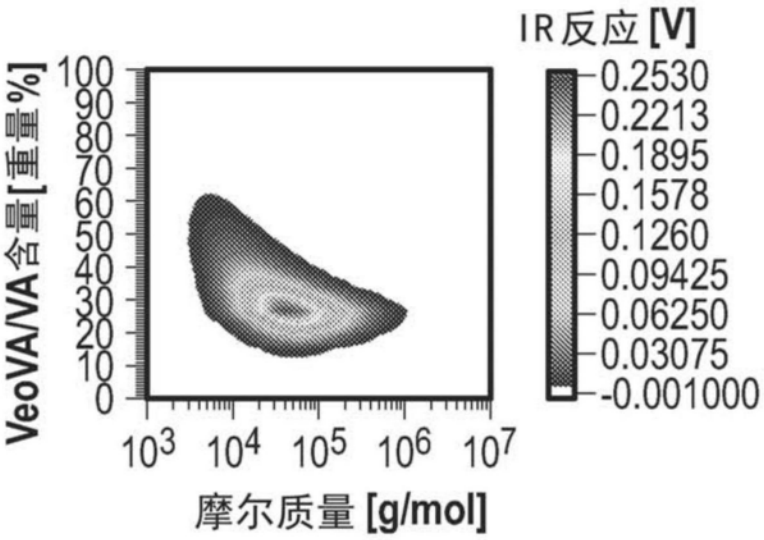

IR反应 [V]
0.2530
0.2213
0.1895
0.1578
0.1260
0.09425
0.06250
0.03075
-0.001000
VeoVA/VA含量[重量%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
10^3 10^4 10^5 10^6 10^7
摩尔质量 [g/mol]

图6A

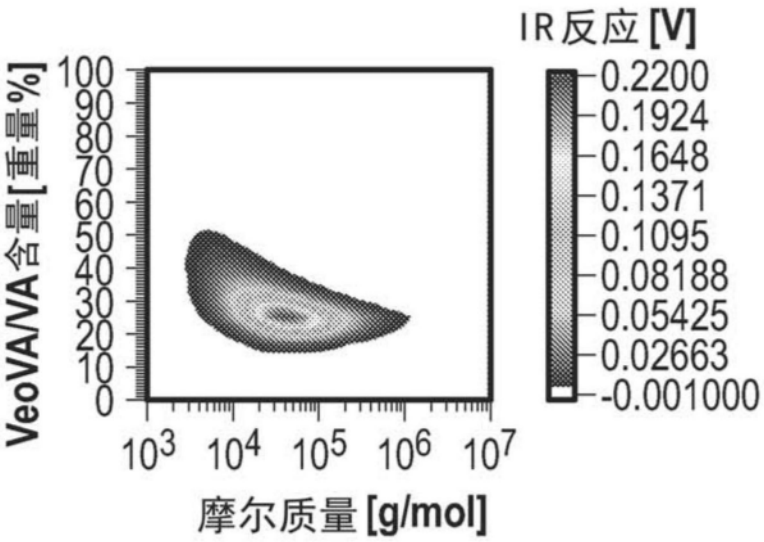

IR反应 [V]
0.2200
0.1924
0.1648
0.1371
0.1095
0.08188
0.05425
0.02663
-0.001000
VeoVA/VA含量[重量%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
10^3 10^4 10^5 10^6 10^7
摩尔质量 [g/mol]

