



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102803306 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080027807. 4 *C08F 10/06* (2006. 01)
(22) 申请日 2010. 06. 21 *C08K 5/14* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08L 23/10* (2006. 01)
61/219, 559 2009. 06. 23 US *C08L 23/12* (2006. 01)
C08L 23/16 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 12. 22
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2010/039344 2010. 06. 21
(87) PCT申请的公布数据
W02010/151508 EN 2010. 12. 29
(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72) 发明人 M. P. 祖姆马伦
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
代理人 吴培善
(51) Int. Cl.
C08F 8/50 (2006. 01)

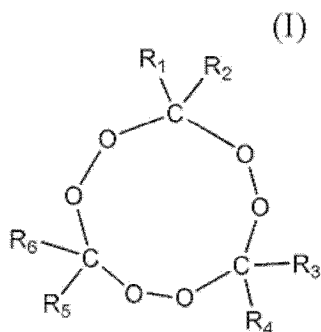
权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称
流变学受控的聚丙烯

(57) 摘要

流变学受控的 (CR) 聚丙烯树脂通过包括以下步骤的方法制备:使具有低熔体流动速率 (MFR) 非-CR-聚丙烯树脂与环状过氧化物在裂解条件下接触。与通过除使用非-环状过氧化物之外相同的方法制备的 CR-聚丙烯树脂相比,通过本发明方法制备的 CR 聚丙烯树脂适用于制备表现出降低的 VOC 排放量的制品。这些低-VOC 的 CR-聚丙烯树脂特别适用于制备汽车内部的非金属组件。

1. 制备流变学受控的 (CR) 聚丙烯树脂的方法, 该方法包括以下步骤: 使具有低熔体流动速率 (MFR) 的非 -CR- 聚丙烯树脂与下式的环状过氧化物在裂解条件下接触:



其中 R_1 - R_6 各自独立地为氢, 或惰性取代的或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基或 C_7 - C_{20} 烷芳基。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 R_1 - R_6 中的一个或多个惰性地取代有下列基团中的一个或多个: 羟基, C_1 - C_{20} 烷氧基, 线性或支化的 C_1 - C_{20} 烷基, C_6 - C_{20} 芳氧基, 卤素, 酯, 羧基, 腈和酰胺基。

3. 权利要求 1 的方法, 其中 R_1 - R_6 各自独立地为 C_1 - C_{10} 烷基。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述环状过氧化物的存在量为 50 至 10,000ppm。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述裂解条件包括 175 至 290°C 的温度。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述非 -CR- 聚丙烯树脂是下列中的至少一种: 丙烯均聚物, 丙烯无规共聚物, 或丙烯抗冲共聚物。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述非 -CR- 聚丙烯树脂的 MFR 小于 10g/10min, 通过 ASTM D-1238-04, 过程 B, 条件 230°C / 2.16kg 测得。

8. 通过权利要求 1-7 中任一项的方法制备的 CR- 聚丙烯树脂。

9. 包含权利要求 8 的 CR- 聚丙烯树脂的制品。

10. 权利要求 9 的制品, 其呈用于汽车内部的组件的形状。

流变学受控的聚丙烯

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 6 月 23 日提交的美国临时申请 61/219,559 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及聚丙烯。一方面,本发明涉及流变学受控的 (CR) 聚丙烯,而另一方面,本发明涉及使用环状过氧化物制备流变学受控的聚丙烯的方法。而仍另一方面,本发明涉及由使用环状过氧化物制备的 CR 聚丙烯所制造的制品。

背景技术

[0004] 当有机过氧化物与聚丙烯在熔体相中混合时,聚合物经历裂解,即,其分子量降低。得到的聚丙烯也具有比起始物质窄的分子量分布,并且其在制造完成的塑料产品的过程中表现出改善的流动性。

[0005] 在有机过氧化物存在下制备的商业聚丙烯称为流变学受控的 (CR) 树脂。尽管多种过氧化物是可行的,但是优选的过氧化物往往是 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、线性脂族二过氧化物。该过氧化物可以 LUPERSOL 101 商购自 Lucidol division of Pennwalt Corporation,和以 TRIGONOX 101 商购自 Akzo Nobel。

