

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F210/16 C08L 23/16

C08J 5/18 B32B 27/00

H01B 3/44

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96107339. X

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1092673C

[22] 申请日 1996. 3. 28 [21] 申请号 96107339. X

[30] 优先权

[32] 1995. 3. 28 [33] JP [31] 106797/95

[32] 1995. 5. 12 [33] JP [31] 147984/95

[32] 1995. 6. 30 [33] JP [31] 197851/95

[32] 1995. 8. 25 [33] JP [31] 216999/95

[32] 1995. 9. 29 [33] JP [31] 287758/95

[73] 专利权人 日本聚烯烃株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 渡边日出夫 佐藤允彦 池田雅昭

服部高明 山美广 三轮直树 神谷达之

佐久间久夫 梅岛由香

[56] 参考文献

EP520816 1992. 12. 30 C08F4/651

US5218071 1993. 6. 8 C08F210/02

US5331071 1994. 7. 19 C08F4/64

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴 王其灏

权利要求书 6 页 说明书 84 页 附图 3 页

[54] 发明名称 乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物和其组合物, 及包含此共聚物和其组合物的薄膜、层压制品和电绝缘材料

[57] 摘要

一种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 它具有: (A) 密度  $d$  为  $0.86 - 0.96 \text{ g/cm}^3$ ; (B) 熔体流动速率 MFR 为 0.01 至  $200 \text{ g/10 分}$ ; (C) 分子量分布  $M_w/M_n$  为 1.5 至 4.5; (D) 组成分布参数  $C_b$  为 1.08 至 2.00; 及 (E) 在  $25^\circ\text{C}$  邻二氯苯-可溶含量  $X(\text{wt}\%)$ , 密度  $d(\text{g/cm}^3)$  和熔体流动速率 MFR( $\text{g/10 分}$ ) 满足: (i) 当密度  $d$  和熔体流动速率 MFR 满足关系或 (I) 时:  $d - 0.008 \times \log \text{MFR} \geq 0.93$  (I) 邻二氯苯-可溶含量  $x$  满足关系式 (II)  $x < 2.0$  (II) (ii) 当密度  $d$  和熔体流动速率 MFR 满足关系式 (III) 时:  $d - 0.008 \times \log \text{MFR} < 0.93$  (III) 邻二氯苯-可溶含量  $x$  满足关系式 (IV):  $x < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log \text{MFR})^2 + 2.0$  (IV)

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 具有:

(A) 密度为  $0.86$  至  $0.96\text{g/cm}^3$ ;

(B) 熔体流动速率  $MFR$  为  $0.01$  至  $200\text{g/10分}$ ;

(C) 分子量分布  $M_w/M_n$  为  $1.5$  至  $4.5$ ;

(D) 组成分布参数  $C_b$  为  $1.08$  至  $2.00$ ; 及

(E) 在  $25^\circ\text{C}$  时, 邻二氯苯-可溶含量  $X$  (wt%), 密度  $d$  ( $\text{g/cm}^3$ ) 和熔体流动速率  $MFR$  ( $\text{g/10分}$ ) 满足:

(i) 当密度  $d$  和熔体流动速率  $MFR$  满足关系式 (I) 时:

$$d - 0.008 \times \log MFR > 0.93 \quad (I)$$

邻二氯苯-可溶含量  $x$  满足关系式 (II)

$$x < 2.0 \quad (II)$$

(ii) 当密度  $d$  和熔体流动速率  $MFR$  满足关系式 (III) 时:  $d - 0.008 \times \log MFR < 0.93$  (III)

邻二氯苯-可溶含量  $x$  满足关系式 (IV):

$$x < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 2.0 \quad (IV)。$$

2. 按权利要求 1 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 其中所述分子量分布  $M_w/M_n$  为  $1.8$  至  $3.5$  及所述组成分布参数  $C_b$  为  $1.10$  至  $2.00$ 。

3. 按权利要求 2 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 其中所述共

聚物具有 在由连续温升洗脱级分方法 TREF 测量的洗脱温度-已洗脱量曲线上的峰数为 2 或更多。

4.按权利要求 1 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 其中所述共聚物具有 电活化能不大于 0.4ev。

5.按权利要求 4 中的一种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 其中所述共聚物具有 在由连续温升洗脱级分方法 TREF 测量的洗脱温度-已洗脱数量曲线上的峰数为 2 或更多。

6.按权利要求 2 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 其中所述的共聚物是由在使得成份 (1) - (4) 相互接触方法制得的催化剂存在下, 共聚合乙烯和  $\alpha$ -烯烃而得到的共聚物:

(1) 一种由  $Me^1R_p^1R_q^2(OR^3)_rX_{4-p-q-r}^1$  表示的化合物, 其中  $R^1$  和  $R^3$  各独立代表  $C_{1-24}$  烷基或三烷基甲硅烷基基团;  $R^2$  代表 2, 4-戊二酮根配位体, 二苯甲酰基甲烷根配位体, 苯甲酰基丙酮根配位体, 或其衍生物;  $X^1$  代表卤族原子,  $Me^1$  代表 Zr、Ti 或 Hf; 及  $p$ 、 $q$  和  $r$  各自代表满足下列关系  $0 < p < 4$ ,  $0 < q < 4$ ,  $0 < r < 4$ , 和  $0 < (p+q+r) < 4$  的整数;

(2) 一种由  $Me^2R_m^4(OR^5)_nX_{Z-m-n}^2$  代表的化合物, 其中  $Me^2$  代表 I、II 或 III 族元素;  $R^4$  和  $R^5$  各独立代表  $C_{1-24}$  烷基;  $X^2$  代表氢原子或卤族原子, 条件是当  $X^2$  代表氢原子时,  $Me^2$  代表 III 族元素;  $Z$  代表  $Me^2$  的价数及  $m$  和  $n$  各自代表满足关系  $0 < m < Z$ ,  $0 < n < Z$ ,  $0 < (m+n) < Z$  的整数;

(3) 一种具有二个或更多共轭双键的有机环状化合物；及

(4) 至少一种改性的 具有  $Al-O-Al$  键的有机铝氧化合物和硼化合物。

7.按权利要求 6 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，其中所述共聚物具有 在由连续温升洗脱级分方法 *TREF* 测定的洗脱温度-已洗脱数量曲线上的峰数为 2 或更多。

8.按权利要求 4 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，其中 所述的共聚物是由在使得成份(1)-(4)相互接触方法制得的催化剂存在下，共聚合乙烯和  $\alpha$  烯烃而得到的共聚物：

(1) 一种由  $Me^1R_p^1R_q^2(OR^3)_rX_{4-p-q-r}^1$  表示的化合物，其中  $R^1$  和  $R^3$  各独立代表  $C_{1-24}$  烷基或三烷基甲硅烷基基团； $R^2$  代表 2, 4-戊二酮 根 配位体，二苯甲酰基甲烷根 配位体，苯甲酰基丙酮 根 配位体，或其衍生物； $X^1$  代表卤族原子， $Me^1$  代表  $Zr$ 、 $Ti$  或  $Hf$ ；及  $p$ 、 $q$  和  $r$  各自代表满足下列关系  $0 < p < 4$ ， $0 < q < 4$ ， $0 < r < 4$ ，和  $0 < (p+q+r) < 4$  的整数；

(2) 一种由  $Me^2R_m^4(OR^5)_nX_{Z-m-n}^2$  代表的化合物，其中  $Me^2$  代表 I、II 或 III 族元素； $R^4$  和  $R^5$  各独立代表  $C_{1-24}$  烷基； $X^2$  代表氢原子或卤族原子，只要当  $X^2$  代表氢原子时， $Me^2$  代表 III 族元素； $Z$  代表  $Me^2$  的价数及  $m$  和  $n$  各自代表满足关系  $0 < m < Z$ ， $0 < n < Z$ ， $0 < (m+n) < Z$  的整数；

(3) 一种具有二个或更多共轭双键的有机环状化合

物；及

(4) 至少一种改性的 具有  $Al-O-Al$  键的有机铝氧化合物和硼化合物。

9. 一种聚烯烃树脂组合物，包括 100-2 重量%的按权利要求 3 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，及 0-98 重量%一种聚烯烃。

10. 一种聚烯烃树脂组合物，包括 100-2 重量%的按权利要求 4 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，及 0-98 重量%一种聚烯烃。

11. 一种聚烯烃树脂组合物，包括 100-2 重量%的按权利要求 6 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，及 0-98 重量%一种聚烯烃。

12. 一种聚烯烃树脂组合物，包括 100-2 重量%的按权利要求 7 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，及 0-98 重量%一种聚烯烃。

13. 一种聚烯烃树脂组合物，包括 100-2 重量%的按权利要求 8 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，及 0-98 重量%一种聚烯烃。

14. 一种包含按权利要求 3 中的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的薄膜。

15. 一种包含按权利要求 14 中的薄膜的层压材料。

16. 按权利要求 15 的一种层压材料，其中所述层压材料包括一种包含所述乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物层和一种阻

气性材料层和 / 或一种聚烯烃层。

17. 一种包含按权利要求 7 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的薄膜。

18. 一种包含按权利要求 17 的薄膜的层压材料。

19. 按权利要求 18 的一种层压材料, 其中所述层压材料包括一种包含所述乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的层及一种阻气材料层和 / 或一种聚烯烃层。

20. 一种包含按权利要求 10 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的膜。

21. 一种包含按权利要求 20 的薄膜的层压材料。

22. 按权利要求 21 的一种层压材料, 其中所述层压材料包括一种包含所述乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的层及一种阻气性材料层和 / 或一种聚烯烃层。

23. 一种包含按权利要求 12 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的薄膜。

24. 一种包含按权利要求 23 中薄膜的层压材料。

25. 按权利要求 24 的一种层压材料, 其中所述层压材料包括一处包含所述乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物层及一种阻气材料层和 / 或一种聚烯烃层。

