



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112368501 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 31

(21) 申请号 201980029839.9

(22) 申请日 2019.05.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112368501 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(30) 优先权数据
18173235.5 2018.05.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/062784 2019.05.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/219902 EN 2019.11.21

(73) 专利权人 阿布扎比聚合物有限责任公司
(博禄)

地址 阿拉伯联合酋长国阿布扎比
专利权人 北欧化工公司

(72) 发明人 A·库玛 J·法瓦兹
U·B·甘德高利 S·K·卡里阿潘

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 汤国华

(51) Int.Cl.
F16L 9/12 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)

审查员 岳伟玲

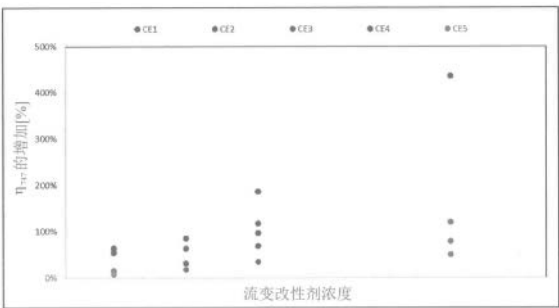
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

改善热塑性聚烯烃组合物的流变性能

(57) 摘要

本发明涉及制备热塑性聚烯烃组合物的方法、可通过所述方法获得的热塑性聚烯烃组合物、包含所述热塑性聚烯烃组合物的制品,以及不含过氧化物引发剂的流变改性剂在所述反应性聚烯烃组合物中的应用,用于通过使聚烯烃树脂和流变改性剂在180℃至300℃的温度范围内且比能等于或大于0.15kWh/kg的条件下反应,来增加最终热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪应力下的粘度 η_{747} (Comp);所述方法包括:a) 提供反应性聚烯烃组合物,其包含聚烯烃树脂和不含过氧化物引发剂的流变改性剂;b) 将反应性聚烯烃组合物加热至180℃至300℃的温度;以及c) 使反应性聚烯烃组合物经受等于或大于0.15kWh/kg的比能,获得热塑性聚烯烃组合物。



1. 制备热塑性聚烯烃组合物的方法, 其中, 所述方法包括如下步骤:

a) 提供反应性聚烯烃组合物, 所述反应性聚烯烃组合物包含:

(A) 聚烯烃树脂;

(B) 流变改性剂, 所述流变改性剂不含过氧化物引发剂,

所述流变改性剂为六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺;

b) 将所述反应性聚烯烃组合物加热至180℃至300℃的温度; 以及

c) 使所述反应性聚烯烃组合物经受0.20kWh/kg至0.30kWh/kg的比能, 获得热塑性聚烯烃组合物,

其中方法步骤(b)和(c)在挤出机中同时进行, 所述挤出机以200至750rpm的混合器速度运行。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 方法步骤(b)和步骤(c)在挤出机中同时进行, 所述挤出机选自单螺杆挤出机和双螺杆挤出机。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述挤出机以300至500rpm的混合器速度运行。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述比能通过剪切力提供。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (A)相比, 所述热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (Comp)高至少10%。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (A)相比, 所述热塑性聚烯烃组合物在0.05rad/s的剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (Comp)高至少5%;

和/或, 以不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的熔体流动速率MFR₅(A)为基准计, 所述热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率MFR₅(Comp)不超过MFR₅(A)的90%;

和/或, 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的流动速率比FRR_{21/5}(A)相比, 所述热塑性聚烯烃组合物的流动速率比FRR_{21/5}(Comp)高至少1.0%;

和/或, 所述热塑性聚烯烃组合物的流动速率比FRR_{21/5}(Comp)为5至55。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的流动速率比FRR_{21/5}(A)相比, 所述热塑性聚烯烃组合物的流动速率比FRR_{21/5}(Comp)高0.5%至35%。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 存在于所述反应性聚烯烃组合物中的所述流变改性剂(B)的量为>150ppm至<750ppm。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述聚烯烃树脂(A)选自聚乙烯树脂、聚丙烯树脂或它们的共混混合物。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述聚烯烃树脂(A)为单峰、双峰或多峰; 和/或, 所述聚烯烃树脂(A)为选自线性低密度聚乙烯(LLDPE)树脂、中密度聚乙烯(MDPE)树脂或高密度聚乙烯(HDPE)树脂的聚乙烯树脂。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述反应性聚烯烃组合物不含过氧化物自由基引发剂或任何其他助剂。

12. 热塑性聚烯烃组合物, 其中, 所述热塑性聚烯烃组合物可通过权利要求1至11中任

一项所述的方法获得。

13. 包含权利要求12所述的热塑性聚烯烃组合物的制品。

14. 根据权利要求13所述的制品,其中,所述制品选自管材或薄膜。

15. 根据权利要求13所述的制品,其中,所述制品选自吹塑成型制品或任何其他挤出制品。

16. 不含过氧化物引发剂的流变改性剂 (B) 在权利要求1至11中任一项所述的包含聚烯烃树脂 (A) 和不含过氧化物引发剂的流变改性剂 (B) 的反应性聚烯烃组合物中的应用,用于通过使聚烯烃树脂 (A) 和流变改性剂 (B) 在温度为180℃至300℃且比能为0.20kWh/kg至0.30kWh/kg的条件下,在配混机中反应,来增加最终热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪应力下的粘度 η_{747} (Comp) 并降低最终热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率MFR₅ (Comp)。

改善热塑性聚烯烃组合物的流变性能

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过使聚烯烃树脂与不含过氧化物引发剂的流变改性剂反应,改善热塑性聚烯烃组合物的流变性能的方法、包含聚烯烃树脂和所述流变改性剂的反应性聚烯烃组合物(其为热塑性聚烯烃组合物的前体)、可通过所述方法获得的热塑性聚烯烃组合物和包含所述热塑性聚烯烃组合物的制品。

背景技术

[0002] 聚烯烃组合物被用于多种不同的用途,例如,管材、注射成型用途、薄膜和吹塑成型应用。特别是对于这些用途,提高熔体强度非常重要。

[0003] 熔体强度与聚烯烃组合物的流变性能直接相关。因此,作为用作聚合聚烯烃树脂的聚合催化剂的聚合催化剂对流变性能(例如熔体流动速率或粘度)施加了一定限制,特别是齐格勒-纳塔催化剂通常仅允许分子量在一定限制下的聚烯烃树脂的聚合。此外,两个以上聚合反应器串联连接以使多峰聚烯烃树脂聚合的多段序贯聚合方法对聚烯烃组合物的熔体强度施加限制。为了在多段方法中增加聚烯烃树脂的分子量,必须增加高分子量聚烯烃组分的聚合阶段(通常是气相反应器阶段)中的分流(split)。但是,增加气相反应器的分流以增加聚烯烃组合物的分子量和熔体强度对聚烯烃组合物的其他性能(例如机械强度或抗冲击性)具有不利影响。

[0004] EP3109275A1公开了适用于管材(特别是大直径管材)用途的聚乙烯组合物,该聚乙烯组合物具有高熔体强度,从而得到改善的流挂(sagging)和挤出性能。该申请显示了使用齐格勒-纳塔催化剂的多段方法中常规聚烯烃聚合的局限性,其中,双峰聚乙烯组合物的熔体流动速率MFR₅的下限为0.14g/10min至0.30g/10min,以及在747Pa剪切应力下的粘度 η_{747} 的上限为1300kPa·s。

[0005] 为了进一步改善聚烯烃组合物的流变性能,本领域已知几种后聚合方法,例如利用自由基化学(例如高能辐射或过氧化物交联)来改性聚烯烃主链。然而,自由基化学具有由于断链导致不可控制的副反应的缺点,这导致许多含氧副产物。

[0006] 为了克服上述问题,本发明发现,通过使聚烯烃树脂与不含过氧化物的官能化剂反应,可以显著改善所得聚烯烃组合物的流变性能。因此,所述官能化剂充当流变改性剂。

[0007] 还应理解,在本发明方法中使用官能化剂使得可在配混步骤中改性聚烯烃树脂,这意味着无需在生产改性制品的挤出后或生产后再增加其他处理步骤(例如红外加热固化),既省时又省钱。

[0008] 作为此种方法的考虑因素,必须注意,聚烯烃树脂的流变性不能改性太大,因为这样做可能会产生加工性能不良的聚烯烃,这可能会导致堵塞用于使聚烯烃树脂和流变改性剂反应的配混设备,以及损坏所述配混设备。

发明内容

[0009] 因此,本发明涉及反应性聚烯烃组合物,所述反应性聚烯烃组合物为热塑性聚烯

烃组合物的前体,所述反应性聚烯烃组合物包含:

[0010] (A) 聚烯烃树脂;

[0011] (B) 流变改性剂,所述流变改性剂不含过氧化物引发剂;

[0012] 其中,在温度为180℃至300℃且比能等于或大于0.15kWh/kg的条件下,聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)反应形成热塑性聚烯烃组合物。

[0013] 此外,本发明涉及制备热塑性聚烯烃组合物的方法,所述方法包括:

[0014] a) 提供如上或如下所述的反应性聚烯烃组合物;

[0015] b) 将反应性聚烯烃组合物加热至180℃至300℃的温度;以及

[0016] c) 使反应性聚烯烃组合物经受等于或大于0.15kWh/kg的比能,获得热塑性聚烯烃组合物。

[0017] 此外,本发明涉及可通过如上或如下所述的方法获得的热塑性聚烯烃组合物。

[0018] 更进一步,本发明涉及制品,所述制品包含如上或如下所述的热塑性聚烯烃组合物或可通过如上或如下所述的方法获得的热塑性聚烯烃组合物。

[0019] 最后,本发明还涉及如上或如下所述的不含过氧化物引发剂的流变改性剂(B)在包含聚烯烃树脂(A)和不含过氧化物引发剂的流变改性剂(B)的反应性聚烯烃组合物(中的应用,用于通过使聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)在温度为180℃至300℃且比能等于或大于0.15kWh/kg的条件下反应,来增加最终热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪应力下的粘度 η_{747} (Comp)并降低最终热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率MFR₅(Comp)。