图6B

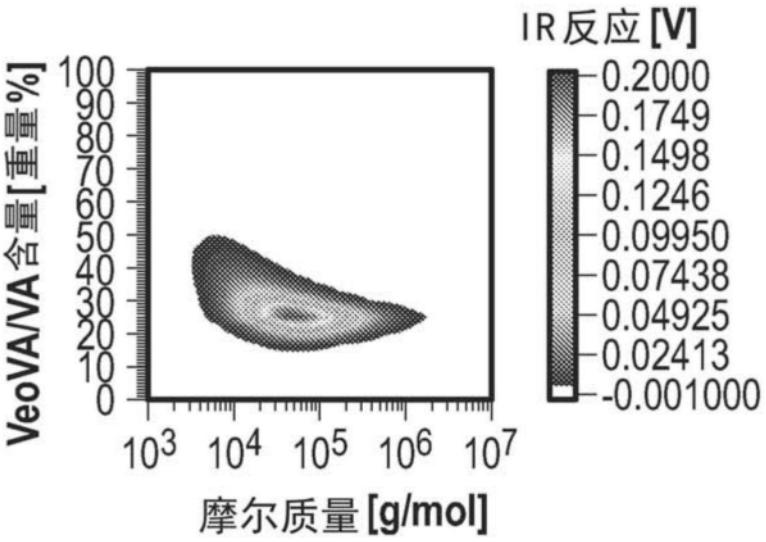

IR反应 [V]
0.2000
0.1749
0.1498
0.1246
0.09950
0.07438
0.04925
0.02413
-0.001000
VeoVA/VA含量[重量%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
10^3 10^4 10^5 10^6 10^7
摩尔质量 [g/mol]

