(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 110248995 A
(43)申请公布日 2019.09.17

(21)申请号 201880010332.4

(22)申请日 2018.01.03

(30)优先权数据
17160477.0 2017.03.13 EP
62/455,707 2017.02.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/012140 2018.01.03

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/147944 EN 2018.08.16

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 S·P·施密特 G·J·佩尔特

(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 邓毅

(51)Int.Cl.
C08L 23/12(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)
C08F 8/06(2006.01)
B29C 48/04(2019.01)

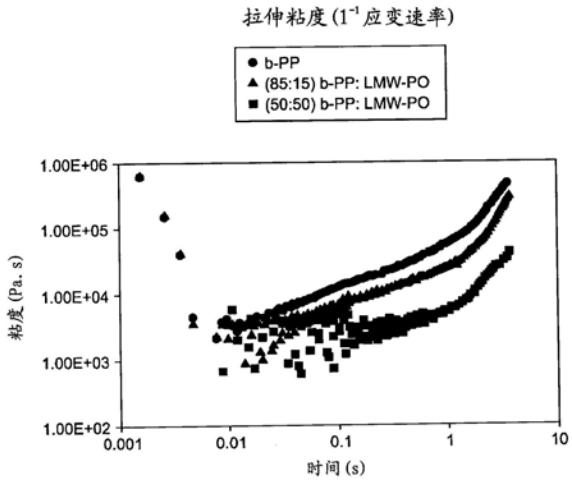
权利要求书2页 说明书16页 附图4页

(54)发明名称

具有改进的加工性的高熔体强度聚丙烯

(57)摘要

一种适于发泡的聚丙烯组合物，其具有改进的加工性，但是保持了应变硬化，和生产该聚丙烯组合物的方法，其包括将熔体强度是10-40cN(190℃)的线性聚丙烯与有机过氧化物合并来获得熔体强度是20-80cN(190℃)的支化的聚丙烯，其中该支化的聚丙烯的熔体强度大于该线性聚丙烯的熔体强度；和将熔体流动速率是0.1-20g/10min和Mw/Mn是至少5的支化的聚丙烯与5-40wt％的熔体流动速率是至少50g/10min和Mw/Mn小于5的低分子量聚烯烃合并来获得聚丙烯组合物。



CN 110248995 A

1.一种生产聚丙烯组合物的方法，其包括将95-60wt％的支化的聚丙烯与5-40wt％的低分子量聚烯烃合并，基于该支化的聚丙烯和低分子量聚烯烃的重量，所述低分子量聚烯烃的熔体流动速率(ASTM D1238，230℃/2.16kg)是至少50g/10min，和回收所述聚丙烯组合物。

2.权利要求1的方法，其中低分子量聚烯烃的熔体流动速率是50g/10min-5000g/10min。

3.前述权利要求任一项的方法，其中低分子量聚烯烃选自聚丙烯均聚物、聚丙烯共聚物、聚乙烯均聚物、聚乙烯共聚物及其共混物。

4.前述权利要求任一项的方法，其中低分子量聚烯烃的Mw/Mn小于5。

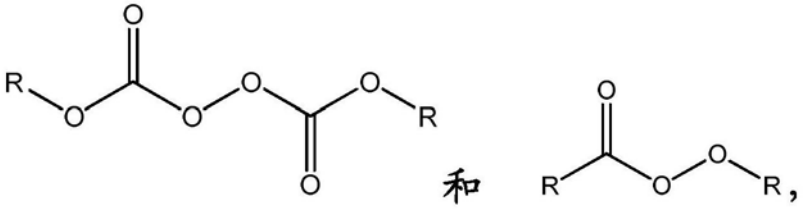
5.前述权利要求任一项的方法，其中低分子量聚烯烃是通过直接进料到挤出机，或者形成低分子量聚烯烃与高分子量聚烯烃的母料共混物来进行合并的。

6.前述权利要求任一项的方法，其包括将线性聚丙烯与有机过氧化物合并来获得支化的聚丙烯。

7.权利要求6的方法，其中线性聚丙烯的熔体流动速率(230℃/2.16kg)是0.1g/10min-20g/10min；和熔体强度是至少10cN(190℃)。

8.权利要求6或者7任一项的方法，其中线性聚丙烯的Mw/Mn是至少5。

9.权利要求6-8任一项的方法，其中有机过氧化物选自具有下面结构之一或者其组合的化合物：


和

，

其中每个“R”基团独立地选自氢、C1-C24直链烷基、C1-C24仲烷基、C1-C24叔烷基、C7-C30烷基芳基、C7-C30芳基烷基及其取代形式。

10.权利要求6-9任一项的方法，其中与0.1wt％-5wt％的有机过氧化物合并，基于聚丙烯和有机过氧化物的重量。

11.权利要求6-10任一项的方法，其中支化的聚丙烯的熔体强度大于线性聚丙烯的熔体强度。

12.前述权利要求任一项的方法，其中支化的聚丙烯和/或形成支化的聚丙烯的全部方法步骤中不存在二烯单体。

13.前述权利要求任一项的方法，其中与5wt％-40wt％的低分子量聚烯烃合并，基于低分子量聚烯烃和支化的聚丙烯的重量。

14.前述权利要求任一项的方法，其进一步包括熔融挤出前述权利要求任一项的聚丙烯组合物来形成发泡的、热成形的和/或挤出的制品。

15.一种聚丙烯组合物，其包含支化的聚丙烯和5wt％-40wt％的低分子量聚烯烃，基于该组合物的重量，所述低分子量聚烯烃的熔体流动速率是至少50g/10min。

16.权利要求15的聚丙烯组合物，其包含95wt％-60wt％的支化的聚丙烯，基于该组合物的重量。

17.权利要求15或者16的聚丙烯组合物，其中支化的聚丙烯的熔体流动速率(230℃/2.16kg)是0.1g/10min-20g/10min；和熔体强度是至少20cN(190℃)。

18.权利要求15-17任一项的聚丙烯组合物，其中支化的聚丙烯的Mw/Mn是至少5。

19.权利要求15-18任一项的聚丙烯组合物，其中低分子量聚烯烃的熔体流动速率(230℃/2.16kg)是50g/10min-5000g/10min。

20.权利要求15-19任一项的聚丙烯组合物，其中低分子量聚烯烃选自聚丙烯均聚物、聚丙烯共聚物、聚乙烯均聚物、聚乙烯共聚物及其共混物。

21.权利要求15-20任一项的聚丙烯组合物，其中低分子量聚烯烃的Mw/Mn小于5。

22.权利要求15或者21任一项的聚丙烯组合物，其中通过拉伸流变学在190℃下在相同的应变速率下测量，聚丙烯组合物表现出应变硬化是支化的聚丙烯单独所表现出的应变硬化的至少90％。

23.权利要求15或者22任一项的聚丙烯组合物，其中通过小振幅振荡波谱法在190℃下测定，与单独的支化的聚丙烯相比，该聚丙烯组合物表现出在500rad/sec的复数粘度低了至少10％。

24.一种发泡的、热成形的或者挤出的制品，其包含权利要求15-23任一项的聚丙烯组合物。

25.一种生产聚丙烯组合物的方法，其包括：

将熔体强度为10-40cN(190℃)的线性聚丙烯与有机过氧化物合并来获得熔体强度为20-80cN(190℃)的支化的聚丙烯，其中支化的聚丙烯的熔体强度大于线性聚丙烯的熔体强度；和

将熔体流动速率为0.1-20g/10min和Mw/Mn为至少5的支化的聚丙烯与5-40wt％的低分子量聚烯烃合并，基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物的重量，该聚丙烯均聚物的熔体流动速率是至少50g/10min和Mw/Mn小于5，来获得聚丙烯组合物；

其中聚丙烯组合物的熔体流动速率是0.5-40g/10min，熔体强度是20-80cN(190℃)，和表现出应变硬化是支化的聚丙烯所表现出的应变硬化的至少90％。

26.一种发泡的、热成形的和/或挤出的制品，其包含聚丙烯组合物，该聚丙烯组合物包含：

95-60wt％的支化的聚丙烯，基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物的重量，该支化的聚丙烯的熔体强度是20-80cN(190℃)，和熔体流动速率是0.1-20g/10min；和

5-40wt％的聚丙烯均聚物，基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物的重量，该聚丙烯均聚物的熔体流动速率是至少50g/10min；

其中聚丙烯组合物的熔体流动速率是0.5-40g/10min，熔体强度是20-80cN(190℃)，和表现出应变硬化是支化的聚丙烯所表现出的应变硬化的至少90％。

具有改进的加工性的高熔体强度聚丙烯

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求2017年2月7日提交的临时申请No.62/455707和2017年3月13日提交的欧洲申请No.17160477.0的权益,其公开内容通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及支化的聚丙烯的改进的加工,和具体地涉及支化的聚丙烯和低分子量聚烯烃的共混物。