[0020] 令人惊讶地发现,通过使用如上或如下所述的特定处理条件,使聚烯烃组合物与不含过氧化物引发剂的流变改性剂反应,由此可以改善所得热塑性聚烯烃组合物的流变性能:例如,可以显著增加747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} 、可以显著降低熔体流动速率MFR₅、可以显著拓宽作为分子量分布的流变量度的几种不同剪切稀化指数和流动速率比、可以显著增加作为分子量的量度的熔体强度和离模膨胀(die swell),而同时热性能和机械性能(例如熔融温度和结晶温度、拉伸性能、冲击性能和管材压力测试)不受影响。

[0021] 结果,本发明令人惊讶地提供了流变性能改善同时保持热性能和机械性能的热塑性聚烯烃组合物。

[0022] 还已发现,通过调整配混步骤,聚烯烃组合物与流变改性剂之间的所述反应可在无需任何额外处理步骤的情况下进行,使得在配混步骤中反应由于热和剪切力而发生。这使得生产改性制品无需任何额外处理步骤(例如红外加热固化)。

[0023] 定义

[0024] 聚烯烃树脂表示包含由通式 C_nH_{2n} 的单体单元组成的聚合物的树脂,例如聚乙烯树脂或聚丙烯树脂。聚烯烃树脂可以粉末形式存在,例如直接来自聚合反应器,或以粒状形式存在,例如在配混步骤之后。

[0025] 本发明的聚乙烯树脂表示衍生自至少50mol%乙烯单体单元和另外的共聚单体单元的聚合物。

[0026] 因此,乙烯均聚物表示基本上由乙烯单体单元组成的聚合物。由于大规模聚合的要求,乙烯均聚物可能包含少量的共聚单体单元,所述共聚单体单元通常低于乙烯均聚物的0.1mol%,优选低于乙烯均聚物的0.05mol%,最优选低于乙烯均聚物的0.01mol%。

[0027] 乙烯共聚物表示由乙烯单体单元和至少0.1mol%的共聚单体单元组成的聚合物。

在乙烯无规共聚物中,共聚单体单元无规分布在聚合物链中。

[0028] 本发明的聚丙烯树脂表示衍生自至少50mol%丙烯单体单元和另外的共聚单体单元的聚合物。

[0029] 因此,丙烯均聚物表示基本上由丙烯单体单元组成的聚合物。由于大规模聚合的要求,丙烯均聚物可能包含少量的共聚单体单元,所述共聚单体单元通常低于丙烯均聚物的0.1mol%,优选低于丙烯均聚物的0.05mol%,最优选低于丙烯均聚物的0.01mol%。

[0030] 丙烯共聚物表示由丙烯单体单元和至少0.1mol%的共聚单体单元组成的聚合物。在丙烯无规共聚物中,共聚单体单元无规分布在聚合物链中。

[0031] 聚烯烃组合物(例如聚乙烯组合物或聚丙烯组合物)表示聚烯烃树脂(A)以及流变改性剂(B)和可选的其他添加剂的共混物。通常,共混物通过配混或熔融混合来生产。

[0032] 术语“不同”表示一种聚合物组分在至少一个可测量性质方面不同于另一种聚合物组分。用于区分聚合物组分的合适性质为重均分子量、熔体流动速率MFR₂或MFR₅、密度或共聚单体含量。

[0033] 比能是引入聚烯烃组合物中的能量,通常通过剪切力产生的动能的方式。

[0034] 通常,剪切力是沿一个特定方向推动物体的一部分而沿相反方向推动物体的另一部分的不对齐的力。在本发明的上下文中,通常通过配混机(例如挤出机)的一个或多个螺杆来引入聚烯烃组合物中的剪切力。

附图说明

[0035] 图1显示了实施例部分的聚乙烯树脂PE1至PE5的747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} 的增加与流变改性剂的量的关系。

具体实施方式

[0036] 反应性聚烯烃组合物

[0037] 反应性聚烯烃组合物包含聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B),所述流变改性剂(B)不含过氧化物。

[0038] 聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)反应以形成热塑性聚烯烃组合物的反应条件为:温度为180℃至300℃,比能等于或大于0.15kWh/kg。

[0039] 优选地,聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)反应以形成热塑性聚烯烃组合物的上述反应条件是在配混机(合适地为挤出机)中。因此,所述反应条件不通过额外的处理步骤(例如红外加热固化步骤)来施加。

[0040] 优选地,使聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)反应的温度为180℃至300℃,更优选为220℃至285℃,最优选为240℃至280℃。

[0041] 为了调节温度,因此还可以考虑聚烯烃树脂(A)的性质。对于熔融温度 T_m 较低的聚烯烃树脂(A),处理温度可选择上述范围的下限;而对于熔融温度 T_m 较高的聚烯烃树脂(A),处理温度可选择上述范围的上限。

[0042] 优选地,用于使聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)反应的比能优选为0.15kWh/kg至0.50kWh/kg,更优选为0.15kWh/kg至0.40kWh/kg,最优选为0.20kWh/kg至0.30kWh/kg。

[0043] 优选地,作为动能例如通过剪切力将比能引入到反应性聚烯烃组合物中。

[0044] 因此,为获得一定比能而施加的剪切力可取决于聚烯烃树脂(A)的密度和粘度。熔越低,因此密度越低,粘度越低,为获得一定比能而需要施加的剪切力就越小。

[0045] 本发明已发现,必须施加最小0.15kWh/kg的比能以引发流变改性剂(B)的反应性。

[0046] 高于0.50kWh/kg的比能会导致聚烯烃树脂(A)的聚合物链的链断裂。

[0047] 通常,在反应性聚烯烃组合物的配混步骤期间,施加用于使反应性聚烯烃组合物反应的温度和比能。配混步骤通常在配混机(例如熔融混合机或挤出机)中进行。

[0048] 优选地,通过在上述范围内的挤出温度下挤出反应性聚烯烃组合物来施加温度。

[0049] 优选地,通过在挤出机的一个或两个螺杆的规定螺杆速度下挤出反应性聚烯烃组合物来施加比能。

[0050] 聚烯烃树脂(A)

[0051] 聚烯烃树脂(A)可以为适用于用途(例如管材用途、注射成型用途、薄膜用途、吹塑成型和其他挤出用途)的任何聚烯烃树脂。聚烯烃树脂(A)可以为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚丁烯树脂或它们的共混混合物。合适地,聚烯烃树脂(A)为聚乙烯树脂或聚丙烯树脂或它们的共混混合物,例如聚乙烯树脂和聚丙烯树脂的机械共混物。

[0052] 聚烯烃树脂(A)可以为单峰、双峰或多峰。

[0053] 例如,由于其良好的物理性能和化学性能,例如机械强度、耐腐蚀性和长期稳定性,多峰树脂经常用于生产管材。此类组合物描述于例如EP 0739937和WO 02/102891。本文所用术语“分子量”通常表示重均分子量 M_w 。

[0054] 通常,用于管材或注射成型用途的聚烯烃树脂包含至少两种聚烯烃级分(在不同聚合条件下产生,导致级分的重均分子量不同),被称为“多峰”。前缀“多”涉及组成组合物的不同聚合物级分的数量。因此,例如,仅由两种级分组成的聚烯烃树脂被称为“双峰”。

[0055] 此种多峰聚烯烃的分子量分布曲线图即聚合物重量分数与其分子量的关系的图的表现,将显示出两个以上最大值,或者与单个级分的曲线相比,该曲线图至少明显变宽。

[0056] 例如,如果用利用串联连接的反应器,各个反应器中使用不同的条件的多段序贯方法生产聚合物,则不同反应器中生产的聚合物级分将各自具有各自的分子量分布和重均分子量。在记录此种聚合物的分子量分布曲线时,来自这些级分的单个曲线被叠加成所得聚合物总产物的分子量分布曲线,通常产生具有两个以上不同最大值的曲线。

[0057] 包含区别不在于其分子量而在于其共聚单体含量的聚烯烃级分的聚烯烃树脂也被称为“多峰”。因此,具有两种不同共聚单体含量的级分的聚烯烃树脂也被称为“双峰”。

[0058] 单峰聚烯烃树脂仅包含一种聚烯烃级分,该聚烯烃级分的分子量或共聚单体含量均没有区别。通常,单峰聚烯烃树脂在单个聚合阶段中聚合。

[0059] 聚烯烃树脂(A)的性质,例如密度、熔体流动速率 MFR_5 或粘度,没有特别限制。

[0060] 从下文实施例部分可以看出,可以合适地使用具有各种广泛密度、熔体流动速率和粘度的聚烯烃树脂(A),例如聚乙烯树脂。

[0061] 在一个实施方式中,聚烯烃树脂(A)为聚乙烯树脂,优选为乙烯与一种以上 α -烯烃共聚单体(优选为一种以上 C_4 - C_{10} α -烯烃共聚单体)的共聚物。

[0062] 优选地,共聚单体选自:1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和1-癸烯。最优选地,共聚单体为1-丁烯和/或1-己烯。

[0063] 此外,聚乙烯树脂优选为多峰聚乙烯树脂,更优选为双峰聚乙烯树脂。

[0064] 优选地,聚乙烯树脂由两种聚乙烯级分组成,重均分子量较低的级分被称为低分子量级分,另一种级分被称为高分子量级分。两种级分均可均为均聚物级分和/或共聚物级分。

[0065] 优选地,聚乙烯树脂为“原位”共混物。此种共混物优选以多段方法生产。但是,也可在一个反应阶段通过使用两种以上不同类型的催化剂来生产“原位”共混物。

[0066] 用于生产聚乙烯树脂的聚合催化剂包括过渡金属的配位催化剂,例如齐格勒-纳塔(ZN)催化剂、茂金属催化剂、非茂金属催化剂、Cr催化剂等。例如,可用常规载体(包括二氧化硅、含铝载体和二氯化镁系载体)负载催化剂。优选地,催化剂为ZN催化剂;更优选地,催化剂为非二氧化硅负载的ZN催化剂;最优选地,催化剂为 $MgCl_2$ 系ZN催化剂。

[0067] 优选地,齐格勒-纳塔催化剂还包含第4族(根据新IUPAC系统的族编号)金属化合物,优选钛、二氯化镁和铝。

[0068] 催化剂可商购或根据或类似于文献进行生产。为制备可用于本发明的优选催化剂,参考Borealis的W02004/055068和W02004/055069以及EP0810235。这些文献的内容通过引用整体并入本文,特别是关于其中描述的催化剂的一般和所有优选实施方式以及催化剂的生产方法的内容。特别优选的齐格勒-纳塔催化剂描述于EP0810235和W099/51646。