26. 一种包含按权利要求 4 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的电绝缘材料。

27. 一种包括在其上具有一个包含按权利要求 26 的绝缘材料的电绝缘层的导体的电力电缆。

28. 一种包含按权利要求 8 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的电绝缘材料。

29.一种包括在其上具有一个包含按权利要求 28 的绝缘材料的电绝缘层的导体的电力电缆。

30.一种包含按权利要求 10 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的电绝缘材料。

31.一种包括在其上具有一个包含按权利要求 30 的绝缘材料的电绝缘材料层的导体的电力电缆。

32.一种包含按权利要求 13 的树脂组合物的电绝缘材料。

33.一种包括在其上具有包含按权利要求 32 的绝缘材料的电绝缘层的导体的电力电缆。

## 说明书

---

乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物和其组合物，及包含此共

聚物和其组合物的薄膜、层压制品和电绝缘材料

本发明涉及一种具有优良物理性能和可加工性能的新颖的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。特别地本发明提供一种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，它具有比较宽的组成分布（尽管它的分子量分布窄），及具有低含量的低分子量成份和无定形成份；所述共聚物呈现优良的机械性能、可模塑性，光学性能和耐热性；以及它适于制作挤塑薄膜（例如外包装薄膜和层压用原料薄膜）、吹塑罐，注塑罐、罩和容器，用于电线、电缆和钢板的护套，及电绝缘材料。本发明还提供一种包含前述乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物和其它聚烯烃树脂的树脂组合物，它适用于前述挤塑、吹塑和注塑。

更特别地，本发明提供由T模头成型或吹胀成型上述乙类- $\alpha$ -烯烃共聚物或包含该共聚物的树脂组合物所生产的适用于外包装薄膜的薄膜，及包含该薄膜的层压制品。本发明进一步提供一种包含前述乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或该树脂组合物的绝缘材料，及提供一种包括在其上具有包含上述乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或该树脂组合物的

绝缘层的导体的电力电缆，所述共聚物或其树脂组合物可以是交联的或非交联的。

由使用常用 Ziegler 催化剂聚合的线性低密度聚乙烯聚合物 (LLDPE) 用作各种制品，例如薄膜，片材、吹塑制品、注塑制品等等，原因在于它们具有优良的可模塑性、透明性、强度和热合强度。在薄薄膜和片材领域中，它们广泛用作各种包装材料（如在 JP-A-52-135386 和 JP-A-61-284439 中所公开的）。（在此使用的术语“JP-A”是指“非审查公开的日本专利申请”。）然而，最近需要更高的透明性和薄膜强度。另外需要采用通过自动制包机加工的薄膜以便能较高速加工。因而，一直需要具有优良低温热合性能的薄膜。

当以高速热合薄膜时，它必定要在趋于引起薄膜不充分熔化的短期时间内加工。易于造成所制产品的强度不足。为了消除这个难点，可以采用包括热合棒中温度升高的方法。但这个方法的缺陷在于层压薄膜起皱。另一个方法就是降低树脂的密度，因而就降低了该树脂的熔点。然而，当降低常规线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 的密度时，缺陷在于在其表面上部分洗脱的高度支化低分子量部分的含量增高，使得薄膜变粘并且不太容易剥离。洗脱物也可能迁移到袋子里面。

另外，LLDPE 薄膜具有比较广泛的应用。例如，LLDPE 薄膜可与具有优良阻气性能的树脂（例如：聚酰胺、聚酯和乙烯-醋酸乙烯酯的皂化产物）或用具有高刚

度的树脂（例如：高密度聚乙烯和聚丙烯）一起层压，以形成具有良好热合性能及高阻气性能或者高回缩性的层压制品，该层压制品可用作适用于高速加工的制包装袋的材料，例如：食物包装材料 and 袋子、食物容器和医药容器。

LLDPE 薄膜已应泛用作这些层压制品的热合薄膜（粘封薄膜）。可采用挤出层压法、干层压法、砂磨层压法、共挤出 T-模头法、共挤出吹膜法方法在基材料（基薄膜）上层压这些层压制品。在这些层压方法中，用聚醚粘合剂、聚氨酯粘合剂、醋酸乙烯酯粘合剂、异氰酸酯粘合剂、聚乙烯亚胺粘合剂或类似粘合剂进行干层压法。这些粘合剂中的一些，在层压以后要经过热处理以便固化。在此热处理过程中，包括在薄膜内的润滑剂可能迁移到粘合剂层，就产生了使该层压制品表面变得不易剥离和不易润滑的问题，因而给制袋工艺和装填工艺造成了麻烦。

近年来，为了满足上述需要和克服不足，已采用在金属茂催化剂存在下的一种制备方法，制备具有非常窄分子量分布和非常窄组成分布的、高强度乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。但这种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物均具有一些缺陷。这种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物具有非常窄组成分布，因而显示出粘度和模量随温度变化非常突然。因此，这种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的应用温度和挤出条件受到了限制；使得难于模制这种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。另外，这种乙烯

$\alpha$ -烯烃共聚物的缺陷在于，它仅在窄的温度范围内使得模制产品呈现足够的耐热性，适合的热合强度或良好的热粘强度。例如，当应用于薄膜、片材或类似的领域的时候，这样乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物易于热合。所以，这种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物常被热合并以包的形式使用。在此应用中，需要足够的热粘性能。换言之，当这种它填充了内容物的时候，已热合的封闭区域在负荷下立即被拉裂并可以剥离。在此应用中，需要能够在宽的温度范围内热合以显示在热合之后立即耐剥离性能的可热合乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。

作为用于改进这种具有非常窄组成分布的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的方法，已经试图用具有许多配位体的金属茂催化剂来改进该树脂的熔融性能，同时保持窄的组成分布（这已在 JP-A-6-206939 中公开）。然而，这个方法的缺点是，它所生产的树脂具有较宽的分子量分布或产生长链支化，引起强度降低，另然，已经试图用 Ziegler 催化剂的混合催化剂体系来改进可模塑性能（这已在 JP-A-6-157631 中公开）。但这种方法制得具有较宽的分子量分布的树脂，削弱了树脂的强度。

在用于高压电力电缆的电绝缘材料的领域中，已广泛使用高压低密度聚乙烯，交联聚乙烯等，因为它们具有优良的电性能。

在使用高电压电力电缆时遇到的困难之一就是在电力传输期间所造成的电力损失。减少电力损失是一个重

要的待满足的需要。

可由增强绝缘材料的高电压性能，特别增加绝缘材料的体电阻的方法来达到减少电力损失的目的。然而，用由在内导线周围的电流流动所产生的 *Joule* 热量将电力电缆用绝缘材料加热到高温（约 90℃），但在环境温度（约 20℃）则在外导线周围保持不变。常规聚乙烯显示了随温度升高，体电阻显著下降。因此，聚乙烯在电流流动通过的内导线附近显示体电阻明显下降。这样，在外导线与绝缘材料的接触面周围集中了电磁场，从而降低了该绝缘材料的击穿强度。这种现象特别对直流电力电缆提出了一个严重的问题，所以一直希望绝缘材料的体电阻与温度的关系小。

当使用高压法低密度聚乙烯作为高电压电缆的绝缘材料时，其低熔点使得电性能差。另一方面，表现高熔点的常规低压法聚乙烯未必具有优良的电性能，也许是由于催化剂残余物的影响。常规低压法聚乙烯也有显示差的柔软性的缺陷。

为了改进低压法聚乙烯的电性能，已提出了一种包括将马来酞接枝在聚乙烯上的方法（这已在 *JP-A-10610* 中公开）。但这种方法不一定能完全解决上述问题，包括柔软性。

作为具有优良耐热性和柔软性的高体电阻材料，已经公开了一种由共混 100 重量份密度为  $0.92\text{g/cm}^3$  的高压法低密度聚乙烯和 0.5 到 20 重量份密度为 0.91 至

$0.94\text{g/cm}^3$  的线性低密度聚乙烯所得的绝缘材料（这已在 JP-A-5-266723 中叙述）。然而，因为上述组合物在内导线周围具有体电阻对温度很大的依赖性，所以它在有些方面不能令人满意。

本发明的一个目的就是提供各种性能（例如：机械强度、可模塑性、热稳定性、化学稳定性、电性能、透明性、柔软性和耐冲击性）优异的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物当用作薄膜时，显示了优良的透明性、冲击强度、热粘性、热合性和防粘连性。通过将包含本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的薄膜与具有阻气性能或耐性性能的树脂薄膜层压，就得到适用于包装薄膜和容器的层压制品，该层压制品热合性能优良并且几乎不能随容器的内装物洗脱。

本发明的另一个目的就是提供一种显示高体电阻并且体电阻对温度的依赖性很小的电绝缘材料。

将从下列详细说明和举例中更加体现本发明的这些和其它目的。

作为第一方面，本发明涉及一种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，它具有

(A) 密度  $d$  为  $0.86$  至  $0.96\text{g/cm}^3$ ;

(B) 溶体流动速率  $MFR$  为  $0.01$  至  $200$  克 /  $10$  分钟;

(C) 分子量分布  $M_w / M_n$  为  $1.5$  至  $4.5$ ;

(D) 组成分布参数  $C_b$  为  $1.08$  至  $2.00$ ; 及

(E) 在20°C时邻二氯苯-可溶含量 $x$  (wt%), 密度  $d$  ( $g/cm^3$ ) 和熔体流动速率  $MFR$  (克/10分)

满足:

(i) 当密度  $d$  和熔体流动速率  $MFR$  满足关系式 (I) 时:

$$d - 0.008 \times \log MFR > 0.93 \quad (I)$$

邻二氯苯-可溶含量  $x$  满足关系式 (II)

$$x < 2.0 \quad (II)$$

(ii) 当密度  $d$  和熔体流动速率  $MFR$  满足关系式 (III) 时:  $d - 0.008 \times \log MFR < 0.93$  (III)

邻二氯苯-可溶含量  $x$  满足关系式 (IV):

$$x < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 2.0 \quad (IV)$$

在第一方面的乙烯- $\alpha$ -烯烃聚物中, 分子量分布  $M_w/M_n$  优选为 1.8 至 3.5, 同时优选的组成分布参数  $C_b$  为 1.10 至 2.00.