[0004] 发明背景

[0005] 聚丙烯在包括剪切和拉伸流动二者的工业挤出方法中的适用性已经受到限制。这部分地归因于它的低熔体强度和缺乏应变硬化。工业上已经尝试了多种方案来改进聚丙烯的熔体强度和应变硬化,包括增加分子量,加宽分子量分布(Mw/Mn),加入超高分子量尾部和/或加入长链支化(LCB)。

[0006] 虽然已经制造了具有改进的熔体强度和应变硬化的聚丙烯,但是这些聚丙烯倾向于具有非常高的剪切粘度,这使得它们难以加工。将有用的是找到这样的聚丙烯,其具有高熔体强度和应变硬化,但是具有加宽的加工操作窗,以用于应用例如发泡和热成形。实现这一点的一种方式是经由加入低分子量添加剂来降低粘度,从而降低加工温度。但是,这种方案的挑战在于较高浓度的低分子量添加剂降低了应变硬化。需要更好的方案。

[0007] 相关的公开包括US2015/0018463;US2010/222470;US2003/0119996;US4897452;US6103833;US9410034;EP1159309B1;EP2325248A1;EP2386601A1;EP2433982A1;WO2010/049371;WO2014/070384;WO2015/200586;WO2016/053468;和JP2010-043162A;和M.E.Shivokhin,L.Urbanczyk,J.Michel和C.Bailly,“The influence of molecular weight distribution of industrial polystyrene on its melt extensional and ultimate properties”,56(9)Polymer Engineering&Science,1012-1020(2016年9月)。

[0008] 发明概述

[0009] 本文所述的是一种生产聚丙烯组合物的方法,其包括(或者由以下组成,或者基本由以下组成)将支化的聚丙烯与熔体流动速率(ASTM D1238,230℃/2.16kg)是至少50g/10min的低分子量聚烯烃合并来获得聚丙烯组合物。更具体描述的是一种生产聚丙烯组合物的方法,其包括(或者由以下组成,或者基本由以下组成)将熔体强度是10-40cN(190℃)的线性聚丙烯与有机过氧化物合并来获得熔体强度是20-80cN(190℃)的支化的聚丙烯,其中支化的聚丙烯的熔体强度大于线性聚丙烯的熔体强度;和将熔体流动速率为0.1-20g/10min和Mw/Mn为至少5的支化的聚丙烯与基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物的重量为5-40wt%的熔体流动速率是至少50g/10min和Mw/Mn小于5的聚丙烯均聚物合并,来获得聚丙烯组合物;其中该聚丙烯组合物的熔体流动速率是0.5-40g/10min,熔体强度是20-80cN(190℃),和表现出应变硬化是支化的聚丙烯表现出的应变硬化的至少90%。

[0010] 还描述的是一种聚丙烯组合物,其包含(或者基本由以下组成)支化的聚丙烯和熔体流动速率是至少50g/10min的低分子量聚烯烃。更具体描述的是一种发泡的、热成形的

和/或挤出的制品，其包含(或者基本由以下组成)聚丙烯组合物，该组合物包含(或者基本由以下组成)基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物的重量为95-60wt％的熔体强度为20-80cN(190℃)和熔体流动速率为0.1-20g/10min的支化的聚丙烯；和基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物重量为5-40wt％的熔体流动速率为至少50g/10min的聚丙烯均聚物；其中聚丙烯组合物的熔体流动速率是0.5-40g/10min，熔体强度是20-80cN(190℃)，和表现出应变硬化是支化的聚丙烯表现出的应变硬化的至少90％。

[0011] 附图简要描述

[0012] 图1是对比和两种本发明共混物的拉伸流变学迹线，其给出了作为时间的函数的在1^{-1}秒速率下的粘度。

[0013] 图2是对比和两种本发明共混物的拉伸流变学迹线，其给出了作为时间的函数的在5^{-1}秒速率下的粘度。

[0014] 图3是对比和两种本发明共混物的拉伸流变学迹线，其给出了作为时间的函数的在10^{-1}秒速率下的粘度。

[0015] 图4是对比和两种本发明共混物的SAOS迹线，其给出了作为剪切粘度的函数的角频率。

[0016] 发明详述

[0017] 已经发现通过明智地选择低分子量添加剂(如本文使用的低分子量聚烯烃)的分子量和浓度，可以降低高熔体强度和应变硬化的聚丙烯的剪切粘度，同时保持应变硬化(拉伸增稠)水平。这种行为是独特的，并且是聚丙烯以前未表现出的。应变硬化对于包括拉伸流动的工业应用例如热成形、拉丝/纺丝、吹塑膜、发泡以及包括剪切和拉伸流动变形二者的其他工业应用是关键的。下面更详细地描述本发明，次序基于产生期望的终端聚丙烯组合物的起始材料和方法的描述。

[0018] 线性聚丙烯

[0019] 在此和在整个该说明书中，术语“线性聚丙烯”指的是反应器级聚丙烯均聚物或者共聚物，其可用于形成支化指数g'(vis)大于0.98的“支化聚丙烯”。在本发明的任何实施方案中最优选的线性聚丙烯具有本文所述的性能，并且可以通过本领域技术人员已知的任何手段来制造，但是最优选是使用齐格勒-纳塔含琥珀酸酯的催化剂来生产的。在此提及的性能是反应器级材料在与非过氧化物“添加剂”(例如抗氧化剂、烷基自由基清除剂等)熔融共混之前或者熔融共混之后的那些。在任何实施方案中，令人期望的线性聚丙烯是丙烯衍生单元的均聚物，或者是这样的共聚物，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％的基于线性聚丙烯重量的乙烯或者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。

[0020] 适于生产有用的线性聚丙烯的齐格勒-纳塔催化剂包括固体钛负载的催化剂体系，其描述在US4990479和US5159021和WO00/63261中，以及其他。简言之，齐格勒-纳塔催化剂可以如下来获得：(1)将二烷氧基镁化合物悬浮在芳烃(其在20-25℃是液体)中；(2)将二烷氧基镁烃组合物与卤化钛和与芳族二羧酸的二酯接触；和(3)将步骤(2)所形成的官能化的二烷氧基镁-烃组合物与另外的卤化钛接触。

[0021] “催化剂体系”典型地包括固体钛催化剂组分，其包含钛以及镁，卤素，至少一种非芳族“内”给电子体，和至少一种，优选两种或者更多种“外”给电子体。固体钛催化剂组分

(也称作齐格勒-纳塔催化剂)可以通过将镁化合物、钛化合物和至少所述内给电子体接触来制备。制备固体钛催化剂组分所用的钛化合物的实例包括式(I)的四价钛化合物：

[0022] $Ti(OR_n)X_{4-n}$， (I)

[0023] 其中R是烃基,X是卤素原子,和n是0-4。

[0024] 术语“烃基残基”、“烃基”和“烃基基团”在整个本文中可互换使用,除非另有规定。就本发明的目的而言,“烃基”定义为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、支链或者如果合适是环状的(芳族或者非芳族的);和包括用其他烃基和/或一种或多种官能团(包含元素周期表第13-17族元素)取代的烃基。另外,两个或更多个这样的烃基可以一起形成稠环体系,包括部分或者完全氢化的稠环体系,其可以包括杂环基团。

[0025] 优选所述含卤素的钛化合物是四卤化钛,或者四氯化钛。所述钛化合物可以单独或者彼此组合来使用。钛化合物可以用烃化合物或者卤代烃化合物稀释。非限制性实例包括四卤化钛例如$TiCl_4$,$TiBr_4$和/或TiI_4;烷氧基三卤化钛,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;二烷氧基二卤化钛,包括$Ti(OCH_3)_2Cl_2$,$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$,Ti(O-正-C_4H_9)$_2Cl_2$和/或$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$;三烷氧基单卤化钛,包括$Ti(OCH_3)_3Cl$,$Ti(OC_2H_5)_3Cl$,Ti(O-正-C_4H_9)$_3Cl$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)$_4$。

[0026] 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/或不具有还原性的镁化合物。合适的具有还原性的镁化合物可以例如是具有镁-碳键或者镁-氢键的镁化合物。这样的可还原的镁化合物合适的实例包括二甲基镁,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以与本文所述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。

[0027] 不具有还原性的镁化合物的合适的实例包括镁卤化物例如氯化镁,溴化镁,碘化镁和氟化镁;烷氧基卤化镁,例如甲氧基氯化镁,乙氧基氯化镁,异丙氧基氯化镁,苯氧基氯化镁和甲基苯氧基氯化镁;烷氧基镁例如乙氧基镁,异丙氧基镁,丁氧基镁,正辛氧基镁和2-乙基己氧基镁;芳氧基镁例如苯氧基镁和二甲基苯氧基镁;和/或羧酸镁例如月桂酸镁和硬脂酸镁。

[0028] 不可还原的镁化合物可以是来源于具有还原性的镁化合物的化合物,或者可以是在制备催化剂组分时衍生化合物。不具有还原性的镁化合物可以通过例如将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、醇等接触而衍生自具有还原性的化合物。