[0069] 在现有技术中,使乙烯聚合或使乙烯与前述共聚单体共聚的方法是已知的。此种聚合方法通常包括至少一个聚合阶段,但是该聚合方法也可以包括另外的聚合阶段。每个阶段的聚合通常在溶液、淤浆、本体或气相中进行。在一个具体实施方式中,该方法包括至少一个本体反应器阶段和至少一个气相反应器阶段,每个阶段包括至少一个反应器,所有反应器级联(cascade)排列。在一个特别优选的实施方式中,聚合方法包括至少一个以顺次排列的本体反应器和至少一个气相反应器。在一些优选的方法中,该方法包括一个本体反应器和至少两个气相反应器,例如两个或三个气相反应器。该方法还可包括预反应器(pre-reactor)和后反应器(post-reactor)。通常,预反应器包括预聚合反应器。在此种方法中,通常使用高聚合温度以实现聚合物的特定性能。在所有过程中,典型温度为70℃以上,优选为80℃以上,更优选为85℃以上。通常,如上所述的高聚合温度应用于反应器级联的一些反应器或全部反应器中。

[0070] 优选地,聚乙烯树脂的密度为 920kg/m^3 以上,更优选为 930kg/m^3 以上,更优选为 940kg/m^3 以上,更优选为 950kg/m^3 以上。密度也可为 920kg/m^3 至 960kg/m^3 。

[0071] 聚乙烯树脂可以选自:线性低密度聚乙烯(LLDPE)树脂、中密度聚乙烯(MDPE)树脂和高密度聚乙烯(HDPE)树脂。

[0072] 聚乙烯树脂的熔体流动速率 MFR_5 优选为0.05g/10min至50g/10min,更优选为0.10g/10min至20g/10min。

[0073] 因此,熔体流动速率取决于热塑性聚乙烯组合物的用途。

[0074] 进一步优选地,聚乙烯树脂的 MFR_{21} 为1g/10min至100g/10min,更优选为2g/10min至50g/10min,最优选为5g/10min至30g/10min。

[0075] 聚乙烯树脂的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (MFR_{21} 与 MFR_5 的比率),表示聚合物分子量分布的宽度,优选为5至60,更优选为15至55,甚至更优选为20至50。

[0076] 在另一个实施方式中,聚烯烃树脂(A)为聚丙烯树脂。

[0077] 聚丙烯树脂可以为丙烯和一种以上共聚单体(优选乙烯和/或 $C_4-C_{10}\alpha$ -烯烃共聚单

体中的一种以上)的无规共聚物。

[0078] 优选地,共聚单体选自:乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和1-癸烯。更优选地,共聚单体为乙烯、1-丁烯和/或1-己烯。最优选地,共聚单体为乙烯。

[0079] 此外,聚丙烯树脂优选为多峰丙烯无规共聚物树脂,更优选为双峰丙烯无规共聚物树脂。

[0080] 聚丙烯树脂可以为多相丙烯共聚物,该多相丙烯共聚物包含丙烯均聚物或无规共聚物作基质相和分散在该基质相中的弹性体共聚物(例如丙烯系弹性体共聚物或乙烯系弹性体共聚物)。

[0081] 适用作基质相的丙烯无规共聚物可以为丙烯与一种以上共聚单体(优选乙烯和/或C₄-C₁₀ α -烯烃共聚单体中的一种以上)的无规共聚物。

[0082] 优选地,共聚单体选自:乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和1-癸烯。更优选地,共聚单体为乙烯、1-丁烯和/或1-己烯。最优选地,共聚单体为乙烯。

[0083] 通常,聚合催化剂将存在于聚丙烯树脂的聚合过程中。聚合催化剂通常包含过渡金属化合物和活化剂。通常,本领域已知的合适的聚合催化剂为齐格勒-纳塔催化剂。

[0084] 典型的用于丙烯聚合和/或共聚的齐格勒-纳塔型催化剂为包含Mg、Ti和Cl作为主要成分的有规立构固体高产率的齐格勒-纳塔催化剂组分。除固体催化剂组分之外,通常在聚合过程中使用助催化剂以及外部给体。

[0085] 催化剂的组分可以负载在颗粒载体(例如无机氧化物,例如二氧化硅或氧化铝)上,或者通常卤化镁可以形成固体载体。如催化剂制备领域的技术人员所熟知的,催化剂组分也可以不负载在外部载体上,而是通过乳液固化方法或沉淀方法制备催化剂。

[0086] 通常,固体催化剂还包含至少一种电子给体(内部电子给体)和可选的铝。

[0087] 用于聚合的合适的外部电子给体在本领域中是熟知的,包括醚、酮、胺、醇、酚、膦和硅烷。

[0088] 合适的齐格勒-纳塔催化剂和催化剂中组分的实例已描述于其他文献:W087/07620、W092/21705、W093/11165、W093/11166、W093/19100、W097/36939、W098/12234、W099/33842、W003/000756、W003/000757、W003/000754、W003/000755、W02004/029112、EP2610271、W02012/007430、W092/19659、W092/19653、W092/19658、US4382019、US4435550、US4465782、US4473660、US4560671、US5539067、US5618771、EP45975、EP45976、EP45977、W095/32994、US4107414、US4186107、US4226963、US4347160、US4472524、US4522930、US4530912、US4532313、US4657882、US4581342和US4657882。

[0089] 在现有技术中,使丙烯聚合或使丙烯与前述共聚单体共聚的方法是已知的。通常,此种聚合方法包括至少一个聚合阶段,但该聚合过程还可包括另外的聚合阶段。每个阶段的聚合通常在溶液、淤浆、本体或气相中进行。在一个具体实施方式中,该方法包含至少一个本体反应器阶段和至少一个气相反应器阶段,每个阶段包括至少一个反应器,所有反应器级联排列。在一个特别优选的实施方式中,聚合过程包括至少一个顺次排列的本体反应器和至少一个气相反应器。在一些优选的方法中,该方法包括一个本体反应器和至少两个气相反应器,例如两个或三个气相反应器。该方法还可包括预反应器和后反应器。通常,预反应器包括预聚合反应器。在此种方法中,通常使用高聚合温度以实现聚合物的特定性能。在所有过程中,典型温度为70℃以上,优选为80℃以上,更优选为85℃以上。通常,如上所述

的高聚合温度应用于反应器级联的一些反应器或全部反应器中。

[0090] 流变改性剂

[0091] 反应性聚烯烃组合物的流变改性剂(B)不含过氧化物引发剂。这意味着,聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)反应以获得热塑性聚烯烃组合物不是基于过氧化物自由基引发剂。

[0092] 流变改性剂(B)优选为杂环化合物,更优选为环状酰亚胺衍生物。更优选地,流变改性剂选自马来酰亚胺衍生物,最优选为六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺。

[0093] 以反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,存在于反应性聚烯烃组合物中的流变改性剂(B)的量优选为至多0.5wt%,更优选为至多0.4wt%,更优选为至多0.3wt%,最优选为至多0.2wt%。以反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,反应性聚烯烃组合物中的流变改性剂的量的下限为0.001wt%,优选为0.005wt%,更优选为0.01wt%,例如0.015wt%。

[0094] 例如,以反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,存在于反应性聚烯烃组合物中的流变改性剂(B)的量为10ppm至5000ppm,更优选为50ppm至4000ppm,更优选为100ppm至3000ppm,例如150ppm至2000ppm。

[0095] 在一个同样优选的实施方式中,以反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,存在于反应性聚烯烃组合物中的流变改性剂(B)的量为50ppm至2000ppm,优选为75ppm至1500ppm,进一步优选为80ppm至1000ppm,进一步优选为100ppm至750ppm,进一步优选为>150ppm至<750ppm,最优选为200ppm至700ppm。

[0096] 流变改性剂(B)能以原样以如上所述的量(纯净)或以所谓的母料(MB)(其中流变改性剂(B)以浓缩的形式包含在载体聚合物中)的形式添加到反应性聚烯烃组合物中。

[0097] 流变改性剂(B)母料中可选的载体聚合物未计算为存在于聚烯烃组合物中的聚烯烃组分的量。换言之,应理解,流变改性剂(B)可以以母料(即与载体聚合物一起)的形式添加到聚合物组合物中。在此种情况下,载体聚合物不被视为聚合物组分,而是被计算为流变改性剂(B)的量(wt%)。

[0098] 对于流变改性剂(B)以母料形式添加的情况,以反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,该包含流变改性剂(B)和载体聚合物的母料在反应性聚烯烃组合物中的存在量为0.05wt%至5.0wt%,其中,选择母料的量使得净流变改性剂(B)的量如上所述。

[0099] 其他添加剂

[0100] 除聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)之外,反应性聚烯烃组合物还可包含且优选包含用于聚烯烃的常用添加剂(C),例如稳定剂(例如抗氧化剂)、金属净化剂(metal scavenger)和/或紫外线稳定剂、抗静电剂和利用剂(utilization agent)(例如加工助剂)。优选地,这些添加剂(C)的含量为反应性聚烯烃组合物的10wt%以下,更优选为8wt%以下,更优选为5wt%以下。

[0101] 进一步优选地,不同于炭黑的添加剂(C)的量为0wt%至1wt%,更优选为0.001wt%至0.8wt%。

[0102] 反应性聚烯烃组合物还可包含炭黑(B),以反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,所述炭黑(B)的量为1.0wt%至10wt%,优选为1.5wt%至9.0wt%,更优选为1.8wt%至8.0wt%,更优选为1.8wt%至7.0wt%,更优选为1.8wt%至5.0wt%,更优选为1.8wt%至4.5wt%,最优选为1.8wt%至4.0wt%。

[0103] 炭黑(D)能以原样(纯净)或以所谓的母料(CBMB)(其中炭黑和上述可选的其他添

加剂(C)以浓缩形式包含在载体聚合物中)的形式添加到反应性聚烯烃组合物中。

[0104] 碳黑母料中可选的载体聚合物未计算为反应性聚烯烃组合物中存在的聚合物组分的量。换言之,应理解,炭黑(D)和可选的添加剂(C)能以母料(即与载体聚合物一起)的形式添加到反应性聚烯烃组合物中。在此种情况下,载体聚合物不被视为聚合物组分,而是分别被计算为炭黑(D)的量(wt%)或添加剂(C)的量(wt%)。