在第一方面的乙烯- $\alpha$ -类烃共聚物中, 该共聚物具有 (F) 在由连续温度升高洗脱级分方法  $TRER$  测定的洗提温度-已洗提数量曲线上的峰数为 2 或更多, 和/或具有 (G) 电活化能不大于 0.4eV 也是优选的.

作为第二方面本发明还涉及一种聚烯烃树脂组合物, 它包含不小于 2% (重量) 的本发明第一方面的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物和不大于 98% (重量) 的聚烯烃.

作为第三方面本发明还涉及一种薄膜, 它包含本发

明第一方面的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或包含本发明第二方面的树脂组合物。

作为第四方面本发明还涉及一种层压材料，它包含本发明第三方面的薄膜。本发明层压材料优选包括一个包含本发明第一方面的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或包含本发明第二方面的树脂组合物的层，和阻气性材料层。

作为第五方面本发明还涉及一种电绝缘材料，它包含本发明第一方面的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或本发明第二方面的树脂组合物。

作为第六方面本发明还涉及一种电力电缆，它包含在其上具有电绝缘层的导线，所述电绝缘层含有本发明第五方面绝缘材料。

通过实施例及参考附图可作更清楚的说明：

图 1 是根据本发明特别优选的实施方案，由共聚物的 *TREF* 测定的洗脱温度-已洗脱量曲线；

图 2 是由具有非常窄组成分布的共聚物的 *TREF* 测定的洗脱温度-已洗脱量曲线；

图 3 说明电极系统，及

图 4 是说明在表 15 中所列实施例和比较例结果的图。

根据本发明第一方面的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物将在下文进一步说明。

根据本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物就是乙烯与一种或多种选自  $C_{3-20}$  的  $\alpha$ -烯烃的共聚物（在此所用的式子

“ $C_{m-n}$ ”是指“具有  $m$  至  $n$  个碳原子”。)  $C_{3-20}\alpha$ -烯烃优选具有 3 至 12 个碳原子。这类  $C_{3-20}\alpha$ -烯烃的具体例子包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。在共聚物中这种  $\alpha$ -烯烃的总含量一般不超过 30% (摩尔), 优选 3 至 20% (摩尔)。

本发明(A)的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为  $0.86$  至  $0.96\text{g/cm}^3$ , 优选为  $0.88$  至  $0.95\text{g/cm}^3$ , 更优选为  $0.90$  至  $0.930\text{g/cm}^3$ 。如果乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的密度降低于  $0.86\text{g/cm}^3$ , 该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物就呈现刚性和耐热性降低。如果乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的密度超过  $0.96\text{g/cm}^3$ , 该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物就呈现不足的耐冲击性。

本发明(B)的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的  $MFR$  为  $0.01$  至  $200$  克/10 分, 优选为  $0.1$  至  $100$  克/10 分, 更优选为  $0.2$  至  $50$  克/10 分。如果乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的  $MFR$  低于  $0.01$  克/10 分, 那么该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物呈现可模塑性降低。如果乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的  $MFR$  超过  $200$  克/10 分, 那么该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物呈现机械强度 (例如耐冲击性) 降低。

为了计算本发明 (C) 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的分子量分布  $M_w/M_n$ , 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ )。然后确定比率  $M_w/M_n$ 。

本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的  $M_w/M_n$  为 1.5 至 4.5, 优选为 1.8 至 3.5, 更优选为 2.0 至 3.0, 特别优选为 2.2 至 2.8。如果  $M_w/M_n$  低于 1.5, 那么该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物呈现可模塑性降低。如果  $M_w/M_n$  超过 4.5, 则该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物呈现耐冲击性减小。

本发明 (D) 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布参数  $C_b$  为 1.08 至 2.00, 优选为 1.1 至 2.00, 更优选为 1.12 至 1.7, 特别优选为 1.15 至 1.50。如果乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布参数  $C_b$  低于 1.08, 那么该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物呈现热粘性变坏。如果乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布参数  $C_b$  超过 2.00, 该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物呈现透明性降低, 以及所制模制品内包含产生的高分子凝胶。

本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布参数  $C_b$  可由下列方法测量。

在 135°C 温度下, 用邻二氯苯 (ODCB) 溶解具有耐热稳定剂的样品, 使得该样品浓度达 0.2 重量%。将如此加热的溶液移到填充硅藻土 (Celite 545) 的柱子中。在溶液完全渗透以后, 以 0.1°C / 分的速率将这个柱子冷却到 25°C, 使样品沉积在硅藻土表面。以 5°C 间隔将柱温逐步升至 120°C, 同时使 ODCB 以恒定速率流动穿过。在各种温度时, 收集样品溶液。冷却以后, 用甲醇再沉淀这些溶液的每一种, 过滤, 然后在各种温度下干燥得到样品。测量这些分级样品的重量级分和短链支化程度 (每 1000 个碳原子的支化数目)。用  $^{13}\text{C}$ -NMR 确

定测量支化程度。

对在 30℃ 至 90℃ 时抽取的各种级分，作下列支化程度的修正。然后画出所测量的支化程度与洗脱温度的关系曲线。由最小二乘法使支化程度与洗脱温度之间的修正线性近似，绘制校准曲线。此近似修正系数是足够大的。从校准曲线得到的数值表示级分的支化程度。在洗脱温度不低于 95℃ 时所得到的级分不一定有洗脱温度和支化程度之间的线性关系，因而不修正支化程度。

用每 5℃ 洗脱温度的支化度变化 ( $b_i - b_{i-1}$ ) 每次除各种级分的重量级分  $W_i$  以确定相对用量  $C_i$  (其中  $b_0 = 2b_1 - b_2$ )。然后画出相对用量对支化度的关系曲线以得到组成分布曲线。将组成分布曲线分成预定宽度。从下列等式计算组成分布参数  $C_b$ ：

$$C_b = \frac{\sum c_j b_j^2}{\sum c_j b_j} \times \frac{\sum c_j}{\sum c_j b_j}$$

式中  $C_i$  和  $b_i$  分别表示第  $j$  区域的相对浓度和支化度。如果样品组成均匀，组成分布参数  $C_b$  为 1.0。当组成分布变得比较宽时，此参数变得较大。

在本发明 乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物中，在 25℃ 时 ODCB-可溶性含量  $x$  表示包括在乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物中的高支化成份与低分子量成份的比率 ( $E$ )，此含量小是优选的，原因是它引起耐热性降低并使模制品表面变粘。ODCB-可溶性含量的数量受到该共聚物中总  $\alpha$ -烯

烃含量和共聚物平均分子量，即密度和  $MFR$  的影响。

因此，(i) 当密度  $d$  和熔体流动速率  $MFR$  满足关系式 (I) 时：

$$d - 0.008 \times \log MFR > 0.93 \quad (I)$$

ODCB-可溶含量  $x$  (重量%) 满足关系式 (II)，优选关系式 (II')，更优选关系式 (II'')：

$$x < 2.0 \quad (II)$$

$$x < 1.0 \quad (II')$$

$$x < 0.5 \quad (II'')$$

另外，(ii) 当密度  $d$  和熔体流动速率  $MFR$  满足关系式 (III) 时：

$$d - 0.008 \times \log MFR < 0.93 \quad (III)$$

ODCB-可溶含量  $x$  (重量) 满足关系式 (IV)，优选关系式 (IV')，更优选关系式 (IV'')：

$$x < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 2.0 \quad (IV)$$

$$x < 7.4 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 1.0 \quad (IV')$$

$$x < 5.6 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 0.5 \quad (IV'')$$

当密度， $MFR$  和 ODCB-可溶含量满足上述关系式时，表示在整个共聚物中共聚合的  $\alpha$ -烯烃没有分布不均匀。

由下列方法测量在 25℃ 时 ODCB-可溶含量  $x$ 。

把 0.5g 样品加到 20ml ODCB 中。然后将此混合物加热到 135℃，保持 2 小时，使样品完全溶解于 ODCB 中。将溶液冷却到 25℃，并在此温下过夜。使溶液通过聚四氟乙烯过滤器得到滤液作为样品溶液。然后借助于红外光谱仪测定该溶液在  $2925\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰强度，即亚甲基不对称拉伸振动的波数。从先前绘制的校准曲线计算过滤液中样品浓度。从这个数值确定在 25℃ 时 ODCB-可溶含量。

本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物优选在用连续温度升高洗脱分级方法 (TREF) 测定的洗脱温度-被洗脱数量曲线上具有许多峰 (F)。特别地，在高温一侧上的峰位于 85℃ 和 100℃ 之间。此峰的存在说明该共聚物具有较高的熔点并增加了结晶性。所制模制品的耐热性和刚性增强。

图 1 说明根据本发明的特别优选实施例的共聚物的洗脱温度-已洗脱量曲线。图 2 说明具有非常窄组成分布共聚物的洗脱温度-已洗脱数量曲线。

图 2 所示共聚物具有非常窄的组成分布。因而显示出粘度和模量随温度的非常突然的变化。因此，限制了模制这种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的可适用温度和挤出条件，使得难以模压这种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，此外，这种乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的缺陷在于，用它制造的模制品具有不足的耐热性，同时仅在窄的温度范围内呈现适当的热合强度或良好的热粘强度。