[0029] 具有还原性的镁化合物和/或不具有还原性的镁化合物可以是上述镁化合物与其他金属,或者其混合物与其他金属化合物的络合物。它们也可以是两种或者更多种类型的上述化合物的混合物。此外,可以使用含卤素的镁化合物,包括氯化镁、烷氧基氯化镁和芳氧基氯化镁。

[0030] 负载的齐格勒-纳塔催化剂可以与助催化剂(在此也称作齐格勒-纳塔助催化剂)组合来使用。分子中含有至少一个铝-碳键的化合物可以用作助催化剂,本文也称作有机铝

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：

[0031] $R^1_mAl(OR^2)_nH_pX_q$， (II)

[0032] 其中R^1和R^2是相同或者不同的，并且每个表示含有1-15个碳原子，或者1-4个碳原子的烃基；X表示卤素原子；和m是1，2或者3；n是0，1或者2；p是0，1，2或者3；和q是0，1或者2；和其中m+n+p+q＝3。

[0033] 其他合适的有机铝化合物包括通式(III)所示的第I族金属(周期表，锂等)和铝的络合烷基化的化合物：

[0034] $M^1AlR^1_4$， (III)

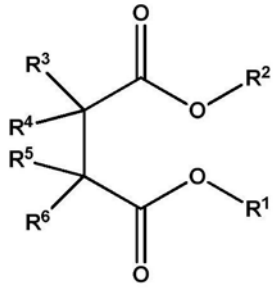
[0035] 其中M^1是第I族金属例如Li，Na或者K，和R^1是式(II)所定义的。

[0036] 有机铝化合物合适的实例包括三烷基铝例如三甲基铝，三乙基铝和三丁基铝；三烯基铝例如三异戊二烯基铝；二烷基铝烷氧基化物例如二乙基乙氧基化铝和二丁基乙氧基化铝；烷基铝倍半烷氧基化物(sesquialkoxide)例如乙基倍半乙氧基化铝和丁基倍半丁氧基化铝；具有通式$R^1_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$所示的平均组成的部分烷氧基化的烷基铝；部分卤代烷基铝，例如烷基二卤化铝例如乙基二氯化铝，丙基二氯化铝和丁基二溴化铝；部分氢化的烷基铝例如烷基二氢化铝例如乙基二氢化铝和丙基二氢化铝；和部分烷氧基化的和卤代烷基铝例如乙氧基氯化乙基铝，丁氧基氯化丁基铝和乙氧基溴化乙基铝。

[0037] 给电子体与上述金属组分一起存在于形成适于生产本文所述的线性聚丙烯的催化剂中。“内”和“外”给电子体二者对于形成适于制造本文所述的线性聚丙烯的催化剂来说都是合适的。更具体地，在过渡金属卤化物与金属氢化物或者烷基金属反应时内给电子体可以用于催化剂的形成反应中。合适的内给电子体的实例包括胺、酰胺、醚、酯、酮、腈、膦、芪、肿、磷酰胺、硫醚、硫酯、醛、醇化物和有机酸的盐。

[0038] 更优选一种或多种内给体是非芳族的。非芳族内给电子体可以包含脂肪族胺、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。

[0039] 甚至更优选该非芳族内给电子体(一种或多种)包含取代的或者未取代的C_2-C_{10}二羧酸的C_1-C_{20}二酯。非芳族内给电子体(一种或多种)可以是根据式(IV)的一种或多种琥珀酸酯化合物：

[0040] 

， (IV)

[0041] 其中R^1和R^2独立地是C_1-C_{20}直链或支链烷基、烯基或者环烷基烃基；和R^3-R^6独立地是氢、卤素或者C_1-C_{20}直链或支链烷基、烯基或者环烷基烃基，其中R^3-R^6基团不结合在一起，其中R^3-R^6基团中的至少两个结合来形成环状二价基团，或者其组合。

[0042] 式(IV)的R^3-R^5基团可以是氢和R^6可以选自伯支化的、仲或者叔烷基，或者环烷基(具有3-20个碳原子)。

[0043] 该内给体可以是单取代的非芳族琥珀酸酯化合物。合适的实例包括仲丁基琥珀酸

二乙基酯，己基琥珀酸二乙基酯，环丙基琥珀酸二乙基酯，三甲基甲硅烷基琥珀酸二乙基酯，甲氧基琥珀酸二乙基酯，环己基琥珀酸二乙基酯，(环己基甲基)琥珀酸二乙基酯，叔丁基琥珀酸二乙基酯，异丁基琥珀酸二乙基酯，异丙基琥珀酸二乙基酯，新戊基琥珀酸二乙基酯，异戊基琥珀酸二乙基酯，(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二乙基酯，仲丁基琥珀酸二异丁基酯，己基琥珀酸二异丁基酯，环丙基琥珀酸二异丁基酯，三甲基甲硅烷基琥珀酸二异丁基酯，甲氧基琥珀酸二异丁基酯，环己基琥珀酸二异丁基酯，(环己基甲基)琥珀酸二异丁基酯，叔丁基琥珀酸二异丁基酯，异丁基琥珀酸二异丁基酯，异丙基琥珀酸二异丁基酯，新戊基琥珀酸二异丁基酯，异戊基琥珀酸二异丁基酯，(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二异丁基酯，仲丁基琥珀酸二新戊基酯，己基琥珀酸二新戊基酯，环丙基琥珀酸二新戊基酯，三甲基甲硅烷基琥珀酸二新戊基酯，甲氧基琥珀酸二新戊基酯，环己基琥珀酸二新戊基酯，(环己基甲基)琥珀酸二新戊基酯，叔丁基琥珀酸二新戊基酯，异丁基琥珀酸二新戊基酯，异丙基琥珀酸二新戊基酯，新戊基琥珀酸二新戊基酯，异戊基琥珀酸二新戊基酯，和/或(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二新戊基酯。

[0044] 具有符合式(IV)的结构的内给电子体可以包含至少两个选自R^3-R^6的基团，其不同于氢和选自C_1-C_{20}直链或支链烷基、烯基和/或环烷基烃基，其可以包含杂原子。不同于氢的两个基团可以连接到同一个碳原子上。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。

[0045] 不同于氢的至少两个基团可以连接到式(IV)的R^3和R^6之间的不同的碳原子上。实例包括R^3和R^5或者R^4和R^6。合适的非芳族琥珀酸酯化合物例如是包括：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-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。

[0046] 根据式(IV)的给电子体可以包括两个或者四个连接到同一碳原子上的基团R^3-R^6，其连接在一起来形成环状多价基团。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。

[0047] 优选所述内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。

[0048] 与内给体相结合，两种或者更多种外给电子体也可以与催化剂组合来使用。外给

电子体可以包含通式(V)的有机硅化合物：

[0049] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$， (V)

[0050] 其中R^1和R^2独立地表示烃基和n是1,2或者3。

[0051] 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-n-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。

[0052] 有机硅化合物合适的实例(其中n是0,1或者3)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。

[0053] 优选外给电子体选自下面的任何一种或多种: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。

[0054] 外给电子体用于控制立构规整度,其影响给定体系所生产的全同立构相比于无规立构聚合物的量。更多有规立构的全同立构聚合物是更多结晶的,其导致材料具有较高的挠曲模量。高度结晶全同立构聚合物还表现出较低的熔体流动速率(MFR),这是聚合过程中减少的氢响应的结果。给定的外给电子体的立构规整能力和氢响应通常是直接和反向相关的。

[0055] 上面公开的有机硅化合物可以这样使用,使得能够变成有机硅化合物在聚合或者初步聚合烯烃时加入,并且所述有机硅化合物可以在烯烃的聚合或者初步聚合过程中原位形成。

[0056] 在任何实施方案中,线性聚丙烯的生产可以包括使用两种外给电子体。两种外给电子体可以选自本文所述的任何外给电子体。但是在一种具体实施方案中,第一外给电子

体具有式$R^1_2Si(OR^2)_2$，其中每个R^1独立地是包含1-10个碳原子的烃基，其中与Si相邻的碳是仲或者叔碳原子，和其中每个R^2独立地是包含1-10个碳原子的烃基；和第二外给电子体具有式$R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$，其中每个R^3和R^4独立地是包含1-10个碳原子的烃基，和n是1，2或者3；其中第二外给电子体不同于第一外给电子体。

[0057] 在任何实施方案中，第一外给电子体和第二外给电子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(dicyclopentydimethoxysilane)及其组合。该齐格勒-纳塔催化剂体系可以包含2.5mol％到小于50mol％的第一外给电子体和大于50mol％的第二外给电子体，基于外给电子体的总mol％。

[0058] 在任何实施方案中，制造线性聚丙烯的方法包括将丙烯单体(和任选的共聚单体)在丙烯聚合条件例如本文所述的条件下与催化剂体系接触来生产线性聚丙烯，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％丙烯衍生单元，基于线性聚丙烯的重量，Mw/Mn大于5(或者如本文所述)和熔体强度是至少10cN，其是使用拉伸流变仪在190℃测量的(下面进一步描述)，其中任何共聚单体可以选自乙烯、丁烯、己烯、辛烯及其组合。