图6C

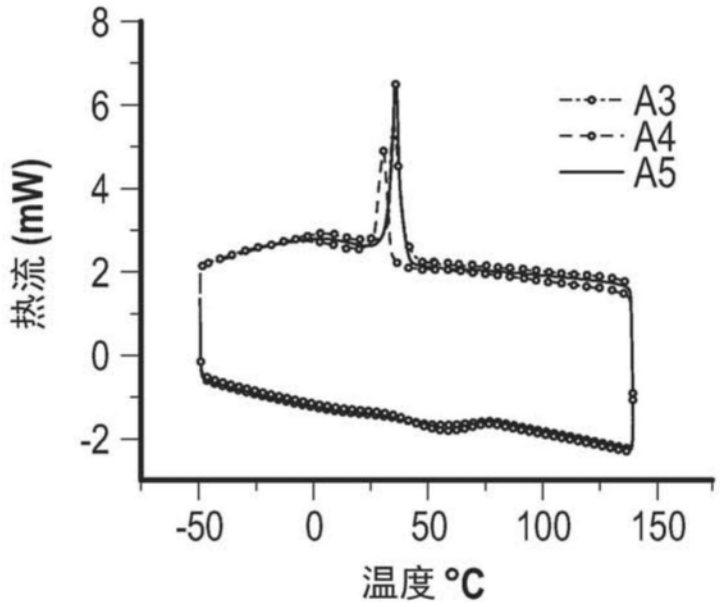

8
6
4
2
0
-2
热流 (mW)
A3
A4
A5
-50
0
50
100
150
温度 °C

图7A

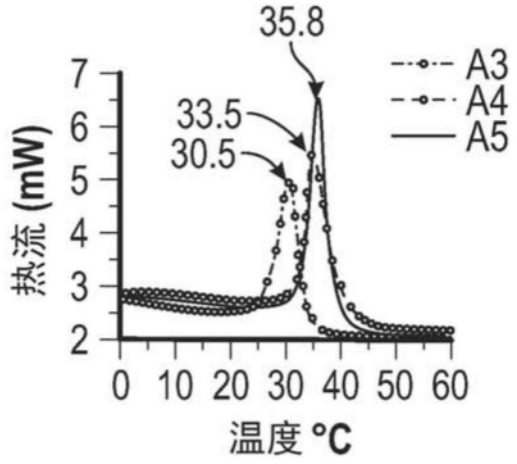

35.8
33.5
30.5
A3
A4
A5
热流 (mW)
7
6
5
4
3
2
0 10 20 30 40 50 60
温度 °C

图7B

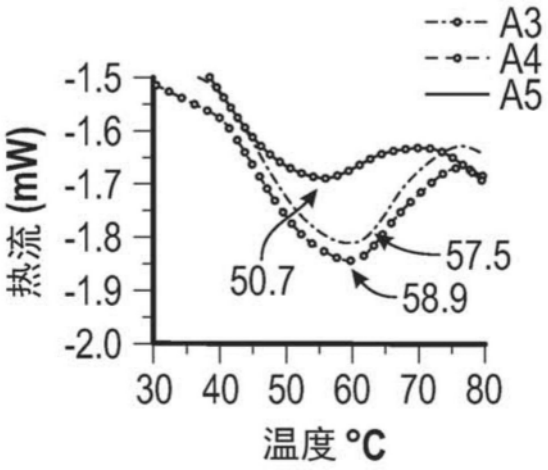

A3
A4
A5
热流 (mW)
-1.5
-1.6
-1.7
-1.8
-1.9
-2.0
50.7
57.5
58.9
30 40 50 60 70 80
温度 °C

