[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 210/02 (2006.01)
B60K 15/03 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01819236.X

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239531C

[22] 申请日 2001.10.15 [21] 申请号 01819236.X
[30] 优先权
[32] 2000.10.13 [33] GB [31] 0025195.9
[86] 国际申请 PCT/GB2001/004594 2001.10.15
[87] 国际公布 WO2002/031004 英 2002.4.18
[85] 进入国家阶段日期 2003.5.20
[71] 专利权人 博里利斯技术公司
地址 芬兰波尔沃
[72] 发明人 安妮·M·法特尼斯
审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称

液体容器

[57] 摘要

已发现由某些乙烯共聚物制造的液体容器比常规塑料的液体容器的泄漏性、溶胀和翘曲性好。本发明因此提供了乙烯与至少一种 C_{3-10} α－烯烃共聚物在液体容器的制造中的用途，所述共聚物具有下述性能：i) MFR_2 = 2－10；ii) MFR_{21}/MFR_2 = 15－20；iii) 密度 = 925－950kg/m^3；iv) 分子量分布 Mw/Mn = 2.1－3.5。

1. 一种制造燃料罐的方法，其包括:

1)在淤浆反应器中，在茂金属催化剂存在下，使乙烯与至少一种 C_{3-10} α-烯烃共聚，得到具有下述性能的聚合物成分:

i)MFR_2=2-10

ii)MFR_{21}/MFR_2=15-20

iii)密度=925-950kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.1-3.5

2)视需要，使所述聚合物形成粒度为 0.1-1mm 的粉料或粒料；和

3)滚塑所述粒料，形成所述燃料罐。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述 C_{3-10} α-烯烃是丁烯或己烯。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述 C_{3-10} α-烯烃是己烯。

4. 乙烯与至少一种 C_{3-10} α-烯烃通过茂金属催化剂催化而得到的共聚物在制造燃料罐中的用途，所述共聚物具有下述性能:

i)MFR_2=2-10

ii)MFR_{21}/MFR_2=15-20

iii)密度=925-950kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.1-3.5。

5. 权利要求 4 的用途，其中所述共聚物具有下述性能:

i)MFR_2=2-6

ii)MFR_{21}/MFR_2=16-18

iii)密度=930-945kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.2-2.6。

6. 权利要求 4 的用途，其中乙烯共聚物是由 Borealis A/S 销售的，牌号为 ME 8170、ME8171、 ME 8176、ME8177 、ME 8178、ME8179、 RM8402、RM8403、RM8342、RM8343、RM8344、RM8345、RM7402、RM7403、RM7404、RM7405、RM8404 和 RM8405。

7. 权利要求 4-6 任何一项的用途，其中所述燃料罐是柴油驱动的车辆用的燃料罐。

8. 一种由乙烯与至少一种 C_{3-10} α-烯烃通过茂金属催化剂催化而得到的共聚物

制造的燃料罐，所述共聚物具有下述性能:

i)MFR_2=2-10

ii)MFR_{21}/MFR_2=15-20

iii)密度=925-950kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.1-3.5;

其中根据 EC34 测量的该罐的平均燃料渗透率小于 10g/天。

9. 一种由乙烯与至少一种 C_{3-10} α-烯烃通过茂金属催化剂催化而得到的共聚物制造的燃料罐，所述共聚物具有下述性能:

i)MFR_2=2-10

ii)MFR_{21}/MFR_2=15-20

iii)密度=925-950kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.1-3.5;

其中对于载满 50％的壁厚 3.6mm 的罐经过 60 天时间该罐壁对柴油的渗透率小于 0.1g/cm^2 罐表面积。

10. 权利要求 9 的燃料罐，其中渗透率小于 0.01g/cm^2 罐表面积。

液体容器

本发明涉及液体容器的制备方法，涉及容器本身以及涉及在液体容器的制造中某些聚合物的应用。特别是，本发明涉及制造液体容器用的，特别是制造燃料罐和储存与运输液体化学品的罐用的特定聚合物。

模塑的热塑性制品一般是使用各种模塑技术，特别是注塑、吹塑和滚塑的技术来生产的。注塑特别适于制造复杂的三维物品，如螺帽、车门和仪表板。吹塑广泛用于塑料瓶子和类似物的制造。然而，对于大的模塑制品如大的罐来说，唯一实用的制造方法是滚塑。此外，由于注塑所要求的工具价格昂贵和生产所要求的条件费用高，因此在可能的情况下，本领域的技术人员出于经济原因，在任何可能的情况下，总是尽量使用滚塑。若需要制备批量的小制品，也优选使用滚塑。

滚塑是将粒状聚合物、模塑粉填充到模具内的模塑方法，其中模具放置在烘箱内且旋转，从而使聚合物熔化和涂布模具的内表面。为了确保模塑制品没有缺陷，模塑粉必须具有相对小的粒度并优选的是粒度和成分应当均匀。

通常使用聚乙烯聚合物或共聚物，通过滚塑制造液体容器如燃料和液体化学品罐。常规上是用气相或淤浆相方法中的齐格勒纳塔催化剂制备的聚乙烯聚合物或共聚物。

液体容器成品如燃料罐为了适于应用，要求某些特定的性能。首先，容器必须坚固，因而必须具有高的冲击强度，因此要求例如燃料罐在车祸中不破裂或含有毒物质的罐在跌损后不会泄漏。液体容器还需要良好的低温/高温冲击性能，以便可成功地将它们暴露于极限温度下。容器也应当具有优良的抗环境应力开裂性(ESCR)，以便可将它们暴露于不同的化学品中，而没有副反应。不良的ESCR可导致液体容器泄漏有潜在危险的内容物。模塑的罐一定不能翘曲并因此还要求生产罐的聚合物具有低翘曲性。制造容器所使用的聚合物也必须是不被容器内容物降解的聚合物和不会渗透到内容物中的聚合物。