[0006] 尽管以线性脂族二过氧化物制备的 CR-树脂表现出良好的加工性,但是该树脂包含并产生过量的挥发性有机化合物 (VOC),特别是对于某些最终用途例如对于汽车工业的制品或组成组件的制造而言过量的挥发性有机化合物 (VOC)。

[0007] 过氧化物化合物通常先与聚丙烯(其通常呈颗粒状的形式例如粒料、粉末或薄片)混合然后将它们共同引入到挤出机中(有时在惰性气体的保护下),以通过热量和/或螺杆或混合刀片的机械能使它们熔融。然后将熔体作为粒料、条带、膜、片材等形式挤出,而熔体表现出受控的可预计的流动性质。

[0008] 在 USP 3,144,436 中,过氧化物化合物称为自由基引发剂并且它们用于挤出机使产品的熔体指数改性。

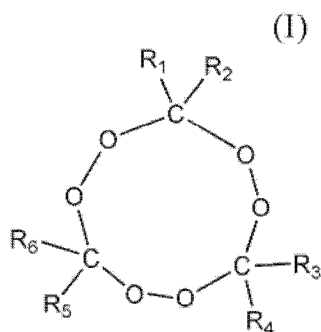
[0009] 在 USP 3,887,534 中,脂族过氧化物用于改性结晶聚丙烯粉末的特性粘度和熔体流动速率。

[0010] 在 USP 3,940,379 中,聚丙烯的受控氧化降解通过使用某些过氧化物实现。该专利强调了通过最小限度的热降解连同最大限度的氧化降解所获得的产品的基本上无色和无嗅的特性。

发明内容

[0011] 在一种实施方式中,本发明是制备 CR-聚丙烯树脂的方法,该方法包括以下步骤:使具有低熔体流动速率 (MFR) 的非-CR-聚丙烯树脂与式 I 的环状过氧化物在裂解条件下接触:

[0012]



[0013] 其中 R_1 - R_6 各自独立地为氢或惰性取代的或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基或 C_7 - C_{20} 烷芳基。 R_1 - R_6 中包含的代表性的惰性取代基是羟基， C_1 - C_{20} 烷氧基，线性或支化的 C_1 - C_{20} 烷基， C_6 - C_{20} 芳氧基，卤素，酯，羧基，腈和酰胺基。优选地， R_1 - R_6 各自独立地为氢或低级烷基即， C_1 - C_{10} 烷基，更优选为 C_1 - C_4 烷基甚至更优选为甲基或乙基。

[0014] 与通过除了用非-环状过氧化物例如 LUPERSOL 101 替代式 (I) 的环状过氧化物之外都相同的方法制备的 CR-聚丙烯树脂（和由这些树脂制造的制品）相比，通过本发明方法制备的 CR-聚丙烯树脂、以及由这些树脂制造的制品表现出降低的 VOC 排放量。这些低-VOC 的 CR-聚丙烯树脂在制造各种低-VOC 制品，特别是用作各种汽车应用例如汽车内部和其它附属区域的组件的制品中特别有用。

具体实施方式

[0015] 除非相反地指出，否则，从上下文暗示或现有技术惯例，所有的份和百分比均基于重量，而且所有的测试方法是与本申请的提交日期同步的。针对美国专利实践的目的，任何涉及的专利、专利申请或公开的内容在此全部引入作为参考（或其等价的 US 同族也引入作为参考），特别是关于本领域中的合成技术、定义（不与本申请具体提供的任何定义不一致）和常识的披露。

[0016] 本申请中的数值范围是近似值，因此除非另有所指，否则其可以包括该范围以外的值。数值范围包括以 1 个单位增加的从下限值到上限值的所有数值，条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少 2 个单位的间隔。例如，如果记载组成、物理或其它性质，如分子量、熔体流动速率 (MFR) 等是 100 至 1,000，意味着明确地列举了所有的单个数值，如 100、101、102 等，以及所有的子范围，如 100 至 144、155 至 170、197 至 200 等。对于包含小于 1 的数值或者包含大于 1 的分数（例如 1.1、1.5 等）的范围，适当时将 1 个单位看作 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于包含小于 10（例如 1 至 5）的个位数的范围，通常将 1 个单位看作 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例，并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为清楚记载在本申请中。本申请内的数字范围提供了 MFR，分子量，以及各种温度和其它工艺范围等。