*TREF* 是以下列方式进行的。往样品中添加耐热稳定剂。然后在  $135^{\circ}\text{C}$  时将混合物溶于 *ODCB* 中以得到 0.05 重量% 的样品浓度。把 5ml 所加热的溶液倒入填充有玻璃珠的柱内。以  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分}$  的速率使此柱子冷却到  $25^{\circ}\text{C}$ ，使样沉积在玻璃珠表面上。然后以  $50^{\circ}\text{C}/\text{小时}$  速率加热这个柱子，同时使 *ODCB* 流过。在各种温度下，用 *ODCB* 顺序将溶剂中的可溶性样品洗脱。在此操作期间，由测量相对于  $2925\text{cm}^{-1}$  处的吸收（即由红外光谱仪测定的亚甲基的不对称拉伸振动的波数）来连续检测溶液中样品的浓度，从这些浓度数值中，就能得到洗脱温度-已洗脱数量的曲线。

*TREF* 分析法允许从极少量的样品中连续分析洗脱速率随温度的变化。因此，能够检测由分级法不能检测的相对精细的峰。

作为本发明乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物另一个优选的特性，它优选呈现不大于 0.4ev 的电活化能 (*G*)，优选不大于 0.3ev，更优选不大于 0.25ev。如果乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的电活化能量超过 0.4ev，带电荷载体（例如离子和电子）的数量和流动性大大增加，这种增加随着温度的升高趋于损坏热和化学稳定性。

与常用聚乙烯材料的相比，上述电活化能非常小。因此认为本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物具有特殊结构，以使其内所含带电荷载体的数量和流动性不受温度的影响。

活化能是包括在 *Arrhenius* 方程中的常数之一，它代表在迁移现象过程中速率常数随温度的变化。它相当于在朝着从原始体系经过过渡态产生的体系过程中进渡态和原始体系之间能量之差。特别地，在表示电流与温度的关系的 *Arrhenius* 方程中使用电活化能。活化能越小，电流与温度的关系就越小。

根据本发明的电活化能可由下列方程 (*Arrhenius* 方程) 确定：

$$I \propto \exp(-U/KT)$$

式中：I 为电流；U 为活化能；K 为 Boltzmann 常数；T 为绝对温度。

用在室温 (20°C) 时和在 90°C 时的电流数值作为上述方程中的 I，就得出本发明的电活化能。

本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物具有的如上所定义的电活化能不大于 0.4eV，以显著呈现优良的电性能。例如，本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物在 20°C 时可以呈现不小于  $10^{16}\Omega\text{cm}$  的体电阻，优选不小于  $10^{17}\Omega\text{cm}$ ，更优选不小于  $10^{18}\Omega\text{cm}$ 。本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物具有高体电阻和低活化能的事实表明该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物具有这样的结构，即带电荷载体例如离子或电子的含量或流动性小。

本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物优选为在由使得下列成份 (I) - (4) 相互接触方法制得的催化剂 (H) 存在下，聚合烯烃而得到的共聚物：

(1) 一种由  $M_e^1 R_p^1 R_q^2 (OR^3)_r X_{4-p-q-r}^1$  表示的化合物, 其中  $R^1$  和  $R^3$  各独立代表  $C_{1-24}$  烃基或三烷基甲硅烷基基团;  $R^2$  代表 2, 4-戊二酮根配位体, 二苯甲酰基甲烷根 (*dibenzoylmethanate*) 配位体, 苯甲酰基丙酮根配位体, 或其衍生物;  $X^1$  代表卤素原子,  $Me^1$  代表 Zr、Ti 或 Hf; 及  $p$ 、 $q$  和  $r$  各自代表满足下列关系  $0 < p < 4$ ,  $0 < q < 4$ ,  $0 < r < 4$ , 和  $0 < (p+q+r) < 4$  的整数;

(2) 一种由  $Me^2 R_m^4 (OR^5)_n X_{n-m-n}^2$  代表的化合物, 其中  $Me^2$  代表 I、II 或 III 族元素;  $R^4$  和  $R^5$  各独立代表  $C_{1-24}$  烃基;  $X^2$  代表氢原子或卤族原子, 只要当  $X^2$  代表氢原子时,  $Me^2$  代表 III 族元素;  $Z$  代表  $Me^2$  的价数及  $m$  和  $n$  各自代表满足关系  $0 < m < Z$ ,  $0 < n < Z$ ,  $0 < (m+n) < Z$  的整数;

(3) 一种具有二个或更多共轭双键的有机环状化合物; 及

(4) 至少一种改性的有机铝氧化合物和各具有 Al-O-Al 键的硼化合物。

由通式  $M_e^1 R_p^1 R_q^2 (OR^3)_r X_{4-p-q-r}^1$  代表作为前述催化剂成分 (1) 的化合物中的  $Me^1$  代表 Zr、Ti 或 Hf。不限制这些过渡金属的种类, 可以结合使用多组这些过渡金属。特别优选包括给予共聚物良好的耐候性的 Zr。  $R^1$  和  $R^3$  各代表一个  $C_{1-24}$ , 优选  $C_{1-12}$ , 更优选  $C_{1-8}$  烃基。这类烃基团的具体例子包括烷基基团 (例如: 甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基), 链烯基基团 (例如: 乙烯基

和烯丙基), 芳基基团 (例如: 苯基、甲苯基、二甲苯基、茛基、茛基和萘基), 和芳烷基基团 (例如: 苯甲基、三苯甲基、苄基, 苄烯基、二苯甲基、苄丁基和 *neophyl*), 这些烃基基团可以是支化的。  $R^2$  代表 2, 4-戊二酮根配位体、二苯甲酰基甲烷根 (*dibenzoylmethanate*) 配位体、苯甲酰基丙酮根配位体或者其衍生物。  $X^1$  表示卤原子, 例如氟、碘、氯和溴。下标  $p$ 、 $q$  和  $r$  满足关系:  $0 < p < 4$ ,  $0 < q < 4$ ,  $0 < r < 4$ , 和  $0 < (p+q+r) < 4$ 。

由通式 所代表的化合物作为催化剂成份 (I) 的实例包括: 四甲基锆、四乙基锆、四苄基锆、四苯氧基锆、三丙氧基一氯化锆、二丙氧基二氯化锆、四丁氧基锆、三丁氧基一氯化锆、二丁氧基二氯化锆、四丁氧基钛和四丁氧基铪。包含 2, 4-戊二酮根配位体化合物的例子包括: 四 (2, 4-戊二酮根) 合锆、一氯化三 (2, 4-戊二酮根) 合锆、二氯化二 (2, 4-戊二酮根) 合锆、三氯化 (2, 4-戊二酮根) 合锆、二乙氧基二 (2, 4-戊二酮根) 合锆、二正丙氧基二 (2, 4-戊二酮根) 合锆、二正丁氧基二 (2, 4-戊二酮根) 合锆、二苄基二 (2, 4-戊二酮根) 合锆和 *Zirconium di* (2, 4-*pentadionate*) *dinephyl*。包含二苯甲酰基甲烷根 (*methanate*) 配位体的化合物的例子包括四 (二苯甲酰基甲烷根) 合锆、二乙氧基二 (二苯甲酰基甲烷根) 合锆、二正丙氧基二 (二苯甲酰基甲烷根) 合锆和二正丁氧

基二 (二苯甲酰基甲烷根) 合锆。包含苯甲酰丙酮根 配位体化合物的例子包括四 (苯甲酰丙酮根) 合锆、二乙氧基二 (苯甲酰基丙酮根) 合锆、二正丙氧基二 (苯甲酰基丙酮根) 合锆和二正丁氧基二 (苯甲酰基丙酮根) 合锆。这些化合物可以以混合料形式使用。

在由通式  $Me^2R_m^4(OR^5)_nX^2_{Z-m-n}$  代表的化合物作为前述催化剂成份 (2) 中的  $Me^2$  表示属于 I、II 和 III 族的元素, 例如锂、钠、钾、镁、钙、锌、硼和铝。  $R^4$  和  $R^5$  各代表  $C_{1-24}$ , 优选  $C_{1-12}$ , 更优选  $C_{1-8}$  烃基基团。这些烃基基团的具体例子包括: 烷基基团 (如: 甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基)、链烯基基团 (如: 乙烯基和烯丙基)、芳基基团 (例如: 苯基、甲苯基、二甲苯基、茛基、茛基和萘基) 及芳烷基基团 (例如: 苄基、三苯甲基、苯乙基、苯乙烯基、二苯甲基、苯基丁基和 neopnyl)。这些烃基基团可以是支化的。  $X^2$  代表氢原子或卤族原子 (例如, 氟、碘、氯和溴), 如果  $X^2$  是氢原子, 限定  $Me^2$  为 III 族元素 (如: 硼和铝)。下标  $Z$  表示  $Me^2$  的价数。下标  $m$  和  $n$  各代表满足关系式  $0 < m < Z$  和  $0 < n < Z$ , 及  $0 < (m+n) < Z$  的整数。

由通式代表化合物作为催化剂成份 (2) 的例子包括: 有机锂化合物 (例如: 甲基锂和乙基锂), 有机镁化合物 (例如: 二甲基镁、二乙基镁、氯化甲基镁氯和氯化乙基镁), 有机锌化合物 (例如: 二甲基锌和二乙基锌) 有机硼化合物 (例如: 三甲基硼和三乙基硼) 和有

机铝化合物（例如：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝、三癸基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、倍半氯化乙基铝、二乙基三乙氧基铝和二乙基氢化铝。

具有二个或更多共轭双键的有机环状化合物作为催化剂成份 (3) 的例子包括： $C_{4-24}$ ，优选  $C_{4-12}$  具有一个或更多环的环状烃化合物，上述环具有二个或更多，优选二个至四个，更优选二个或三个环状共轭双键；前述环状烃化合物部分地被 1 至 6 个烃残基（典型地， $C_{1-12}$  烷基或芳烷基基团）取代的环状烃化合物，具有  $C_{4-24}$ ，优选  $C_{4-12}$  环状烃基团的有机硅化合物，所述环状烃基团具有一个可更多包含两个或更多，优选二至四个，更优选二个或三个共轭双键的环；及具有前述部分地被 1 至 6 个烃残基取代的环状烃基团的有机硅化合物或碱金属盐（钠或锂盐）。特别地，在其分子内任何地方具有环戊二烯结构的有机环状化合物是优选的。