为了制造更坚固和更安全的液体容器，因此本领域的技术人员一直在寻求可有助于改进任何一种性能或所有这些性能的聚合物。

现已令人惊奇地发现，优选使用茂金属催化剂、用淤浆方法制造的某些聚乙烯共聚物制得的液体容器，特别是燃料罐和储存与运输液体化学品的罐，其所含的液

体通过容器壁的渗透大约是与目前所使用的齐格勒纳塔聚合物成分有关的渗透的一半。这种改进不仅防止液体的浪费，而且防止危险性强的蒸汽进入大气或在可燃液体的情况下导致火灾，或在有毒液体的情况下导致由于蒸汽泄露而危害健康。此外，在液体容器的制造中所应用的聚乙烯共聚物也具有优良的抗冲击性和ESCR性能且降低了容器的溶胀。

因此，本发明一方面提供了乙烯与至少一种C_{3-10}α-烯烃共聚物在液体容器，优选燃料罐的制造中的应用，该共聚物具有下述性能:

i)MFR_2=2-10

ii)MFR_{21}/MFR_2=15-20

iii)密度=925-950kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.1-3.5

优选的是，该共聚物可采用茂金属催化剂，通过淤浆聚合得到。

本发明另一方面提供一种制造液体容器优选燃料罐的方法，其包括:

1)在淤浆反应器中，在茂金属催化剂存在下，使乙烯与至少一种C_{3-10}α-烯烃共聚，得到具有下述性能的聚合物成分:

i)MFR_2=2-10

ii)MFR_{21}/MFR_2=15-20

iii)密度=925-950kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.1-3.5

2)视需要，使所述聚合物形成粒度为0.1-1mm的粉料或粒料；和

3)滚塑所述粒料，形成所述液体容器。

本发明再一方面提供一种由乙烯与至少一种C_{3-10}α-烯烃共聚物制造的燃料罐，该共聚物具有下述性能:

i)MFR_2=2-10

ii)MFR_{21}/MFR_2=15-20

iii)密度=925-950kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.1-3.5;

其中对于满载50％的壁厚3.6mm的燃料罐经过60天的时间，该燃料罐壁对柴油的渗透率小于0.1g/cm^2燃料罐表面积，优选小于0.01g/cm^2。

或者本发明提供一种由乙烯与至少一种C_{3-10}α-烯烃共聚物制造的燃料罐，该共聚物具有下述性能:

i)MFR_2=2-10

ii)MFR_{21}/MFR_2=15-20

iii)密度=925-950kg/m^3

iv)分子量分布 Mw/Mn=2.1-3.5;

其中根据 EC34 测量该罐的平均燃料渗透率小于 10g/天，优选小于 5g/天，特别地小于 1g/天。

与乙烯共聚的共聚单体是 C_{3-10} α-烯烃。因此合适的 α-烯烃包括丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯和癸烯。尽管使用两种共聚单体如丁烯和己烯落在本发明的范围内，但若除了乙烯之外，仅存在另一种 α-烯烃，则是优选的。特别优选的 α-烯烃是丁烯和己烯，特别是己烯。

共聚物可包括 0.1-20%的 C_{3-10} α-烯烃，优选 0.2-10%，例如 1-5%。

用于制造液体容器的共聚物优选的是使用单位点催化剂如茂金属催化剂或更有效的双位点催化剂生产的。在本发明中使用的合适的茂金属催化剂可以是任何常规的茂金属催化剂。此处使用茂金属这一词是指所有催化活性的金属: η-配体络合物，其中金属被一个、两个或更多个开链或闭环的 η-配体络合。特别优选使用桥连的双-η-配体茂金属、单 η-配体“半茂金属”和桥连的 η-σ 配体“scorpionate”茂金属。在这种络合物中的金属优选第 4、5、6、7 或 8 族金属或镧系元素或锕系，特别是第 4、5 或 6 族金属，尤其是 Zr,Hf 或 Ti。η-配体优选包括 η^4 或 η^5 开链或 η^5-环戊二烯基环，可任选地含有被杂原子(如 N,B,S 或 P)置换的碳环或碳链，任选地被侧基或稠环取代基取代，和任选地通过桥基(如 1－4 个原子的桥基，例如 $(CH_2)_2$,$C(CH_3)_2$ 或 $Si(CH_3)_2$)连接到另一个任选地取代的碳环或杂环的环戊二烯基环上。环取代基例如可以是卤原子或烷基，该烷基可任选有被杂原子如 O、N 和 Si，特别是 Si 和 O 置换，和任选地被单环或多环基团如苯基或萘基取代。合适的 η-配体包括以上所讨论的式 II 中的那些。这种碳环或杂环环戊二烯基配体的实例是本领域公知的(参见例如 EP-A-416815、WO96/04290、EP-A-485281、EP-A-485823、US-A-5276208 和 US-A-5145819)。

除了 η-配体之外，本发明所使用的茂金属络合物可包括其它配体，这些配体典型地可以是卤化物、氢化物、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、脲或其它两个供电子基团。此处的任何烃基配体通常含有最多 20 个碳，优选最多 10 个碳，例如最多 6 个碳。

茂金属催化剂常规地在助催化剂存在下使用。合适的助催化剂是公知的，包括

烷基金属化合物，特别地铝氧烷，合适的铝氧烷包括C_{1-10}烷基铝氧烷，例如甲基铝氧烷(MAO)和异丁基铝氧烷(如四异丁基铝氧烷和六异丁基铝氧烷、TIBAO 和HIBAO)，特别是MAO。Hoechst在WO-A-94/28034中公开了铝氧烷助催化剂。这些是具有最多40，优选3－20个-[Al(R``)O]-(其中R``是氢、C_{1-10}烷基，优选甲基或C_{6-18}芳基或其混合物)重复单元的直链或环状低聚物。

视需要，可以以无载体形式使用茂金属或茂金属/助催化剂混合物，或可以将其沉淀后来使用。然而，茂金属或其与助催化剂的反应产物优选以承载形式，例如浸渍到多孔的粒状载体内，然后引入到聚合反应器中，这是本领域公知的。