[0017] “聚合物”表示通过使相同或不同类型的单体聚合反应（即，聚合）制备的化合物。一般性术语聚合物因此包括术语“均聚物”（通常用来指仅由一种类型的单体制备的聚合物）、和由以下定义的术语“互聚物”。

[0018] “互聚物”和“共聚物”表示通过至少两种不同类型的单体的聚合制备的聚合物。这些一般性术语包括两种典型的共聚物，即由两种不同类型单体制备的聚合物、和由多于两种不同类型单体制备的聚合物（例如，三元共聚物、四元共聚物等）。

[0019] “丙烯聚合物”、“聚丙烯”等术语表示包含源自丙烯的单元的聚合物。丙烯聚合物通常包含至少 50 摩尔百分比 (mol%) 的源自丙烯的单元。

[0020] “聚丙烯抗冲共聚物”等术语表示与具有类似 MFR 的均聚物相比通常具有高抗冲击度的多相丙烯聚合物。聚丙烯抗冲共聚物包括基于丙烯的聚合物例如丙烯均聚物或丙烯无规共聚物的连续相,和橡胶或类似的弹性体(通常为丙烯/乙烯共聚物)的不连续相。

[0021] “低-MFR 的非-CR-聚丙烯树脂”等术语表示通过 ASTM D-1238-04, 规程 B, 条件 230°C /2.16kg 测得的 MFR 小于 10 克每 10 分钟 (g/10min), 通常小于 8g/10min 更通常地小于 5g/10min 的非-CR-聚丙烯树脂。

[0022] “非-CR-聚丙烯树脂”等术语表示尚未经受裂解条件的聚丙烯树脂。

[0023] “裂解条件”等术语表示下述条件,在该条件下低-MFR 的非-CR-聚丙烯树脂的 MFR 提高到至少 2 倍,优选地提高到至少 3 倍,更优选地提高到至少 4 倍。典型的挤出裂解条件取决于过氧化物的热稳定性。例如,由于与 LUPERSOL 101 相比 TRIGONOX 301 较为热稳定,因此过氧化物分解的充分完成需要较高的熔融温度(在其中使用 TRIGONOX 301 的挤出机的模头出口的典型熔融温度为约 250°C,对于 LUPERSOL 101 该温度为约 225°C)。EP1 244 717 B1 提供了典型的挤出裂解条件的说明性实例。

[0024] “惰性取代的”、“惰性取代基”等术语表示在工艺条件下与工艺的起始物质、催化剂和产物基本上无反应性的化合物上的取代基或基团。在本发明的上下文中,“惰性取代的”等术语表示当处于聚丙烯树脂或式 I 的环状过氧化物上时,在裂解条件下不干扰 CR-聚丙烯树脂的生产的取代基。

[0025] 丙烯聚合物

[0026] 用于本发明的丙烯聚合物可以是均聚物、互聚物或无规共聚物(即,两种或更多种共聚单体,但是仅有一个相),或抗冲共聚物(即,两相系统,其中连续相是丙烯均聚物或丙烯无规共聚物,而不连续相或分散相通常为具有充分高的乙烯含量以具有橡胶特性的无规丙烯-乙烯共聚物)。如果是共聚物,那么它可以是无规的(具有全同立构或间同立构构造的源自丙烯的单元),并且它通常包含至少 50 摩尔%、优选为至少 60 摩尔%、更优选为至少 70 摩尔%、甚至更优选为至少 80 摩尔%、仍更优选为至少 90 摩尔%的源自丙烯的单元。其中共混的聚合物中的至少一种是聚丙烯的聚合物共混物包含在本发明的范围内。优选地,这样的共混物包含至少 50 重量百分比 (wt%)、优选为至少 60wt% 和更优选为至少 70wt% 的聚丙烯。