上述化合物优选的例子包括：环戊二烯，茚、萘，和烷基，芳基，芳烷基，烷氧基，芳氧基，及其衍生物。另外，优选使用通过亚烷基基团（具有 2-8 个，优选 2-3 个碳原子）键合（交联）这些化合物而得到的化合物。

具有环状烃基团的有机硅化合物可由下列通式表示：



式中：A 代表前述环状烃基团（例如：环戊二烯基基团，取代的环戊二烯基基团、茛基基团和取代的茛基基团；R 代表氢原子或  $C_{1-24}$ ，优选  $C_{1-12}$  烃残基，例如烷基（例子有甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基），烷氧基基团（例子有甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基），芳基基团（例子有苯基），芳氧基基团（例子有苯氧基）和芳烷基基团（例子有苄基）；及 L 满足关系式  $1 < L < 4$ ，优选  $1 < L < 3$ 。

有机环状烃化合物作为成份 (3) 的具体例子包括： $C_{5-24}$  环多烯或取代的环多烯，例如环戊二烯，甲基环戊二烯，乙基环戊二烯，1, 3-二甲基环戊二烯，茛，4-甲基-1-茛，4, 7-二甲基茛，环庚三烯，甲基环庚三烯，环辛三烯，莰，茛和甲基茛，一环戊二烯基硅烷，二环戊二烯基硅烷，三环戊二烯基硅烷，一茛基硅烷，双茛基硅烷，和三茛基硅烷。

包含 Al-O-Al 键的改性有机铝氧化合物作为催化剂成份 (4) 是由有机铝化合物与水反应得到的，它是由烷基铝化合物与水反应得到的、常称为铝氧烷的改性有机铝氧化合物。改进的有机铝氧化物一般具有 1 至 100 个 Al-O-Al 键/每个分子，优选具有 1 至 50 个 Al-O-Al 键/每个分子。改性的有机铝氧化合物可以是线性或环状的。

有机铝化合物与水的反应一般在惰性烃中进行。优选惰性烃的例子包括：脂族烃，脂环烃和芳烃，例如戊

烷、己烷、庚烷、环己烷、苯、甲苯和二甲苯。

待反应的水与有机铝化合物的比率（水 / Al 摩尔比）一般为 0.25 / 1 至 1.2 / 1，优选为 0.5 / 1 至 1 / 1。

在本发明中，由使前述催化剂成份 (1) 至 (4) 互相接触得到的催化剂可以载在无机载体和 / 或粒状聚合物载体上，以提供聚合反应用催化剂。只要在制备本发明催化剂过程中能保持预定形状，无机载体可以为任何形状，如粉末、颗粒、小片、薄片和纤维。无论无机载体的形状如何，无机载体的最大长度一般为 5 至 200 $\mu\text{m}$ ，优选为 10 至 100 $\mu\text{m}$ 。无机载体优选是多孔的。一般来说，无机载体通常具有表面积为 50 至 1000 $\text{m}^2/\text{g}$  和孔隙体积为 0.05 至 3 $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

本发明无机载体的例子包括：碳物质、金属、金属氧化物、金属氯化物、金属碳酸盐或其混合物。在使用前，一般在 200 $^{\circ}\text{C}$  至 900 $^{\circ}\text{C}$  时，在空气或惰性气体（如氮气和氩气）中煅烧所述无机材料。

要掺入无机载体的金属例子包括：铁、铝和镍。金属氧化物的例子包括 I 族至 VIII 族金属的单一氧化物或复合氧化物。这些金属氧化物的具体例子包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  和  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 。表示金属氧化物的前述式子不是分子式，而仅表示金属氧化物的组

成。换言之，不特别限制在此要使用的复合氧化物的结构和组成。在此要使用的金属氧化物可以具有少量的吸附在其上的水含量，也可含有少量的杂质。

金属氯化物优选的例子包括碱金属和碱土金属氯化物。特别地，优选  $MgCl_2$  和  $CaCl_2$ 。金属碳酸盐的优选例子包括碱金属和碱土金属碳的盐。该金属碳酸盐的具体例子包括碳酸镁、碳酸钙和碳酸钡。碳物质的例子包括炭黑和活性碳。

在本发明中，可以优选使用任何前述无机载体。特别地，优选使用金属氧化物，如二氧化硅和氧化铝。

另一方面，在此使用的粒状聚合物载体可以是热塑性树脂，或者是热固性树脂，只要在在制备催化剂及聚合反应期间，它不熔化而保持固态即可。颗粒聚合物载体的颗粒直径一般为 5 至 2,000 $\mu m$ ，优选为 10 至 100 $\mu m$ 。不特别限制聚合物载体的分子量，只要在催化剂制备和聚合反应期间，聚合物能以固体形式存在即可。因而，聚合物分子量范围可以从低值至超高值。

待使用聚合物作为粒状聚合物载体的具体例子包括乙烯聚合物，乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，丙烯共聚物，各种聚烯烃，如聚 1-丁烯（优选具有 2 至 12 个碳原子），聚酯，聚酰胺，聚氯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚苯乙烯，聚降冰片烯，各种天然高分子化合物，及其混合物。

可以按原状使用上述无机载体和 / 或粒状聚合物载

体。优选地，在使用以前，预先使这些载体与有机铝化合物或与具有  $Al-O-Al$  键的改性有机铝氧化合物接触。

本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的制备可由气相法、淤浆法、溶液法或类似的方法完成，但不限制于单级法、多级法等。气相法是优选的。

本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物具有相对宽的组成分布，尽管它的分子量分布窄；呈现优良的机械性能、可模塑性、光性能、电性能和低温热封性能；且适用于制备薄膜或各种模制品。特别地，该共聚物优选用作由 T-模头模塑法和吹胀模塑法制成的薄膜，例如包装薄膜和层压制品的原料薄膜；层压制品的热合层；电绝缘材料；及用于各种容器的材料。

由用前述催化剂 (H) 聚合而制备的本发明乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物呈现特别优良的热稳定性和化学稳定性。这类共聚物的生锈试验结果低于常用树脂，一般为 5.0mg 或更小，优选为 3.0mg 或更小。所以，当这类共聚物用作包装材料和适用于供微波炉使用的容器，或用作电气元件、电气部件等的时候，呈现优良的性能。另外，此共聚物普通用途所需的化学稳定性优良。因而此共聚物适用于食品、卫生和医药包装材料。

以下列方式进行在此所用的生锈试验：

在 230℃ 油浴上，以氮气流加热 3 小时，使粒状样品熔化。将表面积为  $50cm^2$  的软铁片浸入已熔化树脂中 2 小时。然后从熔化树脂中取出此软铁片。剥掉附在软

铁片上的树脂。使铁片在  $80^{\circ}\text{C}$ – $90\% \text{RH}$  恒定温度–湿度浴下停放 20 小时以加速生锈。在干燥器中用硅胶干燥此铁片 1 天。测量软铁片增加的重量作为所产生的生锈量。

本发明的第二方面就是聚烯烃树脂组合物，它包含 (a) 不小于 2 重量%的本发明第一方面的乙烯– $\alpha$ –烯烃共聚物及 (b) 不大于 98 重量%的聚烯烃。前述聚烯烃 (b) 优选为不同于满足 (A) 至 (E) 需要的乙烯– $\alpha$ –烯烃共聚物的乙烯聚合物或共聚物 (b)。

本发明其它乙烯聚合物 (b) 可以由高压游离基聚合反应制得的乙烯– $\alpha$ –烯烃共聚物或乙烯聚合物或共聚物。所述乙烯聚合物的第一个优选实施例 ( $b_1$ ) 是在 Ziegler 催化剂或 Phillips 催化剂 (此后一般称作“Ziegler 催化剂”) 存在下，由常规离子聚合反应制得的各具有密度为  $0.86$  至  $0.97\text{g}/\text{cm}^3$  的乙烯均聚物和乙烯– $\alpha$ –烯烃共聚物。这类乙烯– $\alpha$ –烯烃共聚物的具体例子包括高密度聚乙烯 (HDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和极低密度聚乙烯 (VLDPE)

在 Ziegler 催化剂存在下制得的本发明高密度聚乙烯、中密度聚乙烯和低密度聚乙烯 (HDPE、MDPE、LLDPE) 具有密度为  $0.91$  至  $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选为  $0.91$  至  $0.94\text{g}/\text{cm}^3$  (LLDPE)，MFR 为  $0.1$  至  $20\text{g}/10$  分，优选为  $0.3$  至  $15\text{g}/10$  分及  $M_w/M_m$  为  $2.5$  至  $7$ ，优选为  $3$  至  $5.5$ 。

在 Ziegler 催化剂存在下制得的本发明极低密度聚乙烯 (VLDPE) 具有密度为  $0.86$  至  $0.91\text{g/cm}^3$ , 优选为  $0.88$  至  $0.91\text{g/cm}^3$ , 及 MFR 为  $0.1$  至  $20\text{g}/10$  分, 优选为  $0.3$  至  $15\text{g}/10$  分。

极低密度聚乙烯 (VLDPE) 包含呈现介于线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和 乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶 (EPR, EPDM) 之间性质的聚乙烯。优选密度为  $0.86$  至  $0.91\text{g/cm}^3$ , 由差示扫描量热法测量的最大峰温度 ( $T_m$ ) 不低于  $60^\circ\text{C}$  和沸腾正己烷-不溶含量不小于  $10$  重量% 的特殊的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。它是由在至少由一个包含钛和 / 或 钒固体催化剂成份与有机铝化合物制成的催化剂存在下聚合制得的树脂, 该树脂包含由线性低密度聚乙烯形成的高结晶部分和由 乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶形成的无定形部分的结合。此树脂呈现良好平衡的前面部分所固有的优良机械强度和耐热性及后面部分所固有的优良的橡胶弹性和低温耐冲击性能。