所使用的粒状载体材料优选有机或无机材料，如聚合物(例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、另一聚烯烃或聚苯乙烯或它们的组合)。可通过沉淀聚合物或通过预聚合例如在聚合(其中催化剂拟用于该聚合中)中所使用的单体的预聚，形成这种聚合物载体。然而，该载体特别优选金属或假金属氧化物如氧化硅、氧化铝或氧化锆或混合氧化物如氧化硅-氧化铝，特别是氧化硅、氧化铝或氧化硅-氧化铝。

载体特别优选的是多孔材料，以便可将茂金属装载到载体的孔内，例如使用WO94/14856(Mobil)、WO95/12622 (Borealis)和WO96/00243(Exxon)中所述的那些相类似的方法。粒度大小并不严格，但优选在5－200微米范围内，更优选20－80微米。

在装载前，优选将粒状载体材料在非反应性气体如氮气之下进行焙烧，即热处理。优选在超过100℃的温度下，更优选在200℃或更高，例如200－800℃，尤其是约300℃下进行这一处理。焙烧处理优选进行数小时，例如2－30小时，更优选约10小时。

载体在用茂金属装载之前可用烷基化试剂处理，这是本领域公知的。用烷基化试剂的处理可在气相或液相中，例如在烷基化试剂的有机溶剂中，使用该烷基化试剂进行处理。烷基化试剂可以是能引入烷基的任何试剂，优选C_{1-6}烷基，和特别优选甲基。这种试剂在合成有机化学领域中是公知的。烷基化试剂优选是有机金属化合物，特别是有机铝化合物(如三甲基铝(TMA)、氯化二甲基铝、三乙基铝)或诸如甲基锂、二甲基镁、三乙基硼之类的化合物等。

在用烷基化试剂处理载体材料之后，优选从处理流体中除去该载体，并排掉任何过量的处理流体。

用茂金属，优选采用茂金属在其有机溶剂中的溶液装载任选烷基化的载体材料，正如在以上公开的专利中所述的。

或者也可将助催化剂如铝氧烷或离子催化剂活化剂(如硼或铝化合物,特别是氟硼酸)与催化剂载体材料混合或装载在催化剂载体材料上。这可随后进行,或更优选的是同时装载茂金属,例如通过在茂金属溶液中包括助催化剂,或通过使茂金属装载的载体材料与助催化剂或催化剂活化剂溶液例如在有机溶剂中的溶液接触来进行装载。然而另一种方法是,可在聚合反应器内或在催化剂材料进入反应器内之前立即将任何这种进一步加的材料加入到茂金属装载的载体材料上。

关于这一方面,作为铝氧烷的替代物,可优选使用氟硼酸催化剂活化剂,特别是 $B(C_6F_5)_3$ 或更特别地 $B(C_6F_5)_4$ 化合物,如 $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$ 或 $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$。也可使用通式(阳离子$^+$)$_a$(硼酸根$^-$)$_b$的其它硼酸盐。

本发明的聚合过程通常是在稀释剂存在下进行。作为稀释剂,可使用直链、支链或环状饱和烃,如丁烷、丙烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷或甲基环己烷。

优选在淤浆相中发生聚合来生产制造液体容器所使用的聚合物。预计以这一方法制造的聚合物比在气相中制造的类似聚合物显示更好的性能。淤浆相聚合可在标准的淤浆条件下进行。

淤浆反应器的反应温度通常在 60 - 110℃范围内(例如 85 - 110℃),反应器压力通常在 5 - 80bar 范围内(例如 25-65bar),和停留时间通常在 0.3-5 小时范围内(例如 0.5 - 2 小时)。所使用的稀释剂通常是沸点在 - 70 到 + 100℃范围内的脂族烃,特别是异丁烷。

适用于制造本发明的液体容器的聚合物在市场上可以买到。特别优选的聚合物品级是 Borealis A/S,其牌号为 ME 8170、ME8171、ME 8176、ME8177 、ME 8178、ME8179、 RM8402、RM8403、RM8342、RM8343、RM8344、RM8345、RM7402、RM7403、RM7404、RM7405、RM8404 和 RM8405。

该聚合物必须具有适用于本发明使用的某些性能。该聚合物的 MFR_2 应当介于 2 - 10,特别 2 - 6。使用 ASTM D-1238 测定 MFR(190℃/2.16kg)。MFR_{21}/MFR_2 之比应当介于 15 - 20,特别是 16 - 18。使用 ASTM D-1238 测定 MFR_{21}(190℃/21.6kg)。聚合物的密度范围应当为 925 - 950kg/m^3,特别是 930 - 945kg/m^3。分子量分布 Mw/Mn 的范围应当为 2.1 - 3.5,特别是 2.2 - 2.6,例如 2.3。聚合物的实际 Mw 可介于 70000 - 120000,例如 80000 - 105000。聚合物的 Mn 可介于 30000 - 50000,优选 35000 - 45000。

令人惊奇地发现,由具有这些性能的聚乙烯共聚物制得的液体容器,几乎不渗透其中的液体。此外,令人惊奇地发现,使用这些共聚物制造的容器比用常规的聚

合物制造的容器溶胀性小得多。最后，相对于常规的滚塑聚合物，以上所述的共聚物的许多机械性能得到改进。实际上，人们已经注意到其在拉伸模量、屈服应力、屈服应变和断裂伸长率方面一些优异的性能。另外，该聚合物具有高的冲击强度和优良的ESCR。

因此，尽管在本发明中使用的具有合适性能的聚合物是已知的，但此前从未认识到这些聚合物由于以上所述的这些因素而特别有利于用在液体容器的制造中。并预见到这些聚合物可制得低翘曲性的燃料罐。

关于这一方面，在本发明中使用的聚合物特别适于滚塑。在滚塑中，当模具绕其两根轴旋转时，聚合物材料的流动受重力控制。由于比较慢的旋转速度，该过程包括向聚合物施加相当低的剪切速率，并因此观察到在低剪切速率下的不利剪切粘度限制了该过程的时间周期。由单位点茂金属催化剂生产的聚合物如在本发明中使用的那些，在低剪切速率下具有较低的粘度。因此，在滚塑中存在的剪切速率下这种聚合物更容易流动，因此优于齐格勒纳塔催化剂。