[0027] 用于本发明实践的丙烯聚合物可以是丙烯抗冲共聚物。这些抗冲共聚物是本领域熟知的,一般性地描述于 USP 5, 258, 464。用于本发明优选的丙烯抗冲共聚物包括聚丙烯基质相或连续相与橡胶分散相或不连续相的组合。橡胶含量可以广泛变化,但是其通常为 10 至 30 重量%。基质相优选为丙烯均聚物,但是其可以为丙烯共聚物。如果是后者,那么共聚物通常包含至多 10wt% 的共聚单体,所述共聚单体例如但不限于 C₂ 和 C₄-C₁₂ α-烯烃,例如,乙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等。

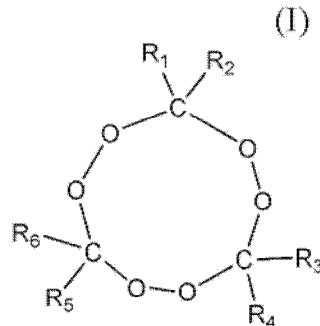
[0028] 用于本发明实践的非-CR-聚丙烯的分子量便利地通过使用根据 ASTM D-1238 (230°C /2.16kg) 的熔体流动速率测量法指示。熔体流动速率 (MFR) 与聚合物的分子量成反比。因此,分子量越高, MFR 越低,但是这种关系不是线性的。用于本发明实践的非-CR-聚丙烯的 MFR 通常为 0.5 至 15g/10min,更通常为 1 至 10g/10min 甚至更通常为 1

至 5g/10min。通过本发明方法制备的 CR- 聚丙烯的 MFR 通常为 2 至 100g/10min,更通常为 3 至 60g/10min 甚至更通常为 5 至 30g/10min。

[0029] 环状过氧化物

[0030] 用于本发明实践的环状过氧化物是下式的物质：

[0031]



[0032] 其中 R_1 - R_6 各自独立地为氢或惰性取代的或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基或 C_7 - C_{20} 烷芳基。 R_1 - R_6 中包含的代表性的惰性取代基是羟基、 C_1 - C_{20} 烷氧基,线性或支化的 C_1 - C_{20} 烷基, C_6 - C_{20} 芳氧基,卤素,酯,羧基,腈和酰胺基。优选地, R_1 - R_6 各自独立地为氢或低级烷基即, C_1 - C_{10} 烷基,更优选为 C_1 - C_4 烷基。

[0033] 式 I 的一些环状过氧化物可商购,但是也可以通过使酮与过氧化氢接触的方法制备,所述方法描述于以下文献中:USP 3,003,000;Uhlmann,3rd Ed., Vol. 13, pp. 256-57(1962);文章,"Studies in Organic Peroxides XXV Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Methyl Ethyl Ketone and Hydrogen Peroxide," Milas, N. A. and Golubovic, A., J. Am. Chem. Soc., Vol. 81, pp. 5824-26(1959); "Organic Peroxides", Swern, D. editor, Wiley-Interscience, New York(1970); 和 Houben-Weyl Methoden der Organische Chemie, E13, 第 1 卷, 第 736 页。

[0034] 式 I 的环状过氧化物的实例包括源自以物质的环状酮过氧化物:丙酮、甲基戊基酮、甲基庚基酮、甲基己基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基辛基酮、甲基壬基酮、甲基癸基酮和甲基十一烷基酮。环状过氧化物可以单独使用或彼此组合使用。

[0035] 用于本发明的一种优选的环状过氧化物是以商业名称 TRIGONOX 301 商购自 Akzo Nobel 的 3,6,9- 三乙基 -3-6-9- 三甲基 -1,4,7- 三过氧烷 (triperoxonane)。

[0036] 用于本发明的环状过氧化物根据过氧化物的熔点和携带过氧化物的稀释剂(若存在)可以是液体、固体或膏剂。液体制剂通常包括液体烟火添加剂、液体增塑剂和过氧化物。某些烟火添加剂(即,使过氧化物对于早期活化稳定或降低敏感性的添加剂或试剂)可能不适宜与用于本发明实践的所有过氧化物一起使用。更特别地,为得到安全组合物,烟火添加剂应该相对于过氧化物的分解温度具有某一最小的闪点和沸点,使得烟火添加剂不可被移除(例如,煮去),而留下浓缩的不安全的过氧化物组分。因此,以下提及的较低沸点的烟火添加剂仅可以与例如具有低分解温度的本发明特定取代的酮过氧化物一起使用。