图7C

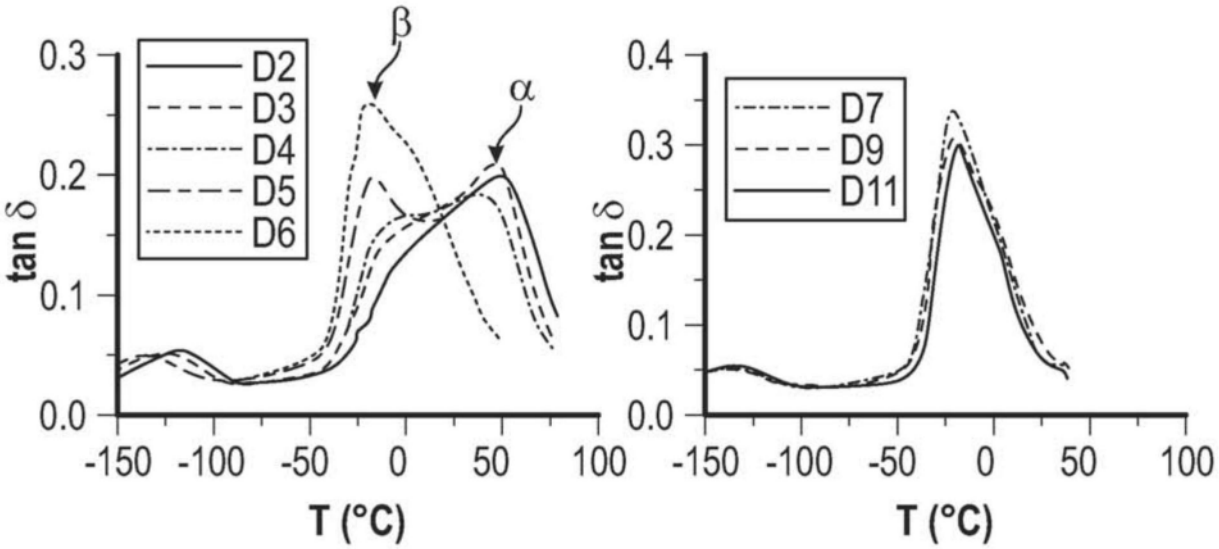


图 8A 图 8B

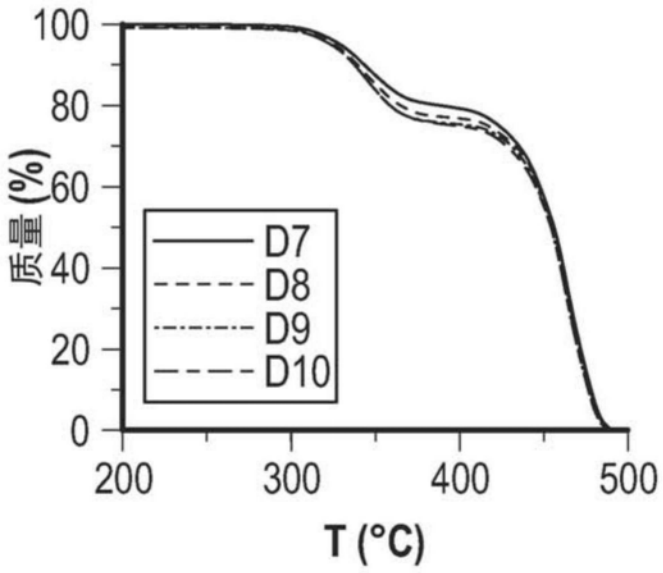


图9A

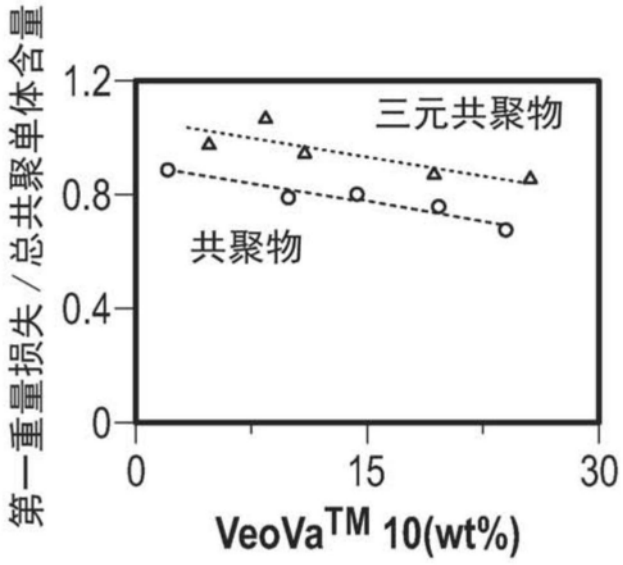

第一重量损失／总共聚单体含量
1.2
0.8
0.4
0
三元共聚物
共聚物
0
15
30
VeoVa™ 10(wt%)