也预见到使用两种合适共聚物的共混物或均聚物与共聚物的共混物能制造本发明的液体容器。这些共混物若具有窄的分子量分布就可用来制造燃料罐。

为了确保共聚物粒子用在滚塑中具有恰当的粒度，可采用标准技术，使任何聚合反应的产物转化成粉料形式或者造粒成约0.1-0.5mm，优选0.3mm的粒度。因此可通过研磨制备合适大小的粒料。

或者可使用在此引用的WO00/35646所述的技术生产这种微粒。借助该方法，聚烯烃与任选地至少一种添加剂的混合物以熔体形式挤出通过模头并造粒，得到具有特定粒度分布的粒子。然后将粒子干燥到很低的含湿量，以改进滚塑性。预计通过使用这一技术制造滚塑的聚合物粒料，所得液体容器甚至可使该容器不渗透液体。

或者可调整聚合，使得反应器粉料不需进一步的操作就可应用。在本发明的一个实施方案中，根据在此引用的WO00/11065的启示，可通过将在操作线上的聚烯烃粉料与载有UV-稳定剂的聚烯烃粉料母料结合来进行滚塑。

聚合物粉料或粒料可包含任何标准的添加剂，如选自着色剂、稳定剂、抗氧剂、UV-吸收剂、抗静电剂、润滑剂和填料中的一种或多种添加剂。特别是，燃料罐优选黑色，炭黑是特别优选的着色剂。

可在标准条件下进行滚塑。将聚合物粉料放置在模具内，然后将模具转移到烘箱中并旋转，优选绕两根轴旋转，使聚合物粉料分布在模具的热表面上。继续热循

环直到所有粉料熔化并在模具内形成厚的连续层。然后从烘箱中取出模具并冷却，直到树脂固化。然后取出模塑部件。

模具必须加热的时间取决于被模塑的制品性质、树脂用量以及烘箱温度。典型的滚塑温度为 230－350℃，更优选 260－320℃。加热时间的选择要使得模具内部的空气温度为 160－300℃，更优选 170－200℃。可使用 Rotolog®或类似设备测量这一温度，以监控温度，或可根据已有经验来选择这一温度。可在空气流、喷水或湿气下或简单地在室温下在大气中进行冷却。也可使用这些方法的组合。优选使用吹气，接着结合用大气来实现冷却。冷却时间通常与加热时间相同数量级或略长。可在任何方便的时间，从模具中取出模塑的罐，但优选当将其冷却到 60℃－100℃时取出模塑的罐。

本领域的技术人员能控制滚塑装置内的温度、时间和旋转速度/比例，以确保产出良好成型的模塑制品。

液体容器可以是桶或罐，并可设计成能装各种液体如油漆、清漆、酸、乙酸酯、清洁液体、润滑油和其它油等的液体容器。然而，容器优选的是一种燃料罐，适合于任何用柴油、biodiesel(SISOIL E)、汽油、煤油或醇驱动的机器如汽车、货车、卡车、农用车或机器、救护车、消防车、火车、轮船、摩托车、发电机、剪草机、公共汽车等。

本发明的燃料罐特别适合于在车辆如拖拉机和卡车中使用，特别是设计为以柴油为燃料的车辆。该油罐优选的体积要使得当使用中的燃料罐充满时，含有 10 至 1000 升液体，例如 75－150 升，这取决于车辆或机器的本性。

当倒空时，油罐优选称重应当为 3kg 至 200kg，例如 5－100kg，这也取决于车辆或机器的类型。

罐壁厚度应当优选 2 至 20mm，特别是 3－8mm。罐越大，所要求的壁越厚，这对本领域的技术人员来说将是一目了然的。例如 100 升的罐可要求 5－7mm 厚的壁，而 1000 升的罐可要求大于 10mm 厚的壁。较厚的壁导致较小的渗透，然而，较厚的壁也增加成本和重量。以上所提供的数值确保该罐具有足够的强度和低的渗透率，但不是太重或造价昂贵。

本发明的燃料罐要使其在两个月的时间内，在罐内燃料例如柴油的损失优选不大于 1.25%，更优选不大于 1％，特别是不大于 0.75%，而与油罐的大小或壁厚无关。

此处所提及的所有文献在此引入参考。现参考下述非限制性实施例和附图阐述

本发明。

附图简述

图 1 示出了由各种聚合物制造的罐对柴油随时间的渗透率。以每小时罐中每升液体的重量损失(g)来测量渗透率(g/Lh)。

图 2 示出了由各种聚合物制造的罐对石油溶剂油随时间的渗透率。以每小时罐中每升液体的重量损失(g)来测量渗透率(g/Lh)。

图 3 示出了由各种聚合物制造的罐对汽油随时间的渗透率。以每小时罐中每升液体的重量损失(g)来测量渗透率(g/Lh)。

图 4 示出了茂金属聚合物品级 ME8171 和齐格勒纳塔聚合物品级 ME8131 的剪切速率(弧度/秒)与复数粘度之间的关系。在低剪切速率下，茂金属品级的粘度较低，使得这一聚合物更适合于滚塑。

实施例 1

根据规则 EC34 的规定进行试验。

滚塑各种聚合物品级(所有这些聚合物购自 Borealis A/S)，形成罐。滚塑烘箱维持在 270℃和进行 14 分钟的模塑。采用铝制模具，其尺寸使得所形成的罐全部为边长 20cm 的立方体，旋转速度比为 8/1.4。在空气流下冷却罐 6 分钟，和在静止的环境氛围下进一步冷却 10 分钟。

使用下述聚合物品级：Grade ME8131 是使用齐格勒-纳塔催化生产的黑色线型聚乙烯和丁烯粉料。ME8171、ME8177 全部是使用茂金属催化剂，在淤浆相中制造的黑色线型聚乙烯/己烯共聚物粉料。

称重各罐和测量其全部体积的 50％。结果见下表。罐壁厚 3.6mm，这得到近似体积$(19.64)^3 cm^3$=7.575 升。因此罐的内表面积为$(19.64 \times 19.64 \times 6)=2314 cm^2$。