[0037] 与式 I 的环状过氧化物一起使用的有用的液体烟火添加剂的实例包括各种溶剂、稀释剂和油。更特别地,有用的液体烟火添加剂包括烷醇,环烷醇,亚烷基二醇,亚烷基二醇单烷基醚,环状醚取代的醇,环状酰胺,醛,酮,环氧化物,酯,烃溶剂,卤化的烃溶剂,石蜡

油,白油和硅油。

[0038] 工艺方案

[0039] 通常将式 I 的环状过氧化物添加到低 -MFR 的非 -CR- 聚丙烯的粒料、粉末、薄片等中,添加的浓度基于聚丙烯树脂的重量为 50 至 10,000 份每百万份 (ppm),更通常为 100 至 3,000ppm 甚至更通常为 300 至 3,000ppm。各组分(即,低 -MFR 的非 -CR- 聚丙烯、过氧化物和任何任选的添加剂)通常在 0 至 120°C 的温度预混合,然后在不超过 320°C、优选为不超过 290°C 的温度在挤出机或类似装置中熔融-混配。可替换地,聚丙烯和添加剂可以在室温或在仍保持良好的粉末流动性质的较高温度预混合,并与环状过氧化物同时进料到挤出机中。该混合物应该在 175°C 至 290°C 的温度(其高于聚丙烯的熔点并低于其降解温度)加工。优选地,所有的共混、混合和混配在惰性气氛例如氮气下进行。

[0040] 任选的添加剂包括但不限于:阻燃添加剂,热稳定剂,UV- 稳定剂,着色剂,抗氧化剂,抗静电剂,流动增强剂,脱模剂,酸清除剂例如金属硬脂酸盐(例如,硬脂酸钙、硬脂酸镁),成核剂,示踪剂、和烃溶剂如链烷的氢化低聚物例如可商购自 Exxon Mobile Corporation 的 Isopar® 产品。如果使用,这样的添加剂的存在量可以为至少 0.001 重量%,优选为至少 0.05 重量%并且更优选为至少 0.1 重量%,基于聚丙烯的重量。通常,添加剂的存在量小于或等于 3 重量%,优选为小于或等于 2 重量%并且更优选为小于或等于 1 重量%,基于聚丙烯的重量。

[0041] 低 -MFR 的非 -CR- 聚丙烯可以减粘裂化以达到特定的 MFR。但是,优选地,减粘裂化比(即,减粘裂化之后的 MFR 比减粘裂化前的 MFR 的比率)限于 50 或更小,优选为 40 或更小和更优选为 30 或更小。

[0042] 本发明的方法包括使式 I 的环状过氧化物与低 -MFR 的非 -CR- 聚丙烯接触得到 VOC- 排放量减少的 CR- 聚丙烯树脂。这些 VOC- 排放量减少的 CR- 聚丙烯特别适用于生产 VOC- 排放量减少的制品例如用于制造非金属汽车部件、特别是用于汽车内部部件的各种组件。确实,这些 VOC- 排放量减少的 CR- 聚丙烯树脂特别适用于制造受益于减少的 VOC 排放量的任何制品。与由使用除了式 (I) 的环状过氧化物之外的过氧化物制备的 CR- 聚丙烯制造的同样制品相比,由 VOC- 排放量减少的 CR- 聚丙烯生产的制品排放的 VOC 通常少至少 20%,更通常为至少 30%,甚至更通常为至少 40%,VOC 排放量通过以下实施例中描述的行业认可的测试方法测量。“VOC- 排放”包括其含义内的“C- 排放”或“碳排放”的有关概念,而不管具体的挥发性。