[0105] 以反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,炭黑母料中可选的载体聚合物的量为0wt%至5wt%。

[0106] 反应性聚烯烃组合物通过合适地将如上或如下所述的聚烯烃树脂(A)、流变改性剂(B)和可选的其他添加剂(C)和/或炭黑共混来制备。

[0107] 共混可通过混合组分来进行,例如通过干式共混将共混组合物引入配混机(例如熔融混合机或挤出机)中。

[0108] 例如,也可通过用挤出机的不同进料口将组分送入配混机中,在配混机(例如熔融混合机或挤出机)中进行共混。

[0109] 方法

[0110] 本发明还涉及制备热塑性聚烯烃组合物,该方法包括:

[0111] a) 提供如上或如下所述的反应性聚烯烃组合物;

[0112] b) 将反应性聚烯烃组合物加热至180℃至300℃的温度;以及

[0113] c) 使反应性聚烯烃组合物经受等于或大于0.15kWh/kg的比能,获得热塑性聚烯烃组合物。

[0114] 优选地,反应性聚烯烃组合物如上和如下所述制备,优选地,反应性聚烯烃组合物包含如上和如下所述的组分。

[0115] 优选地,将反应性聚烯烃组合物加热至180℃至300℃(更优选220℃至285℃、最优选240℃至280℃)的温度。

[0116] 为调节温度,还可考虑聚烯烃树脂(A)的性质。对于熔融温度 T_m 较低的聚烯烃树脂(A),加热温度可选择上述范围的下限;而对于熔融温度 T_m 较高的聚烯烃树脂(A),加热温度可选择上述范围的上限。

[0117] 优选地,方法步骤c)中的比能为0.15kWh/kg至0.50kWh/kg,更优选为0.15kWh/kg至0.40kWh/kg,最优选为0.20kWh/kg至0.30kWh/kg。

[0118] 优选地,作为动能例如通过剪切力将比能引入到反应性聚烯烃组合物中。

[0119] 因此,为获得一定比能而施加的剪切力可取决于聚烯烃树脂(A)的密度和粘度。密度越低,粘度越低,为获得一定比能而需要施加的剪切力就越小。

[0120] 本发明方法已发现,必须施加最小0.15kWh/kg的比能以活化流变改性剂(B)的反应性。

[0121] 高于0.50kWh/kg的比能会导致聚烯烃树脂(A)的聚合物链的链断裂。

[0122] 通常,在反应性聚烯烃组合物的配混步骤期间,施加用于使反应性聚烯烃组合物反应的温度和比能。通常,配混步骤在配混机(例如熔融混合机或挤出机)中进行。

[0123] 优选地,方法步骤b)和步骤c)在配混机中同时进行。

[0124] 配混机优选为挤出机,更优选选自单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。

[0125] 在一个特别优选的实施方式中,挤出机为剪切诱导的挤出机。

- [0126] 优选地,通过在上述范围内的挤出温度下挤出反应性聚烯烃组合物来施加温度。
- [0127] 优选地,通过在挤出机的一个或两个螺杆的规定螺杆速度下挤出反应性聚烯烃组合物来施加比能。
- [0128] 进一步的配混条件优选如下:
- [0129] 混合器速度优选为200rpm至750rpm,更优选为300rpm至500rpm,例如合适地为约400rpm。
- [0130] 生产速率(production rate)优选为100kg/hr至1000kg/hr,更优选为130kg/hr至750kg/hr,更优选为150kg/hr至500kg/hr,例如170kg/hr至220kg/hr。
- [0131] 齿轮泵吸入压力优选为1.0巴至10巴,更优选为1.5巴至5.0巴,例如合适地为2.0巴至3.0巴。
- [0132] 闸门开度(gate opening)优选为10%至50%,更优选为15%至40%,例如合适地在20%至30%。
- [0133] 在本发明的方法中,如上或如下所述,热塑性聚烯烃组合物通过使聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)在方法步骤b)和步骤c)所述反应条件下反应形成。
- [0134] 优选地,热塑性聚烯烃组合物如本领域已知地造粒。
- [0135] 已发现,通过根据如上和如下所述的本发明方法使聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)反应,所得热塑性聚烯烃组合物:与包含相同聚烯烃树脂(A)、相同可选添加剂和炭黑但不包含流变改性剂(B)并使用相当的配混条件进行配混的热塑性聚烯烃组合物相比,在747Pa恒定剪切应力的粘度 η_{747} 更高,在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ 更高,熔体流动速率MFR₅更低,流动速率比FRR_{21/5}更宽,剪切稀化指数SHI_{0.5/300}更宽,剪切稀化指数SHI_{2.7/210}更宽,剪切稀化指数SHI_{5/200}更宽,离模膨胀更高。
- [0136] 尽管出于上文和下文所述原因而希望具有此种流变性能,但是重要的是,可由上述性质之一表示的改性程度不能太大,以免如上所述地阻塞配混设备。因此,优选地对本发明效果的最大限度进行观察。
- [0137] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (A)相比,热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (Comp)优选高至少10%,更优选高至少20%,更优选高至少30%,最优选高至少50%。
- [0138] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (A)相比,热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (Comp)优选高至多500%,更优选高至多200%,更优选高至多150%,最优选高至多100%。
- [0139] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (A)相比,热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (Comp)优选高10%至500%,更优选高20%至200%,更优选高30%至150%,最优选高50%至100%。
- [0140] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物还优选在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (Comp)高至少5%,更优选高至少10%,更优选至少20%,最优选高至少25%。
- [0141] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (Comp)优选高至多70%,更优选高至多50%,更优选高至多40%,最优选高至多35%。

[0142] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (Comp)优选高5%至70%,更优选高10%至50%,更优选高20%至40%,最优选高25%至35%。

[0143] 此外,以不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的熔体流动速率 MFR_5 (A)为基准计,热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率 MFR_5 (Comp)优选不超过90%,优选不超过85%,更优选不超过80%,最优选不超过75%。

[0144] 热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率 MFR_5 (Comp)优选不低于不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的熔体流动速率 MFR_5 (A)的50%以上,更优选不低于 MFR_5 (A)的60%,进一步优选不低于 MFR_5 (A)的65%,最优选不低于 MFR_5 (A)的70%。

[0145] 热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率 MFR_5 (Comp)优选为不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的熔体流动速率 MFR_5 (A)的50%至90%,更优选为 MFR_5 (A)的60%至85%,更优选为 MFR_5 (A)的65%至80%,最优选为 MFR_5 (A)的70%至75%。

[0146] 此外,与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (Comp)优选高至少1.0%,更优选高至少1.5%,更优选高至少2.0%,最优选高至少5.0%。

[0147] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (Comp)优选高至多30.0%,更优选高至多20.0%,更优选高至多15.0%,最优选高至多10.0%。

[0148] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (Comp)优选高1.0%至30.0%,更优选高1.5%至20.0%,更优选高2.0%至15.0%,最优选高5.0%至10.0%。

[0149] 在一个同样优选实施方式中,与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (Comp)优选高0.5%至35%,更优选高1.0%至20.0%,更优选高1.5%至15.0%,最优选高5.0%至20.0%。

[0150] 更进一步地,与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的剪切稀化指数 $SHI_{5/200}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物的剪切稀化指数 $SHI_{5/200}$ (Comp)优选高至少2.0%,更优选高至少3.5%,更优选高至少5.0%,最优选高至少7.5%。

[0151] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的剪切稀化指数 $SHI_{5/200}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物的剪切稀化指数 $SHI_{5/200}$ (Comp)优选高至多80.0%,更优选高至多65.0%,更优选至多40.0%,最优选高至多25.0%。

[0152] 与不含流变改性剂(B)的基于聚烯烃树脂(A)的聚烯烃组合物的剪切稀化指数 $SHI_{5/200}$ (A)相比,热塑性聚烯烃组合物的剪切稀化指数 $SHI_{5/200}$ (Comp)优选高2.0%至80.0%,更优选高3.5%至65.0%,更优选高5.0%至40.0%,最优选高7.5%至25.0%。

[0153] 此外优选地,热塑性聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (Comp)优选为5至55,更优选为10至50,最优选为15至<50。

[0154] 热塑性聚烯烃组合物

[0155] 此外,本发明涉及可通过本发明方法获得的热塑性聚烯烃组合物。

[0156] 因此,优选地,热塑性聚烯烃组合物包含如上和如下所述的反应后形式的聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B),以及如上或如下所述的可选的添加剂(C)和/或炭黑。

[0157] 优选地,热塑性聚烯烃组合物显示出如上或如下所述的性质。

[0158] 制品

[0159] 更进一步,本发明涉及制品,所述制品包含如上或如下所述的热塑性聚烯烃组合物,或可通过如上或如下所述方法获得的热塑性聚烯烃组合物。

[0160] 优选地,制品选自管材、薄膜、吹塑成型制品或任何其他挤出制品。

[0161] 当形成本发明的制品时,发明人对于处理热塑性聚烯烃组合物无特定要求。

[0162] 应用

[0163] 此外,本发明还涉及不含过氧化物引发剂的流变改性剂(B)在包含聚烯烃树脂(A)和不含过氧化物引发剂的流变改性剂(B)的反应性聚烯烃组合物中的应用,如上或如下所述地,用于通过使聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)在温度为180℃至300℃且比能等于或大于0.15kWh/kg的条件下反应(优选在配混机中),来增加最终热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪应力下的粘度 η_{747} (Comp)并降低最终热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率MFR₅(Comp)。

[0164] 本发明的特征还在于以下项目:

[0165] 1.反应性聚烯烃组合物,其为热塑性聚烯烃组合物的前体,所述反应性聚烯烃组合物包含:

[0166] (A)聚烯烃树脂;

[0167] (B)流变改性剂,所述流变改性剂不含过氧化物引发剂;

[0168] 其中,在温度为180℃至300℃且比能等于或大于0.15kWh/kg的条件下,聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)反应形成热塑性聚烯烃组合物。

[0169] 2.根据项目1所述的反应性聚烯烃组合物,其中,所述流变改性剂(B)为环状酰亚胺衍生物,优选选自马来酰亚胺衍生物,最优选为六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺。