[0059] 聚合方法可以包括初步聚合步骤。初步聚合可以包括使用齐格勒-纳塔催化剂体系，其包含非芳族内给电子体和与之组合的至少一部分的有机铝助催化剂，其中存在至少一部分的外给电子体，其中该催化剂体系使用浓度高于随后的“主要”聚合方法所用的浓度。

[0060] 所述催化剂体系在主要和/或初步聚合阶段中的浓度可以是0.01-200mmol，或者更优选0.05-100mmol(作为钛原子计算)，基于每升的惰性烃介质。有机铝助催化剂的存在量可以是足以生产0.1-500g，或者更优选0.3-300g的聚合物/g所存在的钛催化剂，和存在量可以是0.1-100mol，或者更优选0.5-50mol，基于催化剂组分中所存在的每摩尔钛原子。

[0061] 初步聚合如果进行，则可以在温和条件下在其中存在着烯烃和催化剂组分的惰性烃介质中进行。所用的惰性烃介质的实例包括脂肪族烃例如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油；脂环族烃例如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷；芳烃例如苯、甲苯和二甲苯；卤代烃例如氯乙烯和氯苯；及其混合物。这样的惰性烃也可以用于主要聚合方法中。此外，初步聚合中所用的烯烃(一种或多种)可以与用于主要聚合的烯烃相同。初步聚合的反应温度可以是这样的点，在此时所形成的初步聚合物基本上不溶于惰性烃介质中，其可以是-20到+100℃，或者-20到+80℃，或者0到40℃。

[0062] 在初步聚合过程中，可以使用分子量控制剂例如氢气。分子量控制剂可以理想地以这样的量使用，即，通过初步聚合获得的聚合物具有符合目标产物的性能。初步聚合可以这样进行，使得形成0.1-1000g，或者更优选0.3-300g的聚合物/g钛催化剂。

[0063] 丙烯和任选的共聚单体的主要聚合可以在气相、液相、本体相、淤浆相或者其任意组合中进行。具体地，聚合可以通过淤浆聚合来进行，其中惰性烃可以用作反应溶剂，或者在反应条件下是液体的烯烃可以用作溶剂。所述聚合方法包括将钛催化剂组分，一种或多种内给电子体，有机铝助催化剂和两种外给电子体在主要聚合时，在主要聚合之前例如在初步聚合时或者其组合时进行接触。在主要聚合之前将它们接触时，任何两种或者更多种的这些组分可以自由选择和接触。两种或者更多种的所述组分可以单个或者部分地接触，

然后彼此整体接触来生产催化剂体系。在任何情况中，氢气可以用于聚合过程中来控制所形成的聚合物的分子量和其他性能。

[0064] 在任何实施方案中，聚合条件包括聚合温度是20或者40或者60℃到120或者140或者160或者180或者200℃，和压力是大气压高到100kg/cm^2，或者更优选为2或者6kg/cm^{2}到20或者50或者100kg/cm^2。所述聚合方法可以间歇、半连续或者连续地，和/或在串联的两个或者更多个反应器中进行。如果在多于一个反应器中进行，则每个反应器中的条件可以相同或者不同。反应淤浆(本体丙烯中的均聚物丸粒)然后可以从反应器除去，并且聚合物丸粒从液体丙烯中连续分离。该聚合物丸粒然后可以与未反应的单体分离来生产丸粒状产物，用于配混和/或机械性能。

[0065] 在任何情况中，线性聚丙烯具有本文所述的期望的性能。在任何实施方案中线性聚丙烯的熔体流动速率(MFR)是0.1或者0.2或者0.5g/10min到4或者8或者10或者20g/10min。在任何实施方案中，线性聚丙烯通过GPC-3D分析测定的重均分子量(Mw)是100000或者150000或者200000或者250000g/mole到500000或者550000或者600000或者800000g/mol。在任何实施方案中线性聚丙烯的分子量分布(Mw/Mn)是至少5或者6或者8，或者是5或者6或者8到9或者10或者12或者16。在任何实施方案中，可用于本发明的期望的线性聚丙烯通过GPC-3D分析测定的z-均分子量(Mz)是800000或者1000000或者1100000g/mol到1300000或者1400000或者1500000或者1800000或者2000000g/mol，和z-均分子量与重均分子量(Mz/Mw)之比大于2.8，或者2.9，或者3.0，或者是2.8或者2.9或者3.0或者3.5到4.0或者4.5或者5.0，大于2.8的值表示线性聚乙烯的高分子量部分。

[0066] 有用的线性聚丙烯可以具有其他令人期望的性能。在任何实施方案中，线性聚丙烯的屈服拉伸强度(ASTM D638，十字头速度50.8mm/min(2.0in/min)，和标距长度是50.8mm(2.0英寸)，使用Instron试验机)是20或者25或者30或者25MPa到40或者45或者50或者55或者80MPa。在任何实施方案中，线性聚丙烯的1％正割挠曲模量(ASTM D790A，使用十字头速度1.27mm/min(0.05in/min)，和支撑跨距50.8mm(2.0英寸)，使用Instron试验机)是1800或者1900或者2000MPa到2100或者2200或者2400或者2600MPa。在任何实施方案中，线性聚丙烯在190℃的熔体强度是至少10或者15或者20cN，或者是10或者15或者20或者30cN到35或者40cN(通过下述的拉伸流变学测定)。在任何实施方案中，下述的支化的聚丙烯的熔体强度大于线性聚丙烯的熔体强度，优选大了至少5或者10或者15或者20cN。

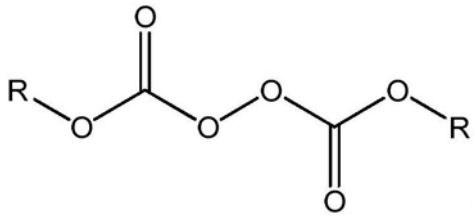
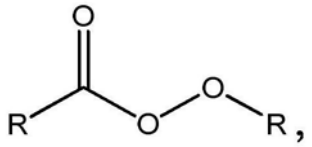
[0067] 支化聚丙烯

[0068] 在此和整个说明书中术语“支化聚丙烯”指的是支化指数g'(vis)是0.98或者0.97或者0.96或者更小的聚丙烯均聚物或者共聚物。支化的聚丙烯可以通过任何手段来形成，例如通过催化剂生产来形成反应器级支化的聚丙烯，或者通过反应性挤出等其他手段。优选的支化的聚丙烯可以具有下面进一步描述的其他特征。

[0069] 在任何实施方案中，支化的聚丙烯通过在合适的条件下将线性聚丙烯和有机过氧化物合并来形成，其中“有机过氧化物”是任何这样的有机化合物，其包含至少一个—(O)COO—基团和/或—O—O—基团，和优选具有在芳烃和/或卤代芳烃溶剂中所测定的小于100℃的1小时半衰期温度($^1T_{1/2}$)，优选($^1T_{1/2}$)是25或者35或者45℃到65或者75或者85或者100℃。

[0070] 在任何实施方案中，有机过氧化物选自具有选自(a)和(b)的一种或多种结构的化

合物：

[0071] (a)  和(b) 

[0072] 其中每个“R”基团独立地选自氢，C1或者C5至C24或者C30直链烷基，C1或者C5至C24或者C30仲烷基，C1或者C5至C24或者C30叔烷基，C7至C34烷基芳基，C7至C34芳基烷基及其取代的形式。最优选该有机过氧化物选自式(a)所示的结构。用“取代的”表示烃“R”基团具有取代基例如卤素，羧酸酯，羟基，胺，硫醇和含磷的基团。在一种具体实施方案中，每个“R”基团独立地选自C8至C20或者C24直链、仲或者叔烷基，例如辛基、癸基、十二烷基、十四烷基，十六烷基，二十烷基(arachidyl)，二十二烷基(behenyl)，二十二碳烯基(erucyl)和二十六烷基及其直链、仲或者叔形式。合适的有机过氧化物的具体的非限制性实例包括二仲丁基过氧化二碳酸酯，二异丙基过氧化二碳酸酯，二环己基过氧化二碳酸酯，二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯，二(十六烷基)过氧化二碳酸酯，二丁基过氧化二碳酸酯，二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯，二(十二烷基)过氧化二碳酸酯，二(二十烷基)过氧化二碳酸酯(diicosyl peroxydicarbonate)，和二(二十四烷基)过氧化二碳酸酯。

[0073] 在任何实施方案中本文所述的支化的聚丙烯的形成通过熔融共混线性聚丙烯与有机过氧化物来进行的，特别是通过剪切力和在共混/挤出过程中施加的辐射加热到至少线性聚丙烯熔点的熔体温度，例如至少140或者150或者160℃，或者是140或者150或者160℃到180或者200或者220或者240或者260或者280或者300℃。合适的装置包括单或者双螺杆挤出机或者Brabender类型设备。最优选将0.1或者0.5或者1wt％至2或者3或者4或者5wt％的有机过氧化物与线性聚丙烯合并，基于有机过氧化物和线性聚丙烯的重量。

