



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101466752 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200680008372. 2

(22) 申请日 2006. 03. 15

(30) 优先权数据

PCT/US2005/008917 2005. 03. 17 US

60/718, 198 2005. 09. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/009408 2006. 03. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02006/101930 EN 2006. 09. 28

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 常白孟 D·W·福斯 P·珍恩

M·迪米洛斯 Y·W·张

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 297/08 (2006. 01)

C08F 2/38 (2006. 01)

C08F 4/646 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005/090425 A1, 2005. 09. 29, 说明书第

4 页第 20 行 - 第 6 页第 14 行.

W0 2005/090427 A2, 2005. 09. 29, 说明书第 6 页第 32 行 - 第 8 页第 20 行.

EP 1588843 A1, 2005. 10. 26, 说明书第 0019-0025 段.

US 4668752, 1987. 05. 26, 说明书第 3 栏第 39 行 - 第 4 栏第 42 行, 第 9 栏第 51-65 行, 第 13 栏第 43-48 行.

US 6388040 B1, 2002. 05. 14, 说明书第 13 栏第 22 行 - 第 16 栏第 24 行, 实施例 1 及表 1.

US 2004/0082750 A1, 2004. 04. 29, 说明书第 0070-0077 段.

US 2003/0194575 A1, 2003. 10. 16, 说明书第 0014 段.

W0 2005/090426 A1, 2005. 09. 29, 说明书第 7 页第 8 行 - 第 9 页第 6 行.

US 4668752, 1987. 05. 26, 说明书第 3 栏第 39 行 - 第 4 栏第 42 行, 第 9 栏第 51-65 行, 第 13 栏第 43-48 行.

US 2003/0088037 A1, 2003. 05. 08, 说明书第 0012-0157 段.

审查员 唐勇

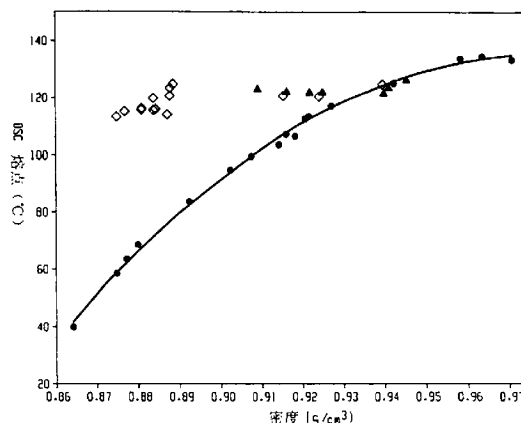
权利要求书 2 页 说明书 55 页 附图 7 页

(54) 发明名称

适用于膜的乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃多嵌段共聚体的组合物

(57) 摘要

适合膜的组合物包含至少一种乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚体, 其中乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃共聚体可具有例如约 1.7 至约 3.5 的  $M_w/M_n$ , 至少一个熔点,  $T_m$ , 以  $^{\circ}C$  计, 以及密度,  $d$ , 以克 / 立方厘米计, 其中  $T_m$  及  $d$  的数值对应下述的关系式:  $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ .



1. 一种膜,包含至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体,并进一步包含第二聚合物,其中该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体:

(a) 具有 1.7 至 3.5 的  $M_w/M_n$ ,至少一个以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔点, $T_m$ ,和以克/立方厘米表示的密度, $d$ ,其中  $T_m$  和  $d$  的数值对应于下列关系式:

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

(b) 具有 1.7 至 3.5 的  $M_w/M_n$ ,且特征在于以  $\text{J/g}$  表示的熔化热,  $\Delta H$ ,及以最高 DSC 峰和最高结晶化分析分级峰之间的温度差定义的以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的  $\Delta T$ ,其中  $\Delta T$  和  $\Delta H$  的数值具有下列关系式:

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

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

其中,通过使用至少 5% 的累积聚合物测定结晶化分析分级峰,且如果少于 5% 的该聚合物具有可辨别的结晶化分析分级峰,则结晶化分析分级温度为  $30^{\circ}\text{C}$ ;或

(c) 特征在于在 300%应变和 1 个周期下,用该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压塑膜测量的以%表示的弹性回复  $R_e$ ,且具有以克/立方厘米表示的密度, $d$ ,其中当该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体大体上无交联相时, $R_e$  和  $d$  的数值满足下列关系式:

$$R_e > 1481 - 1629(d); \text{或}$$

(d) 具有的在  $40^{\circ}\text{C}$  与  $130^{\circ}\text{C}$  间洗脱的温度上升洗脱分级级分的共聚单体含量是大于或等于  $(-0.2013)T + 21.07$  的量,其中  $T$  是被比较的 TREF 级分的峰洗脱温度的数值,以 $^{\circ}\text{C}$ 测量。

2. 根据权利要求 1 所述的膜,其中该第二聚合物包含非均相支化聚乙烯。

3. 根据权利要求 1 所述的膜,包含至少 20 重量百分比的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚物,其中该乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体的特征在于:

(a) 密度为至少 0.89 克/立方厘米;

(b) 熔体指数 ( $I_2$ ) 为 0.1 至 1.5 克/10 分钟;

(c) 熔体流动比例  $I_{10}/I_2$  为至少 7;

(d) 最高 DSC 峰为  $110^{\circ}\text{C}$  至  $140^{\circ}\text{C}$ ;

(e) 最高结晶化分析分级峰为  $55^{\circ}\text{C}$  至  $95^{\circ}\text{C}$ ;以及

(f) 多分散性,  $M_w/M_n$ , 为 1 至 4.5。

4. 根据权利要求 3 所述的膜,其呈现的平均埃尔曼多夫撕裂为至少 250 克/密耳,机械方向。

5. 根据权利要求 3 所述的膜,其呈现的规格化落镖冲击为至少 150 克/密耳。

6. 根据权利要求 3 所述的膜,其中该乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚物的特征在于:

(a) 密度为至少 0.89 克/立方厘米;

(b) 熔体指数 ( $I_2$ ) 为 0.1 至 1.0 克/10 分钟;以及

(c) 熔体流动比例  $I_{10}/I_2$  为至少 7。

7. 根据权利要求 1 所述的膜,包含至少 20 重量百分比的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚物,其中该乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚物的特征在于:

(a) 密度为至少 0.89 克/立方厘米;

(b) 熔体指数 ( $I_2$ ) 为 0.1 至 1.0 克/10 分钟;以及

(c) 熔体流动比例 I10/I2 为至少 7。

8. 根据权利要求 7 所述的膜,其中所述膜呈现的平均埃尔曼多夫撕裂为至少 250 克 / 密耳,机械方向。

9. 根据权利要求 7 所述的膜,其中所述膜呈现的规格化落镖冲击为至少 150 克 / 密耳。

10. 根据权利要求 7 所述的膜,其进一步包含链穿梭剂的残余物。

11. 根据权利要求 7 所述的膜,其进一步包含二乙基锌的残余物。

12. 根据权利要求 7 所述的膜,其中该乙烯 /  $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚物的特征在于当使用温度上升洗脱分级进行分级时,具有至少二个单独的洗脱峰,其中最大峰是在高于 95°C 洗脱出来。

13. 根据权利要求 7 所述的膜,其进一步包含至少 20 百分比至 90 百分比的至少一种非均相乙烯聚合物,其密度为 0.93 克 / 立方厘米至 0.965 克 / 立方厘米,其中所述百分比以组合物的总重量计。

14. 根据权利要求 1 所述的膜,包含至少 20 重量百分比的至少一种乙烯 /  $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚物,其中该乙烯 /  $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚物的特征在于:

(a) 密度为至少 0.89 克 / 立方厘米;

(b) 熔体指数 (I2) 为 0.1 至 1.0 克 / 10 分钟;

(c) 熔体流动比例 I10/I2 为至少 7;

(d) 分子量分布,  $M_w/M_n$ , 大于 1.3; 以及

其中该共聚物的特征进一步在于:

(1) 具有在使用温度上升洗脱分级进行分级时,在 40°C 至 130°C 之间洗脱的分子级分,其特征在该级分的嵌段指数为至少 0.5 且至多 1; 或

(2) 具有平均嵌段指数大于 0 且至多 1.0; 或

(3) (1) 和 (2) 二者。

15. 根据权利要求 14 所述的膜,其呈现的平均埃尔曼多夫撕裂为至少 250 克 / 密耳,机械方向。

16. 根据权利要求 14 所述的膜,其呈现的规格化落镖冲击为至少 150 克 / 密耳。

17. 根据权利要求 14 所述的膜,其进一步包含链穿梭剂的残余物。

18. 根据权利要求 14 所述的膜,其进一步包含二乙基锌的残余物。

19. 根据权利要求 14 所述的膜,其进一步包含至少 20 百分比至 90 百分比的至少一种非均相乙烯聚合物,其密度为 0.93 克 / 立方厘米至 0.965 克 / 立方厘米,其中所述百分比以膜的总重量计。

## 适用于膜的乙烯 / $\alpha$ - 烯烃多嵌段共聚体的组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃多嵌段共聚体组合物及由其制得的膜。

### 背景技术

[0002] 例如家禽、蔬菜、新鲜红肉及干酪等食品,以及非食品的工业及零售物品,通过收缩、表皮、拉伸和 / 或真空包覆方法来包装。收缩包装方法涉及将对象置在热可收缩膜材料制成的袋中,接着封闭或加热密封此袋,以及接着将此袋暴露在足够的热下,以造成此袋的收缩及此袋与对象之间的紧密接触。热可通过传统的热源提供,例如加热空气、红外线辐射、热水、燃烧火焰或类似方式。食品对象的收缩包覆帮助保持新鲜度,这是吸引人的、符合卫生的,且容许更近距离地检查包装食品的质量。工业及零售物品的收缩包装,在此技术领域及本文中可替换地指工业及零售包捆、保持产品洁净,且也是计数目的的包捆的便利方法。

[0003] 表皮包装方法涉及将待包装的产品置在多孔性或经穿孔的纸板上,该纸板一般涂覆有粘着剂底漆,接着移动有载荷的纸板至表皮包装机的压印板上,表皮包装膜在该压印板处加热直至软化及下垂,第二次松弛及下垂在有载荷的纸板上。接着,真空拉伸膜向下环绕产品,以提供“表皮”紧密包装。表皮包装供应消费者零售及转运市场。在运转市场中,表皮包装在运输及分配期间保护工业产品。在零售市场中,表皮包装保护消费者产品免遭受损及遭窃,以及提供“表观需求 (display appeal)”以使包装产品的销售潜力最大化。虽然大部分 (若非全部),非食品表皮包装为单层膜,通过真空包装,尤其是通过真空表皮包装,多层表皮包装膜可用于保护食品。

[0004] 食品也通过拉伸包覆方法包装,其涉及手动地由拉取膜覆盖在充填有食品的纸浆托盘或发泡的聚苯乙烯托盘上 (或自动地向上推动托盘以拉伸此膜),以及接着在拉伸膜的边缘处热密封此拉伸膜,一般是在托盘的下方,且由于膜的弹性,容许膜保持拉紧。对于非食品的拉伸包覆而言,拉伸包覆膜是被手动地或自动地拉动且拉伸于产品上和 / 或环绕产品,以及接着贴附或钉附 (并非热密封) 至已围绕包覆产品的膜的另一部分或至产品本身,一般是通过施与朝向被包覆的产品或物品的方向上的压力。新鲜食品的拉伸包覆包装特别针对消费者零售市场且其容许新鲜红肉呈现所需的亮红色,以及容许部分蔬菜适当地呼吸。非食品的物品的拉伸包覆对应转运市场,且包括在配送期间的物品的垫衬包覆以及新交通工具的包覆,以保护外部油漆免于因酸雨、道路破损、瓦砾、野蛮行为等而受损。

[0005] 虽然拉伸包覆包装一般未涉及屏障膜层并可用于食品及非食品的物品,真空包装涉及气体或氧气屏障膜层且一般是准备用于红肉、加工肉及干酪,但也可用于包装对气味敏感或产生气味的非食品物品,例如柏木片。真空包装有数种方法或变化,包括真空表皮包装,其在此技术领域中也称为真空形式包装。一种方法涉及例如在真空下,在处理室中,将加热软化的顶及底膜卷材放在一起,将产品装填在这些卷材之间;接下来,在边缘处,将卷材加热密封在一起,以及接着抽真空或气冲包含产品的空间。在真空包装中,一般底部卷材导出被包装的食品的形式。

[0006] 收缩包覆方法是以所选择的膜材料的热收缩性质为基础,而拉伸包覆是以膜材料的弹性为基础。相反地,成功的表皮包装是以膜材料对起始板的粘着力及造成膜双下垂所需的时间量(循环时间)为基础。类似于表皮包装,成功的真空包装取决于通过真空拉伸(或通过气压推动)之前,使膜卷材充分软化环绕待包装的产品所需的时间。如同塑料设计及加工(Plastics Design and Processing),1980年11月,第4页所述,具有较高红外线热吸收能带和/或具有较低维卡(Vicat)软化点的膜材料将倾向较快加热及软化,以及由此容许在表皮及真空包装中的循环时间较快。一般而言,极性聚合物,例如乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物、乙烯丙烯酸(EAA)共聚物及离聚物,比非极性聚合物,例如本发明的基本线性乙烯聚合物或非均相LLDPE,将具有更多红外线热能带。再者,由于离聚反应本身,离聚物比其个别的基底共聚物显示更多的红外线热能带。

[0007] 所有四个方法的成功包装或包覆,依膜材料本身的韧度及抗滥用或内爆性质而定,以致能在配送、处理和/或展示期间维持包装产品整体性。然而,韧度及抗滥用性对于食品收缩包覆及真空包装特别重要,其通常多次涉及肉及及其它食品切割物的包装,此肉及切割物在热收缩或真空成形操作期间,或后续包装操作及配送期间,具有可刺穿膜卷材或制成袋的凹穴及尖锐暴露的骨部及暴露的边缘。为了避免过早刺穿,膜制造商诉诸昂贵的实务来韧化包装,例如使用增厚膜及袋,如Ferguson在美国专利第4,755,403号中所述的在袋的重要接触点以贴补的方式使用额外的膜层,或通过使用交叉层迭或非平行层结构。类似地,对于已知膜材料的“手工地”增进抗刺穿及其它滥用或内爆性特性,食品包装者例行地利用布、模制塑性对象或其它材料包覆或封盖暴露的骨部。

[0008] 一种重要的收缩包捆及表皮包装特性,特别是用于精致对象或易于破碎或弯曲的对象,例如纸制品,为膜对包装对象和/或纸板施与的张力或力。此特性在现有技术领域中已知为收缩张力,以及具有太多收缩张力的膜常常产生具有丑陋扭曲或纸板卷曲的收缩或表皮包装,其在严重的情况中,能使得包装物品无法使用于其所需达到的目的。除了美观上的丑陋之外,扭曲或弯曲物品在展示架上难以均一地堆放。

[0009] 膜的光学性质对于零售“购买点”的收缩、表皮、拉伸及真空包覆包装而言是重要的。在一些例子中,接触和/或看穿的清晰度愈高,内膜模浊度愈低,以及膜的光泽或光辉度愈高,包装愈可能吸引潜在购买者近距离鉴赏。再者,一些消费者一般将包装美观(其主要基于包装膜的光学特性)直接与欲购买的对象质量联想在一起。

[0010] 另一种重要的零售“购买点”的要求,尤其是对于拉伸包覆,为当变形而未保留由可能的购买者的鉴赏所留下的凹痕及捺印膜的松紧能力。此性质是基于膜材料的弹性回复,以及当弹性回复足够高时,后续有可能的购买者不会因包装外观产生认为物品已使用过或重复退货过的不必要偏见。

[0011] 另一种重要的膜材料特性,其可影响所有四种包装及包覆方法的整体成功性,为在膜通过已知的起泡、浇铸或压片挤压方法制造期间的膜树脂的挤压加工性。良好的加工性是由相对低的挤压能量消耗、较平滑的膜表面,以及甚至在较高发泡比率、拉伸速率和/或膜厚度下,仍具有稳定的泡沫或卷材来显现。较平滑、较稳定的膜制造操作有许多优点,包括膜宽度及厚度一般较均一,边缘修剪的需要降低(其降低废料)、卷绕及解开操作一般较平滑,膜皱褶较少,且改良最终的包装质量或外观。

[0012] 虽然高压聚合的乙烯均聚物及共聚物,例如低密度聚乙烯(LDPE)及乙烯乙酸乙

烯酯 (EVA) 共聚物, 在挤压期间因为具有相当高长链分支程度的结果, 一般呈现良好的加工性, 线性烯烃聚合物, 例如线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 及超低密度聚乙烯 (ULDPE), 其在现有技术领域中可替换地已知为非常低密度聚乙烯 (VLDPE), 即使当应用相当复杂的挤压螺轴设计, 例如防渗螺轴、具有 Maddock 混合区段的螺轴, 以及其它类似变化, 以达到更均匀化或稳定化聚合物熔融流及容许较低的能量消耗及较平滑的聚合物表面, 显示尚可到边缘 (fair-to-marginal) 的加工性。再者, 尝试最大化已知 EVA、ULDPE 及 LLDPE 材料的韧度特性, 一般的实务是应用非常高分子量等级, 例如熔体指数 ( $I_2$ , 根据 ASTM D-1238 (190°C / 2.16kg) 测量) 为  $\leq 0.5$  克 / 10 分钟, 其无法避免地增加加工性的困难度。

[0013] 为了符合所有四种包装及包覆方法中所涉及的不同性能要求, 已使用各种不同的膜材料作为单一组分且以掺合组合物的形式用于单层及多层包装二者中。举例而言, Smith 在美国专利第 5, 032, 463 号中公开双轴拉伸的单层及多层膜, 包含乙烯 / 1- 丁烯超低密度聚乙烯及乙烯 / 1- 己烯超低密度聚乙烯的掺合物。

[0014] 作为另一例子, Lustig 等人, 在美国专利第 5, 059, 481 号中描述双轴取向的超低密度聚乙烯单层及多层包装膜, 其具有屏障核心层, 乙烯 / 乙酸乙烯酯中间层以及 ULDPE / EVA 掺合物作为外层。在美国专利第 4, 863, 769 号中, Lustig 等人公开使用这些双轴取向超低密度膜作为用于包装冷冻家禽的袋, 以及在美国专利第 4, 976, 898 号中, Lustig 等人公开的“双起泡”法可用于制备双轴取向超低密度聚乙烯膜。

[0015] 在另一例子中, Botto 等人在欧洲专利申请案第 0243510 号及美国专利第 4, 963, 427 号中, 公开多层表皮包装膜, 其是由离聚物、EVA 及 HDPE 所组成, 特别有益于食品的真空表皮包装。

[0016] 虽然现有技术的膜材料具有各种不同程度的韧度、抗内爆性、低温收缩特性, 及制袋的热密封性能, 即使当为了减少环境资源、成本效益或其它考虑的目的减少膜厚度时, 韧性较高的膜材料对降低袋刺穿或对于维持抗刺穿程度的收缩、表皮及真空包装而言是所需的。再者, 当经由自由基产生的低密度聚乙烯 (LDPE), 乙烯的高压聚合反应可令人满意地进行在工业 (运送) 收缩及表皮包装上的应用, LDPE 的光学性质对购买者零售包装应用及在零售表皮包装的例子中, 一般是无法令人满意的, 为了所需的光学吸引力, 包装业者只有仰赖昂贵的膜材料, 例如由 E. I. DuPont 供应的 Surlyn™ 离聚物。然而, 即使昂贵的离聚物产品仍显示表皮包装缺陷, 例如不良的双轴撕裂 / 切割抗性及其拉伸能力不足, 当多数物品包装在单一纸板中时, 在外观上产生令人讨厌的隆起和 / 或拱起。

[0017] 虽然在机械及横向方向上皆具有不良的撕裂 / 切割抗性很清楚地是离聚物的缺点, 在一方向或另一方向上撕裂 / 切割抗的降低是有利的, 即有利于容易打开包装, 同时维持其一目了然的质量。

[0018] 对于用于拉伸食品包覆的聚氯乙烯 (PVC) 膜的替代物的研究为包装者不得不仰赖昂贵膜材料的另一例子。此替代物一般为烯烃多层膜。然而, 此研究是重要的, 因为 PVC 具有非所需的塑化剂迁移倾向, 以及一般关于氯化聚合物的日渐增长的环保问题。虽然各种不同的多层膜已描述 (例如, 在美国专利第 5, 112, 674 及 5, 006, 398 号中, 以及在 EP0 0243965、EP0 0333508, 及 EP0 0404969 中) 具有与 PVC 类似的松紧或弹性回复性质, 许多这些解决方法涉及与乙烯共聚物 (例如乙烯乙酸乙烯酯 (EVA) 及乙烯丙烯酸 (EAA) 共聚物) 共挤压。这些极性共聚物的使用呈现加工限制, 包括热稳定性及循环 / 修边不兼容性。

[0019] 已知烯烃聚合物的另一种所需改良是公开在 EP0 0404368 中,其中齐格勒催化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,例如乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯,及乙烯/1-辛烯共聚物被显示要求与 LDPE 掺合,以提供当经由简单吹膜挤压加工时,具有适当收缩性质(尤其是在横向)的膜材料。

[0020] 在提供用于收缩包装的具有改良韧度及滥用或内爆抗性的膜材料时,必须也提供机械方向及横向上良好的低温热收缩性能。同样,对无过量卷曲或弯曲的收缩及表皮包装而言,必须维持低程度的收缩张力,以及为了达到所需的自由收缩特性,膜材料必须具有形态且足够的强度,以供抵抗物理双轴拉伸,其是发生于在简单发泡挤压过程中或在例如 Pahlke 在美国专利第 3,555,604 号中描述的双起泡方法的更精细方法的膜制造期间,该专利文献的公开内容并入本文中以供参考。改良的膜材料相对于已知膜材料,必须也呈现良好的加工性以及光学性质,以及尤其是相对于 Lustig 等人在美国专利第 5,059,481 号、第 4,863,769 号,以及第 4,976,898 号中所公开的非常低密度聚乙烯(VLDPE)材料以及膜。

[0021] Mitsui Petrochemical 已出售通过聚合乙烯及较高  $\alpha$ -烯烃(商标为“Tafmer<sup>TM</sup>”)制备的产品达 10 年以上,该产品被视为一种非常低模量 VLDPE 材料。部分 Tafmer<sup>TM</sup> 等级已被出售以供使用于多层膜包装结构。举例而言,转让给 Mitsui Petrochemical Industries 的美国专利第 4,429,079 号(Shibata 等人),其公开内容并入本文中以供参考,公开一种具有改良性质的组合物,其中无规乙烯共聚物(传统的 LLDPE 具有自 115°C 至 130°C 的一、二或多个熔点,被标示为组分(A))与另一种无规乙烯共聚物(具有自 40°C 至 100°C 的单一熔点,被标示为组分(B))掺合,以提供组合物,其中组分(B)不超过组合物的总重的 60 重量百分比,尤其具有改良的低温热密封性及用于在操作期间抗针孔形成的挠曲韧度。然而,虽然具有改良的热密封性及弹性,Tafmer<sup>TM</sup> 产品一般不会被认定为或销售为具有绝佳抗滥用性质及收缩特性。具有单一熔点的 Tafmer<sup>TM</sup> 产品为均一支的线性聚乙烯,其较早是由 Elston 描述在美国专利第 3,645,992 号中,且是使用钒催化剂,由相关聚合反应方法制成。

[0022] Exxon Chemical Company 最近已引入类似 Mitsui Petrochemical 的 Tafmer<sup>TM</sup> 的产品,Exxon 是通过在单活性位点的茂金属催化剂存在下,聚合乙烯及  $\alpha$ -烯烃(例如 1-丁烯正)-己烯)来制备。在 Exxon Chemical Company 在 1991 年 9 月 22-27 日发表于 1991 IEEE Power Engineering Society Transmission and Distribution Conference 的论文(New Specialty Linear Polymers(SLP) For Power Cables”,出版于学报第 184-190 页),德州达拉斯(Dallas, Tex.), Monica Hendewerk and Lawrence Spenadel 中,报导 Exxon 的 Exact<sup>TM</sup> 聚烯烃聚合物是使用单活性位点的茂金属催化剂技术来制造,其可使用于电线及电缆的涂层应用。再者,在 1991 年,Dirk G.F. Van der Sanden 及 Richard W. Halle 在 Polymers, Laminations & Coatings Conference Proceedings, 第 289-296 页发表的(“A New Family of Linear Ethylene Polymers Provides Enhanced Sealing Performance”),(也公开在 1992 年 2 月的 TAPPI 杂志),以及在 ANTEC' 92 Proceedings, 第 154-158 页(D. Van der Sanden 及 R. W. Halle 的“Exact<sup>TM</sup> Linear Ethylene Polymers for Enhanced Sealing Performance”),Exxon Chemical 描述其使用单活性位点茂金属催化剂制造的新型的窄分子量分布聚合物作为“不含有官能团或长链分支的线性主链树脂”。由 Exxon 自此聚合物制成的膜也据称在通过热粘性及热密封曲线测量的密封特性上具有优点,但这些公开刊物并未讨论收缩特性。新型的 Exxon 聚合物据称为线性且具有窄分子量分布,且因为

窄分子量分布,也据称具有“熔体破裂的潜力”。Exxon Chemical 认知到“窄 MWD 聚合物被公知地有点难以加工”。

[0023] 因此,虽然已将许多材料应用于膜应用,例如弹性包装或包覆的目的,对于适于包装膜的组合物及由其制造的袋或包覆物仍存在需求,特别是相对于具有线性主链的 VLDPE 烯烃聚合物(例如 Lustig 等人描述于美国专利第 4,863,769 号、第 4,976,898 号,及第 5,059,481 号),在回复、收缩特性、真空拉伸性、滥用或内爆抗性 & 加工性方面需要改良。

## 发明内容

[0024] 本发明涉及适用于膜结构的多数组合物。这些组合物包含一种或多种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体。该组合物可进一步包含一种或多种其它聚合物,以及一种或多种添加剂。合适的膜结构包括单层和多层膜。

## 附图说明

[0025] 图 1 显示本发明聚合物(以菱形表示)与传统无规共聚物(以圆形表示)及齐格勒-纳塔共聚物(以三角形表示)相比的熔点/密度关系。

[0026] 图 2 显示各种聚合物的为 DSC 熔融焓的函数的  $\Delta$ DSC-CRYSTAF 的图形。菱形表示无规乙烯/辛烯共聚物;正方形表示聚合物实施例 1-4;三角形表示聚合物实施例 5-9;以及圆形表示聚合物实施例 10-19。符号“X”表示聚合物实施例 A\*-F\*。

[0027] 图 3 显示密度对由本发明的共聚体(以正方形及圆形表示)及传统共聚物(以三角形表示,其为各种不同的 Dow AFFINITY® 聚合物)制得的非取向膜的弹性回复的作用。正方形表示本发明的乙烯/丁烯共聚物;以及圆形表示本发明的乙烯/辛烯共聚物。

[0028] 图 4 是 TREF 分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量相对于实施例 5 的聚合物(以圆形表示)及比较聚合物 E 及 F(以符号“X”表示)的级分的 TREF 洗脱温度的图形。菱形表示传统无规乙烯/辛烯共聚物。

[0029] 图 5 是 TREF 分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量相对于实施例 5 的聚合物(曲线 1)及比较例 F(曲线 2)的聚合物的级分的 TREF 洗脱温度的图形。正方形表示实施例 F\*,以及三角形表示实施例 5。

[0030] 图 6 是比较的乙烯/1-辛烯共聚物(曲线 2)及丙烯/乙烯-共聚物(曲线 3)及以用不同量的链穿梭剂制得的本发明的两个乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲线 1)的为温度的函数的贮能模量的对数值的图形。

[0031] 图 7 显示某些本发明聚合物(以菱形表示)与某些已知聚合物比较时的 TMA(1mm)相对于挠曲模量的图形。三角形表示各种不同的 Dow VERSIFY® 聚合物;圆形表示各种不同的无规乙烯/苯乙烯共聚物;以及正方形表示各种不同的 Dow AFFINITY® 聚合物。

## 具体实施方式

[0032] 一般定义

[0033] “聚合物”意指通过聚合相同或不同形式的单体所制备的聚合化合物。一般用语“聚合物”包含“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”与“共聚体”。

[0034] “共聚体”意指通过至少二种不同形式单体的聚合作用所制备的聚合物。一般用词

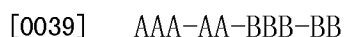
“共聚体”包括“共聚物”一词（其一般是用以指由二种不同单体所制备的聚合物）与“三元共聚物”一词（其一般是用以指由三种不同形式的单体所制备的聚合物）。其也包含通过聚合四或更多形式的单体所制造的聚合物。

[0035] “乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体”一词一般是指包含乙烯及具有3或更多个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的聚合物。较优选地，乙烯包含整个聚合物的主要摩尔分率，即，乙烯组成整个聚合物的至少约50摩尔%。更优选地，乙烯组成至少约60摩尔%，至少约70摩尔%，或至少约80摩尔%，且整个聚合物的实质上剩余者包含至少一种其它共聚单体，其较优选是具有3或更多个碳原子的 $\alpha$ -烯烃。对于许多乙烯/辛烯共聚物，较优选的组合物包含大于整个聚合物的约80摩尔%的乙烯含量，及整个聚合物的约10至约15（较优选是约15至约20）摩尔%的辛烯含量。在某些实施例，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体不包含以低产量或以微量或以化学方法的副产物制造的那些。虽然乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体可与一种或多种聚合物掺合，如此制造的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是实质上纯的，且一般是包含聚合反应方法的反应产物的主要组分。

[0036] 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体包含呈聚合型式的乙烯及一种或多种可共聚合的 $\alpha$ -烯烃共聚单体，特征在于在化学或物理性质是不同的二或更多种聚合化单体单元的多个嵌段或链段。即，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是嵌段共聚体，较优选是多嵌段的共聚体或共聚物。“共聚体”及“共聚物”等用词在此可交换使用。在某些实施例，多嵌段共聚物可以下列化学式表示：



[0038] 其中， $n$ 是至少为1，较优选是大于1的整数，诸如，2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100，或更高。“A”表示硬嵌段或链段，且“B”表示软嵌段或链段。较优选地，A及B是以基本线性方式连接，其是与基本分支或基本星状的方式相反。在其它实施例，A嵌段及B嵌段是沿聚合物链无规地分布。换言之，嵌段共聚物一般不具有如下的结构。



[0040] 在其它实施例，嵌段共聚物一般不具有包含不同共聚单体的第三种嵌段。在其它实施例，A嵌段及B嵌段的每一种具有在嵌段内基本上无规地分布的单体或共聚单体。换言之，A嵌段或B嵌段皆不包含二或更多的不同组成的次链段（或次嵌段），诸如，尖部链段，其具有与嵌段剩余者实质上不同的组成。

[0041] 多嵌段聚合物通常上包含各种含量的“硬”及“软”链段。“硬”链段是指其间乙烯是以大于约95重量%且较优选是大于约98重量%（其是以聚合物重量为基准计）的量存在的聚合化单元的嵌段。换言之，硬链段的共聚单体含量（非乙烯的单体的含量）是少于约5重量%，且较优选是少于约2重量%（其是以聚合物重量为基准计）。在某些实施例，硬链段包含所有或实质上所有乙烯。另一方面，“软”链段是指其间共聚单体含量（非乙烯的单体的含量）是大于约5重量%，较优选是大于约8重量%，大于约10重量%，或大于约15重量%（其是以聚合物重量为基准计）的聚合化单元的嵌段。在某些实施例，软链段的共聚单体含量可大于约20重量%，大于约25重量%，大于约30重量%，大于约35重量%，大于约40重量%，大于约45重量%，大于约50重量%，或大于约60重量%。

[0042] 软链段一般可以嵌段共聚体总重量的约1重量%至约99重量%存在于嵌段共聚体，较优选是嵌段共聚体总重量的约5重量%至约95重量%，约10重量%至约90重量%，约15重量%至约85重量%，约20重量%至约80重量%，约25重量%至约75重量%，约

30 重量%至约 70 重量%，约 35 重量%至约 65 重量%，约 40 重量%至约 60 重量%，或约 45 重量%至约 55 重量%。相反地，硬链段可以相似范围存在。软链段的重量百分率及硬链段的重量百分率可以自 DSC 或 NMR 获得的数据为基础计算。这些方法及计算是公开在同时申请的美国专利申请案序号（知道时补入），代理人档案编号 385063-999558，发明名称“Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Block Interpolymers”，2006 年 3 月 15 日申请，以 Colin L. P. Shan、Lonnie Hazlitt 等人的名义，且转让给 Dow Global Technologies Inc.，其公开内容全文并入本案说明书中以供参考。

[0043] “结晶”一词若应用时，是指拥有通过差式扫描量热法 (DSC) 或等效技术测定的第一级转移或结晶熔点 ( $T_m$ ) 的聚合物。此用词可与“半结晶”交换使用。“非结晶性”一词是指缺乏通过差式扫描量热法 (DSC) 或等效技术测定的结晶熔点的聚合物。

[0044] “多嵌段共聚物”或“链段共聚物”等词是指含有二或更多种较优选是以线性方式连接的化学上不同的区域或链段（称为“嵌段”）的聚合物，即，具有化学上不同的单元且对于聚合化乙烯官能性是以尾对尾连接（而非侧向或接枝方式）的聚合物。在一个较优选实施例，嵌段是在合并在其内的共聚单体的量或型式、密度、结晶量、由此组合物的聚合物引起的结晶尺寸、立体异构规整度（全同立构或间同立构）的型式或程度、区域规则性或区域不规则性、包含长链分支或超分支的分支量、均质性，或任何其它化学或物理性质上不同。多嵌段共聚物特征在于由于制造共聚物的独特方法造成的两个多分散性指数 (PDI 或  $M_w/M_n$ ) 的独特分布、嵌段长度分布，和 / 或嵌段数分布。更特别地，当以连续方法制造时，聚合物所需地拥有 1.7 至 2.9 的 PDI，较优选是 1.8 至 2.5，更优选是 1.8 至 2.2，且最优选是 1.8 至 2.1。当以间歇或半间歇方法制造时，聚合物拥有 1.0 至 2.9 的 PDI，较优选是 1.3 至 2.5，更优选是 1.4 至 2.0，且最优选是 1.4 至 1.8。

[0045] 在下列描述，无论“约”或“大约”等字是否与其一起使用，此处公开的所有数值是大约值。其可以 1%、2%、5%，或有时，10 至 20% 变化。当具下限  $R^L$  及上限  $R^U$  的数值范围被公开时，落在此范围内的任何数值被特别公开。特别地，在此范围的下列数值被特别公开： $R = R^L + k * (R^U - R^L)$ ，其中， $k$  是 1% 至 100% 范围的变量，且以 1% 为增量，即， $k$  是 1%、2%、3%、4%、5% ... 50%、51%、52% ... 95%、96%、97%、98%、99%，或 100%。再者，以如上定义的两个  $R$  值界定的任何数值范围也被特别公开。

[0046] 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体

[0047] 用于本发明具体实施方案的乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体（也称为“本发明的共聚体”或“本发明的聚合物”）包含呈聚合化型式的乙烯及一种或多种可共聚合的  $\alpha$ -烯烃共聚单体，特征在于在化学或物理性质是不同的具有两种或更多种聚合化单体单元的数个嵌段或链段（嵌段共聚体），较优选是多嵌段共聚物。乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体特征在于如下文所述的方面中的一种或多种。

[0048] 在一方面中，在本发明的具体实施方案中使用的乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体具有约 1.7 至约 3.5 的  $M_w/M_n$ ，及至少一个熔点 ( $T_m$ ， $^{\circ}\text{C}$ ) 及密度 ( $d$ ，克 / 立方厘米)，其中，这些变量的数值是对应于下列关系式：

[0049]  $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ ，且较优选是

[0050]  $T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2$ ，且更优选是

[0051]  $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$ 。

[0052] 这些熔点 / 密度的关系例示在图 1。不同于传统的乙烯 /  $\alpha$ -烯烃的无规共聚物（其熔点是随减少的密度而减少），本发明的共聚体（以菱形表示）展现实质上与密度无关的熔点，特别是当密度在约 0.87g/cc 至约 0.95g/cc 之间。例如，当密度范围为 0.875g/cc 至约 0.945g/cc 时，这些聚合物的熔点是在约 110℃ 至约 130℃ 的范围。在某些实施例，当密度范围是 0.875g/cc 至约 0.945g/cc 时，这些聚合物的熔点是约 115℃ 至约 125℃ 的范围。

[0053] 在另一方面，乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体包含聚合化型式的乙烯及一种或多种的  $\alpha$ -烯烃，且特征在于以最高差式扫描量热法（“DSC”）峰的温度减去最高结晶化分析分级（“CRYSTAF”）峰的温度而定义的  $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ ，及熔化热，J/g， $\Delta H$ ，且  $\Delta T$  及  $\Delta H$  满足下列关系式：

[0054] 对于  $\Delta H$  最高达 130J/g 时，

[0055]  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ，且较优选是

[0056]  $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$ ，且更优选是

[0057]  $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$ 。

[0058] 再者，对于  $\Delta H$  大于 130J/g 时  $\Delta T$  是等于或大于 48℃。CRYSTAF 峰是使用至少 5% 的累积聚合物确定（即，峰必须表示至少 5% 的累积聚合物），且若少于 5% 的聚合物具有可鉴别的 CRYSTAF 峰，则 CRYSTAF 温度是 30℃，且  $\Delta H$  是熔化热的数值，J/g。更优选地，最高的 CRYSTAF 峰含有至少 10% 的累积聚合物。图 2 显示本发明聚合物及比较例的图式数据。积分峰面积及峰温度是以仪器制造商提供的计算机化绘图程序计算。对于无规乙烯辛烯比较聚合物而显示的斜线是相对应于方程式  $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

[0059] 在另一方面，当使用温度上升洗脱分级（“TREF”）分级时，乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体具有在 40℃ 与 130℃ 间洗脱的分子级分，特征在于该级分具有比在相同温度间洗脱的可相比拟无规乙烯共聚体级分更高，较优选是高至少 5%，更优选是高至少 10%，的摩尔共聚单体含量，其中，可相比拟的无规乙烯共聚体含有相同共聚单体，且具有在嵌段共聚体的 10% 内的熔体指数、密度，及摩尔共聚单体含量（以整个聚合物为基准计）。较优选地，可相比拟的共聚体的  $M_w/M_n$  也是在嵌段共聚体的 10% 内，和 / 或可相比拟的共聚体具有嵌段共聚体的 10 重量% 内的总共聚单体含量。

[0060] 在另一方面，乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体特征在于对乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的在 300% 应变及 1 周期下的弹性回复 ( $Re$ , %)，且具有密度 ( $d$ , 克 / 立方厘米)，其中，当乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体实质上无交联相时， $Re$  及  $d$  的数值满足下列关系式：

[0061]  $Re > 1481 - 1629(d)$ ；且较优选是

[0062]  $Re \geq 1491 - 1629(d)$ ；且更优选是

[0063]  $Re \geq 1501 - 1629(d)$ ；且更优选是

[0064]  $Re \geq 1511 - 1629(d)$ 。

[0065] 图 3 显示密度对自某些本发明共聚体及传统无规共聚物制得的非取向膜的弹性回复的作用。对于相同密度，本发明共聚体具有实质上较高的弹性回复。

[0066] 在某些具体实施方案，乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体具有高于 10MPa 的抗张强度，较优选为抗张强度  $\geq 11\text{MPa}$ ，更优选为抗张强度  $\geq 13\text{MPa}$ ，和 / 或在 11 厘米 / 分钟的十字头分离速率时至少 600% 的断裂延伸率，更优选是至少 700%，高度较优选是至少 800%，且最高度较优选是至少 900%。

[0067] 在其它具体实施方案, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有 (1) 1 至 50 的贮能模量比例,  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ , 较优选是 1 至 20, 更优选是 1 至 10; 和 / 或 (2) 少于 80% 的 70 $^{\circ}\text{C}$  压缩变定, 较优选是少于 70%, 特别是少于 60%, 少于 50%, 或少于 40%, 至降至 0% 的压缩变定。

[0068] 在另外具体实施方案, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有少于 80%, 少于 70%, 少于 60%, 或少于 50% 的 70 $^{\circ}\text{C}$  压缩变定。较优选地, 共聚体的 70 $^{\circ}\text{C}$  压缩变定是少于 40%, 少于 30%, 少于 20%, 且可下降至约 0%。

[0069] 在某些具体实施方案, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有少于 85J/g 的熔化热, 和 / 或等于或少于 100 磅 / 英尺<sup>2</sup> (4800Pa) 的丸粒粘连强度, 较优选是等于或少于 50 磅 / 英尺<sup>2</sup> (2400Pa), 特别是等于或少于 5 磅 / 英尺<sup>2</sup> (240Pa), 及低至 0 磅 / 英尺<sup>2</sup> (0Pa)。

[0070] 在其它具体实施方案, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体包含呈聚合化型式的至少 50 摩尔% 的乙烯, 且具有少于 80% (较优选是少于 70% 或少于 60%, 最优选是少于 40% 至 50%, 及降至接近 0%) 的 70 $^{\circ}\text{C}$  压缩变定。

[0071] 在某些具体实施方案, 多嵌段共聚物拥有拟合 Schultz-Flory 分布 (而非泊松分布) 的 PDI。共聚物进一步特征在于具有多分散嵌段分布及多分散的嵌段尺寸分布, 且拥有最可能的嵌段长度分布。较优选的多嵌段共聚物是含有 4 或更多的嵌段或链段 (包含终端嵌段) 的那些。更优选地, 共聚物包含至少 5、10 或 20 的嵌段或链段 (包含终端嵌段)。

[0072] 共聚单体含量可使用任何适合技术测量, 且优选基于核磁共振 (“NMR”) 光谱术的技术。再者, 对于具有相对较宽 TREF 曲线的聚合物或聚合物掺合物, 聚合物所需地是先使用 TREF 分级成数个级分, 每一级分具有 10 $^{\circ}\text{C}$  或更少的洗脱温度范围。即, 每一种洗脱级分具有 10 $^{\circ}\text{C}$  或更少的收集温度窗。使用此技术, 该嵌段共聚体具有至少一种具有比可相比拟共聚体的相对应级分更高摩尔共聚单体含量的该级分。

[0073] 在另一方面, 本发明的聚合物是烯烃共聚体, 较优选是包含呈聚合化型式的乙烯及一种或多种可共聚合的共聚单体, 特征在于化学或物理性质不同的具有两种或更多聚合化单体单元的多嵌段 (即, 至少二嵌段) 或链段 (嵌段共聚体), 最优选是多嵌段共聚物, 该嵌段共聚体具有在 40 $^{\circ}\text{C}$  与 130 $^{\circ}\text{C}$  间洗脱的峰 (但非仅一种分子级分) (但未收集和 / 或隔离个别级分), 特征在于该峰具有当使用半极大处全宽度 (FWHM) 面积计算展开时通过红外线光谱术估算的共聚单体含量, 具有比在相同洗脱温度及使用半极大处全宽度 (FWHM) 面积计算展开时的可相比拟无规乙烯共聚体峰更高, 较优选是高至少 5%, 更优选是高至少 10%, 的平均摩尔共聚单体含量, 其中, 该可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体, 且具有嵌段共聚体的 10% 内的熔体指数、密度, 及摩尔共聚单体含量 (以整个聚合物为基准计)。较优选地, 可相比拟的共聚体的  $M_w/M_n$  也是嵌段共聚体的 10% 内, 和 / 或可相比拟的共聚体具有嵌段共聚体的 10% 内的总共聚单体含量。半极大处全宽度 (FWHM) 计算是以 ATREF 红外线检测器的甲基对甲撑基回应面积 [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] 的比例为基础, 其中, 最高峰是自基线鉴别, 然后, FWHM 面积被确定。由使用 ATREF 峰测得的分布, FWHM 面积被定义为  $T_1$  及  $T_2$  间的曲线下的面积, 其中,  $T_1$  及  $T_2$  是在 ATREF 峰的左右, 通过使峰高度除以 2, 然后绘一与基线呈水平的线与 ATREF 曲线的左右部分相交而确定的点。共聚单体含量的校正曲线是使用无规乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物, 由 NMR 对 TREF 峰的 FWHM 面积比例计算共聚单体含量而绘制的。对于此红外线方法, 校正曲线是对感兴趣的相同共聚单体型式产生。本发明聚合物的

TREF 峰的共聚单体含量可通过参考校正曲线使用 TREF 峰的其 FWHM 甲基:甲撑基面积比例  $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$  而确定。

[0074] 共聚单体含量可使用任何适合技术测量,且优选基于核磁共振 (NMR) 光谱术的技术。使用此技术,该嵌段共聚体具有比相对应的可相比拟共聚体更高的摩尔共聚单体含量。

[0075] 优选地,对于乙烯及 1-辛烯的共聚体,嵌段共聚体具有的在 40 与 130℃ 间洗脱的 TREF 级分的共聚单体含量是大于或等于  $(-0.2013)T+20.07$  的量,更优选是大于或等于  $(-0.2013)T+21.07$  的量,其中, T 是被比较的 TREF 级分的峰洗脱温度的数值,以℃测量。

[0076] 图 4 是以图说明乙烯及 1-辛烯的嵌段共聚体的具体实施方案,其中,数种相比拟的乙烯/1-辛烯共聚体(无规共聚物)的共聚单体含量对 TREF 洗脱温度的作图与代表  $(-0.2013)T+20.07$  的线(实线)拟合。方程式  $(-0.2013)T+21.07$  的线是以虚线描述。也描述本发明的数种嵌段乙烯/1-辛烯共聚体(多嵌段共聚物)的级分的共聚单体含量。所有嵌段共聚体级分具有比在相等洗脱温度的任一线明显更高的 1-辛烯含量。此结果是本发明共聚体的特征,且被认为是由于聚合物链内不同嵌段存在的结果,其具有结晶及无定形性质。

[0077] 图 5 是图示如下探讨的实施例 5 及比较例 F 的聚合物级分的 TREF 曲线及共聚单体含量。两个聚合物的 40 至 130℃ (较优选是 60 至 95℃) 洗脱的峰被分级成三部分,每一部分是在少于 10℃ 的温度范围洗脱。实施例 5 的实际数据是以三角形表示。本领域技术人员会了解适合的校正曲线可建构用于含有不同共聚单体的共聚体,且供作为适合自相同单体的比较共聚体所获得的 TREF 值的比较的线,该比较共聚体较优选是使用茂金属或其它均质催化剂组合物所制得。本发明的共聚体特征在于比从校正曲线在相同 TREF 洗脱温度确定的值更大(较优选是大至少 5%,更优选是大至少 10%)的摩尔共聚单体含量。

[0078] 除此处所述的如上各方面及性质外,本发明聚合物特征可在于一种或多种额外特性。在一方面,本发明聚合物是烯烃共聚体,优选地是包含呈聚合化型式的乙烯及一种或多种可共聚合的共聚单体,特征在于化学或物理性质不同的具有两种或更多聚合化单体单元的多嵌段或链段(嵌段共聚体),最优选是多嵌段共聚物,当使用 TREF 增量分级时,该嵌段共聚体具有在 40℃ 与 130℃ 间洗脱的分子级分,特征在于该级分具比在相同温度间洗脱的可相比拟无规乙烯共聚体级分更高,优选是高至少 5%,更优选是高至少 10%、15%、20% 或 25%,的摩尔共聚单体含量,其中,该可相比拟的无规乙烯共聚体包含相同共聚单体,较优选地,其是相同共聚单体,及嵌段共聚体的 10% 内的熔体指数、密度,及摩尔共聚单体含量(以整个聚合物为基准计)。较优选地,可相比拟共聚体的  $M_w/M_n$  也是嵌段共聚体的 10% 内,和/或可相比拟的共聚体具有嵌段共聚体的 10 重量%内的总共聚单体含量。

[0079] 较优选地,上述共聚体是乙烯及至少一种  $\alpha$ -烯烃的共聚体,特别是具有约 0.855 至约 0.935 克/厘米<sup>3</sup> 的整体聚合物密度的共聚体,且更特别地对于具有多于约 1 摩尔%共聚单体的聚合物,嵌段共聚体具有的在 40 及 130℃ 间洗脱的 TREF 级分的共聚单体含量是大于或等于  $(-0.1356)T+13.89$  的量,更优选是大于或等于  $(-0.1356)T+14.93$  的量,且最优选是大于或等于  $(-0.2013)T+21.07$  的量,其中, T 是被比较的 TREF 级分的峰 ATREF 洗脱温度数值,以℃测量。

[0080] 较优选地,对于上述的乙烯及至少一种  $\alpha$ -烯烃的共聚体,特别是具有约 0.855 至约 0.935 克/厘米<sup>3</sup> 的整体聚合物密度的共聚体,且更特别是对于具有多于约 1 摩尔%共

聚单体的聚合物,嵌段共聚体具有的在 40 及 130℃ 间洗脱的 TREF 级分的共聚单体含量是大于或等于  $(-0.2013)T+20.07$  的量,更优选是大于或等于  $(-0.2013)T+21.07$  的量,其中, T 是被比较的 TREF 级分的峰洗脱温度数值,以℃ 测量。

[0081] 在另一方面,本发明聚合物是一种烯烃共聚体,较优选地是包含呈聚合化型式的乙烯及一种或多种可共聚合的共聚单体,特征在于化学或物理性质不同的具有两种或更多聚合化单体单元的多嵌段或链段(嵌段共聚体),最优选是多嵌段共聚物,当使用 TREF 增量分级时,该嵌段共聚体具有在 40℃ 与 130℃ 间洗脱的分子级分,特征在于每一种级分具有至少约 6 摩尔%的共聚单体含量,具有大于约 100℃ 的熔点。对于具有约 3 摩尔%至约 6 摩尔%的共聚单体含量的这些级分,每一种级分具有约 110℃ 或更高的 DSC 熔点。更优选地,具有至少 1 摩尔%共聚单体的该聚合物级分具有相对应于如下方程式的 DSC 熔点:

[0082]  $T_m \geq (-5.5926)(\text{级分内的共聚单体摩尔}\%) + 135.90$ 。

[0083] 在另一方面,本发明聚合物是烯烃共聚体,较优选地是包含呈聚合化型式的乙烯及一种或多种可共聚合的共聚单体,特征在于化学或物理性质不同的具有两种或更多聚合化单体单元的多嵌段或链段(嵌段共聚体),最优选是多嵌段共聚物,当使用 TREF 增量分级时,该嵌段共聚体具有在 40℃ 与 130℃ 间洗脱的分子级分,特征在于每一种级分具有大于或等于约 76℃ 的 ATREF 洗脱温度,具有相对应于下列方程式的通过 DSC 测量的熔融焓(熔化热):

[0084] 熔化热(J/gm)  $\leq (3.1718)(\text{ATREF 洗脱温度, } ^\circ\text{C}) - 136.58$ 。

[0085] 本发明嵌段共聚体具有当使用 TREF 增量分级时在 40℃ 及 130℃ 间洗脱的分子级分,特征在于具有在 40℃ 且少于约 76℃ 间的 ATREF 洗脱温度的每一种级分具有相对应于下列方程式的通过 DSC 测量的熔融焓(熔化热):

[0086] 熔化热(J/gm)  $\leq (1.1312)(\text{ATREF 洗脱温度, } ^\circ\text{C}) + 22.97$ 。

[0087] 通过红外线检测器测量 ATREF 峰共聚单体组成

[0088] TREF 峰的共聚单体组成可使用可得自 Polymer Char, Valencia, Span (<http://www.polymerchar.com/>) 的 IR4 红外线检测器测量。

[0089] 检测器的“组成模式”是装设测量感应器(CH<sub>2</sub>)及组成感应器(CH<sub>3</sub>),其是在 2800-3000 厘米<sup>-1</sup>区域的固定式窄谱带红外线过滤器。测量感应器检测聚合物上甲撑基(CH<sub>2</sub>)的碳(其与溶液内的聚合物浓度直接相关),而组成检测器检测聚合物的甲基(CH<sub>3</sub>)。组成讯号(CH<sub>3</sub>)除以测量讯号(CH<sub>2</sub>)的数学比例是对溶液内测量的聚合物的共聚单体含量具敏感性,且其回应是以已知乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物标准物校正。

[0090] 检测器当与 ATREF 仪器使用时提供 TREF 方法期间洗脱聚合物的浓度(CH<sub>2</sub>)及组成(CH<sub>3</sub>)讯号响应。聚合物特定校正可通过具已知共聚单体含量(较优选是以 NMR 测量)的聚合物的 CH<sub>3</sub> 对 CH<sub>2</sub> 的面积比例而产生。聚合物的 ATREF 峰的共聚单体含量可通过应用个别 CH<sub>3</sub> 及 CH<sub>2</sub> 响应的面积比例的参考校正而估算(即,CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> 面积比例对共聚单体含量)。

[0091] 峰的面积可在应用适当基线后使用半极大处全宽度(FWHM)计算积分 TREF 色谱的个别讯号响应而计算。半极大处全宽度的计算是基于 ATREF 红外线检测器的甲基对甲撑基回应面积比例[CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>],其中,最高峰是自基线鉴别,然后,FWHM 面积被确定。对于使用 ATREF 峰测量的分布,FWHM 面积是定义为 T1 与 T2 间曲线下的面积,其中,T1 及 T2 是在 ATREF 峰的左右,通过使峰高度除以 2,然后绘一与基线呈水平的线与 ATREF 曲线的左右部

分相交而确定的点。

[0092] 在此 ATREF 红外线方法中应用红外线光谱术测量聚合物的共聚单体含量原则上是相似于下列参考文献中所述的 GPC/FTIR 系统:Markovich, Ronald P.;Hazlitt, Lonnie G.;Smith, Linley;“Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers”。Polymeric Materials Science and Engineering(1991), 65,98-100; 及 Deslauriers, P. J.; Rohlfing, D. C.; Shieh, E. T.; “Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)”, Polymer(2002), 43, 59-170, 二者在此皆被全部并入以供参考之用。

[0093] 在其它具体实施方案,本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体特征在于大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数(ABI),及大于约1.3的分子量分布( $M_w/M_n$ )。平均嵌段指数(ABI)是在20℃及110℃(5℃增量)的制备 TREF 获得的每一种聚合物级分嵌段指数(“BI”)的重量平均:

$$[0094] \quad ABI = \sum (w_i BI_i)$$

[0095] 其中,  $BI_i$  是在制备 TREF 获得的本发明乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的第  $i$  级分的嵌段指数,且  $w_i$  是第  $i$  级分的重量百分比。

[0096] 对于每一种聚合物级分, BI 是以下列二方程式(二者皆产生相同 BI 值)之一定义:

$$[0097] \quad BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0098] 其中,  $T_X$  是第  $i$  级分的制备 ATREF 洗脱温度(较优选是以°K(凯氏温标(Kelvin)表示),  $P_X$  是第  $i$  级分的乙烯摩尔分率,其可通过如上所述的 NMR 或 IR 测量。 $P_{AB}$  是整个乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体(分级前)的乙烯摩尔分率,其也可通过 NMR 或 IR 测量。 $T_A$  及  $P_A$  是纯“硬链段”(其是指共聚体的结晶链段)的 ATREF 洗脱温度及乙烯摩尔分率。以第一级近似法,若“硬链段”的实际值不可获得时,  $T_A$  及  $P_A$  值设定为高密度聚乙烯均聚物的值。对于此处实施的计算,  $T_A$  是 372°K,  $P_A$  是 1。

[0099]  $T_{AB}$  是相同组成且具有  $P_{AB}$  乙烯摩尔分率的无规共聚物的 ATREF 温度。 $T_{AB}$  可自下列方程式计算:

$$[0100] \quad \ln P_{AB} = \alpha / T_{AB} + \beta$$

[0101] 其中,  $\alpha$  及  $\beta$  是可通过使用数种已知无规乙烯共聚物校正而确定的恒量。需注意  $\alpha$  及  $\beta$  可随仪器而改变。再者,需用感兴趣的聚合物组成且以与级分相似分子量范围产生其本身的校正曲线。具有些微分子量作用。若校正曲线是自相似分子量范围获得,此作用基本上被忽略。在某些具体实施方案,无规乙烯共聚物满足下列关系式:

$$[0102] \quad \ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

[0103]  $T_{XO}$  是相同组成且具有  $P_X$  乙烯摩尔分率的无规共聚物的 ATREF 温度。 $T_{XO}$  可自  $\ln P_X = \alpha / T_{XO} + \beta$  计算。相反地,  $P_{XO}$  是相同组成且具有  $T_X$  的 ATREF 温度的无规共聚物的乙烯摩尔分率,其可自  $\ln P_{XO} = \alpha / T_X + \beta$  计算。

[0104] 一旦每一种制备 TREF 级分的嵌段指数 (BI) 被获得, 整个聚合物的重量平均嵌段指数 (ABI) 可被计算。在某些具体实施方案, ABI 是大于 0 但少于约 0.3, 或约 0.1 至约 0.3。在其它具体实施方案, ABI 是大于约 0.3 且最高达约 1.0。较优选地, ABI 需在约 0.4 至约 0.7, 约 0.5 至约 0.7, 或约 0.6 至约 0.9, 的范围。在某些具体实施方案, ABI 是在约 0.3 至约 0.9, 约 0.3 至约 0.8, 或约 0.3 至约 0.7, 约 0.3 至约 0.6, 约 0.3 至约 0.5, 或约 0.3 至约 0.4, 的范围。在其它具体实施方案, ABI 是约 0.4 至约 1.0, 约 0.5 至约 1.0, 或约 0.6 至 1.0, 约 0.7 至约 1.0, 约 0.8 至约 1.0, 或约 0.9 至约 1.0, 的范围。

[0105] 本发明的乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体的另一种特征是本发明的乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体包含至少一种可通过制备 TREF 获得的聚合物级分, 其中, 此级分具有大于约 0.1 且最高达约 1.0 的嵌段指数, 及大于约 1.3 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )。在某些具体实施方案, 此聚合物级分具有大于约 0.6 且最高达约 1.0, 大于约 0.7 且最高达约 1.0, 大于约 0.8 且最高达约 1.0, 或大于约 0.9 且最高达约 1.0, 的嵌段指数。在其它具体实施方案, 此聚合物级分具有大于约 0.1 且最高达约 1.0, 大于约 0.2 且最高达约 1.0, 大于约 0.3 且最高达约 1.0, 大于约 0.4 且最高达约 1.0, 或大于约 0.4 且最高达约 1.0, 的嵌段指数。在其它具体实施方案, 此聚合物级分具有大于约 0.1 且最高达约 0.5, 大于约 0.2 且最高达约 0.5, 大于约 0.3 且最高达约 0.5, 或大于约 0.4 且最高达约 0.5, 的嵌段指数。在其它具体实施方案, 此聚合物级分具有大于约 0.2 且最高达约 0.9, 大于约 0.3 且最高达约 0.8, 大于约 0.4 且最高达约 0.7, 或大于约 0.5 且最高达约 0.6, 的嵌段指数。

[0106] 对于乙烯及  $\alpha$ -烯烃的共聚物, 本发明聚合物较优选地拥有 (1) 至少 1.3 (更优选是至少 1.5, 至少 1.7, 或至少 2.0, 且最优选是至少 2.6), 最高达 5.0 的最大值 (更优选是最高达 3.5 的最大值, 特别是最高达 2.7 的最大值) 的 PDI; (2) 80J/g 或更少的熔化热; (3) 至少 50 重量% 的乙烯含量; (4) 少于  $-25^{\circ}\text{C}$  (更优选是少于  $-30^{\circ}\text{C}$ ) 的玻璃转化温度 ( $T_g$ ); 和 / 或 (5) 仅一个  $T_m$ 。

[0107] 再者, 本发明聚合物可单独或与本文中所公开的任何其它性质结合地, 具有在  $100^{\circ}\text{C}$  的贮能模量 ( $G'$ ), 使  $\log(G')$  大于或等于 400kPa, 较优选是大于或等于 1.0MPa。再者, 本发明聚合物拥有在 0 至  $100^{\circ}\text{C}$  范围内为温度的函数的相对较平直的贮能模量 (在图 6 例示), 此是嵌段共聚物的特征, 且截至目前为止, 对烯烃共聚物 (特别是乙烯及一种或多种  $\text{C}_{3-8}$  脂肪族  $\alpha$ -烯烃的共聚物) 而言为未知。(此内容中的“相对较平直”一词是指在 50 与  $100^{\circ}\text{C}$  间 (较优选是 0 与  $100^{\circ}\text{C}$  间)  $\log G'$  (帕斯卡) 以少于一级的量减少)。

[0108] 本发明共聚体进一步特征在于在至少  $90^{\circ}\text{C}$  的温度时的 1mm 热机械分析透入深度, 及 3kpsi (20MPa) 至 13kpsi (90MPa) 的挠曲模量。另外, 本发明共聚体可具有在至少  $104^{\circ}\text{C}$  的温度时的 1mm 热机械分析透入深度, 及至少 3kpsi (20MPa) 的挠曲模量。其特征可在于具有少于  $90\text{mm}^3$  的耐磨性。图 7 显示本发明聚合物与其它已知聚合物相比较的 TMA (1mm) 对挠曲模量。本发明聚合物具有比其它聚合物显著较好的弹性-耐热性平衡。

[0109] 另外, 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体可具有 0.01 至 2000 克 / 10 分钟的熔体指数 ( $I_2$ ), 较优选是 0.01 至 1000 克 / 10 分钟, 更优选是 0.01 至 500 克 / 10 分钟, 且特别是 0.01 至 100 克 / 10 分钟。在某些具体实施方案, 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体具有 0.01 至 10 克 / 10 分钟, 0.5 至 50 克 / 10 分钟, 1 至 30 克 / 10 分钟, 1 至 6 克 / 10 分钟, 或 0.3 至 10 克 / 10 分钟的熔体指数 ( $I_2$ )。在某些具体实施方案, 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体的熔体指数是 1 克 / 10 分钟, 3 克

/10 分钟,或 5 克 /10 分钟。

[0110] 聚合物可具有 1,000 克 / 摩尔至 5,000,000 克 / 摩尔,较优选是 1000 克 / 摩尔至 1,000,000 克 / 摩尔,更优选是 10,000 克 / 摩尔至 500,000 克 / 摩尔,且特别是 10,000 克 / 摩尔至 300,000 克 / 摩尔,的分子量 ( $M_w$ )。本发明聚合物的密度可为 0.80 至 0.99 克 / 厘米<sup>3</sup>,且对于含乙烯的聚合物较优选是 0.85 克 / 厘米<sup>3</sup> 至 0.97 克 / 厘米<sup>3</sup>。在某些具体实施方案,乙烯 /  $\alpha$ - 烯烃聚合物的密度范围是 0.860 至 0.925 克 / 厘米<sup>3</sup>,或 0.867 至 0.910 克 / 厘米<sup>3</sup>。

[0111] 制造这些聚合物的方法已描述在下列专利申请案:美国临时申请案第 60/553,906 号案,2004 年 3 月 17 日申请;美国临时申请案第 60/662,937 号案,2005 年 3 月 17 日申请;美国临时申请案第 60/662,939 号案,2005 年 3 月 17 日申请;美国临时申请案第 60/5662938 号案,2005 年 3 月 17 日申请;PCT 申请案第 PCT/US2005/008916 号案,2005 年 3 月 17 日申请;PCT 申请案第 PCT/US2005/008915 号案,2005 年 3 月 17 日申请;及 PCT 申请案第 PCT/US2005/008917 号案,2005 年 3 月 17 日申请,这些全部在此被完全并入以供参考之用。例如,一种此种方法包含使乙烯及任选的一种或多种非乙烯的可加成聚合的单体在加成聚合反应条件下与包含下述的催化剂组合物接触:

[0112] 通过混合下述而形成的混合物或反应产物:

[0113] (A) 具有高共聚单体合并指数的第一烯烃聚合反应催化剂,

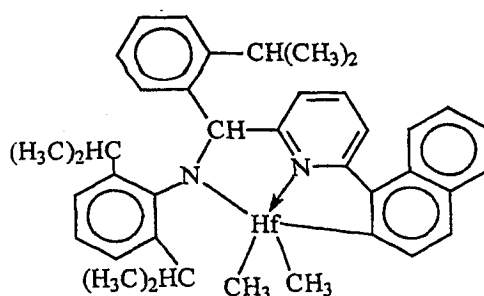
[0114] (B) 具有催化剂 (A) 的共聚单体合并指数的少于 90%,较优选是少于 50%,最优选是少于 5% 的共聚单体合并指数的第二烯烃聚合反应催化剂,及

[0115] (C) 链穿梭剂。

[0116] 代表性的催化剂及链穿梭剂如下。

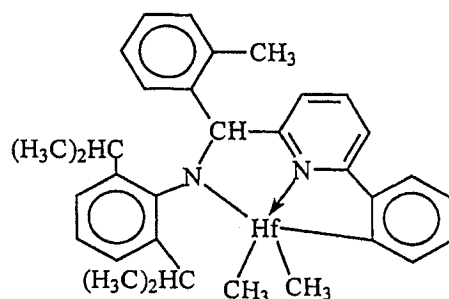
[0117] 催化剂 (A1) 是 [N-(2,6- 二 (1- 甲基乙基) 苯基) 酰胺基] (2- 异丙基苯基) ( $\alpha$ - 萘 -2- 二基 (6- 吡啶 -2- 二基) 甲烷)] 铪二甲基,其是依据 W003/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024 (2003 年 5 月 2 日申请) 及 W0 04/24740 的教示制造。

[0118]

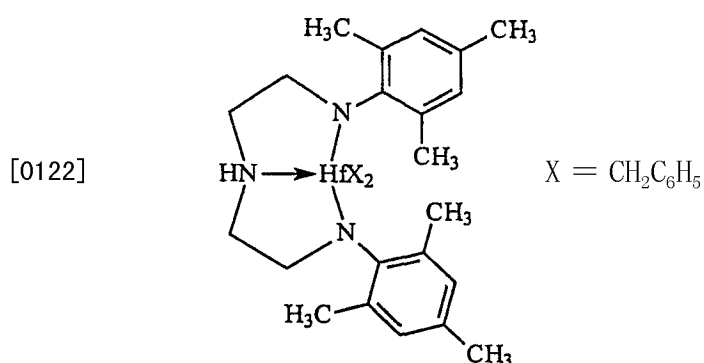


[0119] 催化剂 (A2) 是 [N-(2,6- 二 (1- 甲基乙基) 苯基) 酰胺基] (2- 甲基苯基) (1, 2- 亚苯基 - (6- 吡啶 -2- 二基) 甲烷) 铪二甲基,其是依据 W0 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024 (2003 年 5 月 2 日申请) 及 W0 04/24740 的教示制造。

[0120]

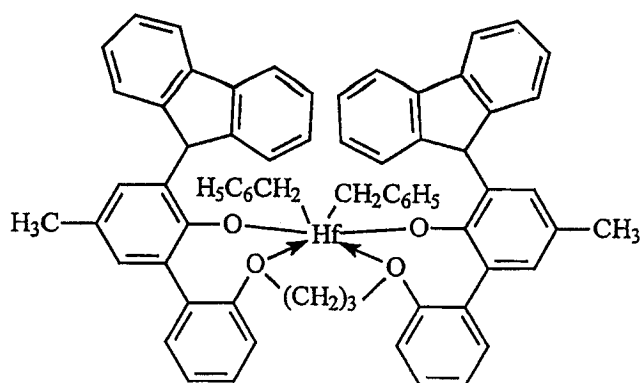


[0121] 催化剂 (A3) 是双 [N, N'''-(2,4,6-三(甲基苯基)酰胺基) 乙二胺] 铪二苯甲基。



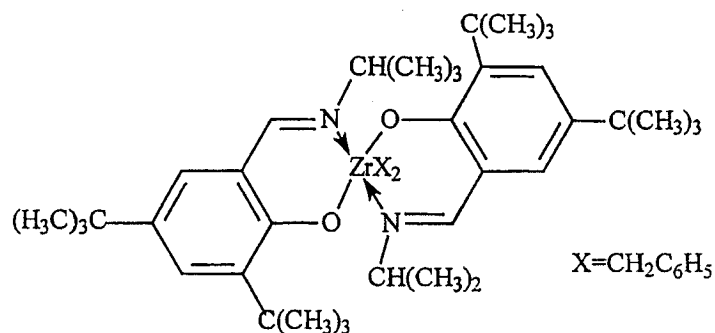
[0123] 催化剂 (A4) 是双 (2-酰氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基) 环己烷-1,2-二基锆 (IV) 二苯甲基, 其实质上是依据 US-A-2004/0010103 的教导制备。

[0124]



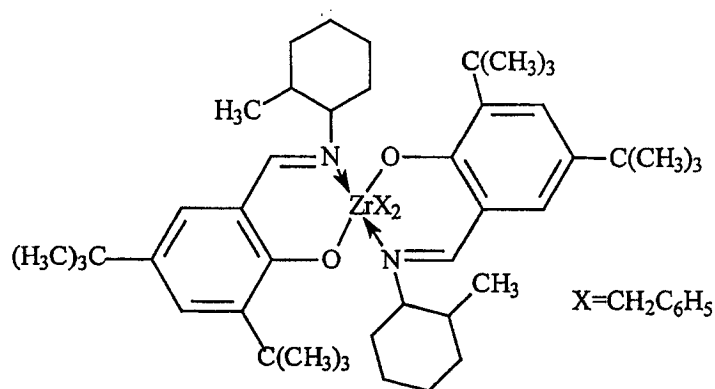
[0125] 催化剂 (B1) 是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-酰氧基)锆二苯甲基

[0126]



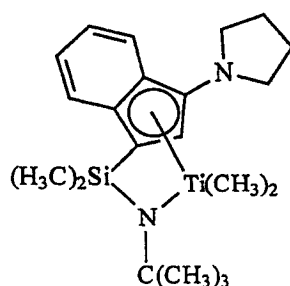
[0127] 催化剂 (B2) 是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(2-甲基环己基)-亚胺基)甲基)(2-酰氧基)锆二苯甲基

[0128]



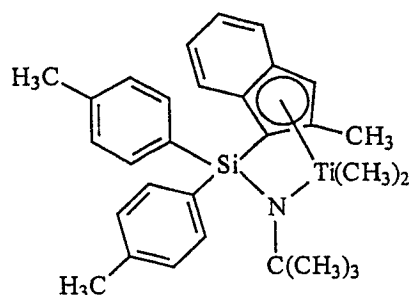
[0129] 催化剂 (C1) 是 (叔丁基酰胺基) 二甲基 (3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 硅烷钛二甲基, 其实质上依据 USP 6,268,444 号案的技术制造。

[0130]



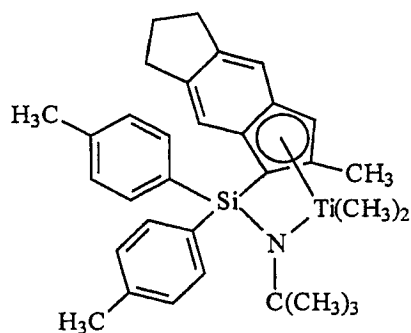
[0131] 催化剂 (C2) 是 (叔丁基酰胺基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 硅烷钛二甲基, 其是实质上依据 US-A-2003/004286 的教示制造。

[0132]



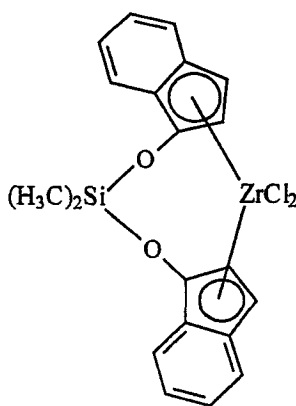
[0133] 催化剂 (C3) 是 (叔丁基酰胺基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-s-茚基-1-基) 硅烷钛二甲基, 其是实质上依据 US-A-2003/004286 的教示制造。

[0134]



[0135] 催化剂 (D1) 是双(二甲基二硅氧烷)(茚-1-基)锆二氯化物, 可得自 Sigma-Aldrich:

[0136]



[0137] 穿梭剂使用的穿梭剂包含二乙基锌、二(异丁基)锌、二(正己基)锌、三乙基铝、三辛基铝、三乙基镓、异-丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基铝双(二(三甲基硅烷基)酰胺)、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)、双(正十八烷基)异丁基铝、异丁基铝双(二(正戊基)酰胺)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)、正-辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺)、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)、乙基铝二(双(三甲基硅烷基)酰胺)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环戊烷酰胺)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物、乙基锌(2,6-二苯基苯氧化物), 及乙基锌(叔丁氧化物)。

[0138] 较优选地, 前述方法是采用连续溶液方法的形式, 使用不能相互转化的数种催化剂形成嵌段共聚物, 特别是多嵌段共聚物, 较优选是两种或更多种单体(特别是乙烯及  $C_{3-20}$  烯烃或环烯烃, 且最特别是乙烯及  $C_{4-20}$   $\alpha$ -烯烃)的线性多嵌段共聚物。即, 催化剂在化学上是不同。在连续溶液聚合反应条件下, 此方法理想上适于以高单体转化率聚合单体混合物。在这些聚合反应条件下, 与链生长相比, 自链穿梭剂至催化剂的穿梭变有利, 且多嵌段共聚物(特别是线性多嵌段共聚物)以高效率形成。

[0139] 本发明的共聚体可区别于经由依序的单体添加、流动性催化剂、阴离子性或阳离子性活聚合反应技术制造的传统无规共聚物、聚合物的物理掺合物, 及嵌段共聚物。特别地, 与相等结晶性或模量的相同单体及单体含量的无规共聚物相比, 本发明共聚体具有较

好（较高）的耐热性（以熔点测量）、较高 TMA 透入温度、较高的高温抗张强度，和 / 或较高的高温转矩贮能模量（通过动态机械分析确定）。与含有相同单体及单体含量的无规共聚物相比，本发明其聚体具有较低的压缩变定（特别是在高温时）、较低的应力松弛、较高的耐蠕变性、较高的撕裂强度、较高的耐粘连性、由于较高结晶化（固化）温度造成的较快的建立（setup）、较高回复性（特别是在高温时）、较好的耐磨性、较高的回缩力，及较好的油及填料接受性。

[0140] 本发明的共聚体也展现独特的结晶化及分支分布的关系。即，本发明共聚体在使用 CRYSTAF 及 DSC 测量的最高峰温度（其是熔化热的函数）间具有相对较大的差异，特别是与相等整体密度的含有相同单体及单体水平的无规共聚物或聚合物的物理掺合物（诸如，高密度聚合物及较低密度共聚物的掺合物）相比时。认为本发明的共聚体的独特特征是由于聚合物主干内嵌段中的共聚单体的独特分布。特别地，本发明共聚体可包含交错的具不同共聚单体含量的嵌段（包含同聚物嵌段）。本发明共聚体也可包含具不同密度或共聚单体含量的聚合物嵌段的数量和 / 或嵌段尺寸的分布，其是 Schultz-Flory 型分布。此外，本发明共聚体也具有独特的峰熔点及结晶温度分布，其实质上是与聚合物密度、模量及形态无关。在一较优选具体实施方案，聚合物的微结晶顺序证明区别于无规或嵌段共聚物的特性球晶及薄片，即使在少于 1.7 或甚至少于 1.5，降至少于 1.3 的 PDI 值时。

[0141] 再者，本发明共聚体可使用影响嵌段程度或水平的技术制造。即，每一种聚合物嵌段或链段的共聚单体量及长度可通过控制催化剂及穿梭剂的比例及型式与聚合反应温度及其它聚合反应变量而改变。此现象的惊人益处是发现当嵌段度增加时，形成聚合物的光学性质、撕裂强度，及高温回复性质被改良。特别地，当聚合物的平均嵌段数增加时，浊度减少，而清澈度、撕裂强度及高温回复性质增加。通过选择具有所需链转移能力（高穿梭速率具低链终止终止水平）的穿梭剂及催化剂的组合，其它型式的聚合物终止可有效地被抑制。因此，极少（若有的话）的  $\beta$ -氢化物去除在依据本发明具体实施方案的乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚单体混合物的聚合反应中观察到，且形成的结晶嵌段是高度（或实质上完全）的线性，拥有极少或无长链分支。

[0142] 具高结晶链端部的聚合物可依据本发明具体实施方案任选地制造。在弹性体的应用，降低以无定形嵌段终止的聚合物量会降低结晶区域上的分子间稀释作用。此结果可通过选择对氢或其它链终止剂具适当响应的链穿梭剂及催化剂而获得。特别地，若产生高结晶性聚合物的催化剂比产生较低结晶性聚合物链段（诸如，经由较高共聚单体合并，区域误差，或无规立构聚合物的形成）的聚合物更易链终止（诸如，通过使用氢），高度结晶的聚合物链段会优先位于聚合物的终端部分。不仅形成的端基结晶，而且在终止时，形成高结晶性聚合物的催化剂位点再次可用于再次引发聚合物形成。因此，起始形成的聚合物是另一高结晶性的聚合物链段。因此，形成的多嵌段共聚物的两端优先地是高结晶性。

[0143] 用于本发明具体实施方案的乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体较优选是乙烯与至少一种  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃的共聚体。乙烯与  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃的共聚物是特别优选。共聚体可进一步包含  $C_4$ - $C_{18}$  二烯烃和 / 或烯基苯。用于与乙烯进行聚合反应的适当不饱和共聚单体包含，例如，乙烯不饱和单体、共轭或非共轭的二烯、聚烯、烯基苯等。这些共聚单体的例子包含  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃，诸如，丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。1-丁烯及 1-辛烯是特别优选。其它适合的单体包含苯乙烯、

以卤基或烷基取代的苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯,及环烷(例如,环戊烯、环己烯,及环辛烯)。

[0144] 虽然乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是较优选聚合物,但其它的乙烯/烯烃聚合物也可被使用。此处使用的烯烃是指具有至少一个碳-碳双键的基于不饱和烃的化合物家族。依催化剂选择而定,任何烯烃可用于本发明具体实施方案。较优选地,适当的烯烃是含有乙烯不饱和的 $C_3$ - $C_{20}$ 脂肪族及芳香族化合物,与环状化合物,诸如,环丁烯、环戊烯、二环戊二烯,及降冰片烯,不受限地包含在5及6位置被 $C_1$ - $C_{20}$ 烃基或环烷基取代的降冰片烯。也包含这些烯烃的混合物,与这些烯烃与 $C_4$ - $C_{40}$ 二烯烃化合物的混合物。

[0145] 烯烃单体的例子不受限地包含丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯,及1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、环戊烯、环己烯、二环戊二烯、环辛烯、 $C_4$ - $C_{40}$ 二烯,不受限地包含1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯,其它 $C_4$ - $C_{40}$  $\alpha$ -烯烃等。在某些具体实施方案, $\alpha$ -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯,或其混合物。虽然任何含有乙烯基的任何烃可能可用在本发明具体实施方案,但实际上的问题(诸如,单体可获得性、成本,以及从形成的聚合物中轻易移除未反应单体的能力)在单体的分子量变太高时会变得更加严重。

[0146] 在本文中所述的聚合反应方法是适于制造包含单亚乙烯基芳香族单体(包含苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯等)的烯烃聚合物。特别地,包含乙烯及苯乙烯的共聚体可通过此处的技术制造。任选地,可制造具有改良性质的共聚物,其包含乙烯、苯乙烯及 $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃,任选地包含 $C_4$ - $C_{20}$ 二烯。

[0147] 适合的非共轭二烯单体可为具有6至15个碳原子的直链、分支或环状的烃二烯。适合的非共轭二烯的例子不受限地包含直链非环状二烯,诸如,1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯,支链非环状二烯,诸如,5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯,及二氢杨梅烯及二氢葑烯(dihydroocinenene)的混合异构物,单环脂环二烯,诸如,1,3-环戊二烯;1,4-环己二烯;1,5-环辛二烯,及1,5-环十二碳二烯,多环脂环稠合及桥接的环二烯,诸如,四氢茚、甲基四氢茚、二环戊二烯、二环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯;烯基、亚烷基、环烯基及环亚烷基的降冰片烯,诸如,5-甲撑基-2-降冰片烯(MNB);5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯,及降冰片二烯。通常上用以制造EPDM的二烯中,特别优选的二烯是1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-甲撑基-2-降冰片烯(MNB),及二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB),及1,4-己二烯(HD)。

[0148] 一类可依据本发明具体实施方案制造的所需聚合物是乙烯、 $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃(特别是丙烯)及任选一种或多种二烯单体的弹性体共聚体。用于本发明具体实施方案的较优选 $\alpha$ -烯烃是以化学式 $CH_2=CHR^*$ 指示,其中, $R^*$ 是1至12个碳原子的线性或分支的烷基。适合的 $\alpha$ -烯烃的例子不受限地包含丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯,及1-辛烯。特别较优选的 $\alpha$ -烯烃是丙烯。基于丙烯的聚合物一般涉及EP或EPDM聚合物的领域。用于制造这些聚合物(特别是多嵌段EPDM型聚合物)的适合二烯包含含有

4 至 20 个碳原子的共轭或非共轭的直链或支链状、环状,或多环状的二烯。较优选的二烯包含 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亚己基-2-降冰片烯、二环戊二烯、环己二烯,及 5-亚丁基-2-降冰片烯。特别较优选的二烯是 5-亚己基-2-降冰片烯。

[0149] 因为含有二烯的聚合物包含交替式的含有较大或较小量的二烯(包括不含)及  $\alpha$ -烯烃(包括不含)的链段或嵌段,可在未损失其后聚合物性质的情况下降低二烯及  $\alpha$ -烯烃的总量。即,因为二烯及  $\alpha$ -烯烃单体是优先被合并并在聚合物的一种型式嵌段内,而非均匀或随机地合并在整个聚合物内,因此,可被更有效率地利用,且其后,聚合物的交联密度可被较优选地控制。这些可交联弹性体及固化产物具有有利性质,包含较高的抗张强度及较优选的弹性回复。

[0150] 在某些具体实施方案,以两种催化剂制造的合并不同共聚单体量的本发明共聚体具有 95 : 5 至 5 : 95 的由此形成的嵌段重量比例。弹性体聚合物所需地具有 20 至 90% 的乙烯含量,0.1 至 10% 的二烯含量,及 10 至 80% 的  $\alpha$ -烯烃含量,其是以聚合物总重量为基准计。进一步较优选地,多嵌段弹性体聚合物具有 60 至 90% 的乙烯含量,0.1 至 10% 的二烯含量,及 10 至 40% 的  $\alpha$ -烯烃含量,其是以聚合物总重量为基准计。较优选的聚合物是高分子量聚合物,其具有 10,000 至约 2,500,000,较优选是 20,000 至 500,000,更优选是 20,000 至 350,000 的重均分子量 ( $M_w$ ),及少于 3.5,更优选是少于 3.0 的多分散性,及 1 至 250 的门尼 (Mooney) 粘度 (ML(1+4) 125°C)。更优选地,这些聚合物具有 65 至 75% 的乙烯含量,0 至 6% 的二烯含量,及 20 至 35% 的  $\alpha$ -烯烃含量。

[0151] 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体可通过在其聚合物结构内合并至少一种官能团而官能化。例示的官能团可包含例如乙烯不饱和单及二官能性的羧酸、乙烯不饱和单及二官能性羧酸酐、其盐及其酯。这些官能团可接枝至乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚体,或可与乙烯及任选的额外共聚单体共聚形成乙烯、官能性共聚单体及任选的其它共聚单体的共聚体。用于使官能团接枝至聚乙烯上的手段是描述在,例如,美国专利第 4,762,890、4,927,888 及 4,950,541 号案,这些专利案的公开内容在此被全部并入以供参考之用。一种特别有用的官能团是马来酸酐。

[0152] 存在于官能性共聚体内的官能团的量可改变。官能团通常上可以至少约 1.0 重量%,较优选是至少约 5 重量%,且更优选是至少约 7 重量%的量存在于共聚物型的官能化共聚体。官能团通常上是以少于约 40 重量%,较优选是少于约 30 重量%,且更优选是少于约 25 重量%的量存在于共聚物型式的官能化共聚体。

[0153] 测试方法

[0154] 在下列实施例,下列分析技术被使用:

[0155] 用于样品 1-4 及 A-C 的 GPC 方法

[0156] 装设定为 160°C 的加热针的自动化液体处理的机械臂被用以添加足够的用 300ppm Ionol 稳定的 1,2,4-三氯苯至每一种干燥的聚合物样品,产生 30 毫克 / 毫升的最后浓度。小的玻璃搅拌棒被置入每一管内,且样品在以 250rpm 旋转的加热轨道摇动器上加热至 160°C 持续 2 小时。然后,使用自动化液体处理的机械臂及设定为 160°C 的加热针将浓缩的聚合物溶液稀释至 1 毫克 / 毫升。

[0157] Symyx Rapid GPC 系统被用以确定每一样品的分子量数据。设定为 2.0 毫升 / 分钟流速的 Gilson 350 泵被用以通过呈串联式置放且加热至 160°C 的三个 Plgel 10 微米

( $\mu\text{m}$ ) 混合式 B 300mm $\times$ 7.5mm 管柱, 泵取作为移动相的以 300ppm Ionol 稳定以氦吹扫的 1,2-二氯苯。Polymer LabsELS 1000 检测器与设定为 250 $^{\circ}\text{C}$  的蒸发器、设定为 165 $^{\circ}\text{C}$ , 及在 60–80psi (400–600kPa) 压力设定为 1.8SLM 的氮流速的喷雾器一起使用。聚合物样品加热至 160 $^{\circ}\text{C}$ , 且使用液体处理的机械臂及加热针将每一样品注射至 250  $\mu\text{l}$  回路内。使用二切换式回路及重迭注射的一系列分析聚合物样品被使用。样品数据被收集且使用 Symyx Epoch<sup>TM</sup> 软件分析。峰以手工积分且对聚苯乙烯标准物校正曲线未经校正地报导分子量信息。

[0158] 标准 CRYSTAF 方法

[0159] 分支分布是通过结晶化分析分级 (CRYSTAF) 使用可购自 PolymerChar, Valencia, Spain 的 CRYSTAF 200 单元确定。样品溶于 160 $^{\circ}\text{C}$  的 1,2,4 三氯苯 (0.66 毫克 / 毫升) 持续 1 小时, 且在 95 $^{\circ}\text{C}$  稳定 45 分钟。以 0.2 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟的冷却速率使取样温度范围从 95 至 30 $^{\circ}\text{C}$ 。红外线检测器用于测量聚合物溶液浓度。累积的可溶性浓度是在温度下降聚合物结晶时测量。累积分布的分析衍化反映聚合物的短链分布。

[0160] 是通过包含于 CRYSTAF 软件 (2001. b. 版, PolymerChar, Valencia, Spain) 的峰分析模块鉴别 CRYSTAF 峰温度及面积。CRYSTAF 峰发现路径 (finding routine) 确定了作为  $dW/dT$  曲线的最大值的峰温度及衍化曲线的鉴别峰的任一侧上的最大正偏移间的面积。为计算 CRYSTAF 曲线, 较优选的处理参数是以 70 $^{\circ}\text{C}$  的温度极限及高于 0.1 温度极限且低于 0.3 温度极限的平滑参数。

[0161] DSC 标准方法 (排除样品 1-4 及 A-C)

[0162] 差式扫描量热法结果是使用装设 RCS 冷却附件及自动取样器的 TAI Q1000 型 DSC 确定。50 毫升 / 分钟的氮吹扫气体流被使用。在压制机内在约 175 $^{\circ}\text{C}$  将样品压成薄膜并熔融, 然后, 以空气冷却至室温 (25 $^{\circ}\text{C}$ )。然后, 3–10 毫克的材料切成 6mm 直径的圆盘, 准确地称重, 置在轻铝锅内 (约 50 毫克), 然后, 卷曲关闭。以下列温度分布研究样品的热行为。样品快速加热至 180 $^{\circ}\text{C}$ , 且维持等温 3 分钟以移除任何先前的热历史。然后, 样品以 10 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟的冷却速率冷却至 -40 $^{\circ}\text{C}$ , 且在 -40 $^{\circ}\text{C}$  维持 3 分钟。然后, 样品以 10 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟加热速率加热至 150 $^{\circ}\text{C}$ 。记录冷却及第二次加热曲线。

[0163] 通过相对于 -30 $^{\circ}\text{C}$  与熔融终止之间绘出的线性基线的热流速 (W/g) 最大值测量 DSC 熔融峰。熔化热通过使用线性基线以 -30 $^{\circ}\text{C}$  及熔融终止间的熔融曲线下的面积测量熔化热。

[0164] GPC 方法 (排除样品 1-4 及 A-C)

[0165] 凝胶渗透色谱系统是由 Polymer Laboratories PL-210 型或 Polymer Laboratories PL-220 型仪器的任一者所组成。在 140 $^{\circ}\text{C}$  操作管柱及旋转格室。使用三个 Polymer Laboratories 10-微米混合式 -B 管柱。溶剂是 1,2,4-三氯苯。样品在 50 毫升的含有 200ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的溶剂内以 0.1 克聚合物的浓度制备。样品通过在 160 $^{\circ}\text{C}$  轻微搅拌 2 小时而制备。所用的注射体积是 100 微升, 且流速是 1.0 毫升 / 分钟。

[0166] 使用 21 个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物 (分子量范围是 580 至 8,400,000, 且是以 6 个“鸡尾酒式”混合物排列, 且每个分子量间具有至少 10 个分隔) 校正 GPC 管柱组。标准物是购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于等于或大于 1,000,000 的分

子量,以 50 毫升溶剂内 0.025 克制备聚苯乙烯标准物,且对于小于 1,000,000 分子量,以 50 毫升溶剂内以 0.05 克制备。在 80℃溶解聚苯乙烯标准物,并温和搅拌 30 分钟。窄标准物混合物先操作,且以最高分子量组分递减的顺序以使降解达到最小。使用下列方程式(如 Williams 及 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) 所述)将聚苯乙烯标准物的峰分子量转化成聚乙烯分子量:

[0167]  $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$

[0168] 使用 Viscotek TriSEC 软件 3.0 版进行聚乙烯等量分子量计算。

[0169] 压缩变定

[0170] 压缩变定是依据 ASTM D 395 测量。通过堆放 3.2mm、2.0mm 及 0.25mm 厚的 25.4mm 直径的圆盘至达成 12.7mm 总厚度而制备样品。在下列条件下以热压机模制的 12.7 厘米 × 12.7 厘米的压模成型板材上切割圆盘:在 190℃以 0 压力持续 3 分钟,其后在 190℃以 86MPa 持续 2 分钟,其后以 86MPa 的冷流水冷却压制机内部。

[0171] 密度

[0172] 依据 ASTM D 1928 制备用于测量密度的样品。使用 ASTM D 792, 方法 B, 在 1 小时样品压制内进行测量。

[0173] 挠曲 / 割线模量 / 贮能模量

[0174] 使用 ASTM D 1928 将样品压模成型。依据 ASTM D-790 测量挠曲及 2%割线模量。依据 ASTM D 5026-01 或等效的技术测量贮能模量。

[0175] 光学性质

[0176] 使用热压机 (Carver #4095-4PR1001R 型) 将 0.4mm 厚的膜压模成型。丸粒被置于聚四氟乙烯片材之间,在 55psi (380kPa) 在 190℃加热 3 分钟,其后在 1.3MPa 进行 3 分钟,然后在 2.6MPa 进行 3 分钟。然后,在压制机内以 1.3MPa 的流动冷水冷却膜 1 分钟。经压模成型的膜被用于光学测量、抗张行为、回复,及应力松弛。

[0177] 使用 ASTM D 1746 指定的 BYK Gardner Haze-gard 测量透明度。

[0178] 使用 ASTM D-2457 指定的 BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° 测量 45° 光泽。

[0179] 使用以 ASTM D 1003 程序 A 为基础的 BYK Gardner Haze-gard 测量内部浊度。矿物油被施用在膜表面以移除表面刮痕。

[0180] 机械性质 - 抗张,滞后现象,撕裂

[0181] 使用 ASTM D 1708 微抗张样本而测量单轴张力的应力 - 应变行为。以 Instron 在 21℃以 500%分<sup>-1</sup>拉伸样品。以 5 样品的平均报导抗张强度及断裂延伸率。

[0182] 使用 ASTM D 1708 微抗张样品以 Instron™ 仪器自周期性载荷至 100%及 300%应变而确定 100%及 300%的滞后现象。在 21℃时以 267%分钟<sup>-1</sup> 载荷及卸荷样品 3 周期。在 300%及 80℃使用环境室进行周期性实验。在 80℃实验,在测试前,样品在测试温度平衡 45 分钟。在 21℃, 300%应变的周期性实验,记录第一次卸荷周期的 150%应变的收缩应力。所有实验的回复百分率从第一次卸荷周期使用载荷回至基线时的应变计算。回复百分率定义为:

[0183]

$$\text{回复}\% = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

[0184] 其中,  $\varepsilon_f$  是周期性载荷的应变, 且  $\varepsilon_s$  是第一次卸荷周期期间载荷回至基线时的应变。

[0185] 在 50% 应变及 37℃ 和 12 小时条件下, 使用装设环境室的 Instron™ 仪器测量应力松弛。计量尺寸是 76mm × 25mm × 0.4mm。在环境室内在 37℃ 平衡 45 分钟后, 样品以 333% 分钟<sup>-1</sup> 拉伸至 50% 应变。记录应力与 12 小时时间的函数。12 小时后使用下列方程式计算应力松弛百分率:

[0186]

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

[0187] 其中,  $L_0$  是时间为 0 时 50% 应变的载荷, 且  $L_{12}$  是在 12 小时后 50% 应变的载荷。

[0188] 在具有 0.88g/cc 或更少的密度的样品上使用 Instron™ 仪器进行抗张切口撕裂实验。几何是由 76mm × 13mm × 0.4mm 的计量段组成, 且在样品长度一半处具有切入样品内的 2mm 切口。样品在 21℃ 以 508mm 分钟<sup>-1</sup> 拉伸至断裂。以在高达最大载荷时的应变的应力 - 伸长曲线下的面积计算撕裂能量。记录至少 3 样品的平均。

[0189] TMA

[0190] 在 30mm 直径 × 3.3mm 厚的压模成型圆盘 (在 180℃ 及 10MPa 模制压力进行 5 分钟, 然后以空气骤冷而形成) 上进行热机械分析 (透入温度)。所用仪器是 TMA 7, 其是 Perkin-Elmer 的品牌。在此测试, 以 1N 力量将具有 1.5mm 半径尖部的探针 (P/N N519-0416) 施力至样品圆盘表面。温度以 5℃ / 分钟自 25℃ 上升。测量探针透入距离与温度的函数。在探针已透入样品内 1mm 时结束实验。

[0191] DMA

[0192] 在压模成型的圆盘 (其是在热压制机内以 180℃ 及 10MPa 压力进行 5 分钟, 然后在压制机内以 90℃ / 分钟的水冷却而形成) 上测量动态机械分析 (DMA)。使用装设于扭转测试的双悬臂夹具的 ARES 控制式应变流变计 (TA Instruments) 进行测试。

[0193] 1.5mm 的板材被压制并切成 32 × 12mm 尺寸的条材。样品二端部夹置在间隔 10mm (夹持间隔  $\Delta L$ ) 的夹具之间, 且施加 -100℃ 至 200℃ 的连续温度阶段 (每阶段是 5℃)。在每一温度, 以 10rad/s 的角度频率测量扭转模量  $G'$ , 应变振幅维持在 0.1% 与 4% 之间, 以确保转矩足够且测量维持在线性状态。

[0194] 维持 10 克的起始静态力 (自动张力模式) 以避免在热膨胀发生时样品内松弛。因此, 夹持间隔  $\Delta L$  随温度而增加, 特别是高于聚合物样品的熔点或软化点时。在最大温度时或当夹具间的间隙达 65mm 时停止测试。

[0195] 熔体指数

[0196] 依据 ASTM D 1238, 条件 190℃ / 2.16kg 测量熔体指数, 或  $I_2$ 。也依据 ASTM D 1238, 条件 190℃ / 10kg 测量熔体指数, 或  $I_{10}$ 。

[0197] ATREF

[0198] 依据美国专利第 4,798,081 号案及 Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; 聚乙烯及乙烯共聚物内的分支分布的确定 (Determination of Branching

Distributions in Polyethylene and EthyleneCopolymers), J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982) (其等在此被全部并入以供参考之用) 所述的方法进行分析温度上升洗脱分级 (ATREF) 分析。欲被分析的组合物溶于三氯苯, 且在含有惰性载体 (不锈钢丸粒) 的管柱内通过以  $0.1^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$  的冷却速率使温度缓慢降至  $20^{\circ}\text{C}$  而结晶。管柱装设红外线检测器。然后, 通过使洗脱溶剂 (三氯苯) 的温度以  $1.5^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$  的速率从  $20^{\circ}\text{C}$  缓慢增加至  $120^{\circ}\text{C}$  使结晶的聚合物样品自管柱洗脱出而产生 ATREF 色谱曲线。

[0199]  $^{13}\text{C}$  NMR 分析

[0200] 通过使约 3 克的四氯乙烷- $d^2$ /邻二氯苯的 50/50 混合物添加至在 10mm NMR 管件内的 0.4 克样品而制备样品。样品是通过使管件及其内容物加热至  $150^{\circ}\text{C}$  而溶解及均质化。使用 JEOL Eclipse™ 400MHz 光谱计或 Varian Unity Plus™ 400MHz 光谱计 (相对应在 100.5MHz 的  $^{13}\text{C}$  共振频率) 收集数据。使用每一数据档案 6 秒脉冲重复延迟的 4000 个瞬变而获得数据。为达成用于量化分析的最小信噪比, 将数个数据档案加在一起。光谱宽度是 25,000Hz, 且最小档案尺寸是 32K 数据点。在  $130^{\circ}\text{C}$  以 10mm 宽谱带探针分析样品。使用 Randall 三合一方法 (Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989), 在此以全文并入本案说明书中以供参考) 确定共聚单体结合。

[0201] 通过 TREF 的聚合物分级

[0202] 通过在  $160^{\circ}\text{C}$  搅拌 4 小时使 15-20 克的聚合物溶于 2 升 1,2,4-三氯苯 (TCB) 而进行大规模的 TREF 分级。通过 15psig (100kPa) 氮气将聚合物溶液置于 3 英寸  $\times$  4 英尺 (7.6 厘米  $\times$  12 厘米) 钢管柱上, 该钢管柱被 30-40 筛目 (600-425  $\mu\text{m}$ ) 球状技术质量的玻璃珠 (可购自 Potters Industries, HC 30Box 20, Brownwood, TX, 76801) 及不锈钢, 0.028" (0.7mm) 直径的切线丸粒 (可购自 Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120) 的 60 : 40 (v : v) 混合物填充。管柱浸渍在起始设定为  $160^{\circ}\text{C}$  的热控制油套管内。管柱先弹道式冷却至  $125^{\circ}\text{C}$ , 然后, 以  $0.04^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$  缓慢冷却至  $20^{\circ}\text{C}$ , 且维持 1 小时。以约 65 毫升 / 分钟引入新的 TCB, 同时以  $0.167^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$  增加温度。

[0203] 将来自制备 TREF 管柱的约 2000 毫升的部分洗脱物收集在 16 个站 (热级分收集器) 内。使用旋转式蒸发器将聚合物浓缩成每一级分直到剩余约 50 至 100 毫升的聚合物溶液。在添加过量甲醇、过滤及冲洗 (约 300-500 毫升的甲醇, 包含最终冲洗) 前将浓缩的溶液静置隔夜。在 3 位置真空辅助过滤站使用 5.0  $\mu\text{m}$  聚四氟乙烯涂覆的滤纸 (可得自 Osmonics Inc., Cat#Z50WP04750) 上进行过滤步骤。经过滤的级分在  $60^{\circ}\text{C}$  真空炉内干燥隔夜, 且在进一步测试前在分析天平上称重。

[0204] 熔体强度

[0205] 通过使用装设具约 45 度入口角度的 2.1mm 直径的 20 : 1 模具的毛细流变计测量熔体强度 (MS)。样品在  $190^{\circ}\text{C}$  平衡 10 分钟后, 以 1 英吋 / 分钟 (2.54 厘米 / 分钟) 的速度操作活塞。标准测试温度是  $190^{\circ}\text{C}$ 。以 2.4mm / 秒<sup>2</sup> 的加速度将样品单轴向地拉伸至位于模具下 100mm 的一组加速夹 (accelerating nips)。记录所需的抗张力与夹辊的导出速度的函数。测试期间达到的最大抗张力定义为熔体强度。在展现拉伸共振的聚合物熔融物的情况中, 拉伸共振开始前的抗张力被作为熔体强度。是以厘牛顿 (cN) 记录熔体强度。

[0206] 催化剂

[0207] “隔夜”一词被使用时是指约 16-18 小时的时间, “室温”一词是指  $20-25^{\circ}\text{C}$  的温度,

且“混合烷”一词是指可购自 ExxonMobil Chemical Company 的商品名为 Isopar E® 者的可购得的 C<sub>6-9</sub> 脂肪族烃的混合物。当此处的化合物名称与其结构代表式不一致时,应参考结构代表式。在干燥氮氛围内使用干燥箱技术进行所有金属络合物的合成及所有筛选实验的制备。使用的所有溶剂是 HPLC 等级,且在使用前干燥。

[0208] MMAO 是指经改性的甲基铝氧烷,可购自 Akzo-Noble Corporation 的以三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。

[0209] 催化剂 (B1) 的制备是以如下进行。

[0210] (a) 制备 (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)甲基亚胺

[0211] 3,5-二-叔丁基水杨醛(3.00 克)添加至 10 毫升的异丙基胺。溶液快速变成亮黄色。在环境温度搅拌 3 小时后,挥发性物质在真空下移除,产生亮黄色结晶固体(97%产率)。

[0212] (b) 制备 1,2-双(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-酰氧基)锆二苯甲基

[0213] 将(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(605 毫克,2.2 毫摩尔)在 5 毫升甲苯内的溶液缓慢添加至 Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>(500 毫克,1.1 毫摩尔)在 50 毫升甲苯内的溶液。形成的暗黄色溶液搅拌 30 分钟。在减压下移除溶剂,产生呈微红棕色固体的所需产物。

[0214] 催化剂 (B2) 的制备是以如下进行。

[0215] a) 制备 (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺

[0216] 2-甲基环己基胺(8.44 毫升,64.0 毫摩尔)溶于甲醇(90 毫升),且添加二-叔丁基水杨醛(10.00 克,42.67 毫摩尔)。反应混合物搅拌 3 小时,然后,冷却至 -25℃ 持续 12 小时。形成的黄色固体沉淀物通过过滤收集,且以冷甲醇(2×15 毫升)清洗,然后,在减压下干燥,产量是 11.17 克的黄色固体。<sup>1</sup>H NMR 与作为异构物混合物的所需产物一致。

[0217] b) 制备双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)锆二苯甲基

[0218] 将(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(7.63 克,23.2 毫摩尔)在 200 毫升甲苯内的溶液缓慢添加至 Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>(5.28 克,11.6 毫摩尔)在 600 毫升甲苯内的溶液。形成的暗黄色溶液在 25℃ 搅拌 1 小时。溶液用 680 毫升甲苯进一步稀释,产生具有 0.00783M 浓度的溶液。

[0219] 助催化剂 1 四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C<sub>14-18</sub>烷基)铵盐(其后称为脂肪族伯胺硼酸盐)的混合物,其实质上如美国专利第 5,919,9883 号案的实施例 2 所公开的,通过长链三烷基胺(Armeen™M2HT,可得自 Akzo-Nobel, Inc.)、HCl 及 Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 反应而制备。

[0220] 助催化剂 2 双(三(五氟苯基)-铝烷)-2-十一烷基咪唑烷的混合 C<sub>14-18</sub> 烷基二甲基铝盐,依据美国专利第 6,395,671 号案的实施例 16 制备。

[0221] 穿梭剂所用的穿梭剂包含二乙基锌(DEZ, SA1)、二(异丁基)锌(SA2)、二(正己基)锌(SA3)、三乙基铝(TEA, SA4)、三辛基铝(SA5)、三乙基镓(SA6)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)(SA7)、异丁基铝双(二(三甲基硅烷基)酰胺)(SA8)、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、双(正十八烷基)异丁基铝(SA10)、异丁基铝双(二(正戊基)

酰胺) (SA11)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物) (SA12)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺) (SA13)、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物) (SA14)、乙基铝二(双(三甲基硅烷基)酰胺) (SA15)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺) (SA16)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺) (SA17)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物) (SA18)、乙基铝(2,6-二苯基苯氧化物) (SA19), 及乙基铝(叔丁基氧化物) (SA20)。

[0222] 实施例 1-4, 比较例 A-C

[0223] 一般的高物料通过量的平行聚合反应条件

[0224] 使用可得自 Symyx technologies, Inc. 的高物料通过量的平行聚合反应反应器 (PPR) 进行聚合反应, 且实质上依据美国专利第 6, 248, 540、6, 030, 917、6, 362, 309、6, 306, 658, 及 6, 316, 663 号案而操作。在 130°C 且在 200psi (1.4MPa) 以根据需要通过乙烯且使用 1.2 当量的助催化剂 1 (以所用的总催化剂为基准计) (当 MMAO 存在时是 1.1 当量) 进行乙烯共聚合反应。一系列的聚合反应在含有 48 个呈 6×8 数组的单独反应器单元 (其装设预先称重的玻璃管) 的平行压力反应器 (PPR) 内进行。每一反应器单元内的操作体积是 6000 μm。通过单独搅拌桨提供搅拌以控制每一单元的温度及压力。单体气体及骤灭气体直接以管线送入 PPR 单元内, 且通过自动阀控制。通过机械臂使用注射器将液体试剂添加至每一反应器单元, 且贮存器溶剂是混合烷。添加顺序是混合烷溶剂 (4 毫升)、乙烯、1-辛烯共聚单体 (1 毫升)、助催化剂 1 或助催化剂 1/MMAO 混合物、穿梭剂, 及催化剂或催化剂混合物。当助催化剂 1 及 MMAO 的混合物或二催化剂的混合物被使用时, 在添加至反应器前立即在小玻璃瓶内预混合试剂。当试剂在实验中省略时, 维持上述其它添加顺序。聚合反应进行约 1-2 分钟, 至达到预定的乙烯消耗为止。以 CO 骤灭后, 反应器被冷却, 且玻璃管被拆卸。管件被转移至离心/真空干燥单元, 且在 60°C 干燥 12 小时。称重含有干燥聚合物的管件, 且此重量与容器重量间的差产生聚合物净产量。结果列于表 1。在表 1 及此申请案的其它处, 比较化合物以星号 (\*) 表示。

[0225] 实施例 1-4 证明通过本发明合成线性嵌段共聚物, 通过形成极窄的 MWD 证实, 当 DEZ 存在时基本上是单峰共聚物, 且缺乏 DEZ 时是双峰宽分子量分布的产物 (个别制备的聚合物的混合物)。由于已知催化剂 (A1) 可合并比催化剂 (B1) 更多的辛烯, 通过分支或密度而区分本发明所形成的共聚物的不同嵌段或链段。

[0226] 表 1

| 实施例       | 催化剂(A1)<br>(μmol) | 催化剂(B1)<br>(μmol) | 助催化剂<br>(μmol) | MMAO<br>(μmol) | 穿梭<br>剂 (μmol) | 产量 (g) | Mn     | Mw/Mn             | 己基 <sup>1</sup> |
|-----------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|--------|--------|-------------------|-----------------|
| A*        | 0.06              | -                 | 0.066          | 0.3            | -              | 0.1363 | 300502 | 3.32              | -               |
| B*        | -                 | 0.1               | 0.110          | 0.5            | -              | 0.1581 | 36957  | 1.22              | 2.5             |
| [0227] C* | 0.06              | 0.1               | 0.176          | 0.8            | -              | 0.2038 | 45526  | 5.30 <sup>2</sup> | 5.5             |
| 1         | 0.06              | 0.1               | 0.192          | -              | DEZ (8.0)      | 0.1974 | 28715  | 1.19              | 4.8             |
| 2         | 0.06              | 0.1               | 0.192          | -              | DEZ (80.0)     | 0.1468 | 2161   | 1.12              | 14.4            |
| 3         | 0.06              | 0.1               | 0.192          | -              | TEA (8.0)      | 0.208  | 22675  | 1.71              | 4.6             |
| 4         | 0.06              | 0.1               | 0.192          | -              | TEA (80.0)     | 0.1879 | 3338   | 1.54              | 9.4             |

[0228] <sup>1</sup> 每 1000 个碳的 C<sub>6</sub> 或更高链的含量

[0229] <sup>2</sup> 双峰分子量分布

[0230] 发现相较于以缺乏穿梭剂而制得的聚合物, 依据本发明制造的聚合物具有相对较窄的多分散性 (Mw/Mn), 及较大的嵌段共聚物含量 (三聚物、四聚物, 或更大)。

[0231] 通过参考图式确定表 1 的聚合物的进一步特性数据。更特别地, DSC 及 ATREF 结

果显示：

[0232] 实施例 1 的聚合物的 DSC 曲线显示 115.7℃ 的熔点 (T<sub>m</sub>)，且具 158.1J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 34.5℃ 显示最高峰，且具有 52.9% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 81.2℃。

[0233] 实施例 2 的聚合物的 DSC 曲线显示具 109.7℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰，且具 214.0J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 46.2℃ 显示最高峰，且具有 57.0% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 63.5℃。

[0234] 实施例 3 的聚合物的 DSC 曲线显示具 120.7℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰，且具 160.1J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 66.1℃ 显示最高峰，且具有 71.8% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 54.6℃。

[0235] 实施例 4 的聚合物的 DSC 曲线显示具 104.5℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰，且具 170.7J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 30℃ 显示最高峰，且具有 18.2% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 74.5℃。

[0236] 比较例 A 的 DSC 曲线显示 90.0℃ 的熔点 (T<sub>m</sub>)，且具 86.7J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 48.5℃ 显示最高峰，且具有 29.4% 的峰面积。这些数值皆与低密度的树脂一致。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 41.8℃。

[0237] 比较例 B 的 DSC 曲线显示 129.8℃ 的熔点 (T<sub>m</sub>)，且具 237.0J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 82.4℃ 显示最高峰，且具有 83.7% 的峰面积。这些数值皆与高密度的树脂一致。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 47.4℃。

[0238] 比较例 C 的 DSC 曲线显示 125.3℃ 的熔点 (T<sub>m</sub>)，且具 143.0J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 81.8℃ 显示最高峰，且具有 34.7% 的峰面积，且在 52.4℃ 具有较低结晶峰。这两个峰间的间隔与高结晶及低结晶聚合物的存在一致。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 43.5℃。

[0239] 实施例 5-19, 比较例 D-F, 连续溶液聚合反应, 催化剂 A1/B2+DEZ

[0240] 在装设内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器进行连续溶液聚合反应。将纯化的混合烷溶液 (Isopar™ E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、2.70 磅/小时 (1.22kg/小时) 的乙烯、1-辛烯及氢 (若使用) 供应至装设用于温度控制的套管及内部热偶的 3.8 升反应器。通过质流控制器测量到达反应器的溶剂供料。变速隔膜泵控制到达反应器的溶剂流速及压力。在泵排放时，侧流被用于提供用于催化剂及助催化剂 1 注射管线及反应器搅拌器的冲洗流。通过 Micro-Motion 质流量计测量这些流动，且通过控制阀或通过手工调整针阀而测量。剩余溶剂与 1-辛烯、乙烯，及氢 (若被使用) 混合，且供应至反应器。使用质流控制器根据需要将氢输送至反应器。在进入反应器前，通过使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。此液流进入反应器底部。使用泵及质流量计计量催化剂组分溶液，且与催化剂冲洗溶剂混合并引入反应器底部。在 500psig (3.45Mpa) 以全液体操作反应器，并剧烈搅拌。产品经由反应器顶部的出口管线移除。反应器的所有出口管线以水蒸气示踪且绝缘。通过与任何稳定剂或其它添加剂一起添加少量的水至出口管线且使混合物通过静式混合器而停止聚合反应。然后，在脱挥发前使产物流通过热交换器而加热。通过使用脱挥发压缩机及水冷式粒化器挤压而回收聚合物产物。方法细节及结果列于表 2。选择的聚合物性质列于表 3。

[0241]

表2 制备示例聚合物的方法细节

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

\* 比较例，非本发明实施例

1 标准 cm<sup>3</sup>/min

2. [N-(2, 6-二(1-甲基乙基)苯基)酞胺基] (2-异丙基苯基) (α-萘-2-二基) (6-吡啶-2-基) 甲烷) ] 铅二甲基

3. 双-(1-(2-甲基环己基)乙基) (2-酞氨基-3, 5-二(叔丁基)苯基) 亚胺基) 错二甲苯基

4. 反应器内之摩尔比例

5. 聚合物生产速度

6. 反应器内之乙烯转化百分率

7 效率，千克聚合物/克M，其中M=g III + g Zr

[0242]

表3 示例聚合物的性能

| 实施<br>例 | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | I <sub>2</sub> | I <sub>10</sub> | I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub> | M <sub>w</sub><br>(g/mol) | Mn<br>(g/mol) | Mw/Mn | 熔化热<br>(J/g) | T <sub>m</sub><br>(°C) | T <sub>c</sub><br>(°C) | T <sub>CRYSTAF</sub><br>(°C) | T <sub>m</sub> -<br>T <sub>CRYSTAF</sub><br>(°C) | CRYSTAF<br>峰面积<br>(%) |
|---------|----------------------------|----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------|---------------|-------|--------------|------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| D*      | 0.8627                     | 1.5            | 10.0            | 6.5                             | 110,000                   | 55,800        | 2.0   | 32           | 37                     | 45                     | 30                           | 7                                                | 99                    |
| E*      | 0.9378                     | 7.0            | 39.0            | 5.6                             | 65,000                    | 33,300        | 2.0   | 183          | 124                    | 113                    | 79                           | 45                                               | 95                    |
| F*      | 0.8895                     | 0.9            | 12.5            | 13.4                            | 137,300                   | 9,980         | 13.8  | 90           | 125                    | 111                    | 78                           | 47                                               | 20                    |
| 5       | 0.8786                     | 1.5            | 9.8             | 6.7                             | 104,600                   | 53,200        | 2.0   | 55           | 120                    | 101                    | 48                           | 72                                               | 60                    |
| 6       | 0.8785                     | 1.1            | 7.5             | 6.5                             | 109600                    | 53300         | 2.1   | 55           | 115                    | 94                     | 44                           | 71                                               | 63                    |
| 7       | 0.8825                     | 1.0            | 7.2             | 7.1                             | 118,500                   | 53,100        | 2.2   | 69           | 121                    | 103                    | 49                           | 72                                               | 29                    |
| 8       | 0.8828                     | 0.9            | 6.8             | 7.7                             | 129,000                   | 40,100        | 3.2   | 68           | 124                    | 106                    | 80                           | 43                                               | 13                    |
| 9       | 0.8836                     | 1.1            | 9.7             | 9.1                             | 129600                    | 28700         | 4.5   | 74           | 125                    | 109                    | 81                           | 44                                               | 16                    |
| 10      | 0.8784                     | 1.2            | 7.5             | 6.5                             | 113,100                   | 58,200        | 1.9   | 54           | 116                    | 92                     | 41                           | 75                                               | 52                    |
| 11      | 0.8818                     | 9.1            | 59.2            | 6.5                             | 66,200                    | 36,500        | 1.8   | 63           | 114                    | 93                     | 40                           | 74                                               | 25                    |
| 12      | 0.8700                     | 2.1            | 13.2            | 6.4                             | 101,500                   | 55,100        | 1.8   | 40           | 113                    | 80                     | 30                           | 83                                               | 91                    |
| 13      | 0.8718                     | 0.7            | 4.4             | 6.5                             | 132,100                   | 63,600        | 2.1   | 42           | 114                    | 80                     | 30                           | 81                                               | 8                     |
| 14      | 0.9116                     | 2.6            | 15.6            | 6.0                             | 81,900                    | 43,600        | 1.9   | 123          | 121                    | 106                    | 73                           | 48                                               | 92                    |
| 15      | 0.8719                     | 6.0            | 41.6            | 6.9                             | 79,900                    | 40,100        | 2.0   | 33           | 114                    | 91                     | 32                           | 82                                               | 10                    |
| 16      | 0.8758                     | 0.5            | 3.4             | 7.1                             | 148,500                   | 74,900        | 2.0   | 43           | 117                    | 96                     | 48                           | 69                                               | 65                    |
| 17      | 0.8757                     | 1.7            | 11.3            | 6.8                             | 107,500                   | 54,000        | 2.0   | 43           | 116                    | 96                     | 43                           | 73                                               | 57                    |
| 18      | 0.9192                     | 4.1            | 24.9            | 6.1                             | 72,000                    | 37,900        | 1.9   | 136          | 120                    | 106                    | 70                           | 50                                               | 94                    |
| 19      | 0.9344                     | 3.4            | 20.3            | 6.0                             | 76,800                    | 39,400        | 1.9   | 169          | 125                    | 112                    | 80                           | 45                                               | 88                    |

[0243] 如先前实施例般通过 DSC 及 ATREF 测试形成的聚合物。结果如下：

[0244] 实施例 5 的聚合物的 DSC 曲线显示具 119.6℃熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 60.0J/g 的熔

化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 47.6℃ 显示最高峰,且具有 59.5% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 72.0℃。

[0245] 实施例 6 的聚合物的 DSC 曲线显示具 115.2℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 60.4J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 44.2℃ 显示最高峰,且具有 62.7% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 71.0℃。

[0246] 实施例 7 的聚合物的 DSC 曲线显示具 121.3℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 69.1J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 49.2℃ 显示最高峰,且具有 29.4% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 72.1℃。

[0247] 实施例 8 的聚合物的 DSC 曲线显示具 123.5℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 67.9J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 80.1℃ 显示最高峰,且具有 12.7% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 43.4℃。

[0248] 实施例 9 的聚合物的 DSC 曲线显示具 124.6℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 73.5J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 80.8℃ 显示最高峰,且具有 16.0% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 43.8℃。

[0249] 实施例 10 的聚合物的 DSC 曲线显示具 115.6℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 60.7J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 40.9℃ 显示最高峰,且具有 52.4% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 74.7℃。

[0250] 实施例 11 的聚合物的 DSC 曲线显示具 113.6℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 70.4J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 39.6℃ 显示最高峰,且具有 25.2% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 74.1℃。

[0251] 实施例 12 的聚合物的 DSC 曲线显示具 113.2℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 48.9J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线显示无等于或高于 30℃ 的峰。(用于进一步计算目的, T<sub>crystaf</sub> 因此设定为 30℃)。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 83.2℃。

[0252] 实施例 13 的聚合物的 DSC 曲线显示具 114.4℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 49.4J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 33.8℃ 显示最高峰,且具有 7.7% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 84.4℃。

[0253] 实施例 14 的聚合物的 DSC 曲线显示具 120.8℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 127.9J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 72.9℃ 显示最高峰,且具有 92.2% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 47.9℃。

[0254] 实施例 15 的聚合物的 DSC 曲线显示具 114.3℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 36.2J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 32.3℃ 显示最高峰,且具有 9.8% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 82.0℃。

[0255] 实施例 16 的聚合物的 DSC 曲线显示具 116.6℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 44.9J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 48.0℃ 显示最高峰,且具有 65.0% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 68.6℃。

[0256] 实施例 17 的聚合物的 DSC 曲线显示具 116.0℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 47.0J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 43.1℃ 显示最高峰,且具有 56.8% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 72.9℃。

[0257] 实施例 18 的聚合物的 DSC 曲线显示具 120.5℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 141.8J/g 的

熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 70.0℃ 显示最高峰,且具有 94.0% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 50.5℃。

[0258] 实施例 19 的聚合物的 DSC 曲线显示具 124.8℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 174.8J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 79.9℃ 显示最高峰,且具有 87.9% 的峰面积。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 45.0℃。

[0259] 比较例 D 的聚合物的 DSC 曲线显示具 37.3℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 31.6J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线显示无等于或高于 30℃ 的峰。这些数值皆与低密度的树脂一致。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 7.3℃。

[0260] 比较例 E 的聚合物的 DSC 曲线显示具 124.0℃ 熔点 (T<sub>m</sub>) 的峰,且具 179.3J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 79.3℃ 显示最高峰,且具 94.6% 峰面积。这些数值皆与高密度的树脂一致。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 44.6℃。

[0261] 比较例 F 的聚合物的 DSC 曲线显示 124.8℃ 的熔点 (T<sub>m</sub>),且具 90.4J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 77.6℃ 显示最高峰,且具有 19.5% 的峰面积。此二峰间的间隔与高结晶及低结晶聚合物的存在一致。DSC T<sub>m</sub> 与 T<sub>crystaf</sub> 间的差是 47.2℃。

[0262] 物理性质测试

[0263] 评估聚合物样品的物理性质,诸如耐高温性质(以 TMA 温度测试证实)、丸粒粘连强度、高温回复性、高温压缩变定及贮能模量比例 ( $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ )。数种可购得的产品被包含在此测试:比较例 G\* 是实质上线性的乙烯/1-辛烯共聚物 (AFFINITY®, 可得自陶氏化学公司),比较例 H\* 是弹性的基本线性的乙烯/1-辛烯共聚物 (AFFINITY® EG8100, 可得自陶氏化学公司),比较例 I 是基本线性的乙烯/1-辛烯共聚物 (AFFINITY® PL1840, 可得自陶氏化学公司),比较例 J 是氢化的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯的三嵌段共聚物 (KRATON™G1652, 可得自 KRATON Polymers),比较例 K 是热塑性硫化物 (TPV, 含有分散于其内的聚烯烃掺合物的交联弹性体)。结果列于表 4。

[0264] 表 4 高温机械性质

[0265]

| 实施<br>例 | TMA-1mm<br>透入<br>(°C) | 丸粒黏着强度<br>lb/ft <sup>2</sup> (kPa) | G' (25°C)/<br>G' (100°C) | 300%应变<br>回复 (80°C)<br>(%) | 压缩变定<br>(70°C)<br>(%) |
|---------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------|
| D*      | 51                    | -                                  | 9                        | 失败                         | -                     |
| E*      | 130                   | -                                  | 18                       | -                          | -                     |
| F*      | 70                    | 141(6.8)                           | 9                        | 失败                         | 100                   |
| 5       | 104                   | 0(0)                               | 6                        | 81                         | 49                    |
| 6       | 110                   | -                                  | 5                        | -                          | 52                    |
| 7       | 113                   | -                                  | 4                        | 84                         | 43                    |
| 8       | 111                   | -                                  | 4                        | 失败                         | 41                    |
| 9       | 97                    | -                                  | 4                        | -                          | 66                    |
| 10      | 108                   | -                                  | 5                        | 81                         | 55                    |
| 11      | 100                   | -                                  | 8                        | -                          | 68                    |
| 12      | 88                    | -                                  | 8                        | -                          | 79                    |
| 13      | 95                    | -                                  | 6                        | 84                         | 71                    |
| 14      | 125                   | -                                  | 7                        | -                          | -                     |

|    |     |           |    |    |     |
|----|-----|-----------|----|----|-----|
| 15 | 96  | -         | 5  | -  | 58  |
| 16 | 113 | -         | 4  | -  | 42  |
| 17 | 108 | 0(0)      | 4  | 82 | 47  |
| 18 | 125 | -         | 10 | -  | -   |
| 19 | 133 | -         | 9  | -  | -   |
| G* | 75  | 463(22.2) | 89 | 失败 | 100 |
| H* | 70  | 213(10.2) | 29 | 失败 | 100 |
| I* | 111 | -         | 11 | -  | -   |
| J* | 107 | -         | 5  | 失败 | 100 |
| K* | 152 | -         | 3  | -  | 40  |

[0266] 在表 4, 比较例 F(其是由使用催化剂 A1 及 B1 的同时聚合反应形成的两种聚合物的物理掺合物) 具有约 70℃的 1mm 透入温度, 而实施例 5-9 具有 100℃或更高的 1mm 透入温度。再者, 实施例 10-19 皆具有大于 85℃的 1mm 透入温度, 且大部分具有大在 90℃或甚至大于 100℃的 1mmTMA 温度。这表明与物理掺合物相比, 新型聚合物具有在较高温度时的较佳的尺寸稳定性。比较例 J(商用 SEBS) 具有约 107℃的良好 1mmTMA 温度, 但其具有约 100%

的极差（高温 70℃）压缩变定，且在高温（80℃）和 300%应变回复下也无法回复（样品断裂）。因此，此例示的聚合物具有即使在某些可购得的高性能热塑性弹性体也不可获得的独特的性质组合。

[0267] 相似地，表 4 对于本发明聚合物显示 6 或更少的低（良好）的贮能模量比例， $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ ，而物理掺合物（比较例 F）具有 9 的贮能模量比例，相似密度的无规乙烯/辛烯共聚物（比较例 G）具有大于一个数值等级的贮能模量比例（89）。所需地，聚合物的贮能模量比例尽可能接近 1。这些聚合物相对较不受温度影响，且由这些聚合物制得的制品可在广温度范围有用地使用。此低贮能模量比例及与温度无关的特征在弹性体应用中特别有用，诸如，在压敏性粘合剂制剂。

[0268] 表 4 的数据也证明本发明聚合物拥有改良的丸粒粘连强度。特别地，实施例 5 具有 0Ma 的丸粒粘连强度，意味着与显示相当大粘连的比较例 F 及 G 相比，其在测试条件下自由流动。粘连强度是重要的，因为具有大粘连强度的聚合物的大量运送可造成产品在贮存或运送时结块或粘结在一起，造成差的处理性质。

[0269] 本发明聚合物的高温（70℃）压缩变定一般是良好的，意思是一般是少于约 80%，较优选是少于约 70%，且特别是少于约 60%。相反地，比较例 F、G、H 及 J 皆具有 100%的 70℃压缩变定（最大可能值，表示无回复）。良好的高温压缩变定（低数值）对于诸如垫片、窗框、o- 型环等的应用是特别需要的。

[0270]

表5 环境温度机械性能

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

1. 在51cm/min时测试  
2. 在38°C下测量12小时

[0271] 表5显示新型聚合物与各种比较聚合物在环境温度时的机械性质结果。可看出本发明聚合物在依据ISO 4649测试时具有良好耐磨性,一般显示少于约90mm<sup>3</sup>,较优选是少于

约  $80\text{mm}^3$ ，且特别是少于约  $50\text{mm}^3$  的体积损失。在此测试，较高数值表示较高体积损失和较低耐磨性。

[0272] 本发明聚合物的通过抗张切口撕裂强度测量的撕裂强度一般是  $1000\text{mJ}$  或更高，如表 5 所示。本发明聚合物的撕裂强度可高达  $3000\text{mJ}$ ，或甚至高达  $5000\text{mJ}$ 。比较聚合物一般具有不高于  $750\text{mJ}$  的撕裂强度。

[0273] 表 5 也显示本发明聚合物具有比某些比较样品更佳的在  $150\%$  应变时的回缩应力（由更高的回缩应力值证明）。比较例 F、G 及 H 在  $150\%$  应变时具有  $400\text{kPa}$  或更少的回缩应力值，而本发明聚合物在  $150\%$  应变时具有  $500\text{kPa}$ （实施例 11）至高达约  $1100\text{kPa}$ （实施例 17）的回缩应力值。具有高于  $150\%$  回缩应力值的聚合物在弹性应用中是相当有用的，诸如，弹性纤维及织物，特别是非机织的织物。其它应用包含尿片、卫生用品及医疗用衣物的束腰带应用，诸如，垂悬带及弹性带。

[0274] 表 5 也显示，例如，与比较例 G 相比较，本发明聚合物的应力松弛（在  $50\%$  应变）也被改良（更少）。较低的应力松弛意味着，在需要在体温下长时间维持弹性性能的应用中（例如尿片及其它衣物），该聚合物较好地维持其力。

[0275] 光学测试

[0276] 表 6 聚合物光学性质

[0277]

| 实施例 | 内部浊度 (%) | 透明度 (%) | $45^\circ$ 光泽度 (%) |
|-----|----------|---------|--------------------|
| F*  | 84       | 22      | 49                 |
| G*  | 5        | 73      | 56                 |
| 5   | 13       | 72      | 60                 |
| 6   | 33       | 69      | 53                 |
| 7   | 28       | 57      | 59                 |
| 8   | 20       | 65      | 62                 |
| 9   | 61       | 38      | 49                 |
| 10  | 15       | 73      | 67                 |
| 11  | 13       | 69      | 67                 |
| 12  | 8        | 75      | 72                 |
| 13  | 7        | 74      | 69                 |
| 14  | 59       | 15      | 62                 |

|    |    |    |    |
|----|----|----|----|
| 15 | 11 | 74 | 66 |
| 16 | 39 | 70 | 65 |
| 17 | 29 | 73 | 66 |
| 18 | 61 | 22 | 60 |
| 19 | 74 | 11 | 52 |
| G* | 5  | 73 | 56 |
| H* | 12 | 76 | 59 |
| I* | 20 | 75 | 59 |

[0278] 表 6 中报导的光学性质是以实质缺乏取向的压模成型膜为基础。由于自聚合反应中使用的链穿梭剂量变化而造成的结晶尺寸变化,聚合物的光学性质可在广范围变化。

#### [0279] 多嵌段共聚物的萃取

[0280] 进行实施例 5、7 及比较例 E 的聚合物的萃取研究。在实验中,将聚合物样品称重于多孔玻璃萃取套管内,且装配在 Kumagawa 型萃取器内。用氮气吹扫具有样品的萃取器,且将 350 毫升的二乙基醚注入 500 毫圆底烧瓶。然后,烧瓶装配至萃取器。加热醚并同时搅拌。在醚开始冷凝在套管内时记录时间,且在氮气下进行萃取 24 小时。此时,停止加热,且使溶液冷却。留在萃取器内的任何醚回到烧瓶。在环境温度时在真空下蒸发烧瓶内的醚,且以氮气吹干形成的固体。使用己烷连续清洗将任何残质转移至经称重的瓶内。然后,使用另外的氮气吹扫而蒸发混合的己烷清洗物,且在 40℃ 的真空下使残质干燥隔夜。使用氮气吹干萃取器内的任何剩余醚。

[0281] 然后,将注入 350 毫升己烷的第二个干净圆底烧瓶与萃取器连接。己烷被加热回流并搅拌,且在己烷第一次被注意到冷凝至套管内后维持回流 24 小时。然后,停止加热,并使烧瓶冷却。将萃取器内剩余的任何己烷转移回到烧瓶。通过在环境温度时在真空下蒸发而移除己烷,且使用连续的己烷清洗将烧瓶内剩余的任何残质转移至经称重的瓶内。通过氮气吹扫而蒸发烧瓶内的己烷,且在 40℃ 时真空干燥残质隔夜。

[0282] 将萃取后留在套管内的聚合物样品自套管转移至经称重的瓶内,且在 40℃ 真空干燥隔夜。结果包含在表 7。

[0283] 表 7

[0284]

| 样品                    | 重量<br>(g) | 醚可溶物<br>(g) | 醚可溶物<br>(%) | C <sub>8</sub><br>摩尔<br>百分比 <sup>1</sup> | 己烷<br>可溶物<br>(g) | 己烷可溶物<br>(%) | C <sub>8</sub><br>摩尔<br>百分比 <sup>1</sup> | 残余<br>C <sub>8</sub> 摩尔<br>百分比 <sup>1</sup> |
|-----------------------|-----------|-------------|-------------|------------------------------------------|------------------|--------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 比较例<br>F <sup>*</sup> | 1.097     | 0.063       | 5.69        | 12.2                                     | 0.245            | 22.35        | 13.6                                     | 6.5                                         |
| 实施例 5                 | 1.006     | 0.041       | 4.08        | -                                        | 0.040            | 3.98         | 14.2                                     | 11.6                                        |
| 实施例 7                 | 1.092     | 0.017       | 1.59        | 13.3                                     | 0.012            | 1.10         | 11.7                                     | 9.9                                         |

[0285] 1 由 <sup>13</sup>C NMR 确定

[0286] 另外的聚合物实施例 19A-J,连续溶液聚合反应,催化剂 A1/B2+DEZ

[0287] 对于实施例 19A-I

[0288] 在计算机控制的充份混合反应器内进行连续溶液聚合反应。纯化的混合烷溶剂 (Isopar<sup>TM</sup>E,可得自 ExxonMobil Inc.)、乙烯、1-辛烯,及氢 (若被使用) 被混合且供应至 27

加仑的反应器。通过质流控制器测量到达反应器的供料。进入反应器前,通过使用以乙二醇冷却的热交换器控制供料流的温度。使用泵及质流计计量催化剂组分溶液。在约 550psig 压力以全液体运行反应器。离开反应器时,将水及添加剂注射至聚合物溶液内。水使催化剂水解,并终止聚合反应。然后,在二阶段脱挥发的制备中加热后反应器溶液。在脱挥发处理期间移除溶剂及未反应的单体。将聚合物熔融物泵取至用于水下丸粒切割的模具。

[0289] 对于实施例 19J

[0290] 在计算机控制的装有内部搅拌器的充份高压釜反应器内进行连续溶液聚合反应。将纯化的混合烷溶剂 (Isopar<sup>TM</sup>E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、乙烯 (2.70 磅 / 小时 (1.22 千克 / 小时)、1-辛烯, 及氢 (若被使用) 供应至 3.8 升的反应器, 此反应器配备有用于温度控制的外套及内部热电偶。通过质流控制器测量到达反应器的溶剂供料。变速膜式泵控制到达反应器的溶剂的流速及压力。在泵的排出口, 取侧流以提供催化剂及助催化剂注入管线及反应器搅拌器的冲洗流。这些冲洗流是是通过 Micro-Motion 质流计测量, 通过控制阀控制, 或通过针孔阀手动调整。将剩余的溶剂与 1-辛烯、乙烯, 以及氢 (若被使用) 混合并供料至反应器。在需要时使用质流控制器用于输送氢至反应器。进入反应器前, 通过使用热交换器控制溶剂 / 单体溶液的温度。此溶液流进入反应器的底部。使用泵及质流计测量催化剂组分溶液, 并与催化剂冲洗溶剂组合, 且引入反应器的底部。反应器是在 550psig (3.45MPa) 下, 伴随剧烈搅拌, 以全液体运行。经由反应器顶部的排出管线移除产物。来自反应器的所有排出管线为蒸汽示踪且绝缘的。通过添加少量的水, 连同任何稳定剂或其它添加物进入排出管线来终止聚合反应, 且使混合物通过静态搅拌器。接着通过在脱挥发前通过热交换器来加热产物流。使用脱挥发挤压机及水冷式造粒机挤压来回收聚合物产物。

[0291] 处理细节及结果列于表 8。选定的聚合物性质列于表 9A-C 表。

[0292] 在第 9B 表中, 本发明的实施例 19F 及 19G 显示在 500% 伸长量后约 65-70% 应变的低瞬时变定。

[0293]

表 8 聚合条件

| 实施<br>例 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>lb/h | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub><br>lb/h | 溶剂<br>lb/h | H <sub>2</sub><br>scm <sup>1</sup> | T<br>°C | 催化<br>剂<br>Al <sub>2</sub><br>浓度<br>ppm | 催化<br>剂<br>A1<br>流速<br>lb/h | 催化<br>剂<br>B2<br>浓度<br>ppm | 催化<br>剂<br>B2<br>流速<br>lb/h | DEZ<br>浓度<br>wt% | DEZ<br>流速<br>lb/h | 助催化<br>剂<br>1<br>浓度<br>ppm | 助催化<br>剂<br>1<br>流速<br>lb/h | 助催化<br>剂<br>2<br>浓度<br>ppm | 助催化<br>剂<br>2<br>流速<br>lb/h | 聚合<br>物<br>中<br>的<br>Zn <sup>4</sup><br>ppm | 聚合<br>速度 <sup>5</sup><br>lb/h | 转化<br>率 <sup>6</sup><br>wt% | 聚合<br>物<br>wt% | 效<br>率 <sup>7</sup> |
|---------|---------------------------------------|----------------------------------------|------------|------------------------------------|---------|-----------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|---------------------|
| 19A     | 55.29                                 | 32.03                                  | 323.03     | 101                                | 120     | 600                                     | 0.25                        | 200                        | 0.42                        | 3.0              | 0.70              | 4500                       | 0.65                        | 525                        | 0.33                        | 248                                         | 83.94                         | 88.0                        | 17.28          | 297                 |
| 19B     | 53.95                                 | 28.96                                  | 325.3      | 577                                | 120     | 600                                     | 0.25                        | 200                        | 0.55                        | 3.0              | 0.24              | 4500                       | 0.63                        | 525                        | 0.11                        | 90                                          | 80.72                         | 88.1                        | 17.2           | 295                 |
| 19C     | 55.53                                 | 30.97                                  | 324.37     | 550                                | 120     | 600                                     | 0.216                       | 200                        | 0.609                       | 3.0              | 0.69              | 4500                       | 0.61                        | 525                        | 0.33                        | 246                                         | 84.13                         | 88.9                        | 17.16          | 293                 |
| 19D     | 54.83                                 | 30.58                                  | 326.33     | 60                                 | 120     | 600                                     | 0.22                        | 200                        | 0.63                        | 3.0              | 1.39              | 4500                       | 0.66                        | 525                        | 0.66                        | 491                                         | 82.56                         | 88.1                        | 17.07          | 280                 |
| 19E     | 54.95                                 | 31.73                                  | 326.75     | 251                                | 120     | 600                                     | 0.21                        | 200                        | 0.61                        | 3.0              | 1.04              | 4500                       | 0.64                        | 525                        | 0.49                        | 368                                         | 84.11                         | 88.4                        | 17.43          | 288                 |
| 19F     | 50.43                                 | 34.80                                  | 330.33     | 124                                | 120     | 600                                     | 0.20                        | 200                        | 0.60                        | 3.0              | 0.74              | 4500                       | 0.52                        | 525                        | 0.35                        | 257                                         | 85.31                         | 87.5                        | 17.09          | 319                 |
| 19G     | 50.25                                 | 33.08                                  | 325.61     | 188                                | 120     | 600                                     | 0.19                        | 200                        | 0.59                        | 3.0              | 0.54              | 4500                       | 0.51                        | 525                        | 0.16                        | 194                                         | 83.72                         | 87.5                        | 17.34          | 333                 |
| 19H     | 50.15                                 | 34.87                                  | 318.17     | 58                                 | 120     | 600                                     | 0.21                        | 200                        | 0.66                        | 3.0              | 0.70              | 4500                       | 0.52                        | 525                        | 0.70                        | 259                                         | 83.21                         | 88.0                        | 17.46          | 312                 |
| 19I     | 55.02                                 | 34.02                                  | 323.59     | 53                                 | 120     | 600                                     | 0.44                        | 200                        | 0.74                        | 3.0              | 1.72              | 4500                       | 0.70                        | 525                        | 1.65                        | 600                                         | 86.63                         | 88.0                        | 17.6           | 275                 |
| 19J     | 7.46                                  | 9.04                                   | 50.6       | 47                                 | 120     | 150                                     | 0.22                        | 76.7                       | 0.36                        | 0.5              | 0.19              | -                          | -                           | -                          | -                           | -                                           | -                             | -                           | -              | -                   |

1. 标准 cm<sup>3</sup>/min
2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基](2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷)给二甲基
3. 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰胺基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)给二甲基
4. 通过质量平衡计算的最终产物内的ppm
5. 聚合物生产率
6. 反应器内之乙烯转化重量百分率
7. 效率, 千克聚合物/克M, 其中g M=g II f + g Z

[0294]

表9A 聚合物物理性质

| 实施<br>例 | 密度<br>(g/cc) | I2   | I10  | I10/I2 | Mw (g/mol) | Mn (g/mol) | Mw/Mn | 熔化热<br>(J/g) | Tm (°C) | Tc (°C) | TCRYSTAF<br>(°C) | Tm-<br>TCRYSTAF<br>(°C) | CRYSTAF<br>峰面积<br>(wt%) |
|---------|--------------|------|------|--------|------------|------------|-------|--------------|---------|---------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| 19A     | 0.8781       | 0.9  | 6.4  | 6.9    | 123700     | 61000      | 2.0   | 56           | 119     | 97      | 46               | 73                      | 40                      |
| 19B     | 0.8749       | 0.9  | 7.3  | 7.8    | 133000     | 44300      | 3.0   | 52           | 122     | 100     | 30               | 92                      | 76                      |
| 19C     | 0.8753       | 5.6  | 38.5 | 6.9    | 81700      | 37300      | 2.2   | 46           | 122     | 100     | 30               | 92                      | 8                       |
| 19D     | 0.8770       | 4.7  | 31.5 | 6.7    | 80700      | 39700      | 2.0   | 52           | 119     | 97      | 48               | 72                      | 5                       |
| 19E     | 0.8750       | 4.9  | 33.5 | 6.8    | 81800      | 41700      | 2.0   | 49           | 121     | 97      | 36               | 84                      | 12                      |
| 19F     | 0.8652       | 1.1  | 7.5  | 6.8    | 124900     | 60700      | 2.1   | 27           | 119     | 88      | 30               | 89                      | 89                      |
| 19G     | 0.8649       | 0.9  | 6.4  | 7.1    | 135000     | 64800      | 2.1   | 26           | 120     | 92      | 30               | 90                      | 90                      |
| 19H     | 0.8654       | 1.0  | 7.0  | 7.1    | 131600     | 66900      | 2.0   | 26           | 118     | 88      | -                | -                       | -                       |
| 19I     | 0.8774       | 11.2 | 75.2 | 6.7    | 66400      | 33700      | 2.0   | 49           | 119     | 99      | 40               | 79                      | 13                      |
| 19J     | 0.8995       | 5.6  | 39.4 | 7.0    | 75500      | 29900      | 2.5   | 101          | 122     | 106     | -                | -                       | -                       |

[0295]

表9B 压制膜的聚合物物理性质

| 实施例 | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 熔体指数<br>(g/10 min) | 100%应变后<br>的瞬时应变<br>(%) | 300%应变后<br>的瞬时应变<br>(%) | 500%应变后<br>的瞬时应变<br>(%) | 100%后的回复<br>(%) | 300%后的回复<br>(%) | 500%后的回复<br>(%) |
|-----|----------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 19A | 0.878                      | 0.9                | 15                      | 63                      | 131                     | 85              | 79              | 74              |
| 19B | 0.877                      | 0.88               | 14                      | 49                      | 97                      | 86              | 84              | 81              |
| 19F | 0.865                      | 1                  | -                       | -                       | 70                      | -               | 87              | 86              |
| 19G | 0.865                      | 0.9                | -                       | -                       | 66                      | -               | -               | 87              |
| 19H | 0.865                      | 0.92               | -                       | 39                      | -                       | -               | 87              | -               |

表9C 示例性聚合物的平均嵌段指数<sup>1</sup>

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

1. 关于计算不通聚合物的嵌段指数的其它信息公开在美国专利申请系列号\_\_\_\_\_ (知道时补入) 中, 名为“Ethylene/ $\alpha$ olefin Block Interpolymers”, 于2006年3月15日提交, 以Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt等人的名义, 转让给陶氏环球技术公司, 在此将该公开全部引入以作参考。

2.  $Zn/C_2 \times 1000 = (Zn \text{ 供料流速} \times Zn \text{ 浓度} / 1000000 / Zn \text{ 的 } M_w) / (总 \text{ 乙烯供料流速} \times (1 \text{ 分} \text{ 级} \text{ 乙烯转化率}) / \text{乙烯的 } M_w) \times 100$ 。请注意“ $Zn/C_2 \times 1000$ ”中的“ $Zn$ ”指的是聚合过程中使用的二乙基锌 (“DEZ”) 中锌的量, 并且“ $C_2$ ”指的是聚合过程中使用的乙烯的量。

[0296] 用于膜组合物的特别有用的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体组分

[0297] 已发现到, 部分乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体在适用于膜的组合物中特别有利。举例而言, 特别有用的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体的密度 (根据 ASTM D-792 测量) 一般大于约 0.89 克/立方厘米, 尤其是约 0.89 克/立方厘米至约 0.94 克/立方厘米, 以及更优选为约 0.91 克/立方厘米至约 0.93 克/立方厘米。具有这些密度的共聚体可单独使用,

或与其它聚合物混合使用以制造适于具有有利特性的膜的组合物。

[0298] 类似地,当对于既定膜应用选择上述乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体时,一般应考虑该乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体的分子量。共聚体的分子量可便利地使用根据 ASTM D-1238,条件 190°C /2.16kg(先前已知为“条件 E”且也已知为 I<sub>2</sub>) 的熔体指数测量来指示。熔体指数是与聚合物的分子量成反比。因此,分子量愈高,熔体指数愈低,即使关系并非线性。特别有益于膜组合物的上述共聚体的熔体指数一般为约 0.1 克/10 分钟至约 1.0 克/10 分钟,较优选为约 0.2 克/10 分钟至约 0.8 克/10 分钟,以及特别是约 0.3 克/10 分钟至约 0.6 克/10 分钟。具有这些熔体指数的共聚体可单独使用,或与其它聚合物混合使用以制造适于具有有利特性的膜的组合物。

[0299] 其它有益于描述有利共聚体的分子量特征的测量包括具有较高重量的熔体指数测定,例如,对于一般例子而言,ASTM D-1238,条件 190°C /10kg(先前已知为“条件 N”且也已知为 I<sub>10</sub>)。较高重量的熔体指数测定相对于较低重量的测定的比例已知为熔体流动比例,且对于所测量的 I<sub>10</sub> 及 I<sub>2</sub> 熔体指数值而言,熔体流动比例可便利地指定为 I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>。对于特别有益于本发明的共聚体而言,熔体流动比例通常至少约 4,以及较优选为约 4 至约 10,以及更优选为约 6 至约 8。具有这些熔体流动比例的共聚体可单独使用,或与其它聚合物混合使用以制造适于具有有利特性的膜的组合物。

[0300] 包含乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体组分的组合物

[0301] 为了既定膜所选择的特定组合物将依据膜的形式、层的数目、其所需应用及所需性质而定。此类性质包括例如加工特性、强度特性、热密封特性或粘着特性。通过使用适当掺合物,可获得膜的所需性质的增进性能或改良组合。

[0302] 在一个具体实施方案中,可使用包含单一上述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体的组合物。或者,也可使用包含二种或多种上述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体(其各自具有一种或多种不同的性质)的组合物。在另一个变型中,涉及使用包含与一种或多种与其它聚合物掺合的一种或多种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体的组合物,该其它聚合物例如基本线性乙烯共聚体或均聚物(SLEP)、高压低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯/羧酸共聚物及其离聚物、聚丁烯(PB),及 $\alpha$ -烯烃聚合物,例如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚体、线性低密度聚乙烯(LLDPE)及超低密度聚乙烯,以及接枝改性的聚合物,及其组合,包括密度、MWD 和/或共聚单体的组合,例如由 Smith 在美国专利第 5,032,463 号中所描述的,该专利文献被并入本案中以供参考。对于多层膜而言,在一些情况下,较优选外膜层(在此技术领域或者称为“表皮层”或“表面层”)和/或密封材料层包含乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体、基本线性乙烯共聚体和/或均聚物,或其混合物。

[0303] 虽然通常依所需的性质而定,用于膜的较优选组合物(以组合物的总重为基准计)通常包含至少约 20 重量百分比的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体,较优选为至少约 30 重量百分比,更优选为至少约 50 重量百分比。通常其需要包含第二聚合物或利用齐格勒催化剂、限制几何催化剂或其组合所制造的聚合物掺合物。特别有用的第二聚合物包括例如 SLEP、LLDPE、LDPE 及其掺合物,例如公开在例如美国专利第 5,844,045 号、第 5,847,053 号及第 6,111,023 号中。此类聚合物购于例如 The Dow Chemical Company 及 Exxon,商标名为 AFFINITY<sup>®</sup>、Elite<sup>™</sup>、Dowlex<sup>™</sup> 及 Exact<sup>™</sup>。

[0304] 可通过任何便利的方法来制备上述的组合物。举例而言,可通过在约等于或高于一种或多种组分的熔点的温度下,混合或捏合相应的组分来制备掺合物。对绝大部分的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体组合物而言,此温度可高于 130℃,大部分一般高于 145℃,以及最优选为高于 150℃。可应用能够达到所需温度及熔融塑化混合物的通常的聚合物混合或捏合设备。这些包括碾磨机、捏合机、挤压机(单螺杆及双螺杆)、班伯里密炼机(Banbury mixers)、压延机等等。混合的顺序及方法可取决于最终组合物。也可使用班伯里间歇密炼机及连续式密炼机的组合,例如在班伯里密炼机(Banbury mixer)后接着使用碾磨机及接着使用挤压机。

[0305] 形成上述组合物的另一种方法包含以 Brian W. S. Kolthammer 及 Robert S. Cardwell 的名义公开在美国专利第 5,844,045 号的原位聚合反应,该专利文献的公开内容被全部并入本文中以供参考。美国专利第 5,844,045 号特别公开在至少一个反应器中使用至少一种均相催化剂及在至少一个反应器中使用至少一种非均相催化剂的乙烯及  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃的共聚合反应。多重反应器可以串联或并联或任何组合形式操作,其中使用至少一个反应器以制造如上述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体。在此方式中,掺合物可在溶液方法中制造,该溶液方法包含限制几何催化剂、齐格勒催化剂及其组合。此类掺合物包含例如一种或多种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体(如上文及 2004 年 3 月 17 日申请的 PCT/US2005/008917 中所述),广分子量分布的一种或多种聚合物(例如描述在美国专利第 5,847,053 号中的非均相分支的乙烯聚合物),和/或窄分子量分布的一种或多种聚合物(例如描述在美国专利第 3,645,992 号(Elston)或美国专利第 5,272,236 号中的均相聚合物)。

[0306] 当制造包含至少一种窄分子量分布的高分子量聚合物及至少一种由齐格勒催化剂所制造的广分子量分布的聚合物的掺合物时,使用串联的溶液聚合反应器的原位聚合反应可能是特别有利的。这是因为其通常要求实质溶剂以制造高分子量聚合物,而齐格勒催化剂的使用通常要求比均相催化剂更高的温度。因此,在后续反应器中利用齐格勒催化剂的较高温度将促进过量溶剂的蒸发作用。此外,使用串联溶液反应器来制造本发明的产物的另一种优点为可制造极高分子量产物(例如  $I_2$  为 0.05 克/10 分钟或更低)且掺入最终产物中,即使在没有大量反应器结垢情况下,通常无法物理地分离极高分子量产物。所以对掺合有非常高分子量组分的“掺合物”而言,因为第一种组分无法分离,通常不可能有离散或物理性掺合物。

[0307] 已发现到一些任选地与其它聚合物掺合的包含上述乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体的组合物特别适用于膜。因此,虽然乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体可单独使用,与另一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体掺合,或与一些其它聚合物掺合,通常较优选整体组合物具有特定性质。举例而言,特别有用的组合物整体密度(根据 ASTM D-792 测量)一般大于约 0.89 克/立方厘米,尤其是约 0.89 克/立方厘米至约 0.95 克/立方厘米,以及更优选为约 0.91 克/立方厘米至约 0.93 克/立方厘米,以及甚至更优选为约 0.915 克/立方厘米至约 0.927 克/立方厘米。

[0308] 类似地,一般应考虑整体组合物的分子量。整体组合物的分子量可便利地使用根据 ASTM D-1238,条件 190℃/2.16kg(先前已知为“条件 E”且也已知为  $I_2$ )的熔体指数测量来指示。熔体指数与聚合物的分子量成反比。因此,分子量愈高,熔体指数愈低,即使关

系并非线性。特别有用于膜组合物的组合物的熔体指数一般为约 0.1 克 /10 分钟至约 1.5 克 /10 分钟,较优选为约 0.2 克 /10 分钟至约 1.2 克 /10 分钟,以及特别是约 0.4 克 /10 分钟至约 1.1 克 /10 分钟。

[0309] 其它有用于描述有利组合物的分子量特征的测量包括具有较高重量的熔体指数测定,例如,对于一般例子而言,ASTM D-1238,条件 190°C /10kg( 先前已知为“条件 N”且也已知为  $I_{10}$ )。较高重量的熔体指数测定相对于较低重量的测定的比例已知为熔体流动比例,且对于所测量的  $I_{10}$  及  $I_2$  熔体指数值而言,熔体流动比例可便利地指定为  $I_{10}/I_2$ 。对于特别有用于本发明的组合物而言,熔体流动比例通常至少约 4,以及较优选为约 5 至约 11,以及更优选为约 6 至约 10。

[0310] 用于膜的特别优选的组合物通常呈现界于约 110°C 至约 140°C 之间的最高 DSC 峰,更优选为界于约 115°C 至约 130°C 之间,以及最优选为界于约 119°C 至约 126°C 之间。这些较优选组合物经常也呈现界于约 55°C 至约 95°C 之间的最高 Crystaf 峰,更优选为界于约 60°C 至约 90°C 之间,以及最优选为界于约 65°C 至约 85°C 之间。也发现用于膜的组合物的多分散性有利的是为约 1 至约 4.5,更优选为界于约 1.25 至约 4.25 之间,以及最优选为界于约 1.5 至约 3.75 之间。

[0311] 由本发明的组合物制成的膜的平均埃尔曼多夫撕裂 (ElmendorfTear) 试验 (ASTM 1922) 通常呈现至少约 185 克 / 密耳,较优选为至少约 250 克 / 密耳,更优选为至少约 400 克 / 密耳,甚至更优选为至少约 450 克 / 密耳,MD( 机械方向)。由本发明的组合物制成的膜的规范化 DART (ASTM D1709) 冲击通常呈现至少约 40 克 / 密耳,较优选为至少约 150 克 / 密耳,更优选为至少约 200 克 / 密耳,更优选为至少约 250 克 / 密耳,更优选为至少约 300 克 / 密耳,更优选为至少约 400 克 / 密耳。由本发明的组合物制成的膜的透明度 (ASTMD1746) 范围可为约 5 至约 40,较优选为 10 至约 30,而浊度 (ASTMD1003) 范围可为约 5 至约 40,较优选为 10 至约 35。

[0312] 可以优化本发明的组合物,以使所得的膜具有一种或多种所需性质。若需要具有良好韧度(例如撕裂)的膜,已发现特别所需的组合物包含当使用 TREF 分级时从约 60°C 以上洗脱出来的聚合物级分,和 / 或没有从约 30°C 至约 55°C 洗脱出来的实质聚合物级分,较优选为当使用 TREF 分级时,没有从约 40°C 至约 50°C 洗脱出来的实质聚合物级分。虽然不希望受到任何特定理论的约束,相信从约 30°C 至约 55°C 洗脱出来的级分对于膜的基质无贡献,且事实上可能弱化膜的基质。本领域技术人员可以借助本说明书和使用常规实验制备具有上述 TREF 特性的组合物。

[0313] 取决于应用于制造乙烯 /  $\alpha$ - 烯烃多嵌段共聚体的链穿梭剂的量及形式,本发明的组合物可进一步包含链穿梭剂或所应用的试剂的残余物。残余物是指原始的链穿梭剂或其衍生物(例如锌或铝化合物)的分析可测得的量。

[0314] 本发明的多嵌段组合物(掺合物及纯聚合物)包括密度范围为约 0.915 克 / 立方厘米至约 0.922 克 / 立方厘米的组合物,通过如上所述的 ATREF 技术,其具有从 30°C 至 85°C 洗脱出来的小于约 95% (该术语用于 1993 年 3 月 4 日公开的美国专利第 5,844,045 号及 WO 93/04486 中,该两个文献被并入本文中以供参考),通常小于约 48%,较优选为小于约 46%,更优选为小于约 45%,更优选为小于约 38%,更优选为小于约 30%,更优选为小于约 25%,更优选为小于约 18%,更优选为小于约 13%,更优选为小于约 8%,但是至少约

7%（占从 30℃以上洗脱出来的整体组合物）的 CDBI。

[0315] 也已发现到，密度范围为约 0.922 克 / 立方厘米至约 0.927 克 / 立方厘米的本发明的组合物（掺合物及纯聚合物），使用前述 ATREF 技术时，其具有从 30℃至 85℃洗脱出来的小于约 95%（该术语使用于 1993 年 3 月 4 日公开的美国专利第 5,844,045 号及 WO 93/04486 中，该两个文献被并入本文中以供参考），通常小于约 33%，较优选为小于约 28%，更优选为小于约 24%，更优选为小于约 20%，更优选为小于约 14%，更优选为小于约 11%，更优选为小于约 10%，但至少约 9%（占从 30℃以上洗脱的整体组合物）的 CDBI。

[0316] 有用的添加剂

[0317] 例如抗氧化剂（例如受阻酚醛塑料（例如 Irganox. RTM. 1010 或 Irganox. RTM. 1076）、亚磷酸盐（例如 Ciba Geigy 的 Irgafos. RTM. 168 所有商标）、粘着添加剂（例如 PIB）、PEPQ™（Sandoz Chemical 的商标，其主要成分据信为二苯基膦）、色料、染料、填充剂等）的添加剂也可包含于共聚体及共聚物中，其添加量为不干扰所需性质的程度。所制造的膜也可含有添加物以增进其防结块作用及摩擦系数特性，此添加物包括但不限于未经处理或经处理的二氧化硅、滑石、碳酸钙及粘土，以及一级、二级脂肪酸酰胺、硅氧烷涂层等等。也可添加其它添加物以增加膜的防雾特性，例如美国专利第 4,486,552 号（Niemann）中所描述，其公开内容并入本文中以供参考。也可添加其它添加物，例如季铵化合物，其可单独存在或与 EAA 或其它官能性聚合物组合，以增进膜的抗静电性，以及容许包装电敏感性物品。

[0318] 适当的膜结构

[0319] 可使用传统简单的起泡或浇铸挤压技术，以及通过使用更复杂的技术，例如“拉幅成型”或“双起泡”或“截留气泡”方法来制造由本发明的组合物制成的膜结构。

[0320] “拉伸”及“取向”用于此技术领域且在本文中可互换，虽然取向实际上是通过例如内部气压推动或通过拉幅成型拉伸膜的边缘而拉伸膜的结果。

[0321] 简单的吹泡膜方法描述在例如化学技术百科全书（The Encyclopedia of Chemical Technology），Kirk-Othmer，第 3 版，John Wiley & Sons，纽约，1981，第 16 卷，第 416-417 页及第 18 卷，第 191-192 页，其公开内容并入本文中以供参考。制造双轴取向膜的方法，例如描述在美国专利第 3,456,044 号（Pahlke）的“双起泡”方法，及其它适于制备双轴拉伸或取向膜的方法描述在美国专利第 4,865,902 号（Golike 等人）、美国专利第 4,352,849 号（Mueller）、美国专利第 4,820,557 号（Warren）、美国专利第 4,927,708 号（Herran 等人）、美国专利第 4,963,419 号（Lustig 等人），以及美国专利第 4,952,451 号（Mueller），其公开内容各自并入本文中以供参考。也可如同所述的拉幅成型技术（例如用于取向的聚丙烯的技术）制造膜结构。

[0322] 其它用于食品包装应用的多层膜制造技术是由 Wilmer A. Jenkins 及 James P. Harrington 描述于 Packaging Foods With Plastics，(1991)，第 19-27 页，以及由 Thomas I. Butler 描述于“Coextrusion Basics”，Film Extrusion Manual：Process, Materials, Properties，第 31-80 页（由 TAPPI Press 出版（1992）），其公开内容并入本案中以供参考。

[0323] 如同 Pahlke 在美国专利第 3,456,044 号中所述，且与简单起泡法相比，“双起泡”或“截留发泡”膜加工可显著地增加膜在机械方向及横向方向上的取向。当膜后续加热时，增加的取向产生较高的自由收缩值。再者，Pahlke 在美国专利第 3,456,044 号及 Lustig

等人在美国专利第 5,059,481 号（并入本文中以供参考）分别公开低密度聚乙烯及超低密度聚乙烯材料，当通过简单起泡法制造时，其呈现不良的机械及横向收缩性质，例如在两个方向上约 3% 的自由收缩。然而，相对于已知膜材料，以及尤其相对于 Lustig 等人在美国专利第 5,059,481 号、第 4,976,898 号，以及第 4,863,769 号中所公开的那些，以及相对于 Smith 在美国专利第 5,032,463 号中所公开的那些（其公开内容并入本文中以供参考），本发明的独特共聚体组合物，在机械方向及横向方向上，可呈现显著改良的简单发泡收缩特性。此外，当在例如大于或等于 2.5 : 1 的高模膜直径比下，通过简单起泡方法制造该独特的共聚体时，或更优选地，通过 Pahlke 在美国专利第 3,456,044 号及 Lustig 等人在美国专利第 4,976,898 号中所公开的“双起泡”方法制造该独特的共聚体时，可能达到良好的机械方向及横向收缩特性，使得所得的膜适于收缩包覆包装目的。模膜直径比，缩写为“BUR”，是由下述公式计算：

[0324]  $BUR = \text{气泡直径} / \text{模直径}$ 。

[0325] 由本发明的组合物制成的烯烃包装及包覆膜可为单层或多层膜。由新型组合物制成的膜也可与其它层共挤压，或膜在二次操作中层迭在其它层上，例如 Wilmer A. Jenkins 及 James P. Harrington 在 Packaging Foods With Plastics(1991) 中的描述，或 W. J. Schrenk 及 C. R. Finch 在“Coextrusion For Barrier Packaging”，Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, 6 月 15-17 日 (1981)，第 211-229 页中的描述，其公开内容并入本案中以供参考。如果通过管状膜（即吹膜技术）或平坦模（即浇铸膜）（如 K. R. Osborn 及 W. A. Jenkins 在“Plastic Films, Technology and Packaging Applications”，(Technomic Publishing Co., Inc. (1992))，其公开内容并入本文中以供参考）制备单层膜，接着膜必须经过粘着剂或挤压层迭至其它包装材料层的额外的后挤压步骤，以形成多层结构。如果膜是两层或多层的共挤压（也由 Osborn 及 Jenkins 描述），膜仍可层迭至包装材料的其它层，取决于最终膜的其它物理要求。D. Dumbleton 的“Laminations Vs. Coextrusion”(Converting Magazine(1992 年 9 月))，其公开内容并入本案中以供参考，也讨论了层迭与共挤压。单层及共挤压膜也可进行其它后挤压技术，例如双轴定位方法。

[0326] 挤压涂覆是使用本文中所公开的新型组合物制造多层膜结构的另一种技术。此新型组合物包含至少一层膜结构。类似于浇铸膜，挤压涂覆为平坦模技术。密封剂可以以单层或共挤压的挤压物的形式被挤压涂覆在基材上。

[0327] 一般对于多层膜结构而言，在本文中所描述的新型组合物组成总多层膜结构的至少一层。多层膜结构的其它层包括但不限于屏障层，和 / 或粘结层，和 / 或结构层。各种不同的材料可使用于这些层，将某些这种材料用作相同膜结构中的多于一层。某些这些材料包括：金属箔、尼龙、乙烯 / 乙烯醇 (EVOH) 共聚物、聚偏二氯乙烯 (PVDC)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、取向聚丙烯 (OPP)、乙烯 / 乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物、乙烯 / 丙烯酸 (EAA) 共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸 (EMAA) 共聚物、LLDPE、HDPE、LDPE、尼龙、接枝的粘着剂聚合物（例如马来酸酐接枝的聚乙烯），以及纸。一般而言，多层膜结构包含 2 至约 7 层。

[0328] 用于建构膜的一个既定层的特殊组合物取决于膜所需的性质以及加工考虑。取决于其不同的性质，单层膜可用于任何该四种不同的包装方法中，但实际上，单层膜最适合使用于拉伸包覆及表皮包装方法，在该方法中氧气传递可能是重要的。在红肉的个别切割物

的拉伸包覆包装中,氧气传递是特别有利的(即“储存的”包覆肉,其中食品杂货商/屠夫实际上将原始的肉切割成较小的块以供零售),其中氧气渗透性容许新鲜的红肉“红润化”成理想的亮红色。适用于包装红肉的个别切割物的膜一般具有最小的收缩及良好的拉伸能力。此膜较优选为可渗透氧的且具有良好的弹性回复,以使得消费者在检视肉时不会使膜永久变形且使其不具吸引力。用于包装红肉的个别切割块的膜也可制成热收缩膜,但目前技术无法应用收缩特性。其它的膜应用包括例如拉伸扎捆机应用,例如利用膜拉伸包覆或环绕物品,并接着容许膜缩回。这些膜也可使用于载重用船运袋的应用,消费者及工业产品衬垫,片材及管材,地膜衬垫,农用膜、温室膜及结构膜。

[0329] 用于拉伸包覆法的一种单层膜,特别所需的是乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体及乙烯/ $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羧酸共聚物(例如 EVA、EAA、乙烯/甲基丙烯酸(EMAA))的掺合物,及其碱金属盐(离聚物)、酯类及其它衍生物。

[0330] 对于共挤压或层迭的多层膜结构(例如 3 及 5-层膜结构),在本文中描述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体组合物可用于作为结构的核心层、外表面层、中间层和/或内密封层。一般对于多层膜结构而言,乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体组成总多层膜结构的至少 10%。多层结构的其它层包括但不限于屏障层,和/或粘结层,和/或结构层。各种不同的材料可用于这些层,将某些这些材料用作相同膜结构中的多于一层。某些这些材料包括:金属箔、尼龙、乙烯/乙烯醇(EVOH)共聚物、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、取向聚丙烯(OPP)、乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物、乙烯/丙烯酸(EAA)共聚物、乙烯/甲基丙烯酸(EMAA)共聚物、ULDPE、LLDPE、HDPE、LDPE、离聚物、接枝改性的聚合物(例如马来酸酐接枝的聚乙烯),以及纸。一般而言,多层膜结构包含 2 至约 7 层。

[0331] 在本文中所描述的一个具体实施方案中,多层膜结构包含至少三层(例如“A/B/A”结构),其中每个外层包含至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体,以及至少一个核心或隐藏层为高压分支低密度聚乙烯(LDPE)。此多层膜结构通常可令人惊讶地具有良好的光学性质,但仍维持良好的总膜强度性质。一般而言,膜结构层的比例使得核心层以其在整个结构的百分比而在膜结构中占主导地位。核心层应至少为总膜结构的约 33%(例如在三层膜结构中,每一个“A”外层组成总膜结构的 33 重量%,而核心 LDPE 层(“B”层)组成总膜结构的 33 重量%)。在三层膜结构中,较优选地,核心 LDPE 层组成总膜结构的至少约 70%。额外的隐藏层也可在不实质损害光学性质的条件下并入膜结构中。举例而言,可使用包含例如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸共聚物或酸酐接枝-改性的聚乙烯的粘结层或中间层,或可使用包含例如偏二氯乙烯/氯乙烯共聚物或乙烯乙烯醇共聚物的屏障层。在一个更优选的三层膜结构中,每一个“A”外层包含占总膜结构的 15 重量%的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体,以及“B”核心层包含占总膜结构的 70 重量%的 LDPE。多层膜结构可以是取向的和/或辐射的(以任何次序),以提供具有受控线性可撕裂性的多层收缩膜结构或收缩包装。对于本文中所公开的多层膜结构而言,其具有改良的光学透明度,LDPE 一般具有约 0.915 克/立方厘米至约 0.935 克/立方厘米的密度;熔体指数( $I_2$ )为约 0.1 克/10 分钟至约 10 克/10 分钟;以及熔融张力为至少约 1 克。对于改良的光学透明度而言,乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体一般具有约 0.85 克/立方厘米至约 0.96 克/立方厘米,较优选为约 0.9 克/立方厘米至约 0.92 克/立方厘米的密度;熔体指数( $I_2$ )为约 0.2 克/10 分钟至约 10 克/10 分钟,较优选为约 0.5 克/10 分钟至约 2 克/10 分钟;分子量分布( $M_w$ /

Mn) 不超过约 3 ; 以及使用 DSC 测得基本单一的熔融峰。

[0332] 通过在膜中单独使用乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃多嵌段共聚体, 或与例如乙烯 / 乙酸乙烯酯 (EVA) 和 / 或乙烯 / 丙烯酸 (EAA) 的其它透氧膜层组合, 多层膜结构也可作为透氧的。特别令人感兴趣的是, 乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃多嵌段共聚体 / EAA / 乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃多嵌段共聚体及 LLDPE / 乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃多嵌段共聚体 / LLDPE 膜结构, 膜结构可取代 PVC 且非常适合于拉伸包覆各种不同的生鲜食品, 例如零售切割的红肉、鱼、家禽、蔬菜、水果、干酪, 以及其它预定供零售展示的食品产品, 这些食品得益于与环境氧的接触, 或必须适当地呼吸。这些膜较优选的被制备成非收缩膜 (例如无通过双起泡加工引发的双轴取向), 其具有良好的氧气渗透性、拉伸性、弹性回复及热密封特性, 且可以以任何传统形式提供给批发商及零售商使用, 例如原料卷, 以及使用于传统包装设备。

[0333] 在另一方面, 多层膜结构可包含氧气屏障膜 (例如 SARAN™, 其为一种由聚偏二氯乙烯聚合物制成的膜, 由 The Dow Chemical Company 制造, 或 EVAL™ 树脂, 其为乙烯 / 乙烯醇共聚物, 由 Eval Company of America 制造, 其为 Kuraray of America, Inc. 的分部, 完全由 Kuraray Ltd. 的子公司拥有)。氧气屏障层特性在膜应用中是重要的, 例如包装原始的肉切割块 (即运送到特定商店以供进一步切割来提供给特定消费者消费的大切割肉块)。如同 Davis 等人在美国专利第 4,886,690 号中所述, 氧气屏障层也可设计成“可撕除的”, 以容许一旦经包装的原始的肉切割块到达肉商 / 食品杂货店时可去除; 可撕除的结构或设计特别有益于个别部分的“现成盒装”的真空表皮包装, 以及省去再包装至用于红润化至亮红色的可透氧包装的需要。

[0334] 由本文中所述的两种共聚体的膜结构也可根据待包装的形状及轮廓, 通过任何已知方法预成形, 例如通过挤压热成形法。应用预成形膜结构的优点将补足或避免例如特定形式的包装操作, 例如增大拉伸性、降低用于既定拉伸要求的膜厚度、降低加热及循环时间等。

[0335] 单层或多层膜结构的厚度可改变。然而, 在本文中所描述的单层及多层膜结构的厚度一般为约 0.1 密耳 (2.5 微米) 至约 50 密耳 (1270 微米), 较优选为约 0.4 密耳 (10 微米) 至约 15 密耳 (381 微米), 以及尤其是约 0.6 密耳 (15 微米) 至约 4 密耳 (102 微米)。

[0336] 与比较例的传统齐格勒聚合的线性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃聚合物相比, 由本文中所描述的两种乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃多嵌段共聚体制成的膜结构可令人惊讶地显示更有效率的辐射交联。对于本发明的一方面, 利用这些独特聚合物的辐射效率, 可以使所制备的膜结构具有不同的或任选的交联膜层。进一步利用此发现, 包括本发明的乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃多嵌段共聚体的特殊膜层材料可以与前辐射试剂配制, 如 Warren 在美国专利第 4,957,790 号中描述的三烯丙基氰尿酸酯, 和 / 或与抗氧化剂交联抑制剂配制, 如 Evert 等人在美国专利第 5,055,328 号中描述的丁基化羟基甲苯。

[0337] 辐射交联也可用于增加膜结构的收缩温度范围以及热密封范围。举例而言, 美国专利第 5,089,321 号, 并入本文中以供参考, 公开包含至少一个热可密封的外层及至少一个核心层的多层膜结构, 其具有良好的辐射交联性能。在辐射交联技术中, 通过电子束源的  $\beta$  辐射以及通过放射性组件 (例如钴 60) 的  $\gamma$  辐射, 为交联膜材料的最常见方法。

[0338] 在辐射交联方法中, 热塑性膜是通过吹膜方法制造, 然后暴露于辐射源 ( $\beta$  或  $\gamma$ ), 以最高达 20Mrad 的辐射剂量来交联聚合物膜。辐射交联可在最终膜取向之前或之后

引入,无论取向膜在例如收缩及表皮包装中是所需的,然而,较优选地,辐射交联是在最终取向之前引入。当通过在最终膜取向之前进行丸粒或膜辐射方法来制备热可收缩及表皮包装膜时,膜必定显示较高的收缩拉伸以及将倾向产生较高的包装翘曲及纸板弯曲;相反地,当在辐射之前进行取向时,所得的膜将显示较低的收缩拉伸。不同于收缩拉伸,据信无论辐射是在最终膜取向之前或之后进行,本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体的自由收缩性质大体上不受影响。

[0339] 可用于处理描述在本文中描述的膜结构的辐射技术包括本领域技术人员所知的技术。较优选地,是通过使用电子束( $\beta$ )辐射装置,以约0.5兆拉德(Mrad)至约20Mrad来完成辐射。由于因辐射处理的结果所发生的链断裂程度较低,由本文中所述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体所制得的收缩膜结构也预期地呈现改良的物理性质。

[0340] 本发明的共聚体,掺合物及膜,以及制备这些物质的方法,将更完全地描述于下述实施例中。一般而言,由新型配制的乙烯/ $\alpha$ -烯烃多嵌段共聚体组合物所制成的膜通常呈现良好的耐冲击性及拉伸特性,以及尤其是拉伸、屈服及韧度的良好组合(例如韧度及落镖冲击)。再者,在例如落镖冲击、MD拉伸、CD拉伸、MD韧度、CD韧度、MD ppt撕裂、CD ppt撕裂、CD艾尔曼多夫(Elmendorf)撕裂B、刺穿及显著较少嵌段等多数主要性质上,膜通常呈现与由其它树脂制成的膜类似或改良的性质。

[0341] 本发明的实施例

[0342] 下述实施例证明通过改变用于制造膜的组合物的参数可获得的性质范围。在下文描述的实施例中应用的测试方法如下:

[0343] 密度--ASTM D-792。

[0344] 分子量--ASTM D-1238,条件190°C/2.16kg(先前已知为“条件E”且也已知为 $I_2$ )

[0345] ASTM D-1238,条件190°C/10kg(先前已知为“条件N”且也已知为 $I_{10}$ )

[0346] 表A含有本发明的各种不同实施例及比较例的组合物的特性数据。一般而言,组合物含有高达100%的第一共聚体,以“%第一”显示,以及高达63%的第二聚合物,以“%第二”显示。获得 $I_2$ (克/10分钟)、 $I_{10}/I_2$ 及密度(克/立方厘米),且如果可应用的话,对于总组合物、第一共聚体及第二聚合物也可以获得 $I_2$ (克/10分钟)、 $I_{10}/I_2$ 及密度(克/立方厘米)。组合物是使用溶液聚合反应来制造。说明应用于每一反应器的催化剂。

[0347]

表A-实施例组合物的特性数据

| 实施例 | 总 I <sub>2</sub> | 总 I <sub>10/12</sub> | 总密度   | 第一 催化剂 | 第一 I <sub>2</sub> | 第一 I <sub>10/12</sub> | 第一 总密度 | % 第一   | 第二 催化剂 | 第二 I <sub>2</sub> | 第二 I <sub>10/12</sub> | 第二 总密度 | % 第二  | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>m</sub> -T <sub>c</sub> | Mw/Mn |
|-----|------------------|----------------------|-------|--------|-------------------|-----------------------|--------|--------|--------|-------------------|-----------------------|--------|-------|---------------------|---------------------|--------------------------------|-------|
| 1   | 1.03             | 7.50                 | 0.915 | OBC*   | 0.3               |                       | 0.894  | 39.0%  | ZN     | 2.29              |                       | 0.927  | 61.0% | 122.4               | 80.0                | 42.4                           | 3.0   |
| 2   | 0.92             | 7.90                 | 0.915 | OBC*   | 0.3               |                       | 0.894  | 39.0%  | ZN     | 2.29              |                       | 0.927  | 61.0% | 122.3               | 81.3                | 41.0                           | 3.8   |
| 3   | 0.90             | 8.04                 | 0.916 | OBC*   | 0.3               |                       | 0.894  | 39.0%  | ZN     | 2.29              |                       | 0.927  | 61.0% | 122.3               | 81.2                | 41.1                           | 3.5   |
| 4   | 0.79             | 7.48                 | 0.919 | OBC*   | 0.43              | 6.67                  | 0.902  | 37.0%  | ZN     | 1.28              | 7.87                  | 0.929  | 63.0% | 121.5               | 79.5                | 42.0                           | 3.4   |
| 5   | 0.84             | 7.42                 | 0.919 | OBC*   | 0.48              | 6.69                  | 0.902  | 37.0%  | ZN     | 1.28              | 7.87                  | 0.929  | 63.0% | 120.6               | 79.4                | 41.2                           | 3.1   |
| 6   | 0.76             | 7.30                 | 0.927 | OBC*   | 0.50              | 6.72                  | 0.912  | 47.0%  | ZN     | 1.24              | 7.93                  | 0.940  | 53.0% | 123.9               | 81.0                | 42.9                           | 2.9   |
| 7   | 0.78             | 7.34                 | 0.926 | OBC*   | 0.48              | 7.13                  | 0.910  | 47.0%  | ZN     | 1.24              | 7.93                  | 0.940  | 53.0% | 123.9               | 80.3                | 43.6                           | 3.0   |
| 8   | 0.50             | 6.83                 | 0.920 | OBC*   | 0.43              | 6.67                  | 0.902  | 39.1%  | OBC*   | 0.54              | 6.81                  | 0.929  | 60.9% | 123.6               | 80.0                | 43.6                           | 2.0   |
| 9   | 0.54             | 6.78                 | 0.929 | OBC*   | 0.54              | 6.78                  | 0.929  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 124.6               | 80.6                | 44.0                           | 1.9   |
| 10  | 0.43             | 6.67                 | 0.902 | OBC*   | 0.43              | 6.67                  | 0.902  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 119.9               | 67.1                | 52.8                           | 2.0   |
| 11  | 0.50             | 6.74                 | 0.912 | OBC*   | 0.50              | 6.74                  | 0.912  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 120.6               | 72.2                | 48.4                           | 1.9   |
| 12  | 0.70             | 6.84                 | 0.920 | OBC*   | 0.48              | 6.69                  | 0.902  | 60.0%  | ZN     | 1.35              | 7.12                  | 0.949  | 40.0% | 125.4               | 82.0                | 43.4                           | 2.5   |
| 13  | 0.75             | 7.00                 | 0.926 | OBC*   | 0.48              | 7.13                  | 0.910  | 57.0%  | ZN     | 1.35              | 7.12                  | 0.949  | 43.0% | 126.4               | 83.3                | 43.1                           | 2.7   |
| 14  | 0.76             | 7.30                 | 0.918 | OBC*   | 0.43              | 6.67                  | 0.902  | 44.7%  | ZN     | 1.28              | 7.87                  | 0.929  | 55.3% | 121.4               | 78.6                | 42.8                           | 2.8   |
| 15  | 0.59             | 6.88                 | 0.918 | OBC*   | 0.59              | 6.88                  | 0.918  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 120.3               | 69.0                | 51.3                           | 1.9   |
| 16  | 0.48             | 6.97                 | 0.921 | OBC*   | 0.48              | 6.97                  | 0.921  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 122.1               | 75.1                | 47.0                           | 2.1   |
| 17  | 0.60             | 6.94                 | 0.919 | OBC*   | 0.60              | 6.94                  | 0.919  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 120.3               | 72.8                | 47.5                           | 2.1   |
| 18  | 0.58             | 6.77                 | 0.921 | OBC*   | 0.58              | 6.77                  | 0.921  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 121.9               | 76.4                | 45.5                           | 1.9   |
| 19  | 0.53             | 6.95                 | 0.921 | OBC*   | 0.53              | 6.95                  | 0.921  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 122.9               | 77.9                | 45.0                           | 2.1   |
| 20  | 0.58             | 7.21                 | 0.930 | OBC*   | 0.58              | 7.21                  | 0.930  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 123.7               | 79.5                | 44.2                           | 2.1   |
| 21  | 0.53             | 6.37                 | 0.931 | OBC*   | 0.53              | 6.37                  | 0.931  | 100.0% | 无      |                   |                       |        |       | 125.7               | 80.7                | 45.0                           | 2.1   |
| 22  | 0.68             | 6.94                 | 0.921 | OBC*   | 0.43              | 6.67                  | 0.902  | 60.0%  | ZN     | 1.35              | 7.12                  | 0.949  | 40.0% | 125.5               | 81.3                | 44.2                           | 2.6   |
| 23  | 0.76             | 6.93                 | 0.927 | OBC*   | 0.43              | 6.67                  | 0.902  | 48.0%  | ZN     | 1.35              | 7.12                  | 0.949  | 52.0% | 128.4               | 82.5                | 45.9                           | 2.6   |

OBC\* = [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铅二甲基和双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)铅二甲基的混合物

ZN=齐格勒-纳塔  
实施例4-23是使用传统熔融掺合技术制备的掺合物，而实施例1-3是根据与美国专利第5,844,045描述的相似的技术原位制备而成的。

[0348] 膜性质的表

[0349]

|              |               |              |              |                        |                        |                                   |
|--------------|---------------|--------------|--------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 平均艾尔曼        |               |              |              | 透明度%，<br>ASTM<br>D1746 | 浊度，%，<br>ASTM<br>D1003 | 平均 45°C<br>光泽，%，<br>ASTM<br>D2457 |
| 厚度           | 规范            | 多夫撕裂，平均艾尔曼   |              |                        |                        |                                   |
| mil，         | 落镖 g/mil      | MD，          | g/mil，CD，    |                        |                        |                                   |
| ASTM<br>D374 | ASTM<br>D1709 | ASTM<br>1922 | ASTM<br>1922 |                        |                        |                                   |

|    |      |     |     |     |  |  |      |      |      |
|----|------|-----|-----|-----|--|--|------|------|------|
| 1  | 1.15 | 353 | 413 | 763 |  |  |      | 5.7  | 76.6 |
| 2  | 1.16 | 417 | 335 | 775 |  |  |      | 5.5  | 77.1 |
| 3  | 1.17 | 358 | 271 | 724 |  |  |      | 5.3  | 77.1 |
| 4  | 1.57 | 209 | 417 | 606 |  |  | 15.4 | 30.5 | 33.9 |
| 5  | 1.63 | 182 | 260 | 540 |  |  | 9.6  | 28.8 | 26.4 |
| 6  | 1.66 | 42  | 321 | 616 |  |  | 13.7 | 35.2 | 26.8 |
| 7  | 1.63 | 123 | 334 | 569 |  |  | 9.1  | 34.3 | 24.5 |
| 8  | 1.44 | 176 | 376 | 645 |  |  | 10.3 | 12.0 | 65.5 |
| 9  | 1.69 | 93  | 290 | 633 |  |  | 25.6 | 13.3 | 59.7 |
| 10 | 2.21 | 482 | 341 | 492 |  |  | 6.9  | 8.9  | 51.2 |
| 11 | 1.77 | 372 | 358 | 566 |  |  | 3.6  | 11.0 | 65.6 |
| 12 | 1.75 | 193 | 469 | 775 |  |  | 18.8 | 17.6 | 43.0 |
| 13 | 2.09 | 95  | 421 | 838 |  |  | 29.0 | 17.1 | 26.6 |
| 14 | 1.86 | 207 | 355 | 559 |  |  | 19.4 | 11.9 | 54.7 |
| 15 | 1.9  | 235 | 305 | 599 |  |  | 15.0 | 12.4 | 57.4 |
| 16 | 1.63 | 255 | 311 | 712 |  |  | 14.2 | 18.9 | 49.5 |
| 17 | 1.73 | 182 | 350 | 459 |  |  | 15.5 | 20.1 | 41.9 |
| 18 | 1.79 | 221 | 448 | 682 |  |  | 9.1  | 15.4 | 55.4 |
| 19 | 1.94 | 189 | 467 | 774 |  |  | 12.6 | 16.4 | 59.8 |
| 20 | 2.02 | 88  | 282 | 626 |  |  | 36.7 | 8.5  | 52.2 |
| 21 | 1.96 | 47  | 187 | 494 |  |  | 23.7 | 8.4  | 68.2 |
| 22 | 1.95 | 181 | 527 | 910 |  |  | 10.7 | 46.5 | 23.9 |
| 23 | 1.87 | 103 | 418 | 879 |  |  | 14.5 | 49.7 | 20.0 |

[0350]

## 在上文所列实施例中使用的OBC成分的方法条件:

| 实施例             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>kg/h | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>kg/h | 溶剂<br>kg/h | H <sub>2</sub><br>Sccm <sup>1</sup> | T<br>°C | 催化剂A1 <sup>2</sup><br>ppm | 催化剂A1 <sup>2</sup><br>流速<br>kg/h | B2 <sup>3</sup><br>ppm | 催化剂B2<br>流速<br>kg/h | DEZ<br>浓度<br>% | DEZ<br>流速<br>kg/h | 助催化剂浓度<br>ppm | 助催化剂流速<br>kg/h | [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]/<br>[DEZ] | 聚合<br>速度 <sup>5</sup><br>kg/h | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>转化率<br>wt% <sup>6</sup> | 固体<br>% | 效率 <sup>7</sup> |
|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------------------------|---------|---------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------|----------------|-------------------|---------------|----------------|--------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------|---------|-----------------|
| 4,8,10,14,22,23 | 2.58                                  | 2.30                                  | 21         | 2                                   | 125     | 115.9                     | 0.24                             | 59.2                   | 0.13                | 0.5            | 0.22              | 1665.6        | 0.14           | 855                                        | 3                             | 90                                                       | 12.5    | 84.5            |
| 5,12            | 2.62                                  | 1.52                                  | 22         | 8                                   | 125     | 115.9                     | 0.27                             | 59.2                   | 0.09                | 0.5            | 0.21              | 1665.6        | 0.14           | 847                                        | 3                             | 90                                                       | 12.0    | 83.5            |
| 6,11            | 2.75                                  | 1.65                                  | 23         | 2                                   | 125     | 115.9                     | 0.25                             | 59.2                   | 0.21                | 0.5            | 0.27              | 1665.6        | 0.16           | 803                                        | 3                             | 90                                                       | 11.5    | 73.5            |
| 7,13            | 2.75                                  | 1.26                                  | 23         | 3.5                                 | 125     | 115.9                     | 0.20                             | 59.2                   | 0.12                | 0.5            | 0.16              | 1665.6        | 0.16           | 803                                        | 3                             | 90                                                       | 11.5    | 98.7            |
| 8,9             | 1.85                                  | 0.43                                  | 16         | 11                                  | 135     | 95.2                      | 0.07                             | 41.8                   | 0.14                | 0.4            | 0.15              | 1215.5        | 0.11           | 347                                        | 1.7                           | 91                                                       | 9.6     | 131.6           |
| 18              | 2.91                                  | 1.16                                  | 25         | 2                                   | 130     | 115.9                     | 0.17                             | 59.2                   | 0.22                | 0.5            | 0.24              | 1665.6        | 0.19           | 734                                        | 3                             | 90                                                       | 10.7    | 93.7            |
| 19              | 2.91                                  | 1.16                                  | 25         | 15                                  | 130     | 115.9                     | 0.13                             | 59.2                   | 0.17                | 0.5            | 0.19              | 1665.6        | 0.09           | 1469                                       | 3                             | 90                                                       | 10.7    | 118.8           |
| 15              | 2.91                                  | 0.87                                  | 25         | 4.5                                 | 130     | 115.9                     | 0.17                             | 59.2                   | 0.14                | 0.5            | 0.19              | 1665.6        | 0.19           | 734                                        | 3                             | 90                                                       | 10.7    | 106.1           |
| 16              | 3.92                                  | 1.40                                  | 32         | 2                                   | 130     | 115.9                     | 0.22                             | 59.2                   | 0.33                | 0.5            | 0.33              | 1665.6        | 0.23           | 779                                        | 4                             | 90                                                       | 11.3    | 90.1            |
| 17              | 3.92                                  | 1.11                                  | 32         | 10                                  | 130     | 115.9                     | 0.26                             | 59.2                   | 0.15                | 0.5            | 0.24              | 1665.6        | 0.24           | 779                                        | 4                             | 90                                                       | 11.1    | 104.1           |
| 20              | 3.09                                  | 0.49                                  | 23         | 2                                   | 135     | 115.9                     | 0.21                             | 59.2                   | 0.21                | 0.5            | 0.25              | 1665.6        | 0.17           | 833                                        | 3                             | 90                                                       | 11.8    | 81.6            |
| 21              | 3.09                                  | 1.18                                  | 25         | 2                                   | 135     | 115.9                     | 0.10                             | 59.2                   | 0.37                | 0.5            | 0.28              | 1665.6        | 0.15           | 962                                        | 3                             | 90                                                       | 10.7    | 89.4            |

## 反应器1 (OBC 组分)

| 实施例 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>kg/h | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>kg/h | 溶剂<br>kg/h | H <sub>2</sub><br>sccm <sup>1</sup> | T<br>°C | 催化剂A1 <sup>2</sup><br>浓度<br>ppm | 催化剂A1 <sup>2</sup><br>流速<br>kg/h | 催化剂B2 <sup>3</sup><br>浓度<br>ppm | 催化剂B2 <sup>3</sup><br>流速<br>kg/h | DEZ<br>浓度<br>% | DEZ<br>流速<br>kg/h | 助催化剂浓度<br>ppm | 助催化剂流速<br>kg/h | 1-1<br>浓度<br>ppm | 1-1<br>流速<br>kg/h | 2-2<br>浓度<br>ppm | 2-2<br>流速<br>kg/h | 聚合物中<br>Zn <sup>4</sup><br>ppm | 聚合<br>速度 <sup>5</sup><br>kg/h | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>转化率<br>wt% <sup>6</sup> | 固体<br>wt% <sup>7</sup> |
|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------------------------|---------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------|-------------------|---------------|----------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------|
| 1   | 12.7                                  | 4.8                                   | 90.7       | 151.4                               | 129.4   | 384.0                           | 0.23                             | 99.98                           | 0.13                             | 1.50           | 0.14              | 4249.9        | 0.15           | 371.1            | 0.11              | 138.6            | 15.81             | 155.5                          | 88.0                          | 12.9                                                     | 5                      |
| 2   | 12.7                                  | 4.8                                   | 90.7       | 317.7                               | 129.2   | 384.0                           | 0.22                             | 99.98                           | 0.12                             | 1.50           | 0.05              | 4249.9        | 0.07           | 371.1            | 0.04              | 49.4             | 15.59             | 160.0                          | 88.0                          | 12.7                                                     | 0                      |
| 3   | 12.7                                  | 4.8                                   | 90.7       | 417.1                               | 129.2   | 384.0                           | 0.22                             | 99.98                           | 0.11                             | 1.50           | 0.02              | 4249.9        | 0.06           | 371.1            | 0.03              | 24.3             | 15.44             | 163.1                          | 88.0                          | 12.6                                                     | 1                      |

1. 标准立方厘米/分钟
2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酞胺基] (2-异丙基苯基) ( - 蔡-2-二基 (6-吡啶-2-二基) 甲烷) 1 铅二甲基
3. 双- (1- (2-甲基环己基) 乙基) (2-酰氧基-3,5-二 (叔丁基) 苯基) 酞胺基 倍二甲基
4. 由质量守恒计算的终产物中的ppm
5. 聚合物制备速度
6. 反应器中乙烯转化的重量百分比
7. 效率, kg 聚合物/g M, 其中 g M = g 11f + g Z

[0351]

反应器 2 (ZN 组分)

[0352]

| 实施<br>例 | $C_2H_4$ |      | 溶剂   | $H_2$             | T     | 催化剂   | 催化剂  | 助催化剂   | 助催化剂 | 聚合         | $C_2H_4$ |      |       |
|---------|----------|------|------|-------------------|-------|-------|------|--------|------|------------|----------|------|-------|
|         | kg/h     | kg/h |      |                   |       | 浓度    | 流速   | 浓度     | 流速   |            | 转化率      | 固体   | 效率    |
|         | kg/h     | kg/h | kg/h | sccm <sup>1</sup> | °C    | ppm   | kg/h | ppm    | kg/h | 速度<br>kg/h | wt%      | Wt%  |       |
| 1       | 23.6     | 0.02 | 33.1 | 294.3             | 187.4 | 273.8 | 0.23 | 5093.6 | 0.22 | 24.73      | 87.9     | 21.4 | 325.7 |
| 2       | 23.6     | 0.03 | 33.1 | 328.8             | 187.4 | 273.8 | 0.12 | 5093.6 | 0.21 | 24.39      | 88.2     | 21.5 | 629.7 |
| 3       | 23.6     | 0.02 | 33.1 | 347.2             | 187.1 | 273.8 | 0.09 | 5093.6 | 0.20 | 24.15      | 87.6     | 21.5 | 843.2 |

[0353] 使用配备有三个戴维斯 - 标准 (Davis-Standard) 型号 DS075HM (直径 0.75 英寸挤压机, 具有 24 : 1 的 L/D 比例, 且供料 2 英寸直径吹膜模, 具有 0.033 英寸模间隙) 的微型吹膜挤生产线制造实施例 4-23 的膜。生产线具有在 350° F 下, 制造 7 磅 / 小时的生产力。挤压机“ A ”供料内起泡层且具有 0.0224lb/hr/rpm 的效率, 挤压机“ B ”供料核心层且具有 0.0272lb/hr/rpm 的效率, 以及挤压机“ C ”供料起泡外层且具有 0.0201lb/hr/rpm 的效率。

[0354] 实施例 4-23 的挤压机的操作分布

[0355]

|               |         |
|---------------|---------|
| 输出速率 (磅 / 小时) | 2.8-3.3 |
| 熔点 (° F)      | 390-413 |
| 模间隙 (密耳)      | 33      |
| 模膜直径比, BUR    | 1.6     |
| 冰冻线高度 (英寸)    | 3       |
| 平折性 (英寸)      | 5       |

[0356] 使用较大膜生产线来制造实施例 1-3 的膜。挤压机的操作分布如下附表:

[0357]

|               |       |
|---------------|-------|
| 输出速率 (磅 / 小时) | 188.4 |
| 熔点 (° F)      | 457   |
| 模间隙 (密耳)      | 110   |
| 模膜直径比, BUR    | 2.2   |
| 冰冻线高度 (英寸)    | 28    |
| 平折性 (英寸)      | 20.8  |

[0358] 虽然本发明已关于有限数量的具体实施方案作说明, 但一个具体实施方案的特别特征不应被归于本发明的其它具体实施方案。单一具体实施方案并非本发明所有方面的代表。在某些具体实施方案, 组合物及方法可包含此处未被述及的数种化合物或步骤。在其它具体实施方案, 组合物或方法并不包含, 或实质上没有, 此处未列举出的任何化合物或步骤。存在所需具体实施方案的变化及改良。最后, 无论“约”或“大约”等用词是否被用以描述数值, 此处公开的任何数值需被理解为大约值。所附权利要求书欲涵盖落于本发明范围内的所有这些改良及变化。

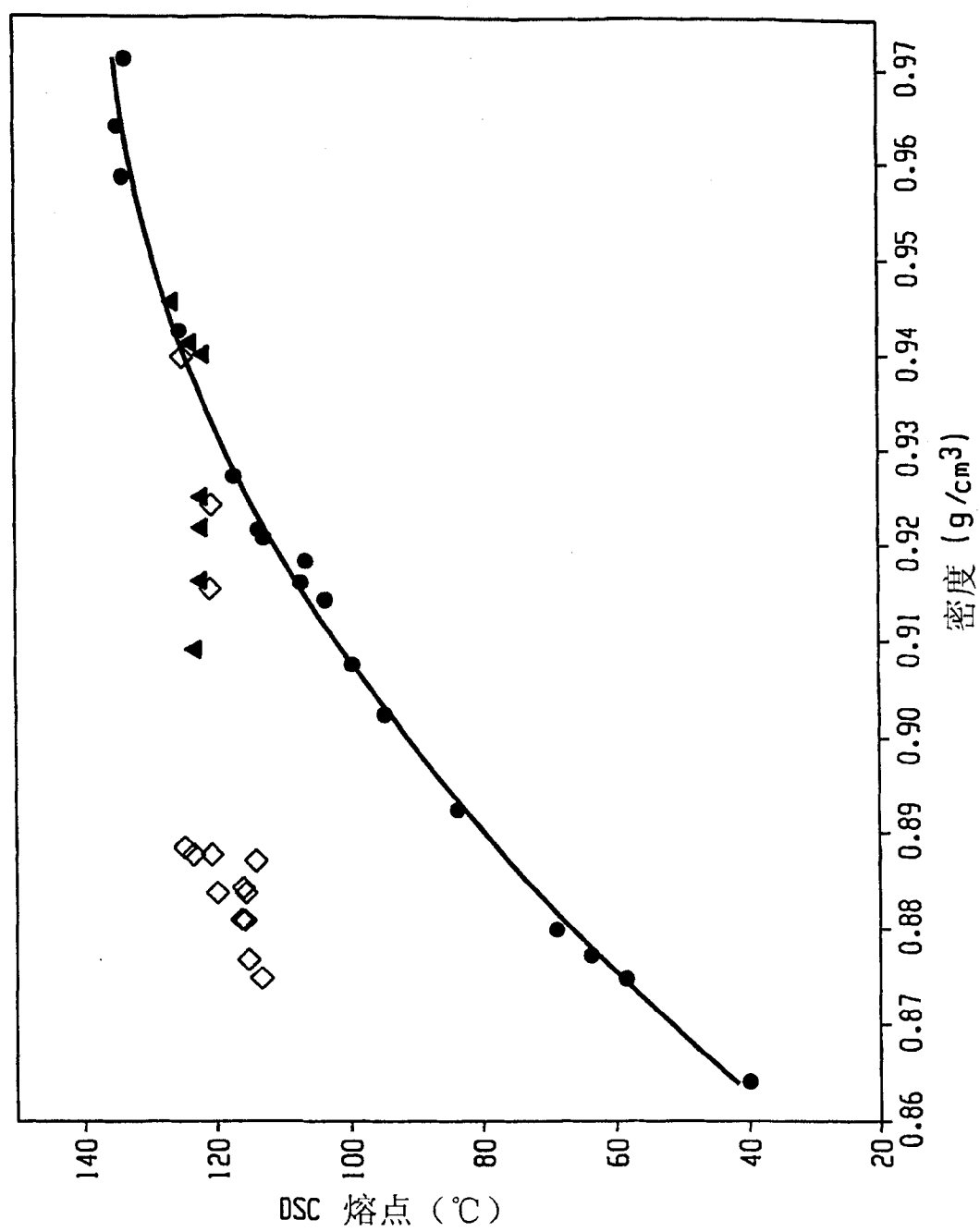


图 1

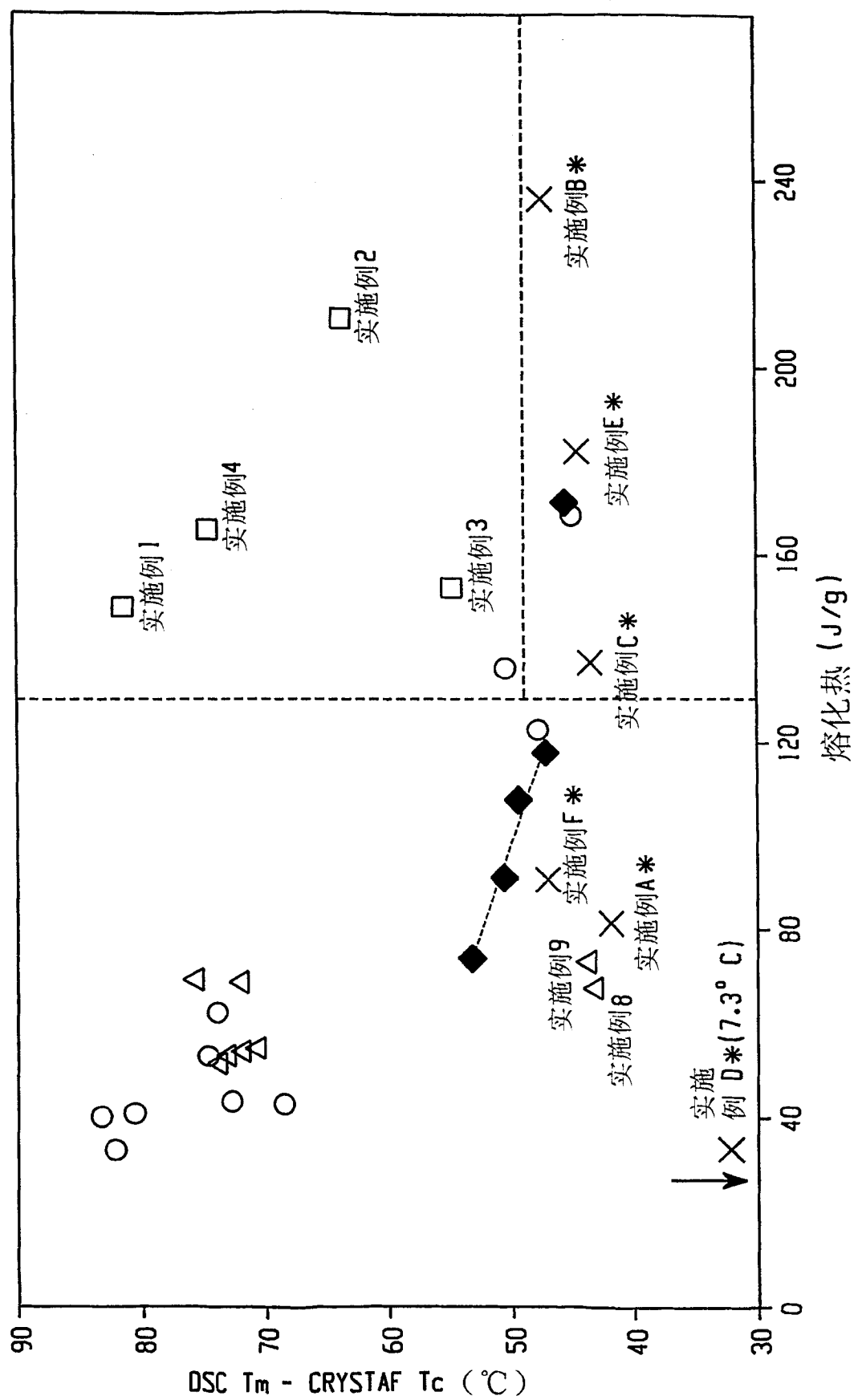


图 2

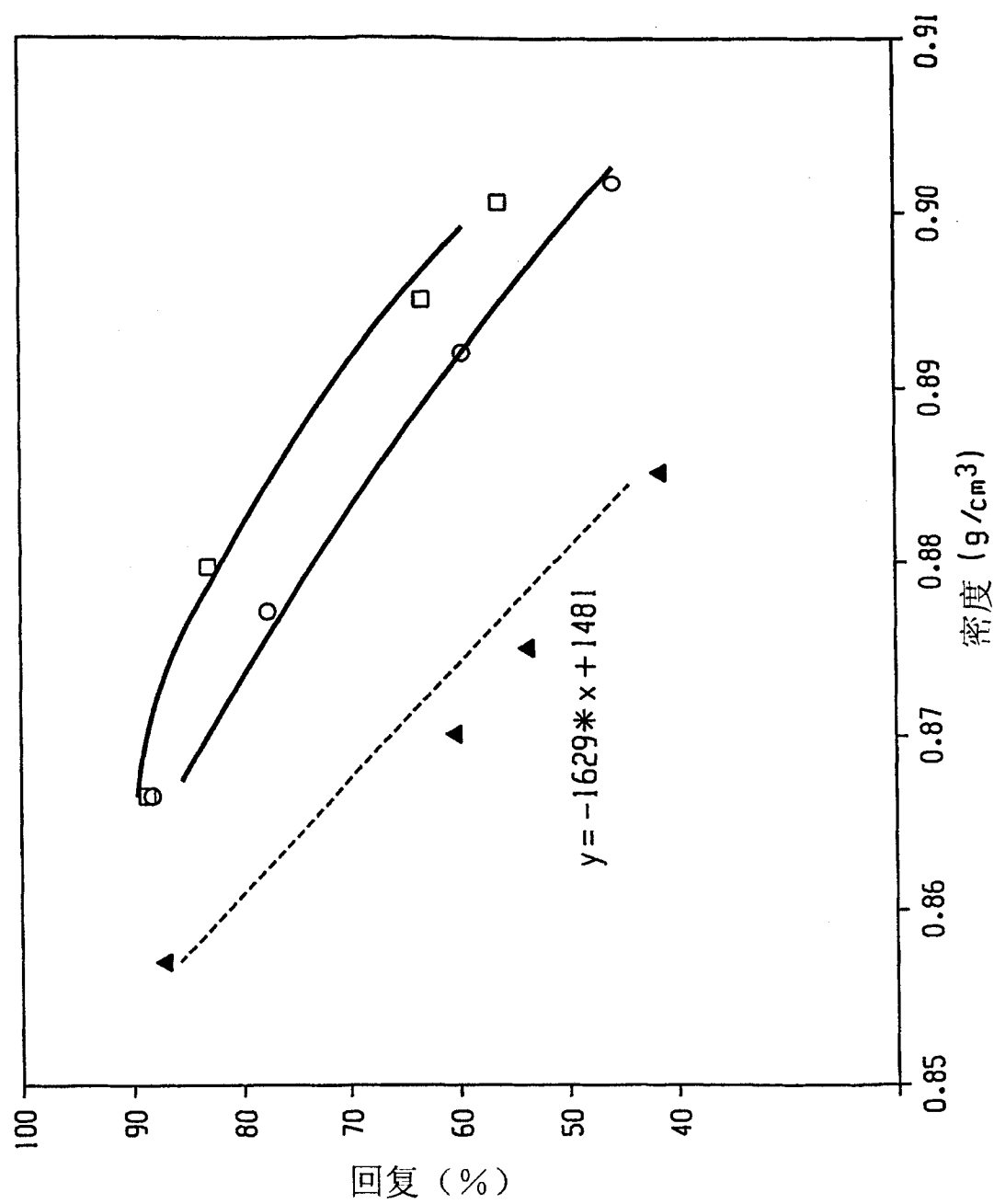


图 3

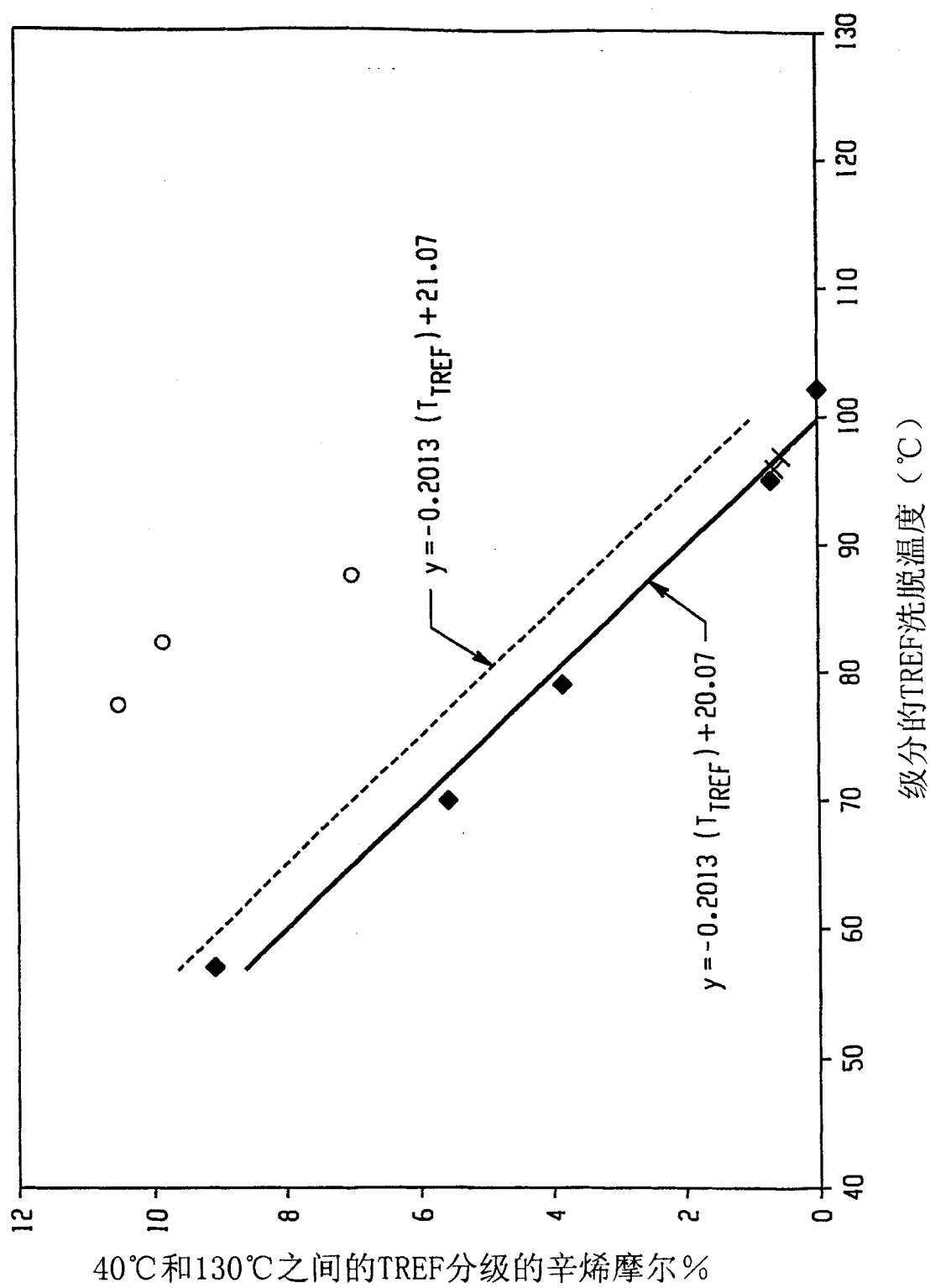


图 4

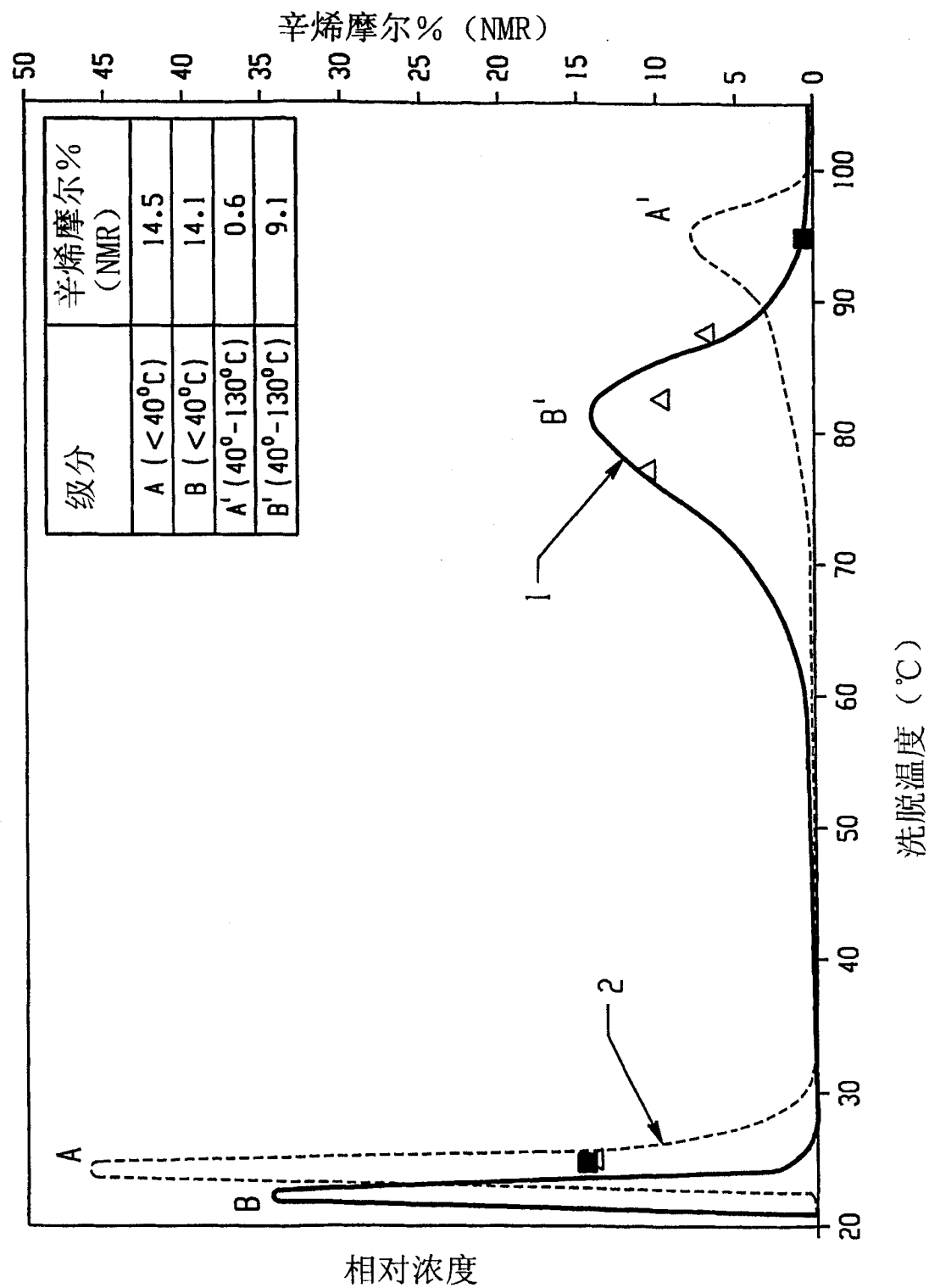


图 5

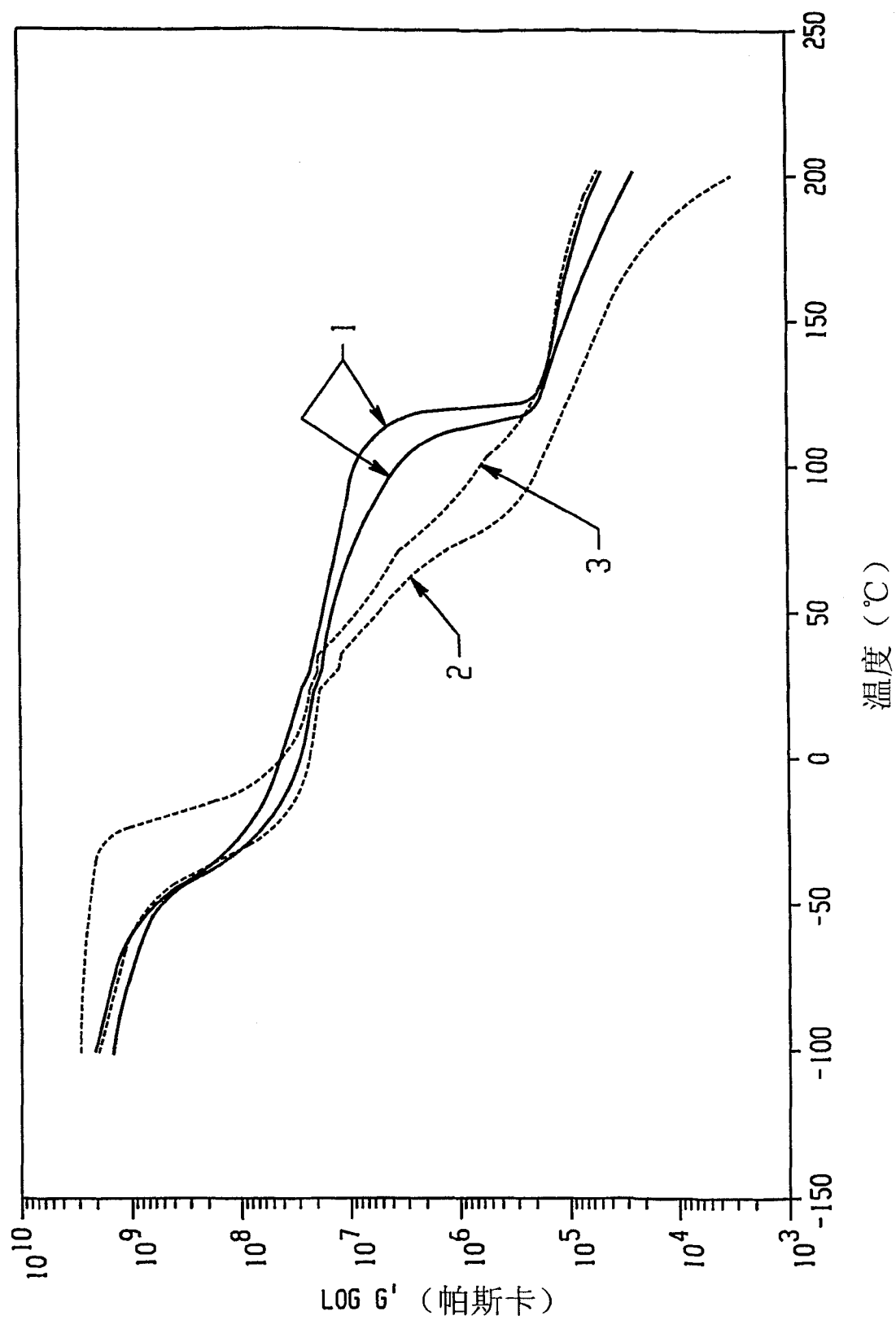


图 6

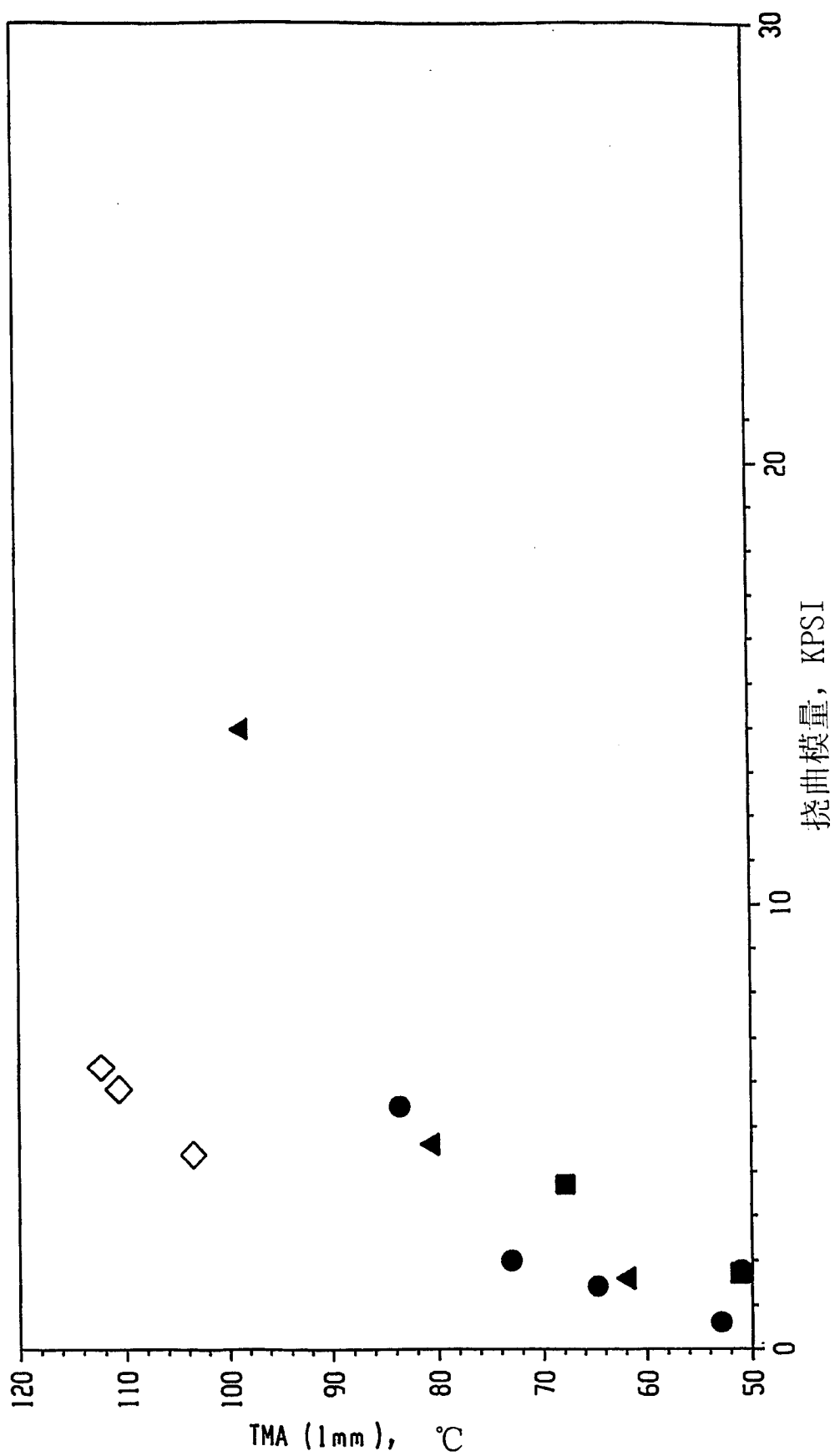


图 7