用柴油、石油溶剂油或汽油将各罐装至 1/2，并在 40℃的温度下储存 4 周。这一时间之后，倒空所有罐和加入新鲜的柴油、石油溶剂油或汽油，直到将罐装至 1/2。密封各罐并在 40℃下储存。通过约每隔 2 周的间隔称重每个罐，测量在各罐中残留的液体量。结果亦见下表。

表1－含柴油(市售品级)的罐

在给定日期时罐的重量(g)

品级	空重 (g)	体积 (l)	日期 2月7日	日期 2月24日	日期 3月7日	日期 3月21日	日期 4月3日
ME8171/1	701.2	3.39	3460.1	3456.7	3452.6	3447.1	3441.1
ME8171/2	711.3	3.26	3364.9	3361.5	3357.6	3352.3	3346.5
ME8171/3	697.2	3.30	3384.6	3381.2	3377.3	3371.8	3366
ME8177/1	706.3	3.31	3404.5	3400.8	3396.7	3390.7	3384.8
ME8177/2	702.8	3.34	3420.2	3416.58	3412.6	3406.9	3401.1
ME8177/3	703.4	3.31	3373.5	3369.8	3365.7	3359.8	3353.4
ME8179/1	702.2	3.35	3406.3	3403.2	3399.2	3393.4	3387.5
ME8179/2	703.5	3.31	3369.7	3366.3	3362.4	3356.9	3350.9
ME8179/3	699.5	3.37	3414	3410.4	3406.5	3400.4	3394.3
ME8131/1	703	3.21	3292.9	3285	3278	3267.9	3258
ME8131/2	705.2	3.31	3372.3	3364.2	3356.9	3346.7	3336.3
ME8131/3	694.8	3.27	3333.7	3325	3317.5	3306.4	3295.4

在图1中图示了这些结果。

表2－含石油溶剂油(所使用的石油溶剂油是SHELLSOL H)的罐

在给定日期时罐的重量(g)

品级	空重 (g)	体积(l)	日期 2月7日	日期 2月22日	日期 3月7日	日期 3月21日	日期 4月3日
ME8171/1	699.8	3.18	3292.1	3286.3	3275.7	3263.8	3250.9
ME8171/2	707.5	3.20	3316.6	3310.9	3299.8	3287.4	3274.5
ME8171/3	697.3	3.09	3221.6	3216.2	3204.8	3192.1	3179.1
ME8177/1	705	3.18	3298.1	3291.3	3279.5	3266.6	3252.5
ME8177/2	707.6	3.14	3267.4	3261.1	3249.4	3236.4	3222.6
ME8177/3	703.8	3.16	3276.5	3270.1	3257.7	3244.3	3230.7
ME8179/1	694.3	3.20	3305.5	3299.3	3287.9	3275.2	3262.5
ME8179/2	696.5	3.13	3252	3246.3	3235.3	3222.3	3209.7
ME8179/3	706.1	3.23	3335.8	3330.1	3319.8	3308.6	3296.1
ME8131/1	697.2	3.10	3225.3	3208.4	3188.6	3167.4	3146.1
ME8131/2	701.5	3.14	3260.9	3244.5	3224.8	3203.2	3182
ME8131/3	713	3.06	3210.9	3193.4	3173.5	3151.8	3130.2

在图2中图示了这些结果。

表 3－含汽油(市售无铅 95 辛烷)的罐

在给定日期时罐的重量(g)

品级	空重 (g)	体积 (l)	日期 2月8日	日期 2月22日	日期 3月7日	日期 3月21日	日期 4月3日
ME8171/1	704.5	2.92	3064.3	2980.1	2880.1	2774.9	2674.7
ME8171/2	702.1	2.93	3068.5	2983.2	2881.5	2775.2	2674.2
ME8171/3	699.7	3.23	3302.9	3207.3	3096.4	2980.7	2869.3
ME8177/1	706.7	2.91	3056.3	2963	2853.3	2737.6	2626.9
ME8177/2	698.5	2.94	3071.3	2977	2866.4	2749.7	2638.9
ME8177/3	700.2	3.34	3393.5	3292.2	3176.3	3052.8	2935
ME8179/1	696.1	3.03	3140	3040.5	2924.8	2801.3	2683.2
ME8179/2	707.9	2.88	3034.7	2942.2	2835.2	2719.9	2613.3
ME8179/3	700	3.45	3475.8	3374	3257.3	3132.7	3012.6
ME8131/1	706	2.86	3017.5	2870.4	2690.7	2521	2357.3
ME8131/2	704.3	2.87	3027.2	2866.9	2688.7	2495.9	2315.1
ME8131/3	713.4	3.47	3505.5	3341.1	3155.3	2954	2764.1

(在表 1－3 中，体积栏表示全部体积的 1/2)

在图 3 中图示了这些结果。

实施例 2

已知在油罐中存在柴油、石油溶剂油或汽油会使油罐溶胀。因此，也根据方案 prEN ISO 16101 测量溶胀。制备 36mm×12mm×2mm 的压塑样品，并在 40℃的温度下浸渍在汽油、柴油或石油溶剂油中。根据 ISO 1872-2(1997)，在 180℃下进行压塑。通过从液体中取出样品，拭干并称重，在一定时间间隔处测量试样质量。结果见下表。起始样品重量为 0.77 至 0.81g。

表4－在柴油中样品的溶胀

在所述时间之后的重量变化(g)

品级	起始溶胀	407小时之后	644小时之后	984小时之后	1344小时之后
ME8171/1	0	0.0025	0.003	0.004	0.004
ME8171/2	0	0.0026	0.003	0.004	0.004
ME8171/3	0	0.0025	0.003	0.004	0.004
ME8177/1	0	0.0027	0.004	0.004	0.004
ME8177/2	0	0.0027	0.004	0.004	0.004
ME8177/3	0	0.0027	0.004	0.004	0.005
ME8179/1	0	0.0023	0.003	0.004	0.004
ME8179/2	0	0.0025	0.003	0.004	0.004
ME8179/3	0	0.0026	0.003	0.004	0.004
ME8131/1	0	0.0060	0.007	0.008	0.008
ME8131/2	0	0.0060	0.007	0.008	0.008
ME8131/3	0	0.0065	0.008	0.008	0.009