在 Ziegler 催化剂存在下制备的 乙烯- $\alpha$  烯烃共聚物中包括的  $\alpha$ -烯烃具有  $3$  至  $12$  个, 优选  $3$  至  $10$  个碳原子。这种  $\alpha$ -烯烃的具体例子包括丙烯、丁烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1、癸烯-1 和十二碳烯-1。

在共聚物中上述  $\alpha$ -烯烃含量为优选不大于  $40$  摩尔 %。

本发明的其它乙烯聚合物的第二优选例子 ( $b_2$ ) 是由高压游离自由基聚合反应制得的低密度聚乙烯、乙烯-

乙烯基酯共聚物，或乙烯与  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸或其衍生物的共聚物。

前述低密度聚乙烯 (LDPE) 一般具有 MFR 为 0.1 至 20g/10 分，优选为 0.2 至 15g/10 分。如果低密度聚乙烯的 MFR 落入这个范围内，所得组合物呈现足以形成薄膜的熔体张力。前述低密度聚乙烯具有密度一般为 0.91 至 0.94g/cm<sup>3</sup>，优选为 0.912 至 0.935g/cm<sup>3</sup>，更优选为 0.912 至 0.930g/cm<sup>3</sup>，及熔体张力为 1.5 至 25g，优选为 3 至 20g。熔体张力是树脂弹性性能之一。能容易地将具有落入此范围内熔体张力的树脂加工成薄膜。

前述低密度聚乙烯具有  $M_w/M_n$  一般为 3.0 至 10，优选为 4.0 至 8.0。

能在本发明中使用的乙烯-乙烯基酯共聚物是主要包含由高压游离自由基聚合反应制备的乙烯-乙烯基酯单体共聚物，其中乙烯基单体的例子如丙酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、己酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、十二酸乙烯酯、十八酸乙烯酯和三氟醋酸乙烯酯。在这些乙烯基酯单体中，特别优选是醋酸乙烯酯 (EVA)。优选包含 50 至 99.5 重量% 乙烯、0.5 至 50 重量% 乙烯基酯和 0 至 49.5 重量% 的其它可共聚不饱和单体的共聚物。特别地，乙烯酯含量为 3 至 20 重量%，优选为 5 至 15 重量%。

这些共聚物具有 MFR 一般为 0.1 至 20g/10 分，优选为 0.3 至 10g/10 分，及熔体张力为 2.0 至 25g，优选

为 3 至 20g。

能用于本发明的乙烯与  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸或其衍生物的共聚物具有代表性的例子包括乙烯-甲基丙烯酸或其烷基酯的共聚物。共聚单体的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。其中特别优选烷基酯，如(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯 (EEA)。特别地，(甲基)丙烯酸酯含量为 3 至 20 重量%，优选为 5 至 15 重量%。

这些共聚物一般具有 MFR 为 0.1 至 20g/10 分，优选为 0.3 至 10g/10 分，及熔体张力 2.0 至 25g，优选为 3 至 20g。

聚烯烃树脂 (b) 的混合比例可以随树脂组合物的用途而变化。例如，在特别需要乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 (a) 的优良强度，热合性能和电性能领域中，乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 (a) 可以是主要成份；反之在主要考虑经济效益和可模塑性领域中，可以大量使用聚烯烃树脂 (b)。

本发明第三方面就是包含根据本发明第一方面的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的薄膜，或根据本发明第二方面的树脂组合物。

当需要提供本发明薄膜改进的透明性、低温热合性、机械强度、抗粘连性和抗迁移性时，薄膜优选仅包含 (a) 根据本发明的乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物或包含该作为主要成份的共聚物的组合物。当需要考虑可模塑性或经济性，同时在一定程度上保持这些性能组份 (a) 优选与组份 (b) 共混。如果组分 (a) 与组份 (b) 共混，组份 (a) 的用量可以为不小于 20 重量%，而组份 (b) 的用量可以为不大于 80 重量%。如果需要提供薄膜良好平衡可模塑性，同时保持机械强度、低温热合性能和透明性，以 50 至 98 重量%的用量，优选以 60 至 90 重量%的用量掺入组分 (a)，而以 2 至 50 重量%的用量，优选以 10 至 40 重量%的用量掺入组份 (b)。如果组份 (a) 含量低于 20 重量%且组份 (b) 含量超过 80 重量%，所制薄膜可能有不能达到其低温热合性能和粘连性能的缺陷。

可通过由吹膜挤出法、T-模头挤出法或类似方法加工前述组份 (a) 和 / 或组份 (b) 生产本发明的薄膜。由此模塑的薄膜呈现优良的润滑性能、抗粘连性、低温热合性、透明性和机械强度。此薄膜几乎不易于使树脂成份迁移到所包装的内容物中。能各自将薄膜加工成各种包装材料、包装袋或容器。通过充分利用它的优良的热合性，该薄膜在热合方面可以发现用途。虽然取决于目的，薄膜厚度一般为 3 至 500  $\mu\text{m}$ 。

本发明的第四方面是包含根据本发明第一方面的乙

烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或包含根据本发明第二方面的树脂组合物的层压制品。本发明的层压制品是包含一层乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或树脂组合物与一层其它材料，优选阻气性材料层的多层层压制品。

待层压的其它材料可以随所需目的变化。这些具有阻气性能材料的例子，例如用于食品包装材料包括阻气性材料，例如聚酰胺树脂（如：尼龙-6、尼龙-6, 6），聚酯树脂（如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯），乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的皂化产物，1, 1-二氯乙烯树脂，聚乙烯醇树脂，聚碳酸酯树脂，给这些树脂镀铝制得的材料，及金属（例如铝和铜）箔。包含乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或该树脂组合物和所述一种阻气性材料的层压制品适用于生产食物、医药、衣服等用的容器。待层压的其它材料的例子包括用于增强回缩性（例如用于制造自支撑容器或以高速度制造袋）的材料，例如高密度聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯-1。此外，二种或多种这些材料可以合适地互相层压。

用于层压这些材料方法的例子包括挤出层压法、干层压法、砂磨层压法、T-模头共挤出法和吹膜共挤出吹胀法。对于本发明的薄膜，干层压法是特别优选的。当使用T-模头共挤出法、共挤出法或类似方法时，把用具有极性基团（例如马来酸酐）单体或含离子键的聚合物树脂或其混合物接枝改性的LLDPE用作中间粘合层。

在本发明的层压制品中，本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共

聚物或该树脂组合物的层优选为热合层。热合层需呈现优良的低温热合性和热合强度。热合层的层压厚度取决于目的。一般为 3 至 250 $\mu\text{m}$ ，优选为 5 至 200 $\mu\text{m}$ ，更优选为 10 至 180 $\mu\text{m}$ 。可以进一步将如此层压的薄膜与具在厚度为 3 至 200 $\mu\text{m}$  的基薄膜或与具有类似于基薄膜厚度的许多薄膜层压。

本发明层压制品另一个实施方案包括：具有优良热合性和回缩性的多层膜（该膜包含本发明的薄膜作为表层和中密度聚乙烯作为内层；具有优良热合性能的廉价多层膜（该膜包含本发明的薄膜作为表层及再生聚乙烯作为内层）；及其结合。

根据本发明的薄膜或层压制品优选包含掺入其内的脂族酰胺 (c)，其用量对每 100 重量份的根据本发明的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或本发明包含乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 (a) 和聚烯烃树脂 (b) 的树脂组合物，为 0.03 至 0.25 重量份。

在本发明中使用脂族酰胺 (c) 的目的是为了改进上述薄膜的润滑性能。因此，能提供剥离性和润滑性几乎不易损坏的层压薄膜。

当使用上述脂族酰胺时，应注意防止脂族酰胺对在本发明的共聚物或该树脂组合物的薄膜与基薄膜之间粘合性的不利作用。在脂族酰胺当中，可以以各自用量为 0.01 至 0.2 重量份共混具有熔点为 65 $^{\circ}\text{C}$  至 90 $^{\circ}\text{C}$  的 ( $c_1$ ) 不饱和脂族双酰胺和 ( $c_2$ ) 不饱和脂族酰胺，条件是

( $c_1$ ) 和 ( $c_2$ ) 的总用量为 0.03 至 0.25 重量份, 以使所制薄膜具有增强的润滑性能, 而不削弱对基薄膜的粘合性。因此, 优选使用这些脂族酰胺以提供特别适用于干层压的薄膜。

前述不饱和脂族双酰胺 ( $c_1$ ) 的例子包括亚乙基双油酸酰胺、亚乙基双芥酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、 $N, N'$ -二油酸己二酰胺和  $N, N'$ -二油酸癸二酰胺。掺入上述不饱和脂族双酰胺的量对每 100 重量份树脂成份为 0.01 至 0.2 重量份。如果上述不饱和脂族双酰胺的量低于 0.01 重量份, 所得树脂趋于呈现润滑性和抗粘连性降低。如果上述不饱和脂族双酰胺的用量超过 0.2 重量份, 所得树脂趋于不利地呈现对所述层的层压材料的粘合性降低。

借助于差示扫描量热法 (DSC) 同时以  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  的速率升高温度。测量具有熔点为  $65^{\circ}\text{C}$  至  $90^{\circ}\text{C}$  的不饱和脂族酰胺 ( $c_2$ ) 的熔点。