[0074] 在任何实施方案中，直接来自于挤出方法的支化的聚丙烯形成反应器薄片和/或丸粒，或者挤出的粒料，而无需在真空下处理和/或溶剂洗涤。

[0075] 在任何实施方案中，优选的是过氧化物在它与线性聚丙烯反应之前熔融，以使得在支化和/或交联反应之前，丸粒获得均匀涂覆和高比表面积得以被利用。在任何实施方案中，本文所用的线性聚丙烯的反应器丸粒优于挤出的粒料。这样的线性聚丙烯丸粒优选在“合并”之前与有机过氧化物干混，例如通过在单或者双螺杆挤出机中熔融共混(“熔融挤出”)。

[0076] 在任何实施方案中，有机过氧化物和线性聚丙烯之间的反应产物可以包括分解产物，其由以下组成：二氧化碳和醇，优选C8-C24醇，和最优选这样的醇，其是反应中所用的有机过氧化物的羟基化等价物。所述醇典型的存在量(如果有的话)为支化的聚丙烯的小于2或者1或者0.5wt重量％。以这样的方式描述，支化的聚丙烯可以具有本文对于所述组合物所述的任何性能。

[0077] 由此形成的本文所述的支化的聚丙烯准备船运、运输和/或储存，而无需进一步处理，以及用于与低分子量聚烯烃共混来制造任何数目的制品，包括发泡的和非发泡的二者。在任何实施方案中，发泡剂可以在上述的加热/挤出方法过程中加入，以使得所述发泡剂直到船运后和准备形成发泡制品时才活化。优选所述低分子量聚烯烃在发泡前还与支化的聚

丙烯共混。如所述的，所述组合物可以随后再次加热/挤出来形成制品和进行发泡，如果需要这样的话。

[0078] 支化的聚丙烯将具有与它的前体线性聚丙烯相同水平的丙烯和共聚单体衍生单元。在任何实施方案中，支化的聚丙烯和/或形成支化的聚丙烯的全部方法步骤中不存在二烯单体(直链、支链或者环状的C4-C20烯烃，其具有至少两个共轭或者非共轭的碳-碳双键)例如丁二烯、异戊二烯、降冰片烯和1,9-癸二烯。可用于本发明组合物的聚丙烯可以特征在于任何数目的不同于它的线性聚丙烯前体的参数。在任何实施方案中，支化的聚丙烯的熔体强度是至少20或者30或者40cN，或者是20或者30或者40或者45cN到60或者65或者80cN。

[0079] 在任何实施方案中，支化的聚丙烯的MFR是0.1或者0.2或者0.5g/10min到4或者8或者10或者20g/10min。

[0080] 在任何实施方案中，支化的聚丙烯通过GPC-3D分析所测定的数均分子量(Mn)是18000或者20000或者24000或者28000g/mol到40000或者44000或者48000或者50000g/mol。此外在任何实施方案中所述聚丙烯通过GPC-4D分析测定的重均分子量(Mw)是250000或者300000或者350000g/mol到450000或者500000或者550000或者600000g/mol。此外在任何实施方案中，支化的聚丙烯通过GPC-4D分析的z-均分子量(Mz)是1000000或者1100000或者1200000g/mol到1500000或者1600000或者1700000或者1800000g/mol。作为它的高分子量组分或者“尾部”的指示，支化的聚丙烯在任何实施方案中的Mz/Mw值大于3.0或者3.2或者3.6，或者是3.0或者3.2或者3.6到4.0或者4.5或者5.0或者6.0。此外，支化的聚丙烯的Mz/Mn大于30或者35或者40，或者是30或者35或者40到44或者48或者50或者55或者60。此外，在任何实施方案中支化的聚丙烯的Mw/Mn是至少5或者6或者8或者10，或者是5或者6或者8或者10到16或者18或者20。

[0081] 支化的聚丙烯具有改进的应变硬化(相对于线性聚丙烯)，这是以增加的峰值拉伸粘度来证明的。在任何实施方案中，支化的聚丙烯在应变速率0.01/秒(190℃)的峰值拉伸粘度(退火的)大于50或者55或者60kPa·s，或者是50或者55或者60kPa·s到500或者550或者600kPa·s。在任何实施方案中，支化的聚丙烯在应变速率0.01/秒(190℃)的峰值拉伸粘度(退火)是大于500或者550或者600kPa·s，或者是500或者550或者600kPa·s到2000或者2500或者3000kPa·s。

[0082] 聚丙烯组合物

[0083] 在任何实施方案中公开的是聚丙烯组合物，其包含(或者基本由以下组成)例如上述的支化的聚丙烯和低分子量聚烯烃。在任何实施方案中，该组合物包含5或者10wt％到15或者20或者25或者30或者35或者40wt％的低分子量聚烯烃，基于低分子量聚烯烃和支化的聚丙烯的重量。最优选所述组合物的其余部分是支化的聚丙烯和添加剂。

[0084] 在任何实施方案中，聚丙烯组合物表现出应变硬化是单独的支化的聚丙烯所表现出的应变硬化的至少90％或者95％，其是通过拉伸流变学在190℃下在相同的应变速率下测量的。此外在任何实施方案中，聚丙烯组合物表现出与单独的支化的聚丙烯相比在500rad/s的复数粘度低了至少10％或者5％，其是通过小振幅振荡波谱法在190℃下测定的。在任何实施方案中，所述组合物可以形成发泡的、热成形的和/或挤出的制品。令人期望的制品包括杯子、盘子、食物容器和绝缘容器。

[0085] “低分子量聚烯烃”是重均分子量不大于80000或者100000g/mol的聚烯烃聚合物，

其优选包含乙烯和C4-C10衍生单元，最优选包含丙烯和任选的乙烯衍生单元。在任何实施方案中，低分子量聚烯烃的熔体流动速率(230℃/2.16kg)是至少50或者100或者200或者500g/10min，或者是50或者100或者200或者500g/10min到1500或者2000或者5000g/10min。

[0086] 在任何实施方案中，该低分子量聚烯烃选自聚丙烯均聚物、聚丙烯共聚物、聚乙烯均聚物、聚乙烯共聚物及其共混物。最优选该低分子量聚烯烃是聚丙烯均聚物，这意味着它包含小于1或者2wt％的乙烯或者C4-C10衍生单元。

[0087] 在任何实施方案中，低分子量聚烯烃的Mw/Mn小于5或者4或者3。

[0088] 所述组合物适用于热成形的制品，和特别是发泡制品，因为它们比单独的支化的聚丙烯更适于加工，但是保持了期望的水平的应变硬化用于形成闭孔结构，因此在任何实施方案中是发泡的、热成形的和/或挤出的制品，其包含聚丙烯组合物，该聚丙烯组合物包含基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物的重量为95-60wt％的支化的聚丙烯和少量添加剂(所述支化的聚丙烯的熔体强度是20-80cN(190℃)，和熔体流动速率是0.1-20g/10min)；和基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物的重量为5-40wt％的熔体流动速率是至少50g/10min的聚丙烯均聚物；其中聚丙烯组合物的熔体流动速率是0.5-40g/10min，熔体强度是20-80cN(190℃)，和表现出应变硬化是支化的聚丙烯所表现出的应变硬化的至少90％。

[0089] 大部分的任何共混技术可以用于合并所述组分和生产聚丙烯组合物。理想地，本发明方法包括将线性聚丙烯与有机过氧化物合并来获得支化的聚丙烯；将支化的聚丙烯与低分子量聚烯烃合并来获得聚丙烯组合物。理想地，与基于低分子量聚烯烃和支化的聚丙烯重量为5或者10wt％到15或者20或者25或者30或者35或者40wt％的低分子量聚烯烃合并。其余部分是支化的聚丙烯，具有或者不具有添加剂例如抗氧化剂、填料和本领域已知的其他添加剂。所述组分最优选使用单或者双螺杆挤出机熔融共混，其操作温度使得聚合物成分熔融，但是低于它们的分解温度，优选为190-260℃。

[0090] 在任何实施方案中，将低分子量聚烯烃与其他成分如下来合并：直接供给到挤出机，优选以它的固体形式，或者首先形成低分子量聚烯烃与较高分子量聚烯烃的母料共混物。

[0091] 在任何实施方案中是一种生产聚丙烯组合物的方法，其包括将熔体强度为10-40cN(190℃)的线性聚丙烯与有机过氧化物合并来获得熔体强度是20-80cN(190℃)的支化的聚丙烯，其中支化的聚丙烯的熔体强度大于线性聚丙烯的熔体强度；和将熔体流动速率是0.1-20g/10min和Mw/Mn是至少5的支化的聚丙烯与基于支化的聚丙烯和聚丙烯均聚物的重量为5-40wt％的熔体流动速率是至少50g/10min和Mw/Mn小于5的聚丙烯均聚物合并来获得聚丙烯组合物；其中聚丙烯组合物的熔体流动速率是0.5-40g/10min，熔体强度是20-80cN(190℃)，和表现出应变硬化是支化的聚丙烯所表现出的应变硬化的至少90％。