[0043] 通过以下实施例更充分地描述本发明。除非相反地指出,否则所有的份和百分比均基于重量。

[0044] 实施例

[0045] VOC 测量方案

[0046] 该方案用于确定来自直接或间接影响车辆乘客车厢的非金属材料的有机化合物排放量。测试根据进行较小修正的 VAG (Volkswagen Action Gesellschaft) 方法 PV 3341 进行。排放潜能通过气相色谱分析和火焰电离检测根据由排放物质提供的所有值的总和测量。样品引入通过在 120°C 调节之后的顶空 (headspace) 分析进行。对 PV3341 的修正在以下给出并参考相应的 PP3411 节。

[0047] 样品呈未经调节的挤出粒料或颗粒的形式。用于分析的样品量为 2.000 ± 0.001

克。将样品份称量进 20ml 顶空小瓶中。小瓶使用特氟纶 - 涂布的隔膜气密紧封。

[0048] 测试过程使用装备有具有顶空采样阀的毛细管柱和 FID 检测器的气相色谱 (GC)。毛细管柱是 Varian CP-Sil 8CB (5% 二甲基聚硅氧烷), 25m, 0.32mm ID, 0.52 μ m 膜厚度。GC 烘箱温度程序如下:

[0049] 初始温度 :50 $^{\circ}$ C

[0050] 最高温度 :240 $^{\circ}$ C

[0051] 初始时间 :0.00 分钟

[0052] 平衡时间 :0.50 分钟

[0053] 以 10 $^{\circ}$ C / 分钟的速率加热至 240 $^{\circ}$ C

[0054] 在 240 $^{\circ}$ C 恒温 6 分钟

[0055] 注射器温度 :200 $^{\circ}$ C

[0056] 检测器温度 :250 $^{\circ}$ C

[0057] 载气 :氦气

[0058] 平均载气速度 :35cm/s

[0059] 在测量之前,在约 120 $^{\circ}$ C 在顶空样品阀中将小瓶在样品上部的空气中调节 5 小时 \pm 5 分钟,从而使该小瓶装满包含在样品中的物质。之后立即分析小瓶。一种或两种标准物用于测试仪器的适当功能。

[0060] 校正以丙酮标准物进行。丙酮用作总碳排放量的校正物质。为进行校正,使用 250 μ L Hamilton 注射器取用 100 μ L、150 μ L 和 200 μ L 的丙酮。使用分析天平精确称量丙酮溶液 (0.1mg),将其装入 50ml 容量瓶中并用正丁醇稀释从而用作标准溶液。将各为 4.0 μ L 的标准溶液喷入 20ml GC 小瓶中,重复三次。校正通过制作经线性拟合峰面积相对于碳的 mg 值的关系图建立。校正每年进行至少两次。如果标准溶液的质量恢复 (mass recovery) 偏离 5% 或更多,那么进行新校正。

[0061] 2.000 \pm 0.001 克样品用于该分析。样品的总 VOC C- 排放量由通过使用丙酮校正曲线所得的峰面积计算。

[0062] 样品制备

[0063] 购自 The Dow Chemical Company 的 SHAC 330 催化剂系统用于制备这些实施例的抗冲共聚物。该系统包括 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 与外部立体控制剂 (二环戊基二甲氧基硅烷或 DCPDMS) 和活化剂 (三乙基铝) 的组合。

[0064] 四种抗冲共聚物在 UNIPOL 中试气相反应器中在标准气相聚合条件下制备。聚合反应在两个串联的反应器中进行。丙烯的均聚反应在第一反应器中进行。氢气用于获得所需的 MFR 值。催化剂系统组分以能够获得所需聚合速率的速率添加。DCPDMS 以能够获得名义上 1.5% 二甲苯可溶物的速率添加。

[0065] 将包含活性催化剂剩余物的均聚物粉末间歇地转移至减压容器以移除未反应的丙烯单体和其它气态组分。使用氮气对减压容器加压以将均聚物粉末运送进第二反应器,该反应器用于与乙烯的聚合反应以制备乙烯 - 丙烯橡胶 (EPR)。乙烯和丙烯单体以能够获得所需 EPR 组合物的比率添加。氢气也用于获得所需的 MFR 值。当获得目标组合物并且离开反应器系统 (the reactor system is lined out) 时,立即从第二反应器取出抗冲共聚物粉末用于之后的混配。