[0170] 3.根据项目1或2所述的反应性聚烯烃组合物,其中,所述聚烯烃树脂(A)和流变改性剂(B)在配混机(优选挤出机)反应以形成热塑性聚烯烃。

[0171] 4.根据前述项目中任一项所述的反应性聚烯烃组合物,其中,所述热塑性聚烯烃组合物通过配混(优选挤出)来形成。

[0172] 5.根据前述项目中任一项所述的反应性聚烯烃组合物,其中,以所述反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,存在于所述反应性聚烯烃组合物中的流变改性剂(B)的量为至多0.5wt%。

[0173] 6.根据项目1至4中任一项所述的反应性聚烯烃组合物,其中,以所述反应性聚烯烃组合物的总量为基准计,存在于所述反应性聚烯烃组合物中的流变改性剂(B)的量为50ppm至2000ppm,优选为75ppm至1500ppm,进一步优选为80ppm至1000ppm,进一步优选为100ppm至750ppm,进一步优选为>150ppm至<750ppm,进一步优选为200ppm至700ppm。

[0174] 7.根据前述项目中任一项所述的反应性聚烯烃组合物,其中,所述聚烯烃树脂(A)选自聚乙烯树脂、聚丙烯树脂或它们的共混混合物。

[0175] 8.根据前述项目中任一项所述的反应性聚烯烃组合物,其中,所述聚烯烃树脂(A)为单峰、双峰或多峰。

[0176] 9. 根据前述项目中任一项所述的反应性聚烯烃组合物, 其中, 所述聚烯烃树脂 (A) 选自: 线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 树脂、中密度聚乙烯 (MDPE) 树脂或高密度聚乙烯 (HDPE) 树脂。

[0177] 10. 根据前述项目中任一项所述的反应性聚烯烃组合物, 其中, 所述反应性聚烯烃组合物不含有过氧化物自由基引发剂或任何其他助剂。

[0178] 11. 制备热塑性聚烯烃组合物的方法, 其中, 所述方法包括:

[0179] a) 提供前述项目中任一项所述的反应性聚烯烃组合物;

[0180] b) 将所述反应性聚烯烃组合物加热至180℃至300℃的温度; 以及

[0181] c) 使所述反应性聚烯烃组合物经受等于或大于0.15kWh/kg的比能, 获得所述热塑性聚烯烃组合物。

[0182] 12. 根据项目11所述的方法, 其中, 步骤b) 和步骤c) 在配混机中同时进行。

[0183] 13. 根据项目12所述的方法, 其中, 所述配混机为选自单螺杆挤出机和双螺杆挤出机的挤出机。

[0184] 14. 根据项目13所述的方法, 其中, 所述挤出机在200rpm至750rpm (更优选300rpm至500rpm) 的混合器速度下运行。

[0185] 15. 根据项目11至14中任一项所述的方法, 其中, 所述比能通过剪切力提供。

[0186] 16. 根据项目11至15中任一项所述的方法, 其中, 与不含流变改性剂 (B) 的基于聚烯烃树脂 (A) 的聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (A) 相比, 所述热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪切应力下的粘度 η_{747} (Comp) 高至少10%, 优选高至少20%, 更优选高至少30%, 最优选高至少50%。

[0187] 17. 根据项目11至16中任一项所述的方法, 其中, 与不含流变改性剂 (B) 的基于聚烯烃树脂 (A) 的聚烯烃组合物在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (A) 相比, 所述热塑性聚烯烃组合物在0.05rad/s剪切速率下的复数粘度 $\eta_{0.05}$ (Comp) 高至少5%, 优选高至少10%, 更优选高至少20%, 最优选高至少25%。

[0188] 18. 根据项目11-17中任一项所述的方法, 其中, 以不含流变改性剂 (B) 的基于聚烯烃树脂 (A) 的聚烯烃组合物的熔体流动速率 MFR_5 (A) 为基准计, 所述热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率 MFR_5 (Comp) 不超过90%, 优选不超过85%, 更优选不超过75%, 最优选不超过70%。

[0189] 19. 根据项目11至18中任一项所述的方法, 其中, 与不含流变改性剂 (B) 的基于聚烯烃树脂 (A) 的聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (A) 相比, 所述热塑性聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (Comp) 高至少1.0%, 更优选高至少1.5%, 更优选高至少2.0%, 最优选高至少5.0%。

[0190] 20. 根据项目11至19中任一项所述的方法, 其中, 与不含流变改性剂 (B) 的基于聚烯烃树脂 (A) 的聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (A) 相比, 所述热塑性聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (Comp) 高0.5%至35%, 优选高1.0%至25.0%, 更优选高1.5%至<25.0%, 更优选高5.0%至20.0%。

[0191] 21. 根据项目11至20中任一项所述的方法, 其中, 所述热塑性聚烯烃组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$ (Comp) 为5至55, 优选为10至50, 最优选为15至<50。

[0192] 22. 热塑性聚烯烃组合物, 其中, 所述热塑性聚烯烃组合物可通过项目11至21中任

一项所述的方法获得。

[0193] 23. 制品, 其包含项目22所述的热塑性聚烯烃组合物或可通过项目11至21中任一项所述方法获得的热塑性聚烯烃组合物。

[0194] 24. 根据项目23所述的制品, 其中, 所述制品选自管材、薄膜或吹塑成型制品或任何其他挤出制品。

[0195] 25. 不含过氧化物引发剂的流变改性剂 (B) 在项目1至10中的任一项所述的包含聚烯烃树脂 (A) 和不含过氧化物引发剂的流变改性剂 (B) 的反应性聚烯烃组合物 (, 中的应用, 用于通过使聚烯烃树脂 (A) 和流变改性剂 (B) 在温度为180℃至300℃且比能等于或大于0.15kWh/kg的条件下反应, 来增加最终热塑性聚烯烃组合物在747Pa恒定剪应力下的粘度 η_{747} (Comp) 并降低最终热塑性聚烯烃组合物的熔体流动速率MFR₅ (Comp)。

[0196] 26. 根据项目25所述的流变改性剂 (B) 的应用, 其中, 使所述聚烯烃树脂 (A) 和所述流变改性剂 (B) 在配混机中反应。

[0197] 实施例

[0198] 1. 定义

[0199] a) 熔体流动速率

[0200] 熔体流动速率 (MFR) 根据ISO 1133测定, 单位为g/10min。MFR为聚合物的流动性的指标, 因此为该聚合物的可加工性的指标。聚合物的熔体流动速率越高, 则该聚合物的粘度越低。聚乙烯的MFR₅在190℃的温度和5kg的负载下测量, 聚乙烯的MFR₂在190℃的温度和2.16kg的负载下测量, 聚乙烯的MFR₂₁在190℃的温度和21.6kg的负载下测量。数值FRR (流动速率比) 表示在不同负载下的流动速率的比率。因此, FRR_{21/5}表示MFR₂₁/MFR₅的值。

[0201] b) 密度

[0202] 根据ISO 1183-1:2004方法A, 用根据EN ISO 1872-2 (2007年2月) 制备的压缩成型试样来测量聚合物的密度, 单位为kg/m³。

[0203] c) 共聚单体含量

[0204] 共聚单体 (1-己烯) 含量用如EP2228394A1中所述, 经¹³C-NMR校准的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 进行测量。

[0205] d) 动态剪切测量 (频率扫描测量)

[0206] 依据ISO标准6721-1和6721-10, 通过动态剪切测量对聚合物熔体进行表征。在配备有25mm平行板夹具 (geometry) 的Anton Paar MCR301应力控制旋转流变仪上进行测量。使用氮气气氛用压缩成型板进行测量, 将应变设定在线性粘弹性范围内。振荡剪切测试在190℃下进行, 频率范围为0.0154rad/s至500rad/s, 间距设置为1.2mm。

[0207] 在动态剪切实验中, 探针在正弦变化的剪切应变或剪切应力 (分别为应变控制模式和应力控制模式) 下进行均匀变形。在控制应变实验中, 探针受到的正弦应变可表示为:

[0208]
$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

[0209] 如果施加的应变在线性粘弹性范围内, 则可通过下式得出正弦应力响应:

[0210]
$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

[0211] 其中, σ_0 和 γ_0 分别为应力幅度和应变幅度; ω 为角频率; δ 为相移 (施加的应变和应力响应之间的损耗角); t 为时间。

[0212] 动态测试结果通常通过几种不同的流变函数表示, 即剪切储能模量G'、剪切损耗

模量 G'' 、复数剪切模量 G^* 、复数剪切粘度 η^* 、动态剪切粘度 η' 、复数剪切粘度的异相成分 η'' ，以及损耗角正切 $\tan\delta$ ，其可如下表示：

$$[0213] \quad G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$[0214] \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$[0215] \quad G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$[0216] \quad \eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (6)$$

$$[0217] \quad \eta = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (7)$$

$$[0218] \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (8)$$

[0219] 除上述流变函数之外，还可确定其他流变参数，例如所谓的弹性指数 $EI(x)$ 。弹性指数 $EI(x)$ 为储能模量 G' 的值，其由损耗模量 G'' 值为 x kPa确定，可用式9表示：

$$[0220] \quad EI(x) = (G'' = x \text{ kPa}) \text{ 时的 } G' \text{ [Pa]} \quad (9)$$

[0221] 例如， $EI(5\text{kPa})$ 由 G'' 值等于5kPa时确定的储能模量 G' 的值定义。

[0222] 如式10中所述确定所谓的剪切稀化指数。

$$[0223] \quad SHI_{(x/y)} = \frac{(G^* = x \text{ kPa}) \text{ 时的 } \eta^*}{(G^* = y \text{ kPa}) \text{ 时的 } \eta^*} \quad (10)$$

[0224] 例如， $SHI_{(0.05/300)}$ 由 G^* 值等于0.05kPa时测定的复数粘度值(单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)除以 G^* 值等于300kPa时测定的复数粘度值(单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)来定义。因此， $SHI_{(5/200)}$ 由 G^* 值等于5kPa时测定的复数粘度值(单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)除以 G^* 值等于200kPa时测定的复数粘度值(单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)来定义。因此， $SHI_{(2.7/210)}$ 由 G^* 值等于2.7kPa时测定的复数粘度值(单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)除以 G^* 值等于210kPa时测定的复数粘度值(单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)来定义。

[0225] 获得的储能模量(G')、损耗模量(G'')、复数模量(G^*)和复数粘度(η^*)的值为频率(ω)的函数。

[0226] 从而，例如 $\eta^*_{300\text{rad/s}}$ ($\eta^*_{300\text{rad/s}}$)用作在300rad/s频率下的复数粘度的缩写， $\eta^*_{0.05\text{rad/s}}$ ($\eta^*_{0.05\text{rad/s}}$)用作在0.05rad/s频率下的复数粘度的缩写。

[0227] 这些值通过由Rheoplus软件定义的单点插值(interpolation)过程来测定。在实验上未达到给定 G^* 值的情况下，使用与前述过程通过外推(extrapolation)方式确定该值。在这两种情况下(插值或外推)，均应用了Rheoplus“将参数的y值插值到x值(interpolate y-values to x-values from parameter)”和“对数插值型(logarithmic interpolation type)”的选项。

[0228] 参考文献：

[0229] [1]Rheological characterization of polyethylene fractions”Heino,E.L., Lehtinen,A.,Tanner J., **Seppälä**,J.,Neste Oy, Porvoo,Finland, Theor.Appl.Rheol., Proc.Int.Congr.Rheol,11th(1992),1,360-362

[0230] [2]The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene”,Heino,E.L.,Borealis Polymers Oy, Porvoo,Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society,1995.) .