表5－在石油溶剂油中样品的溶胀

在所述时间之后的重量变化(g)

品级	起始溶胀	363小时之后	648小时之后	984小时之后	1344小时之后
ME8171/1	0	0.0050	0.008	0.009	0.010
ME8171/2	0	0.0049	0.008	0.009	0.010
ME8171/3	0	0.0048	0.008	0.010	0.010
ME8177/1	0	0.0059	0.009	0.010	0.011
ME8177/2	0	0.0055	0.009	0.010	0.011
ME8177/3	0	0.0058	0.009	0.010	0.011
ME8179/1	0	0.0053	0.008	0.010	0.010
ME8179/2	0	0.0050	0.008	0.010	0.010
ME8179/3	0	0.0049	0.008	0.009	0.009
ME8131/1	0	0.0150	0.018	0.019	0.019
ME8131/2	0	0.0144	0.018	0.019	0.019
ME8131/3	0	0.0158	0.019	0.020	0.020

表6－在汽油中样品的溶胀

在所述时间之后的重量变化(g)

品级	起始溶胀	325小时之后	672小时之后	1008小时之后	1344小时之后
ME8171/1	0	0.089	0.094	0.098	0.099
ME8171/2	0	0.090	0.095	0.099	0.100
ME8171/3	0	0.091	0.095	0.099	0.100
ME8177/1	0	0.099	0.104	0.109	0.110
ME8177/2	0	0.099	0.104	0.109	0.110
ME8177/3	0	0.093	0.097	0.101	0.102
ME8179/1	0	0.101	0.106	0.111	0.112
ME8179/2	0	0.099	0.103	0.109	0.109
ME8179/3	0	0.091	0.094	0.099	0.100
ME8131/1	0	0.158	0.170	0.172	0.172
ME8131/2	0	0.172	0.175	0.183	0.184
ME8131/3	0	0.146	0.150	0.158	0.159

实施例3

用柴油、汽油或石油溶剂油装满滚塑的油罐(根据实施例1制造)，并在40℃的温度下储存6周时间。倒空该油罐，从水平放置的油罐壁冲出试样。

测量试样的各参数。根据ISO527测量拉伸模量，和根据ISO 527-5A测量屈服应力、屈服应变和断裂伸长率。与没有与这些燃料接触的聚合物试样进行比较。结果见下表，其中在Ref.行中的数据表示取自没有与燃料接触的聚合物中的数据。

表7-ME8131

样品	拉伸模量(MPa)	屈服应力MPa	屈服应变%	断裂伸长率%
汽油	355	14.5	16	200
Ref.	600	17	12	195

表 8-ME8171

样品	拉伸模量(MPa)	屈服应力 MPa	屈服应变%	断裂伸长率%
汽油	440	18	14.5	>600
柴油	505	19	15	
石油溶剂油	480	18.5	15	
Ref.	780	21	11	>600

表 9-ME8177

样品	拉伸模量(MPa)	屈服应力 MPa	屈服应变%	断裂伸长率%
汽油	470	18	15.5	>600
柴油	485	18.5	15.5	
石油溶剂油	460	18	15.5	
Ref.	810	21	11	>600

表 10-ME8179

样品	拉伸模量(MPa)	屈服应力 MPa	屈服应变%	断裂伸长率%
汽油	395	17	16	>600
柴油	440	17.5	15.5	
石油溶剂油	420	17	16	
Ref.	710	20	11	>600

从以上这些实施例中看出，使用茂金属催化剂，在淤浆相中制造的聚合物品级的柴油、汽油和石油溶剂油的渗透率约为常规使用的齐格勒-纳塔品级的渗透率的一半。此外，与使用齐格勒-纳塔催化制造的聚合物相比，使用优选的聚合物品级的燃料罐在加入燃料时显示出较少的溶胀并具有改进的机械性能。