[0092] 本文公开的用于本发明聚丙烯组合物和用于获得它们的方法的各种描述性要素和数值范围可以与其他描述性要素和数值范围组合来描述本发明(一种或多种)；进一步地，对于给定的要素，本文所述的任何数值上限可以与任何数值下限组合，包括实施例。

实施例

[0093] 本发明的特征通过下面的非限制性实施例来证明。首先，描述测试方法和实验程序。

[0094] MFR。ASTM D1238，在230℃，使用2.16kg载荷。

[0095] 使用DRI(GPC-3D)测定分子量。这种方法描述了用于测定本文所述的聚合物的分子量矩平均值(moment)的两种不同的方法(如所指出的，所谓的“GPC-3D”方法和“GPC-4D”方法，每种方法基于凝胶渗透色谱法(GPC)，但是使用不同的检测方法)的第一个。在GPC-3D方法中，数均分子量(Mn)值通过使用高温凝胶渗透色谱(Agilent PL-220)测定，其装备有三个在线检测器，差示折射率检测器(DRI)，光散射(LS)检测器和粘度计。使用三个Agilent PLgel 10μm混合-B LS柱。标称流速是0.5mL/min，和标称注入体积是300μL。各种传输线、柱、粘度计和差示折射计(DRI检测器)包含在保持于145℃的烘箱中。实验所用溶剂通过将6g丁基化羟基甲苯(BHT)作为抗氧化剂溶解在4L的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)中来制备。该TCB混合物然后通过0.1μm特氟龙过滤器过滤。该TCB然后用在线脱气机脱气，然后进入GPC-3D。聚合物溶液如下制备：将干燥聚合物置于玻璃容器中，加入所需量的TCB，然后将混合物在160℃加热，同时连续振荡大约2小时。全部量是重力法测量的。用于表示聚合物浓度(以质量/体积单位)的TCB密度在23℃是1.463g/ml和在145℃是1.284g/ml。注入浓度是0.5-2.0mg/ml，并且较低浓度用于较高分子量样品。在运行每个样品之前，吹扫DRI检测器和粘度计。设备中的流速然后增加到0.5ml/min，和在注入第一样品之前使DRI稳定8小时。在运行样品之前至少1-1.5小时打开LS激光器。在色谱图每个点处的浓度“c”是由减去基线的DRI信号I_{DRI}，使用下面的等式来计算的：

[0096] $c=(K_{DRI}/I_{DRI})/(dn/dc)$，

[0097] 其中K_{DRI}是通过校正DRI所确定的常数，和(dn/dc)是系统的折射率增量。对于在145℃和λ=690nm的TCB，折射率n=1.500。整个该GPC-3D方法是描述中的参数单位是这样：浓度以g/cm^{3}表示，分子量以g/mol表示，和特性粘度以dL/g表示。

[0098] 全部浓度以g/cm^{3}表示，分子量以g/mol表示，和特性粘度以dL/g表示，除非另有指示。对于GPC-3D或者-4D的数据处理来说，所用的Mark-Houwink常数是K=0.000229和a=0.705，和dn/dc=0.1048mL/mg。A2(输入值)=0.0006。

[0099] 使用IR检测器(GPC-4D)测定分子量。重均和z-均分子量(Mw,Mz)的分布和平均值使用GPC-4D测定，其使用了非常类似于GPC-3D所用的方法测定，使用高温GPC(Polymer Char GPC-IR)，其装备有基于多通道带通滤波器的红外检测器IR5,18角光散射检测器和粘度计。使用三个Agilent PLgel 10μm混合-B LS柱来提供聚合物分离。将含有300ppm的BHT的Aldrich试剂级TCB用作移动相。该TCB混合物通过0.1μm特氟龙过滤器来过滤，并且用在线脱气机脱气，然后进入GPC仪器。标称流速是1.0mL/min和标称注射体积是200μL。整个系统(包括传输线、柱和检测器)包含于保持在145℃的烘箱中。称重给定量的聚合物样品，并且密封在常规小瓶中，并且向其中加入80μL流动标记剂(庚烷)。在将该小瓶装入自动进样器后，用加入的8mL的TCB溶剂使聚合物自动溶解在该仪器中。在160℃连续振荡大约2小时来将该聚合物溶解。浓度计算中所用的TCB密度在23℃是1.463g/ml和在145℃是1.284g/ml。样品溶液浓度是0.2-2.0mg/ml，并且较低的浓度用于较高的分子量样品。

[0100] 在色谱图每个点的浓度“c”是由减去基线的IR5宽带信号强度“I”，使用下面的等式来计算的：

[0101] $c=\beta I$，

[0102] 其中β是用聚丙烯标准物确定的质量常数。质量回收率由浓度色谱相对于洗脱体

积的积分面积和注射质量(其等于预定浓度乘以注射回路体积)之比来计算。

[0103] 常规分子量(IR MW)通过将通用校正关系与柱校正(其是用一系列单分散的700g/mol-10000000g/mol聚苯乙烯(PS)标准物来进行的)结合来测定。在每个洗脱体积处的MW用下面的等式来计算。

[0104] $$\log M = \frac{\log(K_{PS}/K)}{a+1} + \frac{a_{PS}+1}{a+1}\log M_{PS}$$，

[0105] 其中具有下标“PS”的变量代表聚苯乙烯，而没有下标的那些代表测试样品。在这种方法中，α_{PS}＝0.67和K_{PS}＝0.000175，而如本文使用的聚丙烯的“K”和“a”是0.000229和0.705。在所有情况下，GPC-3D和GPC-4D二者的Mn、Mw和Mz值精度是±10％。

[0106] 支化指数

[0107] 高温Viscotek Corporation粘度计(其装备有以惠斯通电桥结构排列的四个毛细管，以及两个压力传感器)用于测定来自于上述GPC的洗脱聚合物的比粘度。一个传感器测量横跨检测器的总压力降，和另一个(其位于所述桥的两侧之间)测量压力差。流过粘度计的溶液的比粘度ηs是由它们的输出来计算的。在色谱图每个点处的特性粘度[η]是由下面的等式来计算的：

[0108] $\eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$

[0109] 其中c是浓度，并且是由DRI输出测定的。

[0110] 支化指数(g’vis)是使用GPC-DRI-LS-VIS方法的输出如下来计算的。样品的平均特性粘度[η]avg是如下来计算的：

[0111] $$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0112] 其中总和取自积分限度之间的所有色谱切片i。

[0113] 那么支化指数g’(vis)定义为：

[0114] $$g'(vis) = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^{\alpha}}$$

[0115] 其中Mv是粘均分子量，其基于通过LS激光分析所测定的分子量。Z平均支化指数(g'_{Zave})是使用Ci＝聚合物峰中的切片i中的聚合物浓度乘以切片质量的平方Mi^2来计算的。接近于1的g’(vis)值表示线性聚合物，和较低的值表示一定的支化水平，其随着g’(vis)值的降低而增加。

[0116] SAOS。使用小角度振荡波谱法来测定在低剪切速率下的粘度。聚合物样品是使用热压机(Carver压机或者Wabash压机)制备的，来制造25mm直径和2.5mm厚度的圆盘。为了表征剪切变稀行为，使用流变仪ARES-G2(TA Instruments)以角频率0.01-500rad/s在温度190℃和在固定应变10％下来进行小角度振荡剪切测量。所述数据然后转化成作为剪切速率的函数的粘度。为了确保所选择的应变提供在线性变形范围内的测量，已经进行了应变扫描测量(以角频率100Hz)。数据是使用Trios软件处理的。

[0117] 拉伸流变学。为了表征聚丙烯的应变硬化行为，将退火样品使用具有安装的SER夹具的DHR-3流变仪(TA Instruments)测试来测量拉伸应力。样品是使用上述程序(SAOS)制备的，随后切成尺寸接近于18mm长和12.7mm宽的矩形。所述测量是在Hencky应变速率1、5和

$10s^{-1}$和温度190℃下进行的。数据是使用Trios软件处理的。将样品通过加热到大约200℃持续3min来无压力熔融聚丙烯粒料来退火。然后施加1500psi压力，同时将样品在两个板之间保持加热另外3min。其后，除去施加到样品上的压力，同时将样品在200℃保持加热另外20min。在20min后，将样品在不施加任何压力的情况下用水循环冷却另外20min。本文所报告的熔体强度值精度是±10％。