这种不饱和脂族酰胺的例子包括芥酸酰胺和油酸酰胺。如果不饱和脂族酰胺的熔点低于  $65^{\circ}\text{C}$ , 所得树脂趋于不利地呈现降低的抗粘连性。如果不饱和脂族酰胺的熔点超过  $90^{\circ}\text{C}$ , 则不利的是所得树脂趋于未能呈现足够改进的润滑性能。待掺入的不饱和脂族酰胺 ( $c_2$ ) 的用量一般对每 100 重量份树脂成份为 0.01 至 0.2 重量份, 条件是组份 ( $c_1$ ) 和组份 ( $c_2$ ) 的总量一般为 0.03 至 0.25 重量份。如果组份 ( $c_2$ ) 的用量低于 0.01 重量份,

所得树脂趋于呈现不足的润滑性能。如果组份 ( $c_2$ ) 的用量超过 0.25 重量份, 所得树脂趋于呈现对层压材料不足的粘附性。如果组份 ( $c_1$ ) 和组份 ( $c_2$ ) 的总用量低于 0.03 重量份, 所得树脂趋于呈现不足的润滑性能和抗粘连性。如果组份 ( $c_1$ ) 和组份 ( $c_2$ ) 的总用量超过 0.25 重量份, 所得树脂趋于呈现对层压材料不足的粘附性。

本发明第五方面就是包含根据本发明第一方面的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或包含根据本发明第二方面的树脂组合物的电绝缘材料。

本发明的第六方面是包含在其上具有绝缘层的导线的电力电缆, 该绝缘层包含根据本发明第五方面的电绝缘材料。

在根据本发明的电绝缘材料中, 要掺入的其它聚烯烃 ( $b$ ) 的用量为基于乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 ( $a$ ) 和其它聚烯烃 ( $b$ ) 的总量的 0 至 98 重量%。当需要保持乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 ( $a$ ) 的优良电性能时, 优选以 70 至 100 重量%的用量掺混乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 ( $a$ )。当需要充分利用聚烯烃 ( $b$ ) 的可模塑性或经济性时, 优选以 2 至 70 重量%的用量掺混乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 ( $a$ )。

如后面所述如果在使用之前交联电绝缘材料, 优选分别以 10 至 30 重量%和 70 至 90 重量%的用量掺混乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 ( $a$ ) 和其它聚烯烃 ( $b$ )。

当根据本发明的前述乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 ( $a$ ) 呈现不大于 0.4eV 的电活化能时, 它作为电绝缘材料是有效

的。具有电活化能不大于 0.4ev 的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物呈现如前所述优良的电性能。

根据本发明的电绝缘材料可以用作电容器、X 射线发生器中的高电压部件，各种测量仪器、干或湿电池容器、各种印刷板、各种连接器、电路电线，以及操作高电压的球体或工具的绝缘材料。

本发明的电力电缆包括包含前述电绝缘材料的绝缘层，优选交联的前述电绝缘材料。

前述电力电缆的具体例子包括一种包含用绝缘层包覆导体的电力电缆，该绝缘层至少包含交联的本发明绝缘材料。必要时，导体可由电线装配成。可在导体和绝缘层之间插入半导体层。在绝缘层外面可提供阻燃树脂层。

本发明电绝缘材料特别对高电压产生显著的影响。

在本发明电力电缆中，当包覆时，优选交联绝缘层。为了交联绝缘层，可加热先前已包含掺入其内的自由基生成剂的绝缘材料，以使其交联。另一方面，绝缘材料可以辐射交联。

自由基生成剂的例子包括过氧化物，如过氧化苯甲酰，过氧化月桂酰，过氧化二枯基，氢过氧化叔丁基， $\alpha$ - $\alpha$ -双（叔丁基过氧二异丙基）苯，过氧化二叔丁基，2, 5-二甲基-2, 5-二（叔丁基过氧）己烷，2, 5-二甲基-2, 5-二（叔丁基过氧）己炔和偶氮二异丁腈，2, 3-二甲基-2, 3-二苯基丁烷，2, 3-二乙基-2, 3-二苯

基丁烷，2，3-二乙基-2，3-二（对甲基苯基）丁烷，和2，3-二乙基-2，3-二（溴代苯基）丁烷。

在前述自由基生成剂中优选为2，5-二甲基-2，5-二（叔丁基过氧）己烷，2，5-二甲基-2，5-二（叔丁基过氧）己炔，和过氧化二枯基。要掺入的所述自由基生成剂的用量对每100重量份树脂组份一般为0.01至5重量份，优选为0.1至3重量份。

可使已模制的绝缘层在水浴或诸如此类中冷却或强制冷却。优选应以相对低的速率冷却已模制的绝缘层以避免在绝缘层中产生孔隙。

根据本发明的交联绝缘材料呈现优良的绝缘性能和弹性，因而最适用于电缆的包复。可广泛使用该交联绝缘材料，无论它是否用作直流电或交流电电源。根据本发明的交联绝缘材料呈现体电阻与温度的关系小，并呈现优良的电性能，因而能用于高电压直流电力电缆。

将以下列实施例进一步说明本发明，但不限制本发明。

在实施例1-10和比较例1-8中所用的测试方法如下：

测试物理性能的方法

密度：

按JISK6760测试。

MFR：

按JISK6760测试。

用 DSC 测量:

用热压机将试样模制成 0.2mm 厚的薄片。冲压此片制成重量约为 5mg 的样品。然后使样品在 230℃ 下停放 10 分钟。以 2℃ / 分的速率将样品冷却至 0℃, 再以 10℃ / 分的速率将其加热到 170℃。在所得最大温度峰顶端处的温度表示最大峰温度  $T_m$ 。

$M_w / M_n$ :

GPC: Waters 150 型

溶剂: ODCB 135℃

柱: GMHHR-H (S), 可以从 Tosol 有限公司购得。

NMR:

借助于从 Jeol 有限公司购买的 GX-270 用 ODCB 在 135℃ 时测量。

吹塑薄膜

造粒由聚合反应制得的共聚物粉末。由装有直径为 100mm 和模唇间隙为 2mm 的模头的 LLDPE 膜制机, 以 1.9 的吹塑速率, 20m / 分的引出速度和 200℃ 的模塑温度, 加工该粒料共聚物以生产厚度为 30μm 的薄膜。

薄膜性能的评价

落镖冲击强度:

按 ASTM D 1709 测量。

拉伸模量:

把试样置于拉伸试验机上, 以 5mm / 分的速率拉

伸，从当试样以 1% 伸长时的应力和截面积确定拉伸模量。

雾度：

按 ASTM D1003-61 测量。

光泽度：

按 JISZ8741 测量。

热粘性：

将醚结合层剂涂于 15 $\mu$ m 厚的尼龙基薄膜上。把由前述膜塑方法制备的共聚物薄膜干层合在尼龙基薄膜上，就得到复合薄膜。然后将所制薄膜切成 25mm 宽的小条。用装有 5mm 宽热合棒的热板型热合试验机夹持小条。通过滑轮从该复合薄膜的一端悬挂一个 45g 的负荷。以  $1.96 \times 10^5$  Pa (2kg/cm<sup>2</sup>) 热合压力热合一组两片复合薄膜 0.5 秒钟。打开热合棒就完成了热合。同时负荷该膜以剥离已热合的区域。在各种温度下进行热合，然后确定温度与剥离距离之间的关系。能确定的热合区域时的温度范围越宽（该热合区域以短距离剥离），热粘性能越好。

片材模塑方法

借助于辊使共聚物均匀化，然后切成小片。在 180°C 下模压小片就制得薄片。

用注塑法模塑试样的条件

机器

注塑机：JSW100（合模力：100 吨），可从 Japan Steel Works, Ltd. 购得。

树脂模塑温度: 220℃

缓冲模塑模具温度: 50℃

薄片和注塑模制试样的评定

拉伸冲击试验:

按 ASTM D1822 测定

拉伸模量:

将试样置于拉伸试验机上, 然后以 5mm/分的速率拉伸。从当试样以 1% 伸长时的应力和截面积确定拉伸模量。

拉伸屈服强度、断裂强度、拉伸伸长:

按 JIS 6760 测量。

由下列聚合反应方法制备实施例 1-5 中所用试样 A1-A5。

固体催化剂的制备

把纯甲苯放入装备有电磁感应搅拌器、处于氮气气氛中的催化剂制造器 (No.1) 内。将 28g 二氯二丙氧基合锆 ( $Zr(Opr)_2Cl_2$ ) 和 48g 甲基环戊二烯装入催化剂制造器内。然后把 45g 三癸基铝滴加到体系中, 同时使体系温度保持在 0℃。在滴加完成以后, 搅拌此反应体系, 同时使其温度保持在 50℃ 16 小时以制得溶液 A。分别地把纯甲苯放入装备有搅拌器、处于氮气气氛中的催化剂制造器 (No.2) 内。往催化剂制造器内倒入溶液 A 和 6.4 摩尔甲基铝氧烷的甲苯溶液以实现反应。因此得到溶液 B。

其次，将纯甲苯放入装备有搅拌器、处于氮气气氛中的催化剂制造器 (No.1) 内。然后往体系中加入 1400g 已在 400℃ 的煅烧预定时间的二氧化硅 (二氧化硅可从 *Fuji Davison Co., Ltd* 购买；级别：#952；表面积：300m<sup>2</sup>/g)。往反应混合物中加入总量溶液 B。在室温下搅拌此反应混合物。往反应混合物中吹入氮气以除去其中的溶剂。结果，制得具有良好流动性的固体催化剂粉末作为催化剂 C。

#### 试样 A<sub>1</sub> 的制备

借助于连续流化床气相聚合反应设备，在 70℃ 聚合反应温度和  $1.96 \times 10^6$  Pa (20kgf/cm<sup>2</sup>G) 总压条件下共聚合乙烯和 1-丁烯。此体系中气体组成是：1-丁烯 / 乙烯摩尔比为 0.12，乙烯浓度为 60 摩尔%。用连续供给催化剂 C 来实现该聚合反应。为了保持体系中气体组成恒定不变，应连续供入体系各种气体。