图9B

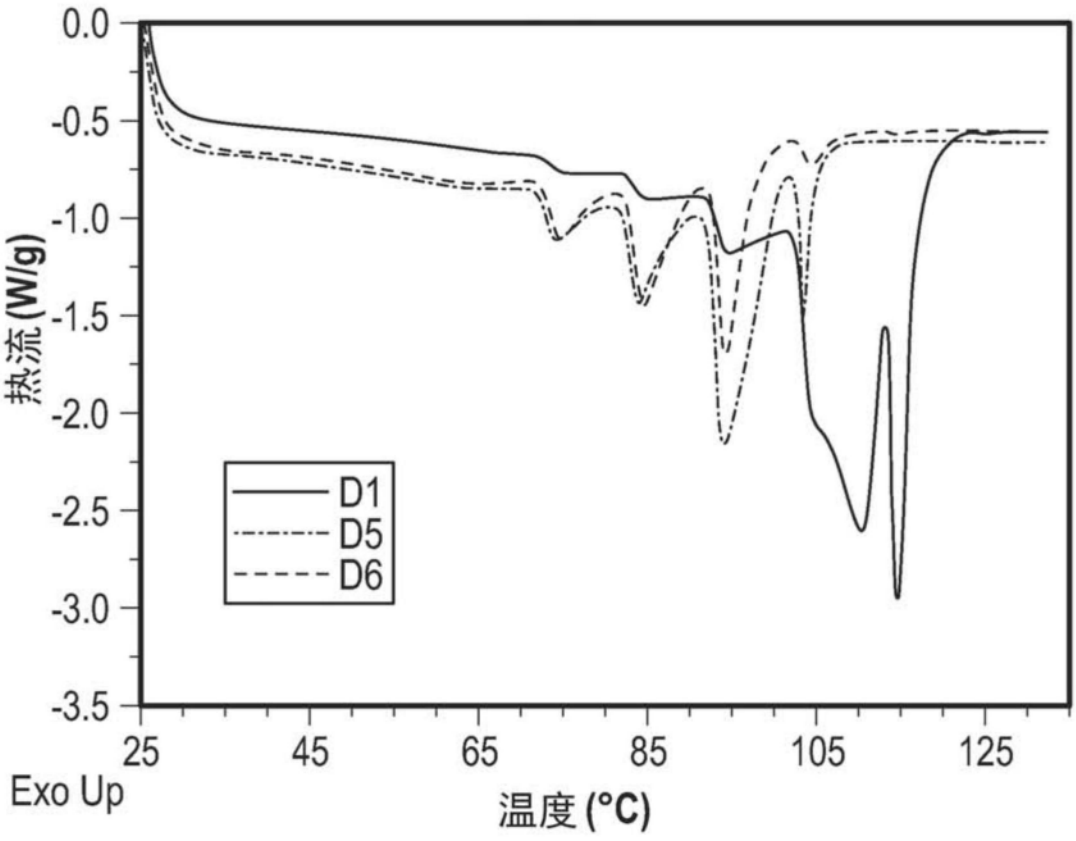

0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
-3.5
热流(W/g)
D1
D5
D6
25
45
65
85
105
125
Exo Up
温度(°C)

图10A

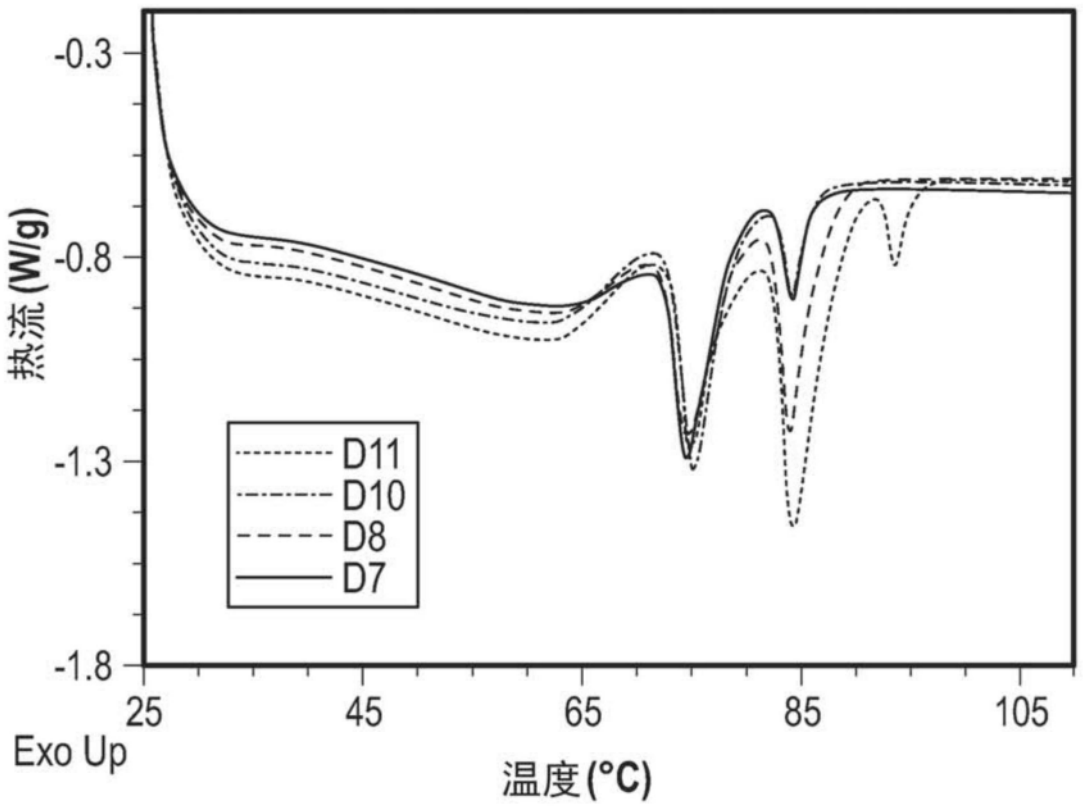


图10B