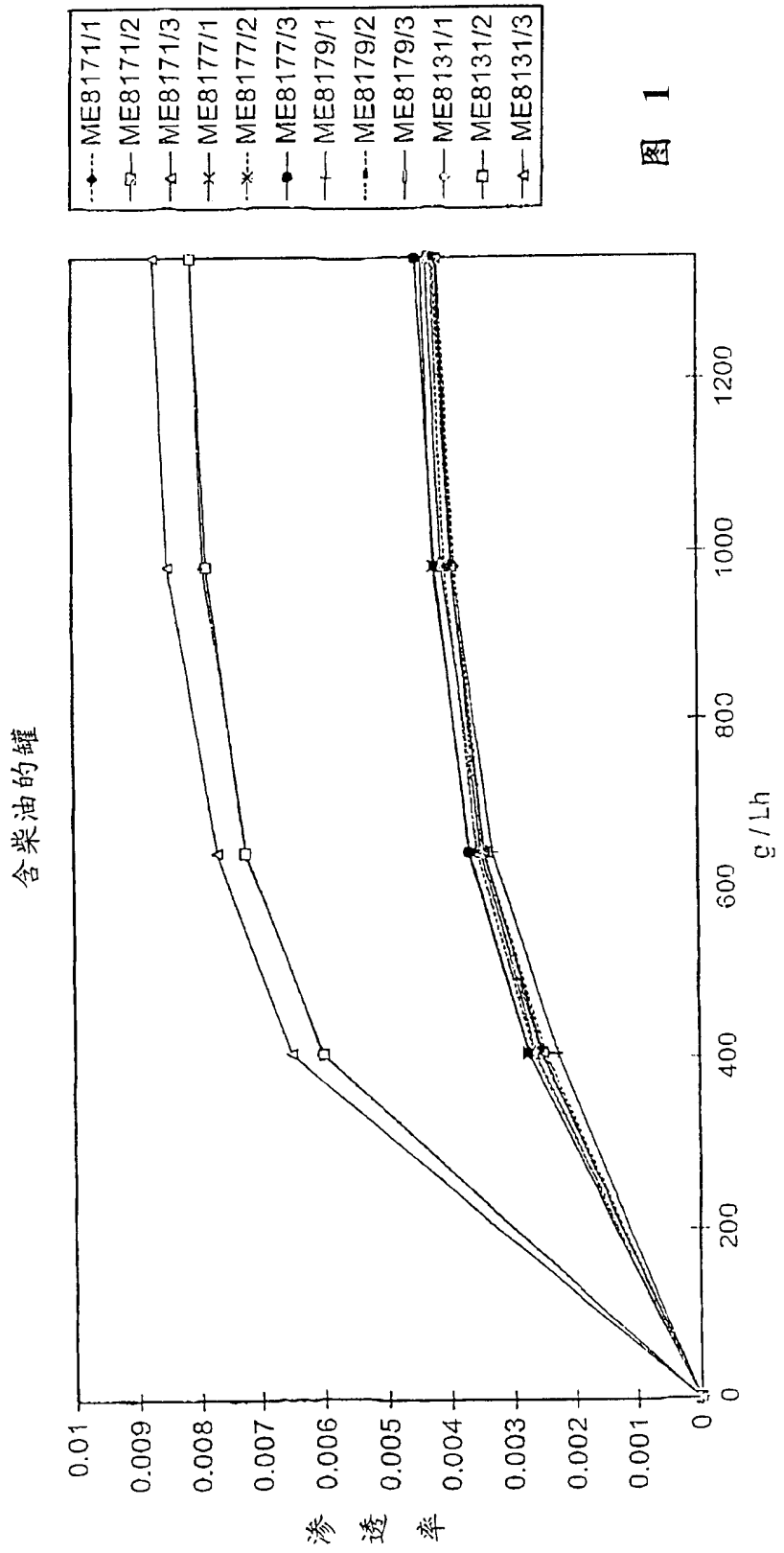

ME8171/1
ME8171/2
ME8171/3
ME8177/1
ME8177/2
ME8177/3
ME8179/1
ME8179/2
ME8179/3
ME8131/1
ME8131/2
ME8131/3
含柴油的罐
渗 透 率
0.01
0.009
0.008
0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0
0
200
400
600
800
1000
1200
g / Lh

图 1

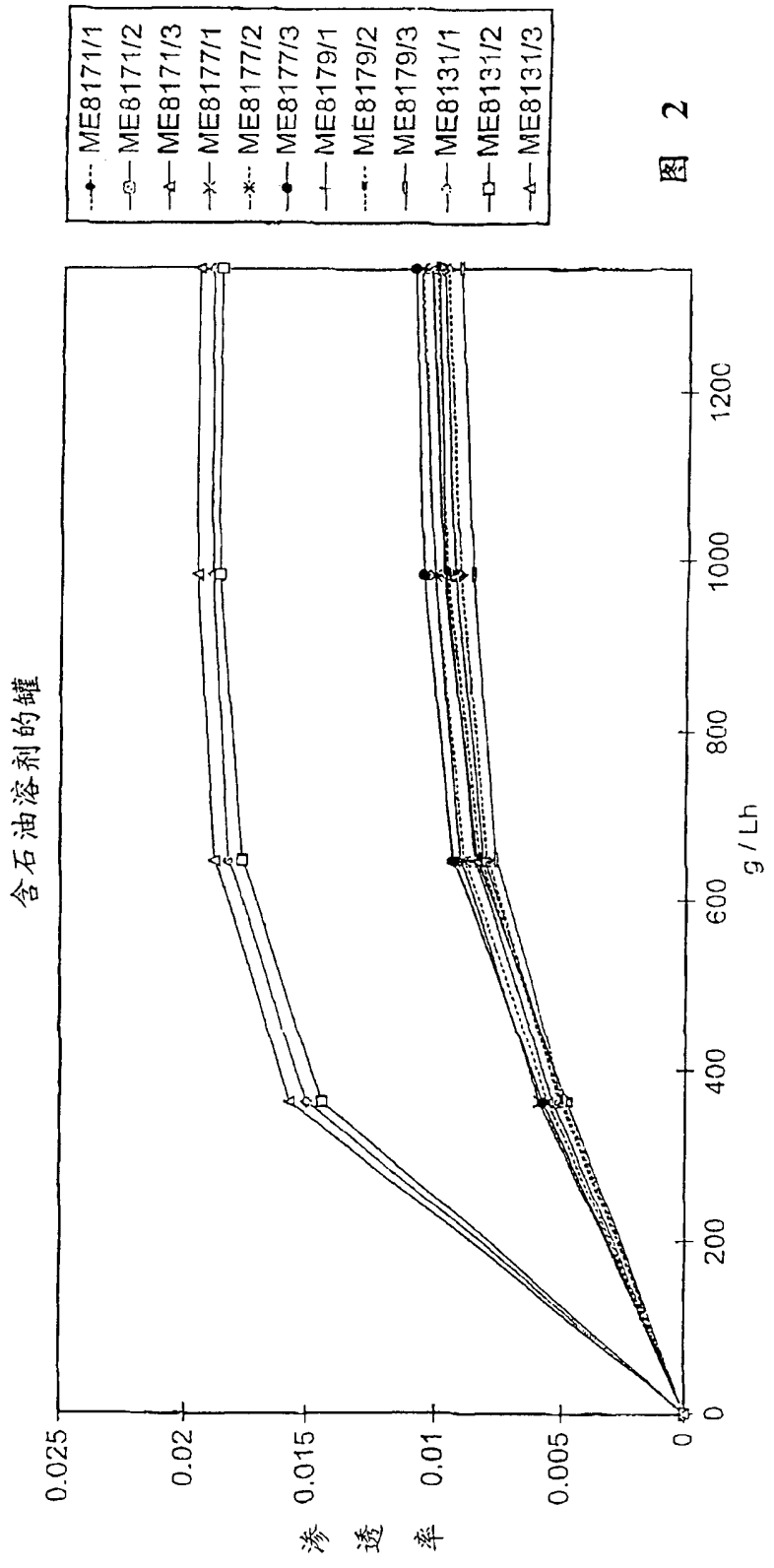

ME8171/1
ME8171/2
ME8171/3
ME8177/1
ME8177/2
ME8177/3
ME8179/1
ME8179/2
ME8179/3
ME8131/1
ME8131/2
ME8131/3
含石油溶剂的罐
渗 透 率
0.025
0.02
0.015
0.01
0.005
0
0
200
400
600
800
1000
1200
g / Lh