由此制得的共聚物的物理性能列于表 1 中。

#### 试样 A<sub>2</sub> 的制备

以与 A<sub>1</sub> 相同方法完成聚合反应，不同的是改变 1-丁烯 / 乙烯摩尔比率。与实验结果一起将由此制得共聚物的物理性能列于表 1 中。

#### 试样 A<sub>3</sub>-A<sub>5</sub> 的制备

用与 A<sub>1</sub> 相同的方法完成聚合反应，不同的是将共聚单体改成 1-戊烯、1-己烯和 4-甲基-戊烯-1 以分别制备试样 A<sub>3</sub>-A<sub>5</sub>。与实验结果一起将由此制得共聚物的物理

性能列于表 1 中。

#### 试样 $A_6$ - $A_9$ 的制备

用与  $A_1$  相同的方法完成聚合反应，不同的是改变 1-丁烯 / 乙烯摩尔比率。与实验结果一起将由此制得聚合物的物理性能列于表 2 至 4 中

#### 试样 $B_2$ 的制备

在其内空气已被氮气置换的装有搅拌器的 50 升压力反应器内装入 25 毫升纯甲苯。再往此反应器内容物中加入 183g 丁烯-1。然后往反应混合物中以使 Zr 的用量达到 0.33mmol 的用量加入双（正丁基环戊二烯基）二氯化锆和甲基铝氧烷（MAO）的混合料（Al / Zr 摩尔比为 500）。加热反应混合物至 80℃ 温度。以使压力达到  $8.82 \times 10^5$  Pa (9kg/cm<sup>2</sup>G) 的方式往已引发反应混合物的聚合反应的反应器内加入乙烯。聚合反应持续 1 小时，同时以连续聚合乙烯的方法保持总压至  $8.82 \times 10^5$  Pa (9kg/cm<sup>2</sup>G)。由此制得共聚物。与实验结果一起将由此制得共聚物的物理性能列于表 1 中。

#### 试样 $B_5$ 的制备

遵循  $B_2$  的聚合程序，不同的是加入 410g 1-丁烯。与实验结果一起将由此制备共聚物的物理性能列于表 3 中。

其它试样  $B_1$ 、 $B_3$ 、 $B_4$  和  $B_6$  是由在四氯化钛或三乙基铝催化剂存在下，气相或淤浆共聚合乙烯和 1-丁烯而制得的 LLDPE 或 VLDPE。与实验结果一起将由此制

备这些共聚物的物理性能列于表 1 至 4 中。

#### 实施例 1-5

表 1 表明由吹胀挤出前述工序制备粒料而生产的薄膜产品各种物理性能的比较。

#### 比较例 1-3

为了与实施例 1-5 进行比较，以与实施例 1-5 同样的方式加工列于表 1 中的树脂。结果列于表 1 中。正如在表 1 中可见，比较例 1 呈现差的落镖冲击强度和透明性。比较例 2 显示低熔点和降低的耐热性。另外，在落镖冲击强度和透明性方面，比较例 3 次于实施例 3 和 4，注意到所用的  $\alpha$ -烯烃种类。

#### 实施例 6 及比较例 4 和 5

测量实施 2 中所制薄膜产品的热粘性能。将此结果与从在比较例 1 和 2 所得薄膜产品确定的比较例 4 和 5 的结果进行比较。结果列于表 3 中。实施例 6 显示在其内以短距离可以剥离热合区域的宽的热合温度范围。

#### 实施例 7 和 8 及比较例 6 和 7

由前述方法模制薄片。对这些薄片进行物理测试。结果列于表 3 中。比较例 6 显示差的拉伸冲击强度。比较例 7 显示差的耐热性。

#### 实施例 9 和 10 及比较例 8

由前述注塑方法模制试样。然后对这些试样进行物理测试。结果列于表 4 中。比较例 8 显示差的拉伸冲击强度和抗张断裂强度。

表 1  
(薄膜测试)

|                           | 实施例   |       |       |       |       | 比较例   |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 1     | 2     | 3     |
| 树脂                        | A1    | A2    | A3    | A4    | A5    | B1    | B2    | B3    |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> )    | 0.911 | 0.919 | 0.918 | 0.92  | 0.918 | 0.922 | 0.921 | 0.923 |
| MFR(g/10分)                | 1.4   | 1.6   | 1.5   | 1.4   | 1.5   | 2.0   | 1.2   | 1.1   |
| 共聚单体                      | C4    | C4    | C5    | C6    | isoC6 | C4    | C4    | C6    |
| Mw/Mn                     | 2.3   | 2.6   | 2.9   | 2.6   | 2.4   | 4.3   | 2.3   | 4.1   |
| Cb                        | 1.16  | 1.27  | 1.31  | 1.38  | 1.34  | 1.60  | 1.05  | 2.10  |
| ODCB(wt%)                 | 2.7   | 0.8   | 1.2   | 1.6   | 1.8   | 3.7   | 0.7   | 5.8   |
| X(计算值)(wt%)               | 6.0   | 3.6   | 3.8   | 3.2   | 3.8   | 2.6   | 2.9   | 2.5   |
| 最大熔点 Tm(℃)                | 115   | 119   | 118   | 119   | 118   | 123   | 113   | 125   |
| TREF峰                     | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    | 单个    | 多个    |
| 落镖冲击强度(g)                 | 306   | 185   | 296   | 319   | 303   | 82    | 142   | 190   |
| 拉伸模量(kg/cm <sup>2</sup> ) |       |       |       |       |       |       |       |       |
| MD                        | 1,310 | 2,010 | 2,140 | 2,590 | 2,210 | 2,090 | 1,810 | 2,390 |
| TD                        | 1,350 | 2,050 | 2,210 | 2,860 | 2,260 | 2,280 | 1,820 | 2,720 |
| 雾度(%)                     | 3.5   | 3.1   | 6.2   | 7.5   | 6     | 5.5   | 3.1   | 12.3  |
| 光泽性(%)                    | 125   | 130   | 102   | 96    | 92    | 110   | 125   | 90    |

表 2

(热粘性测试)

热合区域的剥离长度(mm)

热合温度(℃)

|       | 105 | 110  | 115  | 120 | 125  | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 | 155  | 160  | 170  |
|-------|-----|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| 实施例 6 | 30  | 28.3 | 12.7 | 3.5 | 2.6  | 2.3 | 2   | 2.2 | 3.4 | 4   | 5.2  | 10.5 | 18.5 |
| 比较例 4 | -   | -    | -    | 30  | 23.1 | 8.9 | 5.8 | 5.2 | 5.4 | 6.3 | 7.5  | 9.1  | 14   |
| 比较例 5 | 30  | 30   | 17.2 | 2   | 2.2  | 3.5 | 5.5 | 6.9 | 8.1 | 9.3 | 17.2 | 27.5 | 30   |

表 3

(薄片性能测试)

|                           | 实施例   |       | 比较例   |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                           | 7     | 8     | 6     | 7     |
| 树脂                        | A6    | A7    | B4    | B5    |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> )    | 0.903 | 0.912 | 0.907 | 0.906 |
| MFR(g/10分)                | 4.5   | 4.7   | 4.9   | 4.5   |
| 共聚单体                      | C4    | C4    | C4    | C4    |
| Mw/Mn                     | 2.5   | 2.5   | 4.5   | 2.6   |
| Cb                        | 1.18  | 1.58  | 2.41  | 1.02  |
| ODCB(wt%)                 | 2.4   | 2.1   | 16.3  | 1.5   |
| X(计算值)(wt%)               | 12.2  | 7.4   | 10.0  | 10.4  |
| 最大熔点 Tm(℃)                | 113   | 117   | 118   | 96    |
| TREF峰的数目                  | 多个    | 多个    | 多个    | 单个    |
| 拉 伸 冲 击 强 度               | 910   | 580   | 290   | 1,010 |
| (kgcm/cm <sup>2</sup> )   |       |       |       |       |
| 拉伸模量(kg/cm <sup>2</sup> ) | 710   | 960   | 680   | 570   |

表 4

(注塑试样测试)

|                       | 实施例   |       | 比较例   |
|-----------------------|-------|-------|-------|
|                       | 9     | 10    | 8     |
| 树脂                    | A8    | A9    | B6    |
| 密度( $g/cm^3$ )        | 0.915 | 0.921 | 0.919 |
| MFR( $g/10$ 分)        | 23    | 32    | 26    |
| 共聚单体                  | C4    | C4    | C4    |
| $M_w/M_n$             | 2.6   | 2.7   | 3.8   |
| Cb                    | 1.19  | 1.17  | 1.63  |
| ODCB(wt%)             | 4.1   | 2.6   | 13.5  |
| X(计算值)(wt%)           | 8.6   | 6.2   | 6.9   |
| 最大熔点 $T_m(^{\circ}C)$ | 112.6 | 115.5 | 125   |
| TREF峰的数目              | 多个    | 多个    | 多个    |
| 拉伸冲击强度( $kgcm/cm^2$ ) | 231   | 127   | 99    |
| 拉伸屈服强度( $kg/cm^2$ )   | 83    | 95    | 86    |
| 拉伸断裂强度( $kg/cm^2$ )   | 136   | 125   | 98    |
| 拉伸伸长(%)               | 700   | 750   | 600   |

将在下文中叙述用于实施例 11-20 及比较例 9-11 的测试方法。

#### 物理性能测试

以与实施例 1-10 和比较例 1-8 的相同方法进行所有测试。

#### T-模头模塑薄膜评定方法

雾度:

按 *ASTM D1003* 测量。

拉伸模量:

按 *ASTM D882* 测量。

拉伸冲击强度试验:

按 *ASTM D1822* 测量.测量 *MD*(挤出方向)强度,

抗粘连性:

将两片从薄膜裁剪 20mm 宽的小片全部叠加 5cm 长度。使上述叠加物在 50℃ 烘箱中, 10kg 负荷下停放 48 小时。在室温 (23℃) 和 50% 