[0231] [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998.

[0232] e) η_{747}

[0233] 一种与流挂性能良好相关且与本发明结合使用的方法, 该方法涉及聚合物的流变学并基于在恒定剪切应力下测定的聚合物的粘度。此方法选择747Pa的剪切应力。在190℃温度下测定在此剪切应力下的聚合物的粘度, 并发现聚合物的粘度与聚合物的重力流成反比, 即, 粘度越大, 重力流动越低。

[0234] 通过使用旋转流变仪测定在747Pa剪切应力下的粘度, 该旋转流变仪可以为恒定应力流变仪, 例如Anton Paar MCR系列流变仪。流变仪及其功能已描述于“高分子科学与工程百科全书(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)”(第二版)第14卷第492-509页。测量在恒定剪切应力(恒定旋转方向)下在两个直径25mm的板之间进行。板之间的间距为1.2mm。

[0235] 在开始测量之前, 先对样品进行温度调节。测量在190℃下进行。温度调节后, 通过施加747Pa的预定应力开始测量。在1860s的测量时间内保持该应力。 η_{747} 参数通过对测得的瞬时剪切粘度的最后5个点求平均值来计算。发现这些值处于1620s至1860s的时间间隔。因此, η_{747} 在1740s的相应时间测定。

[0236] 测量原理是通过精密电动机在板轴上施加一定的扭矩。然后, 该扭矩转化为样品中的剪切应力。该剪切应力保持恒定。记录由剪切应力产生的转速, 用于计算样品的粘度。

[0237] f) 拉伸模量 (23℃)

[0238] 作为硬度的量度, 根据ISO 527-2:1993在23℃下用压缩成型试样测量组合物的拉伸模量(E模量)。使用ISO 1872-2:2007第3.3章中所述的条件, 从遵循ISO 293:2004压缩成型制备的4mm厚度的板上切下试样(1B型)。模量在1mm/min速度下测量。

[0239] g) 拉伸性能 (23℃)

[0240] 断裂拉伸强度和断裂伸长率(即断裂拉伸应变)根据ISO 527-1(十字头速度50mm/min)在23℃温度下测量。

[0241] h) 夏比缺口冲击强度

[0242] 夏比冲击强度根据ISO 179/1eA:2000在-20℃(夏比冲击强度(-20℃))和23℃(夏比冲击强度(23℃))下用80*10*4mm³的V型缺口样品进行测定。使用ISO 1872-2:2007第3.3章中所述的条件, 从遵循ISO 293:2004压缩成型制备的4mm厚度的板上切下样品。

[0243] i) 熔融温度(T_m)和结晶温度(T_{cr})

[0244] 根据ISO 11357-3测量所用聚合物的熔融温度。使用TA Instruments Q2000差示扫描量热仪(DSC)用3±0.5mg样品测量 T_m 和 T_{cr} 。在0℃至200℃之间以10℃/min进行冷却和加热扫描, 获得结晶曲线和熔融曲线。分别取吸热峰和放热峰作为熔融温度和结晶温度。

[0245] j) F_{30} 熔体强度

[0246] 本文所述测试遵循ISO 16790:2005。使用根据ISO 16790:2005的图1的设备。

[0247] 应变硬化性能通过M.H.Wagner在Polymer Engineering and Science第36卷第925至935页“Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts”中描述的方法进行测定。聚合物的应变硬化行为使用Rheotens装置(购自Göttfert, Siemensstr. 2, 74711 Buchen, 德国)进行分析, 该装置通过以规定的加速度牵伸(draw-down)熔体线束

(strand) 而使其伸长。

[0248] Rheotens实验模拟工业纺丝 (spinning) 和挤出过程。原则上, 熔体通过圆形模头挤压或挤出, 然后将所得线束拖出。记录作为熔体性能和测量参数 (特别是输出速度与牵引速度的比率, 实际上为伸长率的量度) 的函数的挤出物上的应力。为获得下述结果, 用实验室挤出机GöttfertX-trude 300系统和带有圆柱形模头的齿轮泵 (L/D=6.0/2.0mm) 挤出材料。为测量F30熔体强度和v30熔体延展性, 通过分流一部分挤出的聚合物, 将挤出机出口 (= 齿轮泵入口) 的压力设为30巴。

[0249] 将齿轮泵预先调节至线束挤出速率为5mm/s, 将熔融温度设为200℃。模头和Rheotens轮之间的旋转线长度为100mm。在实验开始时, 将Rheotens轮的卷取 (take-up) 速度调整为挤出聚合物线束的速度 (拉伸力零); 然后通过缓慢增加Rheotens轮的卷取速度开始实验, 直至聚合物纤丝断裂。轮的加速度足够小, 使得可在准稳态条件下测量拉伸力。牵伸熔体线束的加速度为120mm/s²。Rheotens与PC程序 (rheotens) 结合使用。此为实时数据采集程序, 其显示并存储拉伸力和牵伸速度的测量数据。流变曲线 (力vs滑轮转速) 的端点的末端点 (聚合物线束断裂处) 被取作F30的熔体强度和牵伸速度。

[0250] k) 离模膨胀

[0251] 请附上测量方法的说明

[0252] 在190℃下测量PE (PP在230℃下测量) 的离模膨胀特性, 使用熔融指数测定仪 (例如GöttfertMI-4) 测量剪切/载荷 (2.16kg和/或5kg)。使用熔融指数测定仪或毛细管流变仪, 迫使聚合物熔体从贮藏器 (桶) 流过尺寸已知的毛细管模头。当施加给定负载 (重量) 或剪切速率 (活塞速度) 时, 材料会进行收缩流动。在材料从毛细管模头流出后, 由于其固有/特定粘弹性质, 发生以挤出物“膨胀”为特征的现象。此现象被称为离模膨胀。

[0253] 从熔融指数测定仪收集三根约2.5cm长的线束, 用卡尺 (精度0.01mm) 进行测量。离模膨胀结果已表示为膨胀比率, 即挤出线束直径与毛细管模头直径 (= 2.095mm) 的比率。由所测线束直径的平均值计算得出膨胀比率。离模膨胀也可通过挤出物直径相对于模头直径的百分比变化 (膨胀百分比) 来表示。

[0254] 1) 应变硬化

[0255] 请附上测量方法的说明

[0256] 应变硬化测试为在80℃下对特别制备的薄样品进行的改良拉伸测试。通过使用在真实应变 λ 为8至12的区域中的曲线斜率, 由真实应变-真实应力 (True Strain-True Stress) 曲线计算出应变硬化模量 (MPa) $\langle G_p \rangle$ 。

[0257] 真实应变 λ 由长度1 (mm) 和标称长度 l_0 (mm) 计算得出, 如式1所示:

$$[0258] \quad \lambda = \frac{l}{l_0} = 1 + \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1)$$

[0259] 其中, Δl 为标称记号之间试样长度的增加量 (mm)。假定标称记号之间体积守恒, 根据式2计算真实应力 σ_{true} (MPa):

$$[0260] \quad \sigma_{\text{true}} = \sigma_n \lambda \quad (2)$$

[0261] 其中, σ_n 为工程应力。

[0262] 使用Neo-Hookean本构模型 (式3) 拟合真实应变-真实应力数据, 从而计算 $8 < \lambda < 12$ 时的 $\langle G_p \rangle$ (MPa)。

[0263]
$$\sigma_{\text{真实}} = \frac{\langle Gp \rangle}{20} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + C \quad (3)$$

[0264] 其中,C为本构模型的数学参数,其描述了外推至 $\lambda=0$ 时的屈服应力。

[0265] 最初测量了五个试样。如果 $\langle Gp \rangle$ 的变异系数大于2.5%,则需要再测量两个试样。如果夹具中的测试棒绷紧,则舍弃该测试结果。

[0266] 根据ISO 1872-2表2提供的压制参数,将PE颗粒材料压缩成型为0.30mm厚的片材。

[0267] 在片材压缩成型之后,将片材退火以除去任何取向或热历史(thermal history)并保持各向同性片材。在 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中将片材退火1小时,然后通过关闭恒温室(temperature chamber)将其缓慢冷却至室温。在此操作期间,允许片材自由移动。

[0268] 接下来,由压制片材冲压得到测试部件。使用ISO 37:1994(修订)III型(图3)的试样图形。

[0269] 样品的夹紧面积较大以防止抓握打滑,尺寸见下表。

[0270] 表:ISO 37:1994(修订)III型的尺寸

[0271]

尺寸		大小(mm)
L	夹具之间的起始长度	30.0+/-0.5
l_0	标称长度	12.5+/-0.1
l_1	移动长度(prismatic length)	16.0+/-1.0
l_3	总长度	70
R_1	半径	10.0+/-0.03
R_2	半径	8.06+/-0.03
b_1	移动宽度	4.0+/-0.01
b_2	夹具宽度	20.0+/-1.0
h	厚度	0.30+0.05/0.30-0.03

[0272] 在测试部件不存在变形、裂纹或其他问题的情况下进行冲压过程。

[0273] 在试样平行区域的三个点处,测量样品的厚度。这些测量的最低测量厚度值用于数据处理。

[0274] 在具有控温室和非接触式伸长计的通用拉伸试验机上进行以下步骤:

[0275] 1. 在开始测试之前,将测试试样放置在温度为 $80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度室内至少30分钟。

[0276] 2. 夹紧测试部件的上侧。

[0277] 3. 关闭温度室。

[0278] 4. 达到 $80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度后,关闭下方夹具。

[0279] 5. 在施加载荷并开始测量之前,将样品在两个夹具之间平衡1分钟。

[0280] 6. 以5mm/min的速度添加0.5N的预负载(pre-load)。

[0281] 7. 以恒定移动速度(20mm/min)沿测试试样的主轴拉伸测试试样,直至样品断裂。

[0282] 在测试过程中,用200N的负载传感器(load cell)测量试样承受的负载。用非接触式伸长计测量伸长率。

[0283] 2、材料

[0284] a) 制备聚乙烯树脂PE1-5的聚合催化剂

[0285] 如W0 99/51646的实施例1中所述制备催化剂。

[0286] b) 聚乙烯PE1

[0287] 将丙烷(C_3 , 50kg/h)、乙烯(C_2 , 2kg/h)和氢气(H_2 , 5g/h)加入容量为50dm³在70℃温度和57.4巴压力下运行的第一环式反应器中以进行预聚合步骤。此外,将如上所述在a)下制备的齐格勒-纳塔催化剂以及三乙基铝助催化剂一起加入反应器中,使得铝与钛的比率为15mol/mol。

[0288] 从预聚合反应器间歇地抽出淤浆,将其送入容积为500dm³在95℃温度和55.8巴压力下允许的第二环式反应器中。此外,将丙烷、乙烯和氢气加到第二环式反应器中,其中,实施例PE1的乙烯浓度、氢气与乙烯的比率列于表1。第二环式反应器中制备的聚合物级分的生产速率、分流、密度和熔融指数列于表1。

[0289] 通过使用沉降腿间歇地从第二环式反应器中抽出淤浆,将其送入气相反应器中。气相反应器在85℃的温度和20巴的压力下运行。加入另外的乙烯、1-己烯共聚单体(C_6)和氢气,其中,乙烯浓度、1-己烯与乙烯的比率、氢气与乙烯的比率以及生产分流和从气相反应器抽出的实施例Ex 1的聚合物的密度列于表1。

[0290] c) 聚乙烯树脂PE2、PE3、PE4和PE5

[0291] 对于聚乙烯树脂PE2、PE3、PE4和PE5,使用与Ex1相同的聚合催化剂和相同原理的多段方法。不同聚合条件列于表1。

[0292] 表1:聚合条件

[0293]

	PE1	PE2	PE3	PE4	PE5
预聚合反应器:					
温度[℃]	70	70	70	70	60
压力[巴]	57.4	57.3	65	65	65
分流[wt %]	1.7	1.9	2	2	2
环式:					
温度[℃]	95	95	95	95	95
压力[巴]	55.8	55.9	65	65	65
H_2/C_2 [mol/kmol]	500	630	1007	1007	1016
C_2 -浓度[mol %]	5.3	7.3	3.9	3.9	3.8
生产速率[kg/h]	50.7	49	46.2	16	51.8
包含预聚合产物的分流[wt %]	47	50	42	45	45
MFR_2 [g/10min]	290	220	277	277	300
密度[kg/m ³]	972	972	972.8	972.8	972.8
气相:					
共聚单体	己烯	己烯	丁烯	丁烯	己烯
温度[℃]	85	85	85	85	85
压力[巴]	20	20	20	20	20
H_2/C_2 [mol/kmol]	2.8	5.0	54.1	33.8	137
C_6/C_2 [mol/kmol]	68	31	---	---	67.1
C_4/C_2 [mol/kmol]	---	---	197.5	62	---
C_2 -浓度[mol %]	6.2	5.6	10	10	10

生产速率[kg/h]	58	49	63.8	17.6	56.2
分流[wt%]	53	50	58	55	55
密度[kg/m ³]	949	950	940	944	952

[0294] d) 聚乙烯树脂PE1的配混

[0295] 将聚乙烯树脂PE1用氮气(约50kg/h)吹扫一小时,用市售稳定剂1100ppm Irganox1010、1100ppm Irgafos 168和1100ppm硬脂酸钙稳定,然后使用下表2所列的配混条件在Mixtron LCM 80反向旋转双螺杆挤出机(由日本神户制钢KOBELCO制造)中与2.3wt%炭黑一起挤出造粒。

[0296] 对于比较例CE1,聚乙烯树脂PE1中未混入流变改性剂。

[0297] 对于本发明的实施例IE1和IE2,将六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺(Nexamite A48,购自Nundam Chemical,Lund(瑞典))作为流变改性剂以表2所列用量混入聚乙烯树脂PE1。

[0298] 表2显示了CE1、IE1和IE2的配混组合物的配混条件以及配混组合物的性能。

[0299] 表2:PE1的配混

[0300]

	CE1	IE1	IE2
配混组合物			
PE1 [wt%]	97.35	97.32	97.30
添加剂 [ppm]	3500	3500	3500
炭黑 [wt%]	2.3	2.3	2.3
流变改性剂[ppm]	0	300	500
配混条件			
温度 [°C]	275	275	275
生产速率 [kg/hr]	200	200	200
混合器转速 [rpm]	400	400	400
齿轮泵吸入压力 [巴]	2.7	2.7	2.7
闸门开度 [%]	28.1	28.1	28.1
比能 [kWh/kg]	0.258	0.256	0.260
配混组合物的性能			
密度 [kg/m ³]	958.9	958.3	959.1
MFR ₅ [g/10min]	0.28	0.20	0.20
MFR ₂₁ [g/10min]	9.14	7.00	7.88
FRR _{21/5}	33.2	35.8	40.1
激光离模膨胀, 动态, 72 s ⁻¹	1.52	1.56	1.61
激光离模膨胀, 静态, 72 s ⁻¹	1.60	1.63	1.68
η_{747} [kPa·s]	642	1395	1409
$\eta_{0.05/300}$	139	163	174
SHI _{5/200}	47.8	66.2	78.1*
T _m [°C]	129.8	129.8	129.8
T _{cr} [°C]	119.3	119.4	119.4
熔体强度 [cN]	30.9	33.4	32.8
牵伸速度 [mm/s]	167	178	178
断裂拉伸强度 [MPa]	30.9	26.5	32.9
断裂伸长率 [%]	607	570	670
拉伸模量 [MPa]	1010	982	1020
夏比 NIS、-20 °C[kJ/m ²]	19.0	18.5	18.2
夏比 NIS、23 °C[kJ/m ²]	32.6	34.3	33.5
应变硬化 [MPa]	67.3	65.9	66.2

[0301] *外推

[0302] e) 聚乙烯树脂PE2的配混

[0303] 将聚乙烯树脂PE2用氮气(约50kg/h)吹扫一小时,用市售稳定剂1100ppm Irganox 1010、1100ppm Irgafos 168和1100ppm硬脂酸钙稳定,然后使用下表3所列的配混条件在 Mixtron LCM 80反向旋转双螺杆挤出机(由日本神户制钢KOBELCO制造)中与2.3wt%炭黑一起挤出造粒。

[0304] 对于比较例CE2,聚乙烯树脂PE2中未混入流变改性剂。

[0305] 对于本发明的实施例IE3和IE4,将六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺(Nexamite A48, 购自Nundam Chemical,Lund(瑞典))作为流变改性剂以表3所列用量混入聚乙烯树脂PE2。

[0306] 表3显示了CE2、IE3和IE4的配混组合物的配混条件以及配混组合物的性能。

[0307] 表3:PE2的配混

	CE2	IE3	IE4
配混组合物			
PE1 [wt%]	97.35	97.34	97.32
添加剂 [ppm]	3500	3500	3500
炭黑 [wt%]	2.3	2.3	2.3
流变改性剂[ppm]	0	100	300
配混条件			
温度 [°C]	252	262	262
生产速率 [kg/hr]	189	189	189
混合器转速 [rpm]	400	400	400
齿轮泵吸入压力 [巴]	2.7	2.7	2.7
闸门开度 [%]	29.3	29.3	29.3
比能 [kWh/kg]	0.260	0.260	0.260
配混组合物的性能			
[0308] MFR ₅ [g/10min]	0.15	0.15	0.11
MFR ₂₁ [g/10min]	5.58	5.55	4.53
FRR _{21/5}	36	38	40
激光离模膨胀, 动态, 72 s ⁻¹	1.48	1.51	1.57
激光离模膨胀, 静态, 72 s ⁻¹	1.53	1.59	1.63
η ₇₄₇ [kPa•s]	957	1337	1875
η _{0.05/300}	164	180	211
熔体强度 [cN]	33.8	35.3	38.7
牵伸速度 [mm/s]	164	167	169
断裂拉伸强度 [MPa]	16.3	15.4	n.m.
断裂伸长率 [%]	441	381	n.m.
拉伸模量 [MPa]	1250	1207	n.m.
夏比 NIS、-20 °C[kJ/m ²]	23.7	23.6	n.m.
夏比 NIS、23 °C[kJ/m ²]	31.8	31.2	n.m.
应变硬化 [MPa]	46.8	45.9	49.7

[0309] f) 聚乙烯树脂PE3的配混

[0310] 将聚乙烯树脂PE3用氮气(约50kg/h)吹扫一小时,用市售稳定剂1100ppm Irganox 1010、1100ppm Irgafos 168和1100ppm硬脂酸钙稳定,然后使用下表4所列的配混条件用 Mixtron LCM 80反向旋转双螺杆挤出机(由日本神户制钢KOBELCO制造)挤出造粒。

[0311] 对于比较例CE3,聚乙烯树脂PE3中未混入流变改性剂。

[0312] 对于本发明的实施例IE5、IE6和IE7,将六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺(Nexamite A48,购自Nundam Chemical,Lund(瑞典))作为流变改性剂以表4所列用量混入聚乙烯树脂PE3。

[0313] 表4显示了CE3、IE5、IE6和IE7的配混组合物的配混条件以及配混组合物的性能。

[0314] 表4:PE3的配混

[0315]