[0066] 抗冲共聚物组成通过傅里叶变换红外通过傅里叶变换红外 (FTIR) 过程测量, 该过程测量抗冲共聚物中乙烯的总量 (Et, 以 wt% 计) 和橡胶级分中乙烯的量 (Ec, 以 wt% 计)。该方法用于抗冲共聚物, 该共聚物具有作为第一反应器组分的纯丙烯均聚物和作为第二反应器组分的纯 EPR。橡胶级分的量 (Fc, 以 wt% 计) 满足以下关系

$$[0067] \quad Et = Ec * Fc / 100$$

[0068] Et、Ec 和 Fc 的当量值可以通过将橡胶级分的量与总乙烯含量结合而获得。如本领域所熟知的, 橡胶的量可以使用已知的分析方法从反应器的质量平衡或从来自第一和第二反应器产物的钛或镁剩余物的测量获得。抗冲共聚物的总乙烯含量可以通过多种方法测量, 所述方法包括

[0069] 1. FTIR, 根据 ASTM D 5576-00 ;

[0070] 2. ^{13}C NMR, 根据 S.Di Martino and M. Kelchtermans, “Determination of the Composition of Ethylene-Propylene Rubbers Using ^{13}C NMR Spectroscopy”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 56, 1781-1787 (1995) ;

[0071] 3. J. C. Randall, “A Review of High Resolution Liquid ^{13}C NMR Characterizations of Ethylene-Based Polymers”, Journal of Macromolecular Science-Reviews of Macromolecular Chemical Physics, Ch. 29, 201-317 (1989) ;和

[0072] 4. 美国公开专利申请 2004/0215404 中详述的方法。

[0073] 表 1 报告了这些实施例中使用的抗冲共聚物组合物。

[0074] 表 1

[0075] 抗冲共聚物组合物

[0076]

实施例	A	B	C	D
第一反应器 MFR	4.5	2.4	13	13
第二反应器 MFR	1.1	0.96	3.3	3.6
Et(wt%)	14.8	14.5	15.6	15
Ec(wt%)	41.2	41.1	42.3	42.2
Fc(wt%)	36	35	37	36

[0077] 表 1 的四种抗冲共聚物组合物使用以下物质稳定 :1,000 份每百万份 (ppm) 购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation) 的 IRGANOX 1010(四-(亚甲基-(3,5-二-(叔)-丁基-4-氢化肉桂酸酯))-甲烷, 1,000PPM 也购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation) 的 IRGAFOS PEP-Q(四(2,4-二-叔-丁基苯基)[1,1-二苯基]-4,4'二基二亚膦酸酯, 和 250ppm DHT-4A(水滑石, 购自 Kyowa Chemical)。实施例和对比例中的一些使用 NA-11(亚甲基双-(4,6-二-叔-丁基苯基)磷酸钠盐, 购自 Amfine Chemical Corporation) 或苯甲酸钠成核。样品成核现象的详细信息报告于表 3。在不添加过氧化物和添加各种浓度的 LUPERSOL 101 和 TRIGONOX 301 的情况下对样品进行混配。对于减粘裂

化样品,过氧化物使用丙酮稀释,然后用注射器将其注入到反应器粉末中以使过氧化物的分布相对较宽。

[0078] 在添加完过氧化物之后,将反应器粉末装入聚乙烯袋中并摇动以使过氧化物在混配在长径比(L/D)为24:1的30毫米(mm)Werner & Pfleiderer同向旋转双螺杆挤出机中进行。表2报告了使用或不使用过氧化物的混配的挤出机条件。对于TRIGONOX 301使用较高的挤出机温度设定值,以考虑其相对于LUPERSOL 101而言较高的分解温度。

[0079] 表2

[0080] 挤出/混配条件

[0081]