[0118] 共混组分的程序。将表1所列组分使用ZSK 30mm挤出机熔融共混来生产每个实施例的共混物，其中将15-50wt％(基于共混物全部组分的重量)的低分子量聚烯烃(在这种情况中是1550MFR聚丙烯均聚物)与50-85wt％的支化的聚丙烯在Patterson Double Cone共混机中预混。将干混物进料到Coperion Werner和Pfleiderer ZSK 30mm挤出机(同向旋转双螺杆，L/D＝36)中，并且输出是大约10kg/h和将氮气施加到料斗。挤出机扭矩是大约50％，模口压力大约400psi，和螺杆速度是大约200rpm。熔体温度是大约435°F(222℃)。最后，使用水下造粒机来生产每个实施例共混物的粒料。

[0119] 支化的聚丙烯(b-PP)是通过在190-220℃的温度下熔融挤出如上所述制造的齐格勒-纳塔生产的线性聚丙烯均聚物与1.5wt％的Perkadox(Akzo Nobel)来生产的。在全部示例性共混物中，b-PP的g'(vis)小于0.98，熔体强度是40±5cN，MFR是2.09g/10min，Mw/Mn是15，和Mz/Mw是6。

[0120] 在全部共混物中，低分子量聚烯烃(LMW-PO)是聚丙烯均聚物(100wt％丙烯衍生单元)，其MFR是1550g/10min，和Mw/Mn是2.5(GPC-3D)。

[0121] 本发明聚丙烯组合物汇总在表1中：

[0122] • 实施例1是支化的聚丙烯(聚丙烯均聚物，100wt％丙烯衍生单元)和LMW-PO的85:15共混物，该共混物的熔体强度是17.5cN和拉伸比接近5。

[0123] • 实施例2是支化的聚丙烯(100wt％丙烯衍生单元)的50:50共混物，并且通过第三方混料机PolyOne共混；该共混物的熔体强度是2.5cN和拉伸比接近于12。

[0124] • 实施例3是50:50共混物，但是支化的聚丙烯具有大约0.55wt％或者更少的乙烯衍生单元，基于聚合物的重量。

[0125] • 实施例4是50:50共混物，但是支化的聚丙烯是具有100wt％丙烯衍生单元的聚丙烯均聚物。

[0126] 表1.聚丙烯组合物

[0127]

实施例	b-PP: LMW-PO	MFR, g/10min	GPC 方法	Mn, g/mol	Mw, g/mol	Mw/Mn	Mz/Mw
b-PP	100: 0	2.09	4D	30000	460000	15.2	6.0
1	85: 15	7.14	-	-	-	-	-
2	50: 50	63.67	3D	24000	189000	7.8	5.2
3	50: 50	51.14	-	-	-	-	-
4	50: 50	49.38	3D	30000	190000	6.5	8.2
LMW-PO	0: 100	1550	3D	25000	60000	2.5	1.7

[0128] 图4中的SAOS数据证实了聚丙烯组合物的粘度和因此加工性相比于单独的支化的

聚丙烯得到改进，但是图1-3的数据证实了所述组合物仍然具有令人期望的来自于支化的聚丙烯的应变硬化水平。因此，聚丙烯组合物表现出在500rad/s的复数粘度比支化的聚丙烯低了至少10％，其是通过小振幅振荡波谱法在190℃测定的，而优选所述组合物表现出应变硬化是支化的聚丙烯在相同的应变速率所表现出的应变硬化的至少90％。

[0129] 如本文使用的，“基本由……组成”表示要求保护的聚合物或者聚合物共混物仅仅包括所述组分和不包括使它测量的性能改变了任何大于10或者20％的另外的组分；和最优选表示该另外的组分或者”添加剂”的存在量小于组合物重量的5或者4或者3或者2wt％。这样的添加剂可以包括例如填料、着色剂、抗氧化剂、烷基自由基清除剂、抗UV添加剂、酸清除剂、增滑剂、固化剂和交联剂、含脂肪族和/或环状的低聚物或者聚合物(也称作“烃树脂”)，和本领域公知的其他添加剂。

[0130] 在涉及方法时，措词“基本由……组成”表示不存在其他使要求保护的聚合物、聚合物共混物或者由其生产的制品的性能改变任何大于10或者20％的方法特征。

[0131] 对于其中应用“通过引用并入”的原则适用的全部辖区中，全部的测试方法、专利公开、专利和参考文章由此通过引用以其全文或者其被引用的相关部分并入。

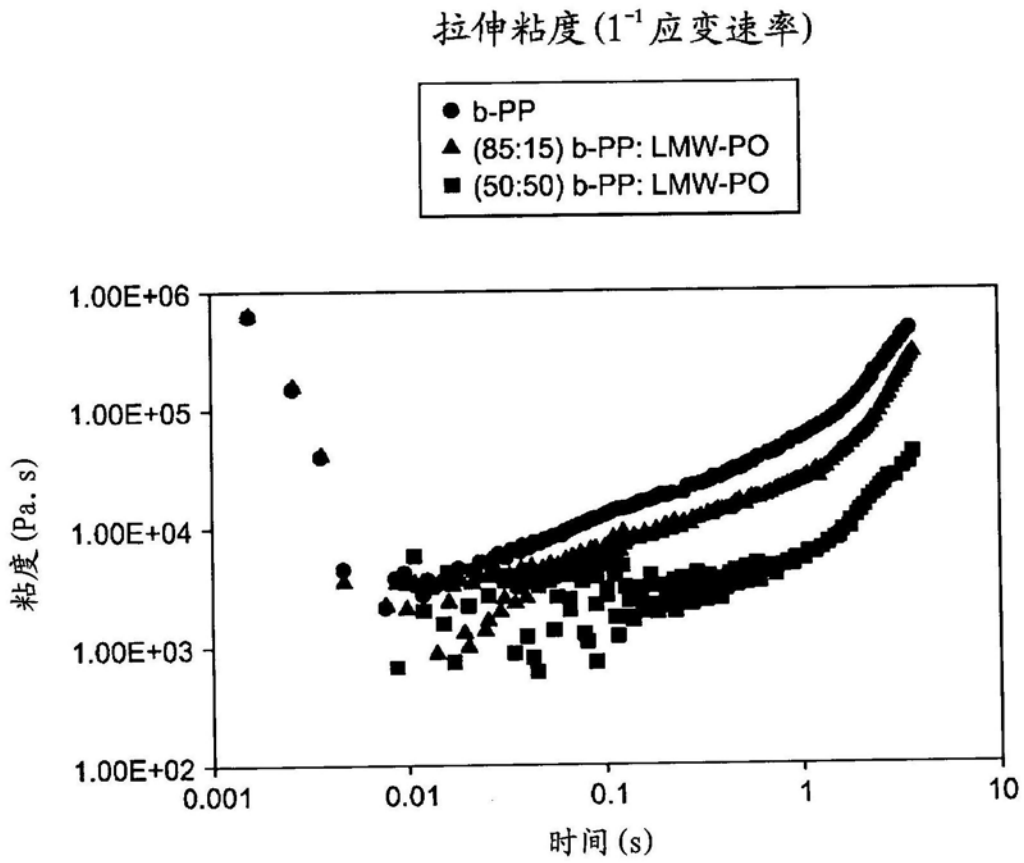

拉伸粘度(1-1应变速率)
b-PP
(85:15) b-PP: LMW-PO
(50:50) b-PP: LMW-PO
1.00E+06
1.00E+05
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
粘度(Pa. s)
0.001
0.01
0.1
1
10
时间(s)