	CE3	IE5	IE6	IE7
配混组合物				
PE3 [wt%]	99.650	99.635	99.620	99.600
添加剂 [ppm]	3500	3500	3500	3500
流变改性剂 [ppm]	0	150	300	500
配混条件				
温度 [°C]	262	264	266	268
生产速率 [kg/hr]	200	200	200	200
混合器转速 [rpm]	400	400	400	400
齿轮泵吸入压力 [巴]	2.7	2.7	2.7	2.7
闸门开度 [%]	27.6	27.6	27.6	27.6
比能 [kWh/kg]	0.247	0.243	0.240	0.244
配混组合物的性能				
MFR ₅ [g/10min]	0.62	0.54	0.46	0.41
MFR ₂₁ [g/10min]	12.1	11.1	10.1	9.59
FRR _{21/5}	20	21	22	23
5 kg 下的离模膨胀	1.29	1.36	1.42	1.46
η_{747} [kPa·s]	93	142	265	496
$\eta_{0.05/300}$	54	62	74	88
SHI _{2.7/210}	20.4	23.9	32.0	45.8
SHI _{5/200}	15.9	17.9	22.1	27.9

[0316] g) 聚乙烯树脂PE4的配混

[0317] 将聚乙烯树脂PE4用氮气(约50kg/h)吹扫一小时,用市售稳定剂1100ppm Irganox 1010、1100ppm Irgafos 168和1100ppm硬脂酸钙稳定,然后使用下表5所列的配混条件用 Mixtron LCM 80反向旋转双螺杆挤出机(由日本神户制钢KOBELCO制造)挤出造粒。

[0318] 对于比较例CE4,聚乙烯树脂PE4中未混入流变改性剂。

[0319] 对于本发明的实施例IE8、IE9和IE10,将六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺(作为 Nexamite A48,购自Nundam Chemical,Lund(瑞典))作为流变改性剂以表5所列用量混入聚乙烯树脂PE4。

[0320] 表5显示了CE4、IE8、IE9和IE10配混组合物的配混条件以及的配混组合物的性能。

[0321] 表5:PE4的配混

[0322]

	CE4	IE8	IE9	IE10
配混组合物				
PE4 [wt%]	99.650	99.635	99.620	99.600
添加剂 [ppm]	3500	3500	3500	3500
流变改性剂[ppm]	0	150	300	500
配混条件				
温度 [°C]	254.6	257.8	262.7	263.1
生产速率 [kg/hr]	195	195	195	195
混合器转速 [rpm]	400	400	400	400
齿轮泵吸入压力 [巴]	2.5	2.5	2.5	2.5
闸门开度 [%]	25	25	25	25
比能 [kWh/kg]	0.229	0.227	0.226	0.225
配混组合物的性能				
MFR ₅ [g/10min]	1.48	1.49	1.33	1.34
MFR ₂₁ [g/10min]	28.9	29.5	27.8	28.0
FRR _{21/5}	19.5	19.8	20.8	20.8
2.16 kg 下的离模膨胀	1.25	1.31	1.43	1.46
η_{747} [kPa·s]	37	42	62	65
$\eta_{0.05/300}$	34	38	44	45
SHI _{2.7/210}	20.6	22.7	27.3	28.0
SHI _{5/200}	16.1	17.4	20.1	20.5

[0323] h) 聚乙烯树脂PE5的配混

[0324] 将聚乙烯树脂PE5用氮气(约50kg/h)吹扫一小时,用市售稳定剂1100ppm Irganox 1010、1100ppm Irgafos 168和1100ppm硬脂酸钙稳定,然后使用下表6所列的配混条件用 Mixtron LCM 80反向旋转双螺杆挤出机(由日本神户制钢KOBELCO制造)挤出造粒。

[0325] 对于比较例CE5,聚乙烯树脂PE5中未混入流变改性剂。

[0326] 对于本发明的实施例IE11、IE12和IE13,将六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺(Nexamite A48,购自Nundam Chemical,Lund(瑞典))作为流变改性剂以表4所列用量混入聚乙烯树脂PE3。

[0327] 表6显示了CE5、IE11、IE12和IE13的配混组合物的配混条件以及配混组合物的性能。

[0328] 表6:PE5的配混

[0329]

	CE5	IE11	IE12	IE13
配混组合物				
PE5 [wt%]	99.650	99.635	99.620	99.600
添加剂 [ppm]	3500	3500	3500	3500
流变改性剂[ppm]	0	150	300	500
配混条件				
温度 [°C]	245.4	247.5	253.4	255.2
生产速率 [kg/hr]	190	190	190	190
混合器转速 [rpm]	400	400	400	400
齿轮泵吸入压力 [巴]	2.5	2.5	2.5	2.5
闸门开度 [%]	20	20	20	20
比能 [kWh/kg]	0.223	0.225	0.220	0.220
配混组合物的性能				
MFR ₅ [g/10min]	2.51	2.48	2.21	2.16
MFR ₂₁ [g/10min]	51.6	51.3	46.7	45.8
FRR _{21/5}	20.6	20.7	21.1	21.2
2.16 kg 下的离模膨胀	1.36	1.40	1.45	1.48
η_{747} [kPa·s]	28	30	38	42
$\eta_{0.05/300}$	33	35	37	39
SHI _{2.7/210}	27.5	30.0	30.5	31.3
SHI _{5/200}	20.7	22.2	22.4	22.7

[0330] i) 结果总结

[0331] 对于广泛不同的聚乙烯组合物,由显示了包含六亚甲基-1,6-二马来酰亚胺作为流变改性剂的热塑性聚乙烯组合物的性能差异的上述实施例可以得出以下结论:

[0332] • 熔体流动速率MFR降低

[0333] 包含流变改性剂的聚乙烯组合物的熔体流动速率的降低表明,与比较例相比,包含流变改性剂的本发明实施例的聚乙烯组合物的粘度增加。这可能是因为由流变改性剂引起的可能的链延长机理,其倾向于增加链长并因此增加分子量。

[0334] • FRR和SHI增加

[0335] 这两个参数指示了关于聚合物分子量分布。观察到FRR和SHI均增加,从流变学的角度来看,推测包含流变改性剂的聚乙烯组合物的分子量分布变宽。

[0336] • 离模膨胀增加

[0337] 由本发明实施例可以看出,离模膨胀比率增加反映了分子量增加以及分子量分布变宽。

[0338] • 熔体强度增加

[0339] 当与比较例相比时,观察到包含流变改性剂的聚乙烯组合物的熔体强度增加,表明分子量增加。

[0340] • η_{747} 增加

[0341] η_{747} 指示了加工期间聚合物熔体所表现出的抗流挂性,且已知 η_{747} 是分子量的函数。流变改性剂引起/使得聚合物主链链延长/部分交联/支化,导致形成更多数量的链缠结/网络形成。 η_{747} 的此种增加有望改善包含流变改性剂的聚乙烯组合物的抗流挂性,如图1的PE1-PE5组所示。

[0342] • 对热学性能和机械性能的影响可忽略不计。

[0343] j) 在配混步骤期间活化流变改性剂

[0344] 在配混步骤期间,将粉末形式反应器中的聚乙烯树脂与抗氧化剂和填料(例如炭黑)混合以赋予聚合物必要的功能性,最终的聚乙烯组合物为粒料形式。在配混步骤期间,将流变改性剂与聚乙烯树脂和抗氧化剂一起使用时,应注意需要向聚乙烯树脂施加特定比能以活化流变改性剂。发现在控制温度和浓度的双螺杆配混机中,此种剪切诱导的配混过程可活化流变改性剂以改善聚烯烃的流变性能。配混过程中聚合物所获得的剪切以比能(kWh/kg)为要件量度,其为聚合物焓、处理速率、熔体泵的吸入压力、螺杆转速、聚合物的熔体粘度的函数。

[0345] 因此,由实验得出:在混合/配混过程期间,无论所用温度、浓度和停留时间如何,均需要向聚合物施加剪切诱导的最小比能以活化流变改性剂。

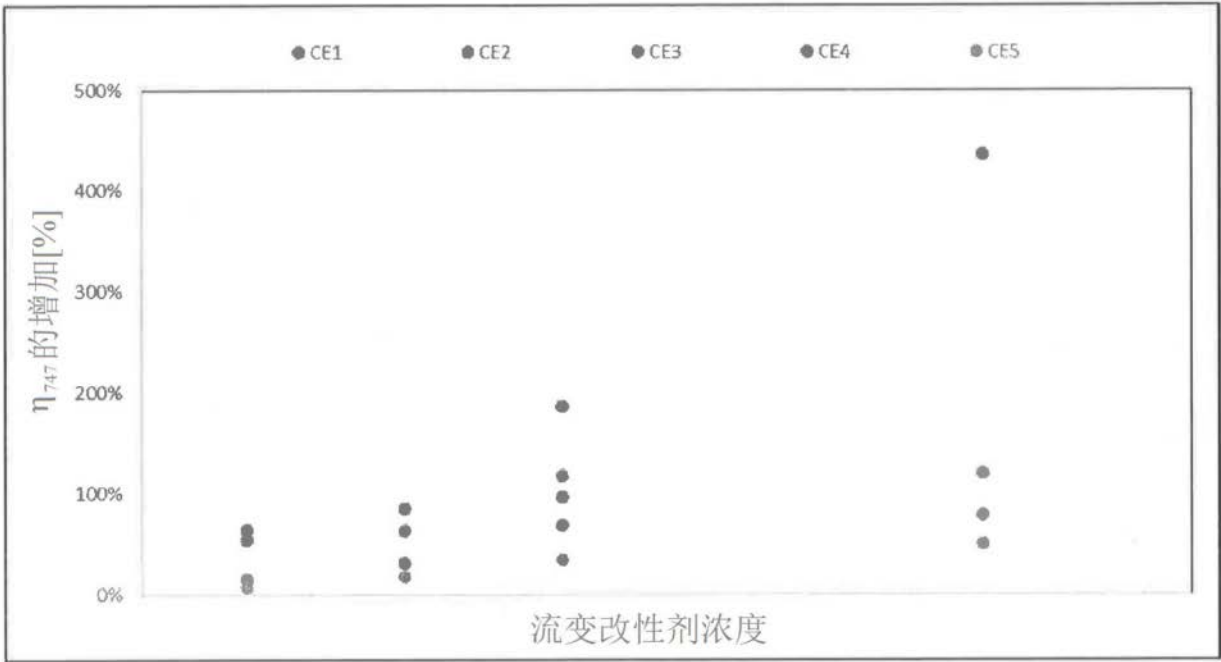


图1