加热带设定点	混配 w/o 减粘裂化	混配 w/L-101*	混配 w/T-301**
区域 1(°C)	180	180	185
区域 2(°C)	185	185	190
区域 3(°C)	190	190	200
区域 4(°C)	190	190	220
区域 5(°C)	195	195	230
区域 6(°C)	195	195	230
背压 ¹ (psi)	360-510	200-280	220-300
螺杆速度(rpm)	400	400	400
熔融温度 ² (°C)	220-251	217-240	249-252

[0082] *L-101 是 LUPERSOL 101

[0083] **T-301 是 TRIGONOX 301

[0084] ¹ 背压与熔体流动速率成反比。

[0085] ² 熔融温度在具有高温计的模头出口测量。

[0086] 表3

[0087] 减粘裂化聚丙烯抗冲共聚物的 C- 排放量

[0088]

EX.	减粘裂化之 前的 MFR ^{1,2}	减粘裂化之后 的 MFR ¹	减粘裂化 比	过氧化物	ppm	成核现象	ppm	总碳排 放量(Eg)
A-1	1.24	1.2	1	无		无		21
A-2	1.25	1.3	1	无		NA-11	1000	19
A-3	1.24	1.2	1	无		NaBZ	750	18
A-4	1.24	22.1	17.8	L-101	950	无		128
A-5	1.25	20.6	16.5	L-101	950	NA-11	1000	129
A-6	1.24	24.5	19.8	L-101	950	NaBz	750	131

[0089]

EX.	减粘裂化之 前的MFR ^{1,2}	减粘裂化之后 的MFR ¹	减粘裂化 比	过氧化物	ppm	成核现象	ppm	总碳排 放量(Eg)
A-7	1.24	18.1	14.6	T-301	825	NA-11	1000	53
B-1	1.17	1.2	1	无		无		18
B-2	1.12	1.1	1	无		NA-11	1000	18
B-3	1.22	1.2	1	无		NaBZ	750	20
B-4	1.17	22.2	19.0	L-101	950	无		117
B-5	1.12	18.0	16.1	L-101	950	NA-11	1000	115
B-6	1.22	20.1	16.5	L-101	950	NaBZ	750	100
B-7	1.22	22.3	18.3	T-301	825	NA-11	1000	40
C-1	3.52	3.5	1	无		无		23
C-2	3.64	3.6	1	无		NA-11	1000	23
C-3	4.02	4.0	1	无		NaBZ	750	24
C-4	3.52	19.8	5.6	L-101	450	无		82
C-5	3.64	18.1	5.0	L-101	450	NA-11	1000	78
C-6	4.02	22.5	5.6	L-101	450	NaBZ	750	74
C-7	4.02	20.7	5.1	T-301	410	NA-11	1000	40
D-1	3.6	3.6	1	无		无		27
D-2	3.7	3.7	1	无		NA-11	1000	28
D-3	4.0	4.0	1	无		NaBZ	750	26
D-4	3.6	18.3	5.0	T-101	450	无		84
D-5	3.7	19.8	5.3	T-101	450	NA-11	1000	91
D-6	4.0	20.5	5.2	T-101	450	NaBZ	750	82
D-7	4.0	20.1	5.0	T-301	410	NA-11	1000	45

[0090] ¹MFR 根据 ASTM D-1238-04, 规程 B, 条件 230°C /2. 16kg 的过程确定。

[0091] ²表 1 中相对于第二反应器 MFR 的减粘裂化前样品的平均稍高的 MFR 值归因于与

样品的混配 / 挤出有关的熔体流动裂化 (melt flow break)。

[0092] 从表 2 中的结果可以看出, 使用 T-301 (即 TRIGONOX 301) 获得的总碳排放量 Eg (即, VOC) 为使用 T-101 (即, TRIGONOX 101) 的相同聚丙烯减粘裂化的 Eg 总碳的约 1/2。该结果是完全出乎意料和不可预期的。任选的抗氧化剂, 酸清除剂和常规成核剂可与聚丙烯基础聚合物一起使用。

[0093] 尽管已经通过前述特定实施方式详细地描述了本发明, 但是这些详述主要针对说明的目的。在不背离本发明精神和范围的情况下, 本领域技术人员可与进行多种变化和改进, 本发明的范围仅由所附权利要求所限定。