图1

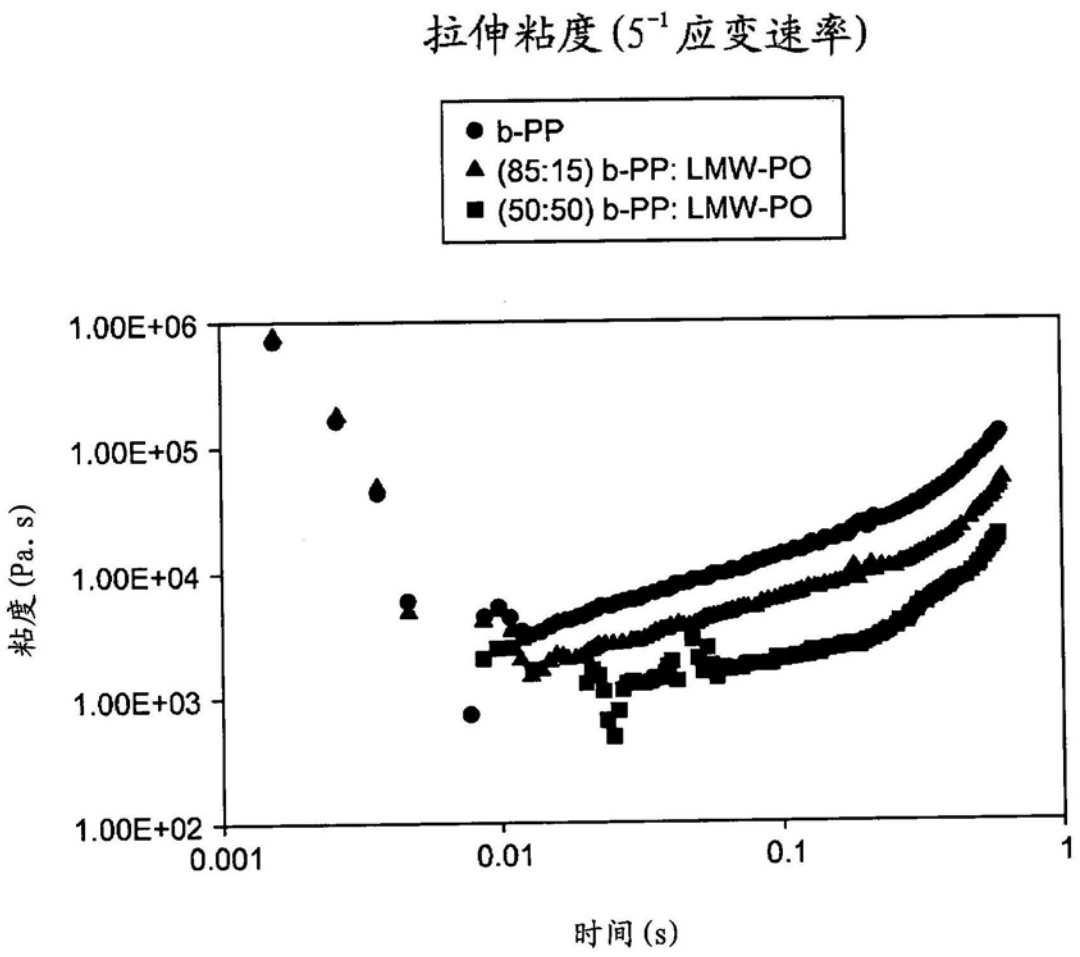

拉伸粘度(5-1应变速率)
b-PP
(85:15) b-PP: LMW-PO
(50:50) b-PP: LMW-PO
1.00E+06
1.00E+05
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
粘度(Pa.s)
0.001
0.01
0.1
1
时间(s)

图2

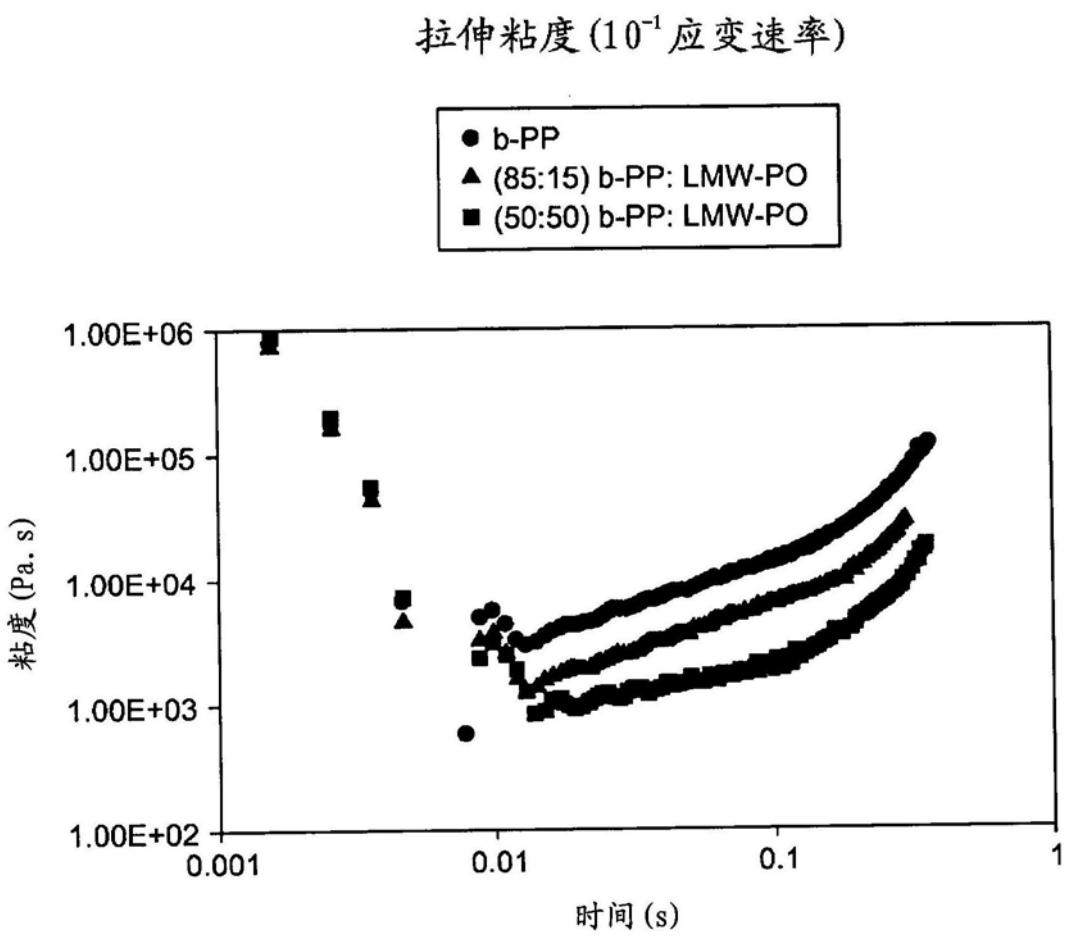

拉伸粘度(10-1应变速率)
b-PP
(85:15) b-PP: LMW-PO
(50:50) b-PP: LMW-PO
1.00E+06
1.00E+05
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
粘度(Pa.s)
0.001
0.01
0.1
1
时间(s)

图3

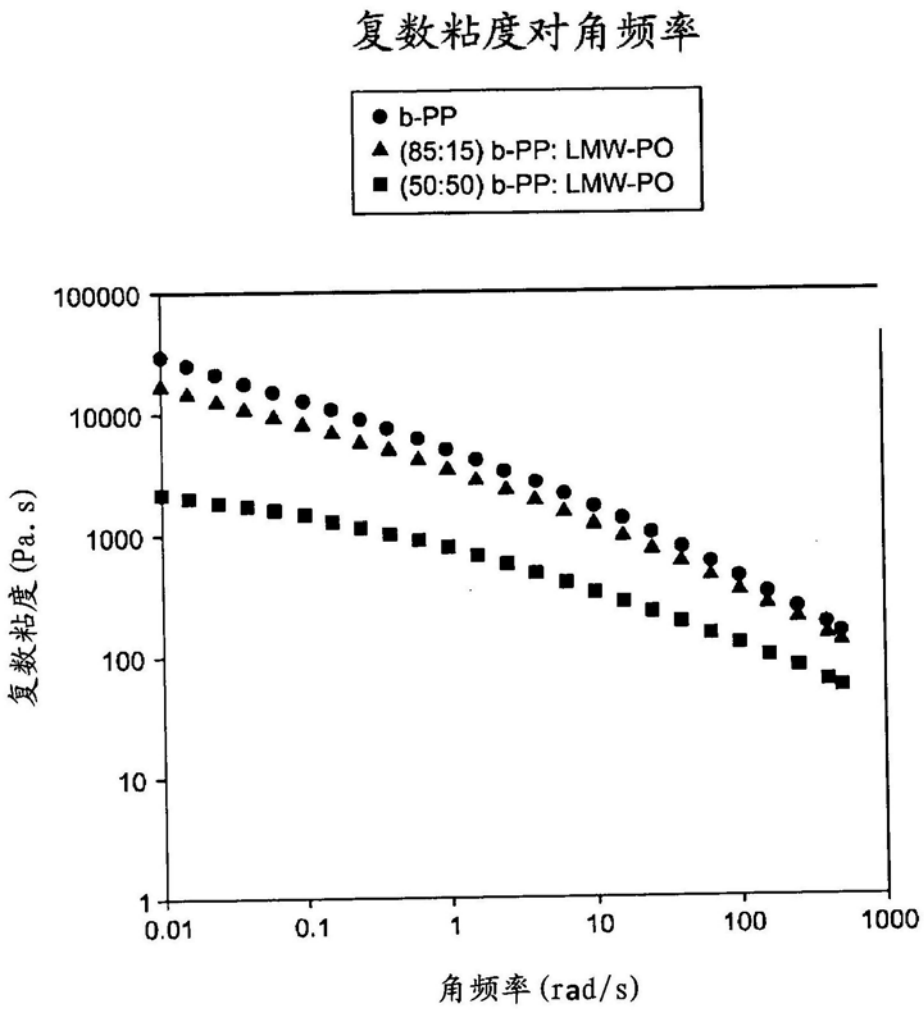

复数粘度对角频率
● b-PP
▲ (85:15) b-PP: LMW-PO
■ (50:50) b-PP: LMW-PO
100000
10000
1000
100
10
1
复数粘度(Pa.s)
0.01
0.1
1
10
100
1000
角频率(rad/s)

图4