图 2

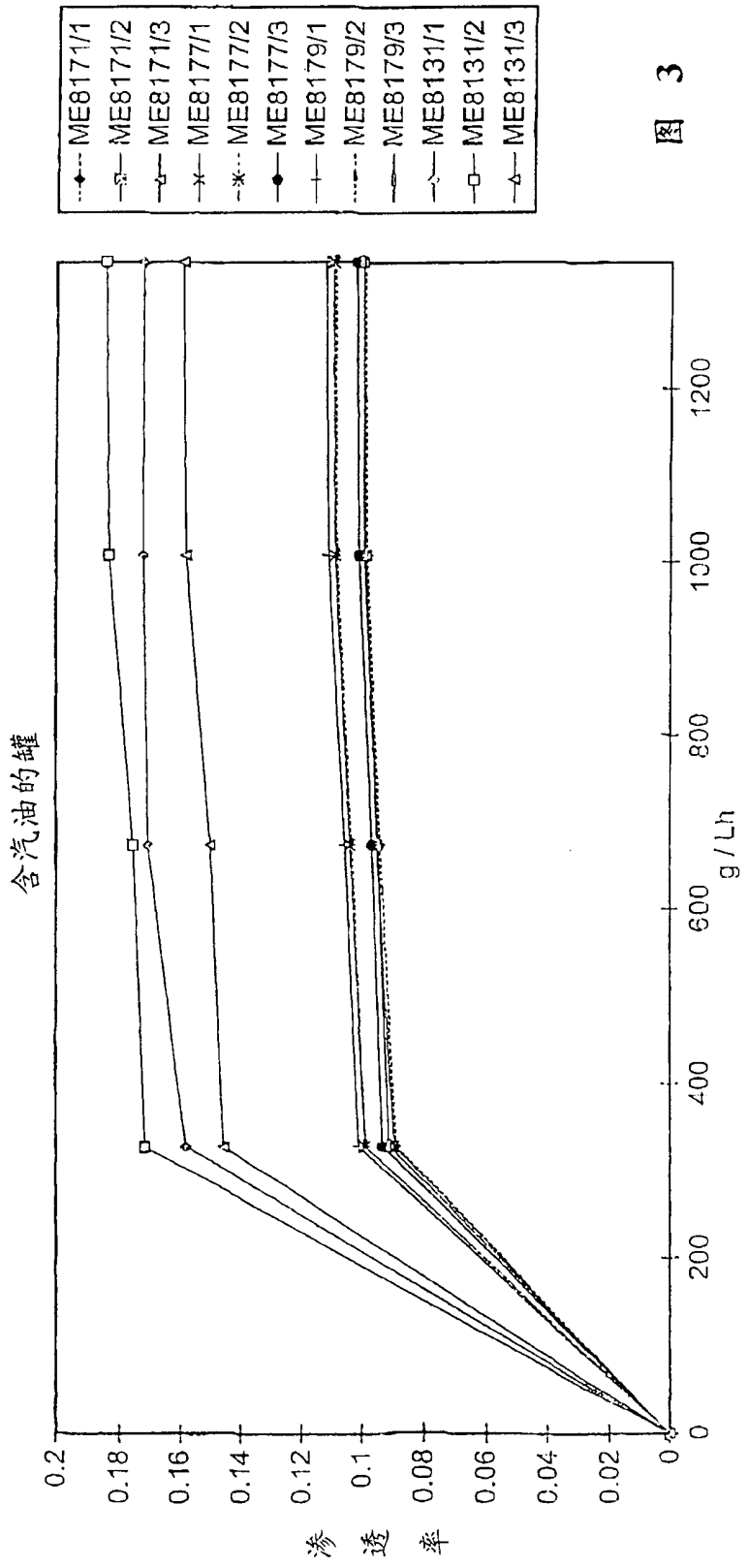

ME8171/1
ME8171/2
ME8171/3
ME8177/1
ME8177/2
ME8177/3
ME8179/1
ME8179/2
ME8179/3
ME8131/1
ME8131/2
ME8131/3
含汽油的罐
渗 透 率
g / Lh
0
200
400
600
800
1000
1200
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
0.12
0.14
0.16
0.18
0.2

图 3

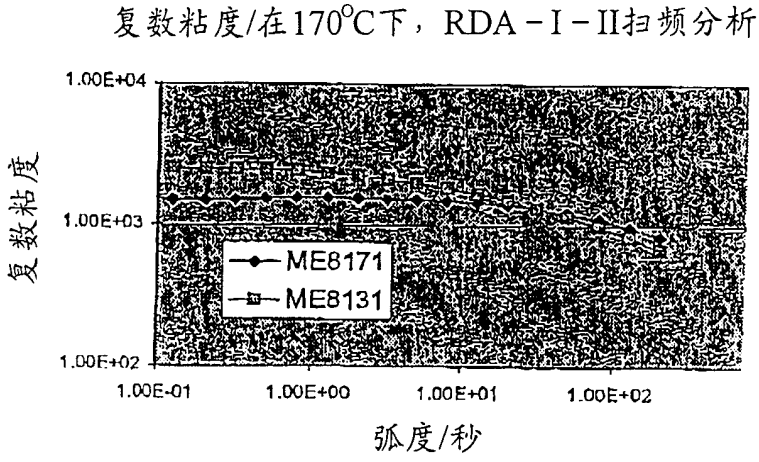

复数粘度/在170°C下，RDA－I－II扫频分析
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
复数粘度
ME8171
ME8131
1.00E-01
1.00E+00
1.00E+01
1.00E+02
弧度/秒

图 4