(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106574057 A
(43)申请公布日 2017.04.19

(21)申请号 201580040185.1

(22)申请日 2015.06.25

(30)优先权数据
62/016,722 2014.06.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.01.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/037616 2015.06.25

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/200586 EN 2015.12.30

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯
申请人 巴斯夫欧洲公司

(72)发明人 G·J·派勒特 M·H·赵
R·E·金

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 夏正东

(51)Int.Cl.
C08J 3/20(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08L 23/12(2006.01)
B29C 47/76(2006.01)
B29C 47/82(2006.01)
B29C 47/92(2006.01)
B29C 47/68(2006.01)
B29C 47/80(2006.01)

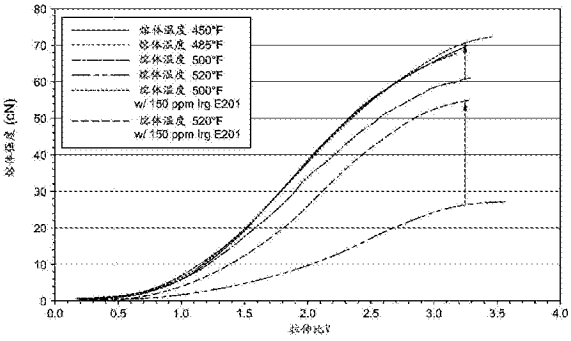
权利要求书2页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

高熔体强度聚丙烯以及用于保持熔体强度的挤出方法

(57)摘要

将聚丙烯熔融掺混的方法以及由此形成的熔融掺混的聚丙烯，该方法包括提供基体聚丙烯，该基体聚丙烯的MFR小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)至少为5-16，以及包含受阻酚抗氧化剂和磷类抗氧化剂，以及5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂，相对于组分总重量以形成熔融掺混的聚丙烯；在至少210℃的温度下将熔融掺混的聚丙烯熔融掺混；和将熔融掺混的聚丙烯分离。



CN 106574057 A

1.将聚丙烯组合物熔融掺混的方法，包括：

提供(A)基体聚丙烯，其熔体流动速率(ASTM D1238，条件L，在230℃以及2.16kg负荷)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)至少为5，以及(B)至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种磷类抗氧化剂，以及(C)5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂，相对于组分的总重量；

在挤出机中熔融掺混该基体聚丙烯、抗氧化剂以及烷基自由基清除剂，该挤出机具有从进料区域到模头区域的温度受控长度，其中在该进料区域的初始熔体温度低于180℃，以及在模头区域的最终熔体温度为至少210℃；以及

将熔融掺混的聚丙烯分离。

2.权利要求1的方法，其中该烷基自由基清除剂的含量为20ppm至3000ppm的烷基自由基清除剂，相对于组分总重量。

3.权利要求1的方法，其中该烷基自由基清除剂通过与至少一种其它成分掺混而成形为固体。

4.权利要求1的方法，其中选自主抗氧化剂、辅抗氧化剂、烷基自由基清除剂、聚合物以及酸清除剂的任何成分的至少两种在熔融掺混之前成形为固体。

5.权利要求1的方法，其中该基体聚丙烯首先与受阻酚抗氧化剂、磷类抗氧化剂、或者二者熔融掺混以形成母料，随后与该烷基自由基清除剂熔融掺混。

6.权利要求1的方法，其中过滤网组合在该挤出机中不存在，或者，如果存在的话，至少和80目网孔一样。

7.权利要求1的方法，其中该基体聚丙烯在190℃的熔体强度为至少15cN。

8.权利要求1的方法，其中在260℃该熔融掺混的聚丙烯相对该基体聚丙烯的熔体强度下降低于20％。

9.权利要求1的方法，其中该熔融掺混的聚丙烯的性能在该基体聚丙烯熔融掺混之前所测量的性能初始数值的±20％范围之内。

10.权利要求1的方法，其中该烷基自由基清除剂选自羟基胺、含羟基胺的化合物、内酯、含内酯的化合物、色原烷醇以及含色原烷醇的化合物。

11.权利要求1的方法，其中该烷基自由基清除剂选自含6-色原烷醇的化合物。

12.权利要求1的方法，其中该受阻酚以及磷类抗氧化剂的含量独立地在500ppm至3000ppm的范围之内。

13.权利要求1的方法，其中至少用于形成该熔融掺混的聚丙烯的基体聚丙烯经由具有长度的装置熔融掺混，其中沿所述长度从挤出机入口至挤出机出口存在至少80℃的温度变化。

14.权利要求1的方法，其中将该熔融掺混的聚丙烯发泡、热成形、注塑、吹塑、挤出涂布、或者熔融/纺粘以形成制品。

15.一种熔融掺混的聚丙烯，包含(A)基体聚丙烯，该基体聚丙烯的MFR(230℃/2.16kg)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5；以及(B)以下物质的反应产物：(i)至少一种受阻酚抗氧化剂、(ii)至少一种磷类抗氧化剂、以及(iii)5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂、以及(iv)含氧化合物、碳自由基或者其组合。

16.一种熔融掺混的聚丙烯，包含以下物质的反应产物：(A)基体聚丙烯，该基体聚丙烯的MFR(230℃/2.16kg)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，与(B)至少一种受

阻酚抗氧化剂、(C)至少一种磷类抗氧化剂、(D)5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂、以及(E)含氧化合物、碳自由基或者其组合。

17.权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯，其中该熔融掺混的聚丙烯在190℃的熔体强度为至少15cN。

18.权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯，其中该熔融掺混的聚丙烯的熔体强度小于基体聚丙烯的熔体强度的程度在20％以内。

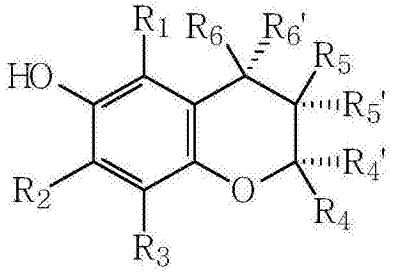
19.权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯，其中该熔融掺混的聚丙烯的Mz/Mw数值大于2.8。

20.权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯，其中该熔融掺混的聚丙烯测量的性能在基体聚丙烯测量的性能数值的±20％范围之内。

21.权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯，其中该烷基自由基清除剂选自羟基胺、含羟基胺的化合物、内酯、含内酯的化合物、色原烷醇、以及含色原烷醇的化合物。

22.权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯，其中该烷基自由基清除剂选自含6-色原烷醇的化合物。

23.权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯，其中该烷基自由基清除剂是含6-色原烷醇的化合物，其选自下式化合物：



其中每个R_1，R_2，R_3以及R_6独立地选自氢以及C1-C10直链烷基或者支链烷基；以及

R_4以及R_5(以及R_4'和R_5')中每个独立地选自氢以及C1-C30直链或者支链烷基。

24.权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯，其中该受阻酚以及磷类抗氧化剂的含量独立地在500ppm至3000ppm的范围之内。

25.由权利要求15或者16的熔融掺混的聚丙烯制成的制品，其中将该熔融掺混的聚丙烯发泡、热成形、注塑、吹塑、挤出涂布、或者熔融/纺粘。

高熔体强度聚丙烯以及用于保持熔体强度的挤出方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年6月25日提交的序号为62/016,722的美国专利申请优先权，该文献引入本文作为参考。

技术领域

[0003] 该本发明涉及熔体掺混的聚丙烯，并且尤其是结合抗氧化剂以及烷基自由基清除剂的熔融掺混的聚丙烯、以及聚丙烯的熔融掺混方法。

背景技术

[0004] 在聚烯烃以及聚烯烃组合物中组合使用所谓的"主"以及"辅"抗氧化剂为大家所熟知。通常的主抗氧化剂包括所谓的受阻酚，和通常的辅抗氧化剂包括磷化合物。尽管这些化合物用于防止，例如，成品聚烯烃粒料以及制品的UV-诱导的降解，在某些情况下，这些抗氧化剂不足以在高熔体温度(例如高于450°F或者232℃)加工期间保持熔体强度。尤其当挤出高分子量(例如大于500,000g/摩尔重均分子量)聚丙烯，和/或具有高分子量组分(或者"尾端")的聚丙烯时这确实存在，其中特别希望保持分子量以及，因此，熔体强度。所需要的使上述种类的组合物熔融挤出以及造粒的方法，其防止该聚合物所需性能的损失。

[0005] 有关出版物包括:Al-Malaika等人"The antioxidant role ofα-tocopherol in polymers II.Melt stabilising effect in polypropylene"，在64Poly.Degradation and Stability第145-156页(1999)中;Beese等人"Improving synthetic hindered phenol antioxidants:learning from vitamin E"，在70Poly.Degradation and Stability第89-96页(2000)中;Al-Malaika等人"The antioxidant role of vitamin E，在polymers V中。Separation of stereoisomers and characterisation of other oxidation products of dl-α-tocopherol formed in polyolefins during melt processing"，在73Poly.Degradation and Stability第491-503页(2001)中;Stricker等人"New Stabilizer solutions for polyolefin film grades"，在European TAPPI PLACE Conference，罗马，意大利，5月12-14(2003)中;J.J.Fay等人，"Stabilization of Polyolefins:an overview of antioxidant chemistry&effects"Baytown，德克萨斯，讲座(2013年9月16日);B.van Beusichem等人，"Introduction to Polymer Additives and Stabilization"，Ciba Expert Services，Ciba Specialty Chemicals，海报(2005年12月);EP 1 736 506 A1;EP 2 014 716 A1;EP 2 679 630 A1;US 8,883,280;US 2005/0043450;US 2006/0128849;US 2013/0023598;US 2014/0308502;US 7,772,346;US 6,350,828;WO 2012/150019;以及WO 98/55543。

发明内容

[0006] 本申请公开将聚丙烯组合物熔融掺混的方法，该方法包括提供(A)基体聚丙烯，该基体聚丙烯的熔体流动速率(ASTM D1238，条件L，在230℃以及2.16kg负荷)小于15g/10min

以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，以及(B)至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种磷类抗氧化剂，以及(C)5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂，相对于组分总重量；在挤出机中熔融掺混该基体聚丙烯，抗氧化剂以及烷基自由基清除剂，挤出机具有从进料区域到模头区域的温度受控长度，其中在该进料区域的初始熔体温度低于180℃，以及在模头区域的最终熔体温度为至少210℃；以及将熔融掺混的聚丙烯分离，优选该熔融掺混的聚丙烯测量的性能基本上与该基体聚丙烯相同，以及最优选熔融强度基本上与该基体聚丙烯相同。

[0007] 此外公开熔融掺混的聚丙烯，其包含(A)基体聚丙烯，该基体聚丙烯的MFR(230℃/2.16kg)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，以及(B)以下组分反应产物：(i)至少一种受阻酚抗氧化剂，(ii)至少一种磷类抗氧化剂，以及(iii)5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂，以及(iv)含氧化合物，碳自由基，或者其组合。

[0008] 此外公开熔融掺混的聚丙烯，其包含以下组分的反应产物：(A)基体聚丙烯，该基体聚丙烯的MFR(230℃/2.16kg)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，与(B)至少一种受阻酚抗氧化剂，(C)至少一种磷类抗氧化剂，(D)5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂，以及(E)含氧化合物，碳自由基，或者其组合。

附图说明

[0009] 附图1图解表示温度对于表2中作为拉伸比函数的聚丙烯熔体强度的影响，其中箭头表明一旦该基体聚丙烯包含烷基自由基清除剂，则在给定温度下的熔体强度改善。

[0010] 附图2是在表2中一组相同对照样以及本发明实施例的熔体温度(熔体的温度)作为熔体强度函数的图示曲线。

[0011] 发明详述

[0012] 本申请公开了甚至在诸如至少210℃或者更高的用于加工高分子量聚烯烃(例如熔融掺混)的高温下，以保持聚丙烯组合物熔体强度的方式将该聚丙烯组合物熔融掺混的方法。该方法包括提供基体聚丙烯，其熔体流动速率(ASTM D1238，条件L，230℃以及2.16kg负荷，使用熔体指数测定仪)低于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，与至少一种受阻酚和至少一种磷类抗氧化剂，以及5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂，相对于组分总重量。然后该组合物在小于180℃的熔体温度下在挤出机的开始段或者进料区域段中熔融掺混，但是如本申请公开的，随着该聚合物沿挤出机行进而升温。优选，本发明的方法用于形成熔融掺混的聚丙烯粒料，其便于运输、存储，并且如通过注射成型、热成型、发泡等的进一步加工。

[0013] 期望的是，有用的基体聚丙烯在190℃下的熔体强度为至少15cN，或者15-150cN(或者在如本申请公开范围内)。在任何实施方案中，当该基体聚丙烯在210℃、220℃、240℃、或者260℃或者更高温度熔融掺混时，所产生熔融掺混的聚丙烯测量的性能基本上与该基体聚丙烯相同。

[0014] 任何装置可用于"熔融掺混"该组分比如通过单或者双螺杆挤出机、间歇混合器、以及其它本领域已知的且适合形成聚合物型组分熔体的以及形成那些组分均匀混合物的混合机，该组分包括可以或者不可以在聚合物温度下熔融的任何抗氧化剂和/或烷基自由基清除剂。

[0015] 基体聚丙烯

[0016] 在这里以及本说明书各处，该术语"基体聚丙烯"指聚丙烯均聚物或者共聚物，其用于本发明的熔融掺混方法，其产生的聚合物称为"熔融掺混的聚丙烯"，尽管，最优选，它的熔体强度，如下所述测量，与该基体聚丙烯熔体强度相同或者仅略微小于。该"基体聚丙烯"其最优选在本发明任何实施方案中具有本申请所公开的性能，以及通过本领域技术人员已知方式制备，但是最优选使用齐格勒-纳塔含琥珀酸酯的催化剂制备。本文所提及的性能是在熔融掺混之前反应器等级材料的那些。在任何实施方案中，该所希望的基体聚丙烯是具有丙烯衍生单元的均聚物，或者是丙烯共聚物，其包含0.20或者0.40或者0.80wt％至1.0或者2.0或者4.0或者6.0wt％的，按该基体聚丙烯重量计，乙烯或者C_4-C_{12}α-烯烃衍生单元，最优选乙烯，1-丁烯或者1-己烯衍生单元，其余是丙烯衍生单元。

[0017] 适于制备有用的基体聚丙烯的齐格勒-纳塔催化剂包括固体钛负载的催化剂体系，其公开在US 4,990,479和US 5,159,021，以及WO 00/63261，以及其它文献中。简言之，可以通过如下方式获得该齐格勒-纳塔催化剂：(1)使二烷氧基镁化合物悬浮在环境温度下为液体的芳烃中；(2)使二烷氧基镁烃组合物与卤化钛以及与芳族二羧酸二酯接触；以及(3)将步骤(2)所产生的官能化二烷氧基镁-烃组合物与另外的卤化钛接触。

[0018] 该"催化剂体系"一般包括含钛的固体钛催化剂组分连同镁、卤素、非芳族"内部"电子给体，以及至少一种，优选两种或更多种"外部"电子给体。该固体钛催化剂组分，也称为齐格勒-纳塔催化剂，可以通过使镁化合物、钛化合物、以及至少内部电子给体接触而制备。用于制备固体钛催化剂组分的钛化合物实例包括式(I)的四价钛化合物：

[0019] $Ti(OR_n)X_{4-n}$ (I)

[0020] 其中R是烃基，X是卤素原子，以及n是0-4。

[0021] 该术语"烃基基团"，"烃基"以及"烃基团"在本文各处可互换地使用，除非另作说明。对本说明书来说，烃基基团限定是C_1-C_{20}基团，或者C_1-C_{10}基团，或者C_6-C_{20}基团，或者C_7-C_{20}基团其可以是直链、支链或者环状的，如果适当的话(芳族或者非芳族)；以及包括烃基基团，其取带有其它的烃基基团取代基和/或一个或多个包含元素周期表13族-17族元素的官能团。此外，两种或更多种上述烃基基团可一起形成稠环体系，包括部分或者完全氢化稠环体系，其可以包括杂环基。

[0022] 优选，该含卤素的钛化合物是四卤化钛，或者四氯化钛。该钛化合物可以单独地使用或者相互结合使用。该钛化合物可用烃或者卤代烃化合物稀释。非限制性实例包括四卤化钛比如$TiCl_4$，$TiBr_4$和/或TiI_4；烷氧基钛三卤化物，其包括$Ti(OCH_3)Cl_3$，$Ti(OC_2H_5)Cl_3$，Ti(O正-C_4H_9)Cl_3，$Ti(OC_2H_5)Br_3$和/或Ti(O-异-C_4H_9)Br_3；二烷氧基钛二卤化物，其包括$Ti(OCH_3)_2Cl_2$，$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$，Ti(O-正-C_4H_9)$_2Cl_2$和/或$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$；三烷氧基钛单卤化物，其包括$Ti(OCH_3)_3Cl$，$Ti(OC_2H_5)_3Cl$，Ti(O-n-C_4H_9)$_3$Cl和/或$Ti(OC_2H_5)_3Br$；和/或四烷氧基钛，其包括$Ti(OCH_3)_4$，$Ti(OC_2H_5)_4$和/或Ti(O-正-C_4H_9)$_4$。

[0023] 优选，用于制备固体钛催化剂组分的镁化合物包括具有还原性的镁化合物和/或没有还原性的镁化合物。举例来说，具有还原性的合适镁化合物可以是具有镁-碳键或者镁-氢键的镁化合物。上述可还原的镁化合物的合适实例包括二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、二戊基镁、二己基镁、二癸基镁、乙基氯化镁、丙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、戊基氯化镁、丁基乙氧基镁、乙基丁基镁、和/或丁基卤化镁。这些镁化合物可以单独使用或者它们可与如本申请所公开的有机铝助催化剂形成络合物。这些镁化合物可以是

液体或者固体。

[0024] 合适的非还原性镁化合物的实例包括卤化镁比如氯化镁、溴化镁、碘化镁、以及氟化镁;烷氧基卤化镁比如甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、异丙氧基氯化镁、苯氧基氯化镁、以及甲基苯氧基氯化镁;烷氧基镁,比如乙氧基镁、异丙氧基镁、丁氧基镁、正-辛氧基镁、以及2-乙基己氧基镁;芳氧基镁比如苯氧基镁和二甲基苯氧基镁;和/或镁羧酸盐比如月桂酸镁以及硬脂酸镁。

[0025] 不可还原的镁化合物可以是化合物,其衍生自具有还原性的镁化合物,或者可以是在制备该催化剂组分时衍生的化合物。无还原性的镁化合物可源自于具有还原性的化合物,例如通过使具有还原性的镁化合物与聚硅氧烷化合物、含卤素的硅烷化合物、含卤素的铝化合物、酯、醇等接触。

[0026] 具有还原性的镁化合物和/或无还原性的镁化合物可以是上述镁化合物与其它金属的络合物、或者其与其它金属化合物的混合物。它们也可以是两种或更多种上述化合物的混合物。此外,可以使用包括氯化镁、烷氧基镁氯化物以及芳氧基镁氯化物在内的含卤素镁化合物。

[0027] 负载的齐格勒-纳塔催化剂可以与助催化剂、本申请也称为齐格勒-纳塔助催化剂结合使用。在分子中包含至少一个铝-碳键的化合物可用作助催化剂、本申请也称为有机铝助催化剂。合适的有机铝化合物包括通式(II)的有机铝化合物:

[0028] $R^1_mAl(OR^2)_nH_pX_q$ (II)

[0029] 其中R^1以及R^2相同或者不同,以及各自表示包含1到15个碳原子、或者1至4个碳原子的烃基基团;X表示卤素原子;以及m是1,2,或者3;n是0,1,或者2;p是0,1,2,或者3;以及q是0,1,或者2;以及其中m+n+p+q=3。

[0030] 其它合适的有机铝化合物包括I族金属(周期表,锂等)和铝的复合烷基化化合物,其通过通式(III)表示:

[0031] $M^1AlR^1_4$ (III)

[0032] 其中M^1是I族金属比如Li,Na或者K以及R^1如式(II)中定义。

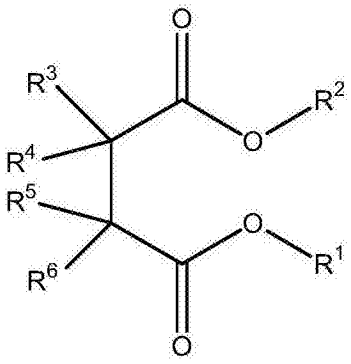
[0033] 合适的有机铝化合物实例包括三烷基铝比如三甲基铝,三乙基铝以及三丁基铝;三烯基铝比如三异戊二烯基铝;二烷基铝烷氧基化物比如二乙基铝乙氧基化物以及二丁基铝乙氧基化物;烷基铝倍半烷氧基化物比如乙基铝倍半乙氧基化物以及丁基铝倍半丁氧基化物;平均组成由通式$R^1_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$表示的部分烷氧基化的烷基铝;部分卤化的烷基铝,例如,烷基铝二卤化物比如二氯化乙基铝、二氯化丙基铝以及二溴化丁基铝;部分氢化的烷基铝,例如,烷基铝二氢化物比如乙基铝二氢化物以及丙基铝二氢化物;以及部分地烷氧基化以及卤代的烷基铝比如乙基铝乙氧基氯化物、丁基铝丁氧基氯化物、以及乙基铝乙氧基溴化物。

[0034] 在形成适合产生本申请公开的基体聚丙烯的催化剂中,电子给体随如上所述的金属组分存在。"内部"和"外部"电子给体对于形成适合制备本申请公开的基体聚丙烯的催化剂都是需要的。更具体而言,当该过渡金属卤化物与金属氢化物或者烷基金属起反应时,该内部电子给体可以用于该催化剂的形成反应中。适合的内部电子给体实例包括胺、酰胺、醚、酯、酮、腈、膦、1,2-二苯乙烯、肼、磷酰胺、硫醚、硫酯、醛、醇化物以及有机酸盐。

[0035] 更优选,该内部给体是非芳族的。该非芳族内部电子给体可以包含脂肪胺、酰胺、

酯、醚、酮、腈、膦、磷酰胺、硫醚、硫酯、醛、醇化物、羧酸、或者其组合。

[0036] 更加优选，该非芳族内部电子给体包含取代或者未取代C_2-C_{10}二羧酸的C_1-C_{20}二酯。该非芳族内电子给体可以是式(IV)所述的琥珀酸酯：

[0037] 

(IV)

[0038] 其中R^1以及R^2独立地是C_1-C_{20}直链或者支链烷基、烯基，或者环烷基烃基基团；

[0039] R^3-R^6独立地是氢、卤素、或者C_1-C_{20}直链或者支链烷基、烯基、或者环烷基烃基基团，其中该R^3-R^6基团不连在一起，其中至少两个R^3-R^6基团相连形成环状的二价基团、或者其组合。

[0040] 式(IV)的R^3-R^5基团可以是氢以及R^6可以是基团，其选自伯支化、仲或者叔烷基、或者环烷基，其具有3到20个碳原子。

[0041] 该内部给体可以是单取代基的非芳族琥珀酸酯化合物。合适的实例包括二乙基-仲丁基琥珀酸酯，二乙基己基琥珀酸酯，二乙基-环丙基琥珀酸酯，二乙基-三甲基甲硅烷基琥珀酸酯，二乙基-甲氧基琥珀酸酯，二乙基-环己基琥珀酸酯，二乙基-(环己基甲基)琥珀酸酯，二乙基叔丁基琥珀酸酯，二乙基-异丁基琥珀酸酯，二乙基-异丙基琥珀酸酯，二乙基-新戊基琥珀酸酯，二乙基-异戊基琥珀酸酯，二乙基-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸酯，二异丁基-仲丁基琥珀酸酯，二异丁基己基琥珀酸酯，二异丁基-环丙基琥珀酸酯，二异丁基-三甲基甲硅烷基琥珀酸酯，二异丁基-甲氧基琥珀酸酯，二异丁基-环己基琥珀酸酯，二异丁基-(环己基甲基)琥珀酸酯，二异丁基-叔丁基琥珀酸酯，二异丁基-异丁基琥珀酸酯，二异丁基-异丙基琥珀酸酯，二异丁基-新戊基琥珀酸酯，二异丁基-异戊基琥珀酸酯，二异丁基-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸酯，二新戊基-仲丁基琥珀酸酯，二新戊基己基琥珀酸酯，二新戊基环丙基琥珀酸酯，二新戊基三甲基甲硅烷基琥珀酸酯，二新戊基甲氧基琥珀酸酯，二新戊基环己基琥珀酸酯，二新戊基(环己基甲基)琥珀酸酯，二新戊基叔丁基琥珀酸酯，二新戊基异丁基琥珀酸酯，二新戊基异丙基琥珀酸酯，二新戊基新戊基琥珀酸酯，二新戊基异戊基琥珀酸酯，和/或二新戊基(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸酯。

[0042] 具有符合式(IV)结构的内部给电子体可以包含R^3-R^6中至少两个基团，其不同于氢以及选自C_1-C_{20}直链或者支链烷基，烯基，和/或环烷基烃基基团，其可以包含杂原子。不同于氢的两基团可以连接到相同碳原子。合适的实例包括2,2-二取代的琥珀酸酯，其包括二乙基-2,2-二甲基琥珀酸酯，二乙基-2-乙基-2-甲基琥珀酸酯，二乙基-2-(环己基甲基)-2-异丁基琥珀酸酯，二乙基-2-环戊基-2-正丙基琥珀酸酯，二乙基-2,2-二异丁基琥珀酸酯，二乙基-2-环己基-2-乙基琥珀酸酯，二乙基-2-异丙基-2-甲基琥珀酸酯，二乙基-2,2-二异丙基-二乙基-2-异丁基-2-乙基琥珀酸酯，二乙基-2-(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸酯，二乙基-2-异戊基-2-异丁基琥珀酸酯，二异丁基-2,2-二甲基琥珀酸酯，二异丁基-2-乙

基-2-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2-(环己基甲基)-2-异丁基琥珀酸酯，二异丁基-2-环戊基-2-正丙基琥珀酸酯，二异丁基-2,2-二异丁基琥珀酸酯，二异丁基-2-环己基-2-乙基琥珀酸酯，二异丁基-2-异丙基-2-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2-异丁基-2-乙基琥珀酸酯，二异丁基-2-(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2-异戊基-2-异丁基琥珀酸酯，二异丁基-2,2-二异丙基琥珀酸酯，二新戊基-2,2-二甲基琥珀酸酯，二新戊基-2-乙基-2-甲基琥珀酸酯，二新戊基-2-(环己基甲基)-2-异丁基琥珀酸酯，二新戊基-2-环戊基-2-正丙基琥珀酸酯，二新戊基-2,2-二异丁基琥珀酸酯，二新戊基-2-环己基-2-乙基琥珀酸酯，二新戊基-2-异丙基-2-甲基琥珀酸酯，二新戊基-2-异丁基-2-乙基琥珀酸酯，二新戊基-2-(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸酯，二新戊基2,2-二异丙基琥珀酸酯，和/或二新戊基-2-异戊基-2-异丁基琥珀酸酯。

[0043] 在式(IV)中，不同于氢的至少两个基团可以连接到在R^3以及R^6之间的不同碳原子。实例包括R^3以及R^5或R^4以及R^6。诸如此之类的合适非芳族琥珀酸酯化合物包括：二乙基-2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸酯，二乙基-2,2-仲丁基-3-甲基琥珀酸酯，二乙基-2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸酯，二乙基-2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸酯，二乙基-2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸酯，二乙基-2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸酯，二乙基-2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸酯，二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸酯，二乙基-2,3-双(环己基甲基)琥珀酸酯，二乙基-2,3-二叔丁基琥珀酸酯，二乙基-2,3-二异丁基琥珀酸酯，二乙基-2,3-二新戊基琥珀酸酯，二乙基-2,3-二异戊基琥珀酸酯，二乙基-2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸酯，二乙基-2-异丙基-3-异丁基琥珀酸酯，二乙基-2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸酯，二乙基-2-异丙基-3-环己基琥珀酸酯，二乙基-2-异戊基-3-环己基琥珀酸酯，二乙基-2-环己基-3-环戊基琥珀酸酯，二乙基-2,2,3,3-四甲基琥珀酸酯，二乙基-2,2,3,3-四乙基琥珀酸酯，二乙基-2,2,3,3-四丙基琥珀酸酯，二乙基-2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸酯，二异丁基-2,2-仲丁基-3-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2-(3,3,3-三氟代丙基)-3-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二乙基-2异丙基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二异丙基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-双(环己基甲基)琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二叔丁基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二异丁基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二新戊基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二异戊基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸酯，二异丁基-2,3-正丙基琥珀酸酯，二异丁基-2-异丙基-3-异丁基琥珀酸酯，二异丁基-2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸酯，二异丁基-2-异丙基-3-环己基琥珀酸酯，二异丁基-2-异戊基-3-环己基琥珀酸酯，二异丁基-2-正丙基-3-(环己基甲基)琥珀酸酯，二异丁基-2-环己基-3-环戊基琥珀酸酯，二异丁基-2,2,3,3-四甲基琥珀酸酯，二异丁基-2,2,3,3-四乙基琥珀酸酯，二异丁基-2,2,3,3-四丙基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸酯，二新戊基-2,2-二仲丁基-3-甲基琥珀酸酯，二新戊基2-(3,3,3-三氟代丙基)-3-甲基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸酯，二新戊基2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-二异丙基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-双(环己基甲基)琥珀酸酯，二新戊基-2,3-二叔丁基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-二异丁基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-二新戊基琥珀酸酯，二新戊基-2,3-二异戊基琥

珀酸酯，二新戊基2,3-(1,1,1-三氟代-2-丙基)琥珀酸酯，二新戊基-2,3-正丙基琥珀酸酯，二新戊基-2-异丙基-3-异丁基琥珀酸酯，二新戊基-2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸酯，二新戊基-2-异丙基-3-环己基琥珀酸酯，二新戊基-2-异戊基-3-环己基琥珀酸酯，二新戊基-2-正丙基-3-(环己基甲基)琥珀酸酯，二新戊基2-环己基-3-环戊基琥珀酸酯，二新戊基-2,2,3,3-四甲基琥珀酸酯，二新戊基2,2,3,3-四乙基琥珀酸酯，二新戊基-2,2,3,3-四丙基琥珀酸酯，和/或二新戊基-2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸酯。

[0044] 依照式(IV)的给电子体可包括连接到相同碳原子的两个或四个基团R^3-R^6，其连接一起形成环状的多价基团。合适的化合物的实例包括1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙酰基)-2,6-二甲基环己烷，1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙酰基)-2,5-二甲基-环戊烷，1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙酰基甲基)-2-甲基环己烷，和/或1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基(环己基)乙酰基)环己烷。

[0045] 优选，该内部给电子体可以选自二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二异丙基琥珀酸酯，二正丁基-2,3-二异丙基琥珀酸酯，二乙基-2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2,2-二甲基琥珀酸酯，二乙基-2,2-二甲基琥珀酸酯，二乙基-2-乙基-2-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2-乙基-2-甲基琥珀酸酯，二乙基-2-(环己基甲基)-3-乙基-3-甲基琥珀酸酯，二异丁基-2-(环己基甲基)-3-乙基-3-甲基琥珀酸酯，及其组合。

[0046] 在任何一个实施方案中，与内部给体配合，两种或更多种外电子给体也可与催化剂结合使用。外电子给体包括，但不限于，有机硅化合物，例如四乙氧基硅烷(TEOS)，甲基环己基二甲氧基硅烷(MCMS)，丙基三乙氧基硅烷(PTES)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)。内和外-型电子给体例如公开于美国专利US4,535,068;US 4,218,339;US 4,395,360;US 4,328,122;US 4,473,660;US 5,652,303;以及US 6,087,459中。外电子给体起到控制立构规整度的作用，这将影响在给定体系内生产的全同立构聚合物相对无规立构聚合物的量。更加立构规整的全同立构聚合物更多地结晶，这导致材料具有较高挠曲模量。作为聚合中减少的氢响应的结果，高度结晶的全同立构聚合物还显示出较低的MFR。给定的外电子给体的立构规整能力和氢应答直接且相反地相关。例如，DCPMS给体具有比PTES给体显著更低的氢应答，但与PTES相比，产生显著较高水平的立构规整度。

[0047] 一种或多种外电子给体可以包含通式(V)的有机硅化合物：

[0048] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ (V)

[0049] 其中R^1以及R^2独立地表示烃基基团以及n是1,2或者3。

[0050] 合适的有机硅化合物的实例包括三甲基甲氧基硅烷，三甲基乙氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，二异丙基二乙氧基硅烷，叔丁基甲基正-二乙氧基硅烷，叔丁基甲基二乙氧基硅烷，叔戊基甲基二乙氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，苯基甲基二甲氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，双-邻-甲苯基二甲氧基硅烷，双-间-甲苯基二甲氧基硅烷，双-对-甲苯基二甲氧基硅烷，双-对-甲苯基二甲氧基硅烷，双乙基苯基二甲氧基硅烷，二环己基二乙氧基硅烷，环己基甲基-二甲氧基硅烷，环己基甲基二乙氧基硅烷，乙基三甲氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，乙烯基-三甲氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，正丙基三乙氧基硅烷，癸基三甲氧基硅烷，癸基三乙氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，[γ]-氯丙基三甲氧基硅烷，甲基三乙氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，

叔丁基三乙氧基硅烷，正丁基三乙氧基硅烷，异丁基三乙氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，γ-氨基丙基三乙氧基硅烷，氯代三乙氧基硅烷，乙烯基三丁氧基硅烷，环己基三甲氧基硅烷，环己基三乙氧基硅烷，2-降冰片烷三乙氧基硅烷，2-降冰片烷甲基二甲氧基硅烷，硅酸乙酯，硅酸丁酯，三甲基-苯氧基硅烷，甲基烯丙基氧基硅烷，乙烯基三(β-甲氧基乙氧基硅烷)，乙烯基三乙酰氧基硅烷和/或二甲基四乙氧基二硅氧烷。

[0051] 其中n是0，1或者3的合适有机硅化合物实例包括三甲基甲氧基硅烷，三甲基乙氧基硅烷，甲基-苯基二甲氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，叔丁基-甲基二甲氧基硅烷，叔丁基甲基二乙氧基硅烷，叔戊基甲基二甲氧基硅烷，苯基甲基二甲氧基硅烷，环己基甲基二甲氧基硅烷，环己基甲基二乙氧基硅烷，乙基三甲氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，甲基三乙氧基硅烷，丙基三甲氧基硅烷，癸基-三甲氧基硅烷，癸基三乙氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，丙基三乙氧基硅烷，丁基三乙氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三丁氧基硅烷，环己基三甲氧基硅烷，2-降冰片烷三甲氧基硅烷，和/或2-降冰片烷三乙氧基硅烷。

[0052] 优选该外部电子给体选自任何以下的一种或多种：甲基三甲氧基硅烷，乙基三甲氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，丙基三甲氧基硅烷，癸基三甲氧基硅烷，癸基三乙氧基硅烷，丙基三乙氧基硅烷，丁基三乙氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三丁氧基硅烷和/或环己基三甲氧基硅烷。

[0053] 可以使用上述的有机硅化合物使得在烯烃聚合或者初始聚合时加入能够转变成上述有机硅化合物的化合物，以及该有机硅化合物可以在烯烃聚合或者初始聚合中原位形成。

[0054] 更具体而言，制备该基体聚丙烯可以包括应用两种外部电子给体。该两种外部电子给体可以选自任何本申请所公开的外部电子给体。但是在具体的实施方案中，第一外部电子给体具有式$R^1_2Si(OR^2)_2$，其中各R^1独立地是包含1到10个碳原子的烃基基团，其中与该Si邻接的碳是仲或者叔碳原子，以及其中各R^2独立地是包含1到10个碳原子的烃基基团；以及该第二外部电子给体具有式$R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$，其中各R^3以及R^4独立地是包含1到10个碳原子的烃基基团，以及n是1，2或者3；其中第二外部电子给体不同于第一外部电子给体。

[0055] 第一外电子给体和第二外电子给体可以选自四乙氧基硅烷，甲基环己基二甲氧基硅烷，丙基三乙氧基硅烷，二环戊基二甲氧基硅烷及其组合。齐格勒-纳塔催化剂体系可包括2.5mol％到小于50mol％的第一外电子给体和大于50mol％的第二外电子给体，基于全部mol％外电子给体。

[0056] 可以选择两种外部电子给体A以及B使得通过在与固体钛催化剂组分以及有机铝化合物催化剂组分结合的第一外部电子给体(A)存在下、聚合丙烯以及任选共聚单体所获得聚丙烯的熔体流动速率MFR(ASTM D1238 2.16kg，230℃)(A)以及通过在第二外部电子给体(B)存在下、使用与外部电子给体(A)时相同条件下聚合丙烯以及任选共聚单体所获得聚丙烯的MFR(B)遵循如下关系：

[0057] $1.2 \leq \log[MFR(B)/MFR(A)] \leq 1.4$。

[0058] 用于制备电子给体催化剂组分的该外部电子给体可以是用于制备固体钛催化剂组分的那些电子给体。优选每种外部电子给体(A)以及(B)可以包含有机硅化合物。

[0059] 在任何实施方案中制备基体聚丙烯的方法包括在本申请所公开的丙烯聚合条件

下接触丙烯单体(和/或共聚单体)与催化剂体系以制备基体聚丙烯,其包含至少94.0,或者96.0,或者98.0,或者99.0,或者99.2,或者99.6,或者99.8或者100wt%丙烯,按基体聚丙烯的重量计,MWD大于5(或者如本申请公开)以及使用拉伸流变仪在190℃测定(以下进一步公开)的190℃熔体强度为至少15或者20或者30或者40或者50cN,或者比如在从10或者20或者30或者40cN至50或者60或者80或者150cN的范围内,其中该催化剂体系优选包含齐格勒-纳塔催化剂,其包含非芳族内电子给体;以及第一和第二外部电子给体,其包含不同的有机硅化合物。第一外部电子给体具有式$R^1_2Si(OR^2)_2$,其中各R^1独立地是包含1-10个碳原子的烃基基团,其中与Si邻接的碳是仲或者叔碳原子,以及其中各R^2独立地是包含1-10个碳原子的烃基基团;以及第二外部电子给体具有式$R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$,其中各R^3以及R^4独立地是包含1到10个碳原子的烃基基团,n是1,2或者3,其中第二外部电子给体不同于第一外部电子给体。

[0060] 本说明书所述的聚合方法可包括在聚合条件下使丙烯与该催化剂体系接触。该聚合方法可包括预聚合反应步骤。该预聚合反应可包括应用该齐格勒-纳塔催化剂体系,其包含该非芳族内部的电子给体与至少一部分该有机铝助催化剂,其中存在至少一部分该外电子给体,其中与在随后"主"聚合过程中相比该催化剂体系以更高浓度使用。

[0061] 在预聚合反应中该催化剂体系浓度可以是0.01-200毫摩尔,或更优选0.05-100毫摩尔,按钛原子计算,每升惰性烃介质。该有机铝助催化剂含量可以是足够产生0.1至500g,或更优选0.3至300g,聚合物每克存在的钛催化剂,以及可以存在0.1至100摩尔,或更优选0.5至50摩尔,每摩尔存在于该催化剂组分中的钛原子。

[0062] 该预聚合反应可以在其中存在烯烃以及该催化剂组分的惰性烃类介质中于温和条件下实施。所使用惰性烃类介质实例包括脂族烃比如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷以及煤油;脂环族烃比如环戊烷、环己烷以及甲基环戊烷;芳烃比如苯、甲苯以及二甲苯;卤代烃比如氯化乙烯以及氯苯;及其混合物。在预聚合反应中使用的烯烃可以与在主聚合反应中所用的烯烃相同。

[0063] 用于该预聚合反应的反应温度可以是使所产生预聚合物基本上未溶解在惰性烃类介质中的温度点,其可以是-20至+100℃,或者-20至+80℃,或者0至40℃。

[0064] 在预聚合反应期间,可以使用分子量控制剂比如氢气。期望分子量控制剂用量使得通过预聚合反应获得的聚合物性能与所要求产物一致。可以实施预聚合反应以致形成0.1至1000g,或更优选0.3至300g,聚合物每克钛催化剂。

[0065] 聚合反应烯烃可以按气相、液相、本体相、淤浆相、或者其任何组合实施。尤其是,聚合反应可以通过淤浆聚合反应实施,其中该惰性烃类可以用作反应溶剂,或者在反应条件下烯烃液体可以用作溶剂。

[0066] 聚合方法可包括在主聚合时、在主聚合之前、例如在预聚合时、或它们的组合,使钛催化剂组分、内电子给体、有机铝助催化剂、以及两种外电子给体彼此接触。在主聚合之前使它们接触时,可自由地选择并接触任何两种或更多种这些组分。可单独或部分接触两种或更多种组分,然后全部彼此接触,以制备催化剂体系。

[0067] 可在聚合之前,在惰性气态气氛内使催化剂体系组分彼此接触,可在烯烃气氛内使单独的催化剂组分,彼此接触,或其任何组合。此外,可在聚合期间使用氢气,以控制所得聚合物的分子量和其它性能。

[0068] 聚合条件可包括20-200℃,或50-180℃的聚合温度,和大气压到100kg/cm^2,或2-

50kg/cm^{2}的压力。可间歇，半连续或连续地进行根据本发明公开内容的聚合方法。可在两个或更多个阶段中，使用两个或更多个反应器，在不同的反应条件下，使用不同的内电子给体，不同的外电子给体和/或不同的催化剂体系进行聚合。

[0069] 可在本体连续反应器中生产根据本说明书所述的基体聚丙烯。使用根据本说明书一个或更多个实施方案所述的含氯化镁负载的钛催化剂的催化剂体系。可通过使催化剂固体、三乙基铝和外电子给体体系，在本领域已知的条件下接触，原位连续地进行催化剂制备，以得到活性的立体定向的催化剂以供聚合丙烯。然后，活化的催化剂可连续进料到预聚合反应器中，在此它在丙烯内连续聚合到约100-400g-聚合物/g-催化剂的生产率。然后可将预聚合的催化剂连续进料到本体淤浆反应器中，并在例如70℃-80℃下继续聚合，停留时间90至120分钟。然后，可从反应器中取出反应浆液(在本体丙烯内的均聚物颗粒)，并将聚合物颗粒与液体丙烯连续分离。然后可使聚合物颗粒与未反应的单体相分离，生产颗粒产品以供配混和/或机械性能。在任何一个实施方案中，在反应器中可使用氢气控制基体聚丙烯的熔体流动速率。

[0070] 任何情况下，该基体聚丙烯具有合乎需要的性能，如本申请公开。在任何实施方案中，基体聚丙烯的熔体流动速率(MFR)小于15或者10或者8或者6或者4g/10min，或者在任何实施方案中范围是0.50或者0.80或者1.0g/10min至2或者4或者8或者10或者15g/10min。在任何实施方案中基体聚丙烯的重均分子量(Mw)范围是100,000或者150,000或者200,000或者250,000g/摩尔至500,000或者550,000或者600,000或者800,000g/摩尔。在任何实施方案中该基体聚丙烯的分子量分布(MWD)为至少5或者6，或者范围是5或者6或者7至8或者10或者12或者16。在任何实施方案中，合乎本发明需要的基体聚丙烯的Z-均分子量(Mz)范围是800,000或者1,000,000或者1,100,000g/摩尔至1,300,000或者1,400,000或者1,500,000或者1,800,000或者2,000,000g/摩尔，以及Z-均分子量与重均分子量比率(Mz/Mw)大于2.8，或者2.9，或者3.0，或者范围是2.8或者2.9或者3.0或者3.5至4.0或者4.5或者5.0，该数值大于2.8表明高分子量尾端。

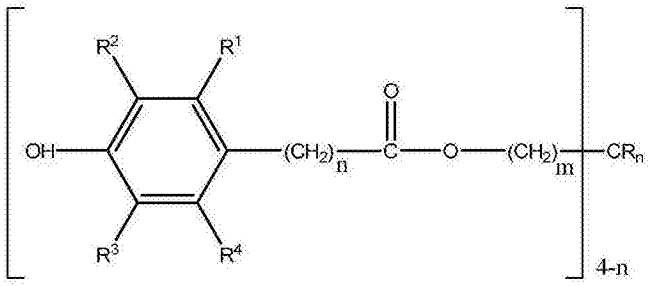
[0071] 所用基体聚丙烯具有其它需要的性能。在任何实施方案中，该基体聚丙烯的屈服拉伸范围是20或者25或者30或者25MPa至40或者45或者50或者55或者80MPa。在任何实施方案中，该基体聚丙烯的1％正割弯曲模量范围是1800或者1900或者2000MPa至2100或者2200或者2400或者2600MPa。以及如所述，在任何实施方案中该基体聚丙烯在190℃的熔体强度为至少15或者20或者30或者40或者50cN，或者范围是10或者20或者30或者40cN至50或者60或者80或者150cN。这些参数测定如下所述。

[0072] 抗氧化剂以及清除剂

[0073] 该基体聚丙烯在任何实施方案中优选与受阻酚以及磷类抗氧化剂，以及任选至少一种烷基自由基清除剂掺混。"受阻酚"以及"磷类"抗氧化剂("主"和"辅"抗氧化剂)在本领域中充分公开，比如在Stricker等人"New Stabilizer solutions for polyolefin film grades"中，在European TAPPI PLACE Conference，罗马，意大利，5月12-14(2003)(Ciba Specialty Chemicals)；EP 1 736 506 A1；US 2005/0043450；以及US 2006/0128849。希望的是，本申请所公开的基体聚丙烯与至少一种受阻酚和至少一种磷类抗氧化剂掺混，以及最优选还与烷基自由基清除剂掺混。

[0074] 更具体而言，受阻酚抗氧化剂，或者"主"抗氧化剂，在任何实施方案中包含具有结

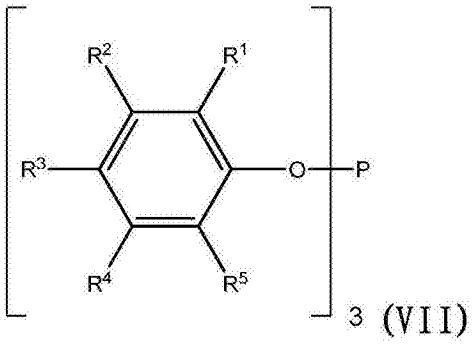
构HO-Ph-R的化合物，其中"Ph"是苯基，其可以是或者可以不是烷基取代的，以及"R"可以是任何烷基、酮、或者包含羧酸根的基团。在任何实施方案中该受阻酚抗氧化剂尤其优选的结构选自结构(VI)：

[0075] 

(VI)

[0076] 其中各R^1-R^4独立地选自氢以及C_1-C_{12}烷基，更优选，氢气以及C_4-C_{10}烷基，以及最优选氢以及C_3-C_8仲或者叔烷基；以及"n"是0，1，2或者3；n以及m独立地范围为1-5，或者10；以及R定义如R^1。上述磷类抗氧化剂的实例是Irganox™ 1010，来自BASF。

[0077] 更具体而言，磷类抗氧化剂，或者"辅"抗氧化剂，在任何实施方案中包含具有结构$P(OR)_3$的化合物，其中各R独立地选自烃基基团，更具体而言，C_5-C_{20}烷基、芳基、烷基芳基、以及芳基烷基。在任何实施方案中该磷类抗氧化剂尤其优选的结构选自结构(VII)：

[0078] 

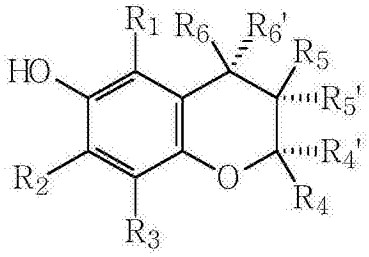
(VII)

[0079] 其中R^1-R^5各自独立地选自氢以及C_1-C_{12}烷基，更优选，氢以及C_4-C_{10}烷基，以及最优选氢以及C_3-C_8仲或者叔烷基。上述磷类抗氧化剂的实例是Irgofos™ 168，来自Ciba，Inc或者BASF。

[0080] 优选，这些主以及辅抗氧化剂独立地存在于本发明的组合物中，或者用于本发明方法的共混物中，范围为500或者600或者700或者800ppm至1000或者1200或者1600或者2000或者2500或者3000ppm，相对于组分总重量。

[0081] "烷基自由基清除剂"是化合物或者化合物组合，其选自羟基胺、含羟基胺的化合物、内酯、含内酯的化合物、色原烷醇(chromanol)、以及含色原烷醇的化合物以及能够与烷基自由基化合物反应以致使它呈中性(无自由基中心存在)。更优选，该烷基自由基清除剂选自含6-色原烷醇的化合物；最优选，生育酚及其衍生物(例如α、β、γ、δ以及C_{10}-C_{26}侧链)。

[0082] 最优选，该烷基自由基清除剂选自含6-色原烷醇的化合物。非常合乎需要的化合物选自生育酚及其衍生物(例如α、β、γ、δ、以及C_{10}-C_{26}侧链)。例如，合乎需要的含6-色原烷醇的化合物可以包含式(VIII)的化合物：

[0083] 

(VIII)

[0084] 其中各个R_1,R_2,R_3以及R_6/R_6'独立地选自氢以及C_1-C_{10}直链烷基或者支链烷基、最优选氢以及C_1-C_5直链以及支链烷基,并且更优选,选自氢以及甲基;以及

[0085] R_4以及R_5(以及R_4'和R_5')各自独立地选自氢以及C_1-C_{30}直链或者支链烷基;更加优选,R_4或者R_5(以及R_4'和R_5')二者之一独立地选自C_8-C_{24}支链烷基,以及最优选R_4或者R_5(以及R_4'和R_5')二者之一独立地选自C_{10}-C_{20}支链烷基,其中R_4或者R_5的另一个是氢。例如,R_1,R_2以及R_3中每一个可以是甲基,同时R_5以及R_6是氢,以及R_4是支链C_{14}-C_{18}基团,比如是α-生育酚的情形。在R_4碳的立体化学不重要以及可以是手性中心的混合物。

[0086] "支链"可以是在沿主碳链的至少一个碳之上的任何烷基、优选甲基。

[0087] 在更长R_4和/或R_5之上的取代基或者支链可以是在沿主碳链至少一个碳之上的任何烷基,优选甲基。最优选烷基自由基清除剂是d1-α-生育酚以及它的盐以及C_1-C_3(任何R_1-R_4,和/或R_6基团)衍生物。商业实例是来自BASF的Irganox™ E201(3,4-二氢-2,5,7,8-四甲基-2-(4,8,12-三甲基十三烷基)-2H-1-苯并吡喃-6-醇,生育酚,或者"维生素E")。该烷基自由基清除剂存在于本发明的组合物中,或者用于本发明方法的共混物中,范围是5或者20或者50或者100ppm至200或者400或者800或者1000或者2000或者3000或者4000ppm,相对于组分总重量。

[0088] 主抗氧化剂、辅抗氧化剂、以及烷基自由基清除剂的固体掺混物可以进一步与酸清除剂比如硬脂酸钙和/或其它脂肪酸盐、氧化锌、和/或天然或者合成的水滑石比如DHT-4A结合。最优选,酸清除剂化合物存在范围为400或者500ppm至1000或者2000ppm,相对于组分总重量。

[0089] 该烷基自由基清除剂可以是液体和/或溶液形式。可能需要将组分加入固态待熔融掺混的基体聚丙烯。因此,在任何实施方案中,该烷基自由基清除剂通过以下二者之一成形为固体:与"惰性"组分比如另一聚合物(例如聚丙烯、聚乙烯、或者其组合),填充剂比如滑石或者二氧化硅,或者与另一成分混合比如另一本申请所公开抗氧化剂和/或酸清除剂混合。优选主抗氧化剂、辅抗氧化剂、以及烷基自由基清除剂成形为固体粒料、球粒、或者粉末以及结合上述固态基体聚丙烯。因此在任何实施方案中将选自主抗氧化剂、辅抗氧化剂、烷基自由基清除剂、聚合物、以及酸清除剂中至少任何两种成分成形为固体,优选在熔融掺混之前,以及在任何情况中,成形为固体比如粉末或者球粒使得它们可以在基体聚丙烯熔融挤出之前以此方式加入至基体聚丙烯。由此,例如,该受阻酚化合物或者多种化合物可以与该烷基自由基清除剂一起成形为固体,然后与该基体聚丙烯合并,分别加入磷基抗氧化剂和/或酸清除剂。可替换的是,该受阻酚化合物或多种化合物以及该磷基抗氧化剂可以与烷基自由基清除剂合并以形成固体,其可以加入该基体聚丙烯,采用或者不采用该酸清除剂。

[0090] 在任何实施方案中,可用于熔融掺混的聚丙烯组合物包含、或者基本组成为、或者

组成为基体聚丙烯与至少一种主抗氧化剂、至少一种辅抗氧化剂、至少一种酸清除剂、以及该烷基自由基清除剂的掺混物。就"基本组成为"来说，意指基体聚丙烯可以包括在本申请所公开浓度内的这些助剂以及小于4wt％，或者2wt％，或者1wt％，或者0.5wt％的另外助剂(按该组合物总体重量计)如本领域已知的比如着色剂、填充剂、成核剂、紫外稳定剂、聚合物型弹性体(例如，EP橡胶，EPDM，塑性体)，LDPE等。

[0091] 熔融掺混方法

[0092] 优选，该基体聚丙烯与该抗氧化剂以及烷基自由基清除剂在保存它的熔体强度的条件下熔融掺混。尤其是，通过减少该聚合物链、尤其是基体聚丙烯高分子量部分的降解调节方法和/或助剂以保持熔体强度。在优选的实施方案中，本发明的方法包括将基体聚丙烯、如上所述数量的主以及辅抗氧化剂、以及如上所述数量的烷基自由基清除剂一起以任何次序合并以及熔融掺混该组分，希望至形成熔融掺混的聚丙烯的粒料。就"熔融掺混"来说，意指组分通过发热元件和/或剪切力比如在单或者双螺杆挤出机中加热直到所希望的熔体温度。在任何实施方案中，该固体和/或液体组分混合以形成干燥掺混物并加到连接于挤出机的料斗。优选，该抗氧化剂以及烷基自由基清除剂通过掺混成形为固体粒料、或者其它方式而成形为固体。此固体也可包括酸清除剂。

[0093] 然后该掺混物输送进入诸如单或者双螺杆挤出机之类的挤出机，由此剪切力、有或者没有来自该挤出机机筒的另外加热，形成掺混物的至少聚丙烯组分，以及可能的一种或者全部的其它组分的熔体。成分在挤出机中密切混合，同时至少聚丙烯处于熔融状态持续一段时间直到熔融的材料脱离适用于在该材料冷却时用于切割熔融掺混的聚丙烯的粒料的模头区域。

[0094] 在任何实施方案中，本发明包括在挤出机中熔融掺混该基体聚丙烯以及抗氧化剂，该挤出机具有从该进料区域(其中聚合物进入该挤出机，最初10％的挤出机长度)至模头区域(其中熔融聚合物脱离该挤出机、最终10％的挤出机长度)的温度受控长度，其中在该进料区域的初始熔体温度小于180℃(或者如下所述)，以及在模头区域最终熔体温度为至少210℃(或者如下所述)。在任何实施方案中，在进料区域该聚合物的温度优选小于约180或者175或者170或者165或者160℃，或者范围是160或者165或者170或者175或者180℃至190或者200或者205或者210℃。在任何实施方案中模头区域聚合物熔体的温度优选为至少210、或者220或者240℃，或者范围是210、或者220或者240℃至260或者280或者290或者300℃。优选该挤出机具有冷却设备比如循环水以调节机筒的温度，并且最优选温度可以在不同阶段独立地控制。此外，可以使用冷却液比如水以冷却粒料以及从该熔体或者成形粒料提取出水溶性的材料。

[0095] 希望的是，使用于熔融掺混的挤出机上背压最小化。在任何实施方案中，过滤网组合在该挤出机中不存在，或者，如果存在的话，至少和80目网孔、或者40目网孔一样。此外，在该挤出机之上的电机负荷可以降低以降低该挤出机上的背压。

[0096] 在任何实施方案中，在上述处理以后基体聚丙烯的性能与处理之前性能相同到在所测量的性能初始值(例如雾度、透明度、拉伸强度、模量、熔体流动速率、熔体强度等)的±2，±4，±6，±10，±15，或者±20％范围内；也就是说，相对基体聚丙烯测量的相同性能，本申请所公开熔融混合聚丙烯测量的性能在容许偏差范围内。

[0097] 某些组分可以与基体聚丙烯熔融掺混形成初级母料，然后进一步掺混其它的成分

以形成本发明熔融掺混的聚丙烯。例如，该基体聚丙烯可以熔融掺混主或者辅抗氧化剂以形成母料，然后其可以后续掺混所需要量的烷基自由基清除剂。可替换的是，母料可以由基体聚丙烯以及烷基自由基清除剂形成，继之以随后将母料和主和/或辅抗氧化剂一起掺混。用于制备母料的熔融掺混可以在用于形成最终熔融掺混的聚丙烯的相同或不同温度下进行。

[0098] 希望的是，氧气被从该熔融掺混过程排除，比如通过将用于进料至挤出机的进料区域掩蔽，该挤出机用于实施熔融掺混。可替换的是，氧气可以从挤出机整体中排除。可以以任何手段完成排除氧比如通过用惰性气体比如氮气、氩气、或者其一些组合掩蔽所要求的挤出机部分或者多个部分和/或连接设备。

[0099] 在任何实施方案中，自由基形成化合物和/或有机过氧化物在本申请所公开熔融掺混的聚丙烯中不存在，或者在替代方案中，在本申请所公开熔融掺混过程中不作为组分加入(例如过氧化碳酸氢酯、过氧化二苯甲酰等)。

[0100] 任何情况下，可以在在温度梯度下进行基体聚丙烯的熔融掺混以形成该熔融掺混的聚丙烯。在任何实施方案中至少用于形成该熔融掺混的聚丙烯的基体聚丙烯经由整个装置比如挤出机熔融掺混，该挤出机具有长度(即，从进料区域到模头)，其中沿所述长度从挤出机开始段(挤出机长度最初10％)至挤出机最后段(挤出机长度最后10％)存在的温度变化为至少80，或者85，或者90，或者95℃、或者范围为80，或者85，或者90℃至95，或者100，或者105，或者110或者120℃。例如，在该挤出机入口处熔融聚合物的熔体温度范围为160℃至210℃，以及该熔融聚合物在脱离挤出机(模头)处熔体温度范围为210℃至300℃。

[0101] 熔融掺混的聚丙烯

[0102] 任何情况下，所产生熔融掺混的聚丙烯组合物也是本申请公开的发明的一个方面。优选，该熔融掺混的聚丙烯的MFR(230℃/2.16kg)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为5至16，其中该熔融掺混的聚丙烯性能与在它熔融掺混之前(用于形成该熔融掺混的聚丙烯的该"基体聚丙烯")相同或者基本上相同。

[0103] 就"基本相同"来说，意指该基体聚丙烯在上述处理以后的性能与处理之前该性能相同到所测量的性能初始值的±2，±4，±6，±10，±15，或者±20％范围内；以及更具体而言，在本发明任何实施方案中熔融掺混的聚丙烯的熔体强度下降是小于20％或者15％或者10％，相对于在熔融掺混时的基体聚丙烯而言。

[0104] 优选，主以及辅抗氧化剂以及烷基自由基清除剂是与熔融掺混的聚丙烯的紧密掺混物，以及至少在熔融掺混过程中的一些点期间存在。这些组分的任何一种或更多组分中的一些或者全部可以与物质如溶解在熔融聚合物之中以及在其周围的氧和/或自由基碳物质反应，其来自体系中杂质和/或该基体聚丙烯本身。由此，在任何实施方案中本发明包括熔融掺混的聚丙烯，其包含本申请公开的基体聚丙烯以及进一步包含(或者基本组成为、或者组成为)如下物质的反应产物：本申请公开数量的至少一种受阻酚和至少一种磷类抗氧化剂反应产物、以及5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂、或者如本申请公开的其它数量，与彼此、含氧化合物、碳自由基、或者其组合的反应产物。就"含氧化合物"来说，意指是氧和/或包含一个或多个氧原子的烃；"碳自由基"意指是具有至少一个碳-基自由基的任何烃或者聚合物链。最优选，烷基自由基清除剂以及抗氧化剂防止该基体聚丙烯与任何含氧化合物或者碳自由基反应，由此让该基体聚丙烯和它熔融掺混以前一样。

[0105] 当提到"反应产物"时意指已经暴露于温度和/或剪应力的抗氧化剂和/或清除剂产物使得它与自身、其它添加剂、碳自由基、和/或含氧化合物化学反应的产物，该含氧化合物例如衍生自在熔融掺混物之中以及周围的氧。该"反应产物"也可称为分解产物。期望的是，该烷基自由基清除剂会与碳和/或含氧化合物自由基反应，当在熔融掺混期间它们由于该高温以及剪应力形成时，以及防止那些自由基降解该基体聚丙烯并降低它的分子量，或者防止以另外方式改变该基体聚丙烯性能。由此，优选该熔融掺混产生主抗氧化剂、辅抗氧化剂、以及烷基自由基清除剂中一种或多种物质但不是该基体聚丙烯的反应产物

[0106] 然而，一些量的熔融混合基体聚丙烯，即使在抗氧化剂以及清除剂存在下，可能与挤出机中自由基物质起反应。在这种情况下，本发明包括如下物质的反应产物：(A)基体聚丙烯，其MFR(230℃/2.16kg)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，以及(B)独立地，范围在500ppm至3000ppm之内的至少一种受阻酚抗氧化剂，至少一种磷类抗氧化剂，以及(C)范围在5ppm至4000ppm之内的烷基自由基清除剂，以形成熔体掺混的聚丙烯。优选，在熔融掺混之后的性能，基本上与在熔融掺混之前那些测量性能的原始值相同。

[0107] 因此，熔融掺混的聚丙烯具有与所公开基体聚丙烯相似性能。在任何实施方案中熔融掺混的聚丙烯的熔体流动速率(MFR)小于15或者10或者8或者6或者4g/10min，或者在任何实施方案中范围是0.50或者0.80或者1.0g/10min至2或者4或者8或者10或者15g/10min。在任何实施方案中熔融掺混的聚丙烯重均分子量(Mw)范围是100,000或者150,000或者200,000或者250,000g/摩尔至500,000或者550,000或者600,000或者800,000g/摩尔。在任何实施方案中该熔融掺混的聚丙烯分子量分布(MWD)为至少5或者6，或者范围是5或者6或者7至8或者10或者12或者16。在任何实施方案中，合乎需要的用于本发明的熔融掺混的聚丙烯的z-均分子量(Mz)范围是800,000或者1,000,000或者1,100,000g/摩尔至1,300,000或者1,400,000或者1,500,000或者1,800,000或者2,000,000g/摩尔，以及z-均分子量与重均分子量比率(Mz/Mw)大于2.8，或者2.9，或者3.0，或者范围是2.8或者2.9或者3.0或者3.5至4.0或者4.5或者5.0，该数值大于2.8表明高分子量尾端。

[0108] 所用熔融掺混的聚丙烯具有其它合乎需要的性能。在任何实施方案中，熔融掺混的聚丙烯的屈服拉伸范围是20或者25或者30或者25MPa至40或者45或者50或者55或者80MPa。在任何实施方案中，该熔融掺混的聚丙烯1％正割弯曲模量范围是1800或者1900或者2000MPa至2100或者2200或者2400或者2600MPa。此外，熔融掺混的聚丙烯在190℃下熔体强度为至少15或者20或者30或者40或者50cN，或者范围是10或者20或者30或者40cN至50或者60或者80或者150cN。这些参数测定如下所述。优选，这些性能在熔融掺混之前那些测量性能的原始值的±2，±4，±6，±10，±15，或者±20％范围之内。

[0109] 希望的是，如该实施例所显示，本发明方法允许熔融掺混在更高温度下比如约210、或者220、或者240、或者250、或者260℃以及更高而无降解，优选挤出末端或者模头区域、或者仅有极少的基体聚丙烯降解，这意味着一旦熔体挤出，如上解释基体聚丙烯性能不改变或者仅仅轻微变化。这在表1中数据说明，以及在图1中图解，其中观察到当作例证的烷基自由基清除剂、维生素E与主和辅抗氧化剂一起加入基体聚丙烯时，在熔融掺混之前("基体聚丙烯")以及之后("熔融掺混的聚丙烯")的熔体强度是可比较的。

[0110] 该熔融掺混的聚丙烯组合物具有许多应用以及可以通过如下工艺过程成形：发泡成泡沫制品、热成形、注塑、吹塑模塑、挤出涂布、或者熔融/纺粘以形成各种制品。

[0111] 本申请公开的用于发明方法以及组合物的各种说明元素以及数值范围可以与其它公开的元素以及数值范围组合以公开本发明;此外,用于给定的元素,本申请所公开任何上限数值可以与任何下限数值结合,包括该实施例权限允许上述的范围。本发明细节在下面非限制实例显示。

实施例

[0112] 聚合物分子量(重均分子量,Mw,数均分子量,Mn,以及Z-均分子量,Mz)以及分子量分布(Mw/Mn)使用尺寸-排阻色谱法测定。设备由高温尺寸排除色谱仪(或者来自Waters Corporation或者Polymer Laboratories),与差示折光率检测器(DRI),联机光散射检测器,以及粘度计(SEC-DRI-LS-VIS)组成。对权利要求来说,该DRI检测器应该使用。使用三根Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B柱。额定流量是0.5cm^3/min以及额定注射体积是300μL。各种的输送线、柱以及差示折光计(DRI检测器)放在维持135℃的烘箱里。通过在4公升试剂等级1,2,4-三氯苯(TCB)中溶解6克作为抗氧化剂的叔丁基对甲酚制备用于SEC试验的溶剂。TCB混合物然后经0.7微米玻璃前置过滤器以及随后经由0.1微米聚四氟乙烯过滤器过滤。然后在进入该SEC之前TCB用在线脱气装置脱气。

[0113] 列在表2的全部配方在30mm Werner Pfleiderer双螺杆挤出机中配混。该螺杆RPM是160以及典型的产率是201bs/hr。显示在表1中配方在目标熔融温度混料(485°F/252℃,500°F/260℃以及520°F/271℃)在进料斗之上有压缩氮气吹洗。机筒配备冷却器以控制该聚丙烯熔体的熔体温度。该挤出机的过滤网组合或者除去、或者如经过至少80目网孔一样。

[0114] 所选择基体聚丙烯是均聚物,其熔体流动速率1.0g/10min基于ASTM方法D 1238,条件L(230℃,2.16kg)。尤其是,用于作例证配方的基体聚丙烯是丙烯衍生单元均聚物以及使用Avant™ ZN 168M结合丙基三乙氧基硅烷以及二环戊基二甲氧基硅烷的外部给体共混物制备,如美国专利US6,087,459所公开。

[0115] 1.0MFR基体聚丙烯的MWD为2.8(±0.2),屈服拉伸为39MPa(±1)(ASTM D638,十字头速度50.8mm/min(2.0in/min),以及标距长度50.8mm(2.0in),使用Instron Machine),1%正割弯曲模量为2050MPa(±15)(ASTM D790A,使用十字头速度1.27mm/min(0.05in/min),以及支点跨度50.8mm(2.0in)使用拉伸强度试验机),以及HDT为125℃(±1)(ASTM D648,负荷0.45MPa(66psi))。通过GPC(DRI)计算MWD,如上所述。

[0116] 此外,基体聚丙烯的熔体强度为至少50cN(±2)。就本申请而言,聚合物在特定温度、例如190℃的"熔体强度",可以用Gottfert Rheotens熔体强度装置测定(例如,Gottfert Rheotens 71.97)。该测量通过从挤出物毛细管流变仪(例如,Gottfert Rheograph 2002毛细管流变仪),或者从配备毛细管模头的挤出机抓取挤出物完成,在挤出物已经挤出后100mm使用变速装置以及恒加速度提高齿轮速度(12mm/s^2,从最初的、零-力标准速率10mm/s开始)直到该熔融聚合物线断裂。在线中力用与线性变化位移传感器连接的平衡器测量。延伸以及然后破坏该挤出物所要求的力定义为熔体强度。力按照厘牛顿(cN)测量。作为转轮速率函数的力的典型曲线是本领域已知的,包括在该线断裂之前瞬间"共振"。在此情况下,该平稳状态力被振荡之间中间线估计。

[0117] 在配混(熔体挤出实施例)以前,用于实施例的基体聚丙烯颗粒与500ppm浓度Irganox™ 1010结合。在熔体挤出期间,在表2中助剂另外使用。重量百分数和/或ppm数值相

对于组分总重量(聚丙烯以及添加剂)。此外分别加入固体形式的500ppm硬脂酸钙以及DHT-4A。在表2提及各个Irganox™以及Irgafos™抗氧化剂,购买自BASF。Revonox™501购买自Chitec Technology Co.,Ltd。最终,Genox™ EP购买自Addivant。"实际的"熔体温度是在表2中样品配混/挤出期间,通过热电偶温度探针在挤出机最后10%长度接近模头处实施测量的那些。

[0118] 该主抗氧化剂、辅抗氧化剂、烷基自由基清除剂以及两种酸清除剂成形为固体粒料以及与该基体聚丙烯一起被加入该挤出机。

[0119] 附图1以及2图解显示当本发明聚丙烯配方熔体挤出时熔体强度的改进。尤其是,可以看出当熔融掺混时,当Irganox 201(维生素E)与基体聚丙烯连同主以及辅抗氧化剂一起存在时,生成的熔融掺混的聚丙烯熔体强度值等于或者接近它熔融掺混之前的数值。在500°F(260℃),总体熔体强度高于当熔融掺混发生在520°F(271℃)时,可以看出通过本发明,使在520°F(271℃)下熔体强度的较大下降最小化。

[0120] 其它所希望的基体聚丙烯实例公开在表3,其中各行表示不同使用"基体聚丙烯"的实施方案,如本申请公开的。

[0121] 表1.PP与表2中助剂配混条件的实例

[0122]

温度设定点	°F	℃
进料区域	350	177
区域 1&2	360	182
区域 3	370	188
区域 4&5	380	193

[0123]

模头(模头区域)	400	204
在模头处或附近测量的熔体温度	参见表 2	参见表 2
螺杆 RPM	160	160
一般产率, lbs/hr	20 lb/hr	9.1 kg/hr

[0124]

表 2. PP 与抗氧化剂以及 C-中心自由基清除剂配混

样品 ID	酚类 A/O		亚磷酸酯 A/O	C-中心自由基清除剂(AO Booster)			硬脂酸钙	目标熔体温度	实际熔体温度	Rheotens 熔体强度@190℃
	Irganox 1010		Irgafos 168	Irganox E 201(维生素 E)	Revonox 501(内酯)	Genox EP (烷基胺)				
	(ppm)		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	°F(℃)	°F(℃)	(cN)
1-a	1900		2000	-	-	-	500	485(252)	486(252)	67.4
1-b	1900		2000	-	-		500	500(260)	501(260)	60.8
1-c	1900		2000	-	-	-	500	520(271)	521(271)	27.2
2-a	1900		2000	150	-	-	500	485(252)	485(252)	72.8
2-b	1900		2000	150	-	-	500	500(260)	501(260)	72.1
2-c	1900		2000	150	-	-	500	520(271)	520(271)	54.8
3-a	1900		2000	300	-	-	500	485(252)	485(252)	74.2
3-b	1900		2000	300	-	-	500	500(260)	499(259)	68.9
3-c	1900		2000	300	-	-	500	520(271)	521(271)	52.0
4-a	1900		2000	-	150	-	500	485(252)	485(252)	74.0
4-b	1900		2000	-	150	-	500	500(260)	500(260)	65.0
4-c	1900		2000	-	150	-	500	520(271)	519(271)	37.4
5-a	1900		2000	-	-	1000	500	485(252)	486(252)	22.3
5-b	1900		2000	-	-	1000	500	500(260)	499(259)	16.9
5-c	1900		2000	-	-	1000	500	520(271)	520(271)	10.3

[0125] 表3.用于本发明合乎需要的聚丙烯性能

[0126]

I_2(g/10min)	MS(cN)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw
1.9	20.5	39,408	349,553	1,054,980	8.87	3.02
1.9	15.7	37,761	369,305	1,224,945	9.78	3.32
1.4	21.9	42,084	415,998	1,549,315	9.88	3.72
1.5	24.1	64,736	402,948	1,185,285	6.22	2.94
1.9	19.8	53,051	383,417	1,204,866	7.23	3.14
1.8	15.6	65,099	441,627	1,567,715	6.78	3.55
1.9	15.9	40,986	412,247	1,500,753	10.06	3.64
1.8	21.7	64,008	446,154	1,635,636	6.97	3.67
1.8	15.9	43,658	435,706	1,639,862	9.98	3.76
1.9	16	52,317	425,363	1,480,536	8.13	3.48
1.9	15.5	54,875	412,965	1,496,596	7.53	3.62

[0127] 发明的方法以及组合物的各个方面已经公开，在此以如下编号的段落展示：

[0128] P1.熔融掺混的聚丙烯，其包含(或者组成为，或者基本组成为)(A)基体聚丙烯，其MFR(230℃/2.16kg)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，以及(B)以下物质的反应产物：(i)至少一种受阻酚抗氧化剂，(ii)至少一种磷类抗氧化剂，以及(iii)5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂，以及(iv)含氧化合物，碳自由基，或者其组合。

[0129] P2.熔融掺混的聚丙烯，包含以下组分的反应产物：(A)基体聚丙烯，其MFR(230℃/2.16kg)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，与(B)至少一种受阻酚抗氧化剂，(C)至少一种磷类抗氧化剂，(D)5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂，以及(E)含氧化合物，碳自由基或者其组合。

[0130] P3.将聚丙烯组合物熔融掺混以形成编号段落1或者2的熔融掺混的聚丙烯的方法，该方法包括(或者组成为，或者基本组成为)：提供(A)基体聚丙烯，其熔体流动速率(ASTM D1238，条件L，在230℃以及2.16kg负荷)小于15g/10min以及分子量分布(Mw/Mn)为至少5，以及(B)至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种磷类抗氧化剂，以及5ppm至4000ppm烷基自由基清除剂；在挤出机中熔融掺混该基体聚丙烯，抗氧化剂以及烷基自由基清除剂，该挤出机具有从进料区域到模头区域的温度受控长度，其中在该进料区域的初始熔体温度低于180℃，以及在模头区域最终熔体温度为至少210℃；以及将熔融掺混的聚丙烯分离。

[0131] P4.编号段落3的方法，其中该熔融掺混在惰性气氛下进行、最优选至少进料斗在惰性气氛下。

[0132] P5.编号段落3-4中任一项的方法，其中提供该受阻酚、磷类抗氧化剂、以及烷基自由基清除剂以及与固体形式的该基体聚丙烯结合。

[0133] P6.编号段落3-5中任一项的方法，其中该基体聚丙烯首先与受阻酚抗氧化剂、磷类抗氧化剂、或者它们二者熔融掺混以形成母料，继之以与烷基自由基清除剂熔融掺混。

[0134] P7.编号段落3-6中任一项的方法，其中过滤网组合在该挤出机中不存在，或者，如果存在的话，至少和80目网孔一样。

[0135] P8.编号段落3-7中任一项的方法，其中该熔融掺混的聚丙烯的熔体强度为至少15cN。

[0136] P9.编号段落3-8中任一项的方法，其中熔融掺混的聚丙烯熔体强度小于基体聚丙烯熔体强度的程度在20％以内。

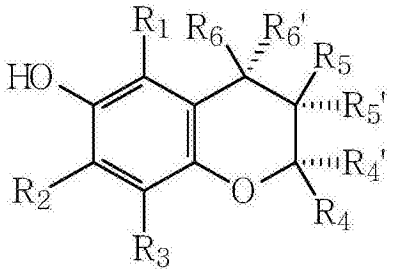
[0137] P10.编号段落3-9中任一项的方法，其中该熔融掺混的聚丙烯的Mz/Mw数值大于2.8。

[0138] P11.编号段落3-10中任一项的方法，其中该熔融掺混的聚丙烯的测量性能在该基体聚丙烯测量性能数值的±20％范围之内。

[0139] P12.编号段落3-11中任一方法，其中该烷基自由基清除剂选自羟基胺、含羟基胺的化合物、内酯、含内酯的化合物、色原烷醇、以及含色原烷醇的化合物。

[0140] P13.编号段落3-12中任一项的方法，其中该烷基自由基清除剂选自包含6-色原烷醇的化合物。

[0141] P14.编号段落3-13中任一项的方法，其中该烷基自由基清除剂是包含6-色原烷醇的化合物，其选自下式的化合物

[0142] 

[0143] 其中每个R_1，R_2，R_3以及R_6独立地选自氢以及C1-C10直链烷基或者支链烷基；以及

[0144] R_4以及R_5(以及R_4'和R_5')中每一个独立地选自氢以及C1-C30直链或者支链烷基。

[0145] P15.编号段落3-14中任一项的方法，其中该受阻酚以及磷类抗氧化剂的含量独立地在500ppm至3000ppm的范围之内。

[0146] P16.编号段落3-15中任一项的方法，其中该基体聚丙烯首先与受阻酚抗氧化剂、磷类抗氧化剂、或者它们二者熔融掺混以形成母料，继之以与该烷基自由基清除剂熔融掺混。

[0147] P17.编号段落3-16中任一项的方法，其中至少用于形成该熔融掺混的聚丙烯的基体聚丙烯经由具有长度的装置例如挤出机熔融掺混，其中沿所述长度从挤出机入口(例如进料区域)至挤出机出口(例如模头)存在至少80℃的温度变化。

[0148] P18.编号段落3-17中任一项的方法，其中将该熔融掺混的聚丙烯发泡、热成形、注塑、吹塑、挤出涂布、或者熔融/纺粘。

[0149] P19.编号段落3-18中任一项的方法，其中该烷基自由基清除剂通过与至少一种其它成分掺混而成形为固体。

[0150] P20.编号段落3-19中任一项的方法，其中选自主抗氧化剂、辅抗氧化剂、烷基自由基清除剂、聚合物以及酸清除剂的至少两任意成分在熔融掺混之前成形为固体。

[0151] 此外公开应用受阻酚以及磷类抗氧化剂，以及范围为5ppm至4000ppm的烷基自由基清除剂，相对于组分总重量，用于形成聚丙烯组合物的用途，该聚丙烯组合物适合用于如上所述的熔融掺混以形成熔融掺混的聚丙烯。

[0152] 该短语"基本组成为"意指没有别的添加剂(抗氧化剂、抗静电剂、防滑剂、防粘剂、过氧化物、交联剂、填充剂)存在于该组合物，这些添加剂指不同于列举的那些，或者，如果

存在的话，含量不大于0.5，或者1.0，或者2.0，或者4.0wt％，按该组合物重量计；以及在方法中，"基本组成为"意指没有其它主要工序存在或者影响权利要求组合物性能，使是性能数值在权利要求范围外。

[0153] 就全部权限而言，其中原则"引入作为参考"应用，全部试验方法、专利出版物、专利以及参考论文引入本说明书作为参考，或者全部或者它们引用相关部分，包括优先权文件在内。

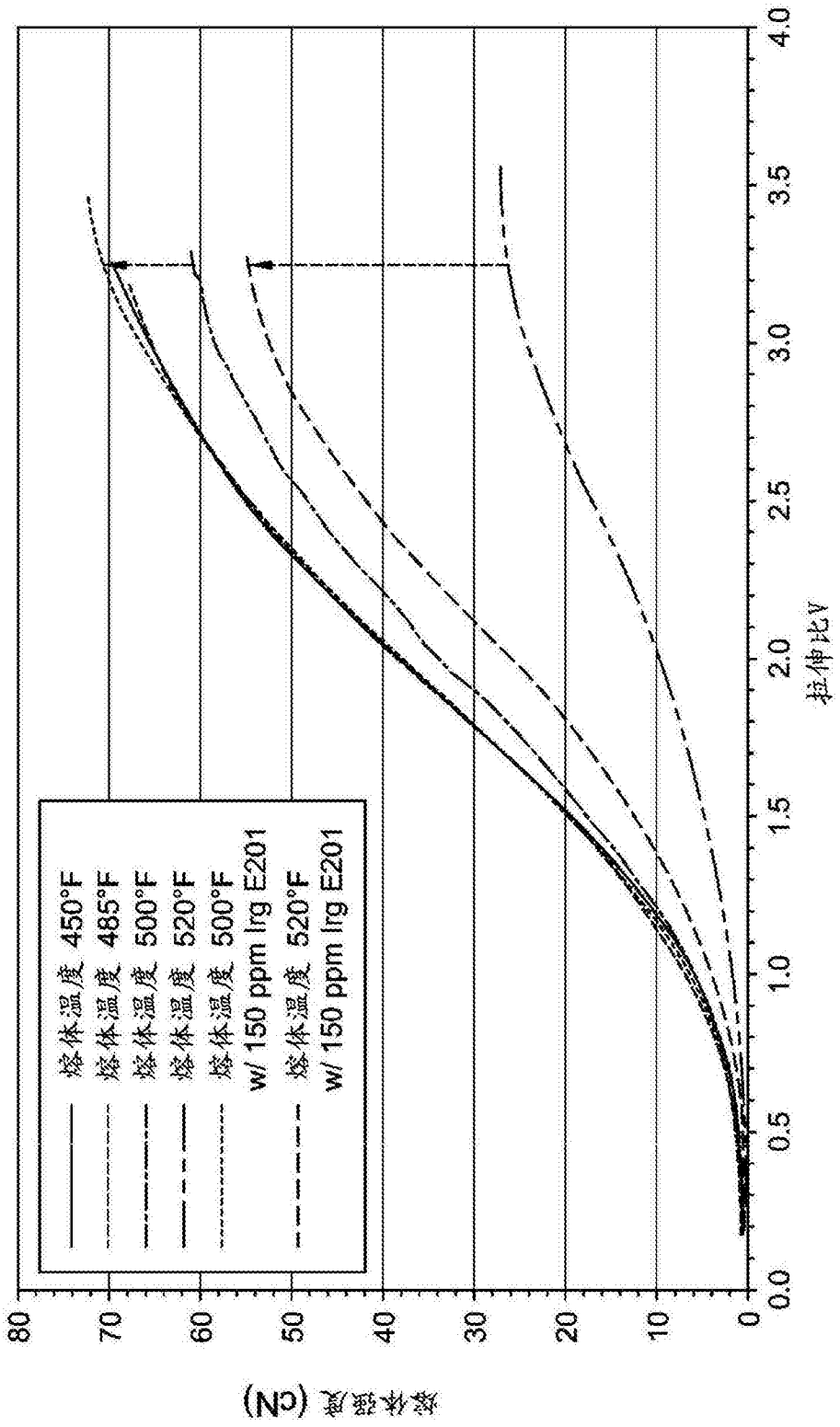

熔体温度 450°F
熔体温度 485°F
熔体温度 500°F
熔体温度 520°F
熔体温度 500°F w/ 150 ppm Irg E201
熔体温度 520°F w/ 150 ppm Irg E201
熔体强度 (cN)
拉伸比V
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0

图1

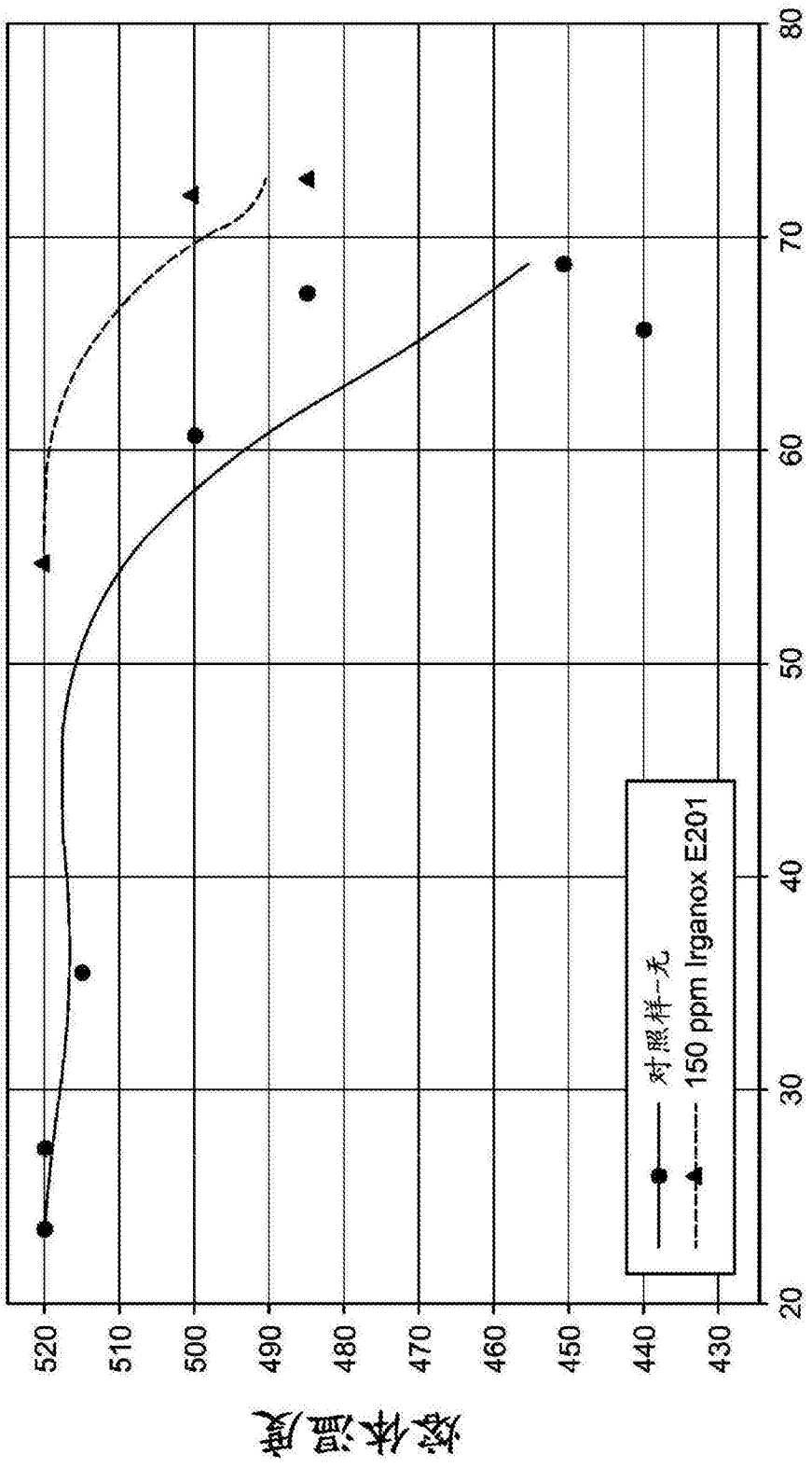

熔体温度
520
510
500
490
480
470
460
450
440
430
20
30
40
50
60
70
80
对照样-无
150 ppm Irganox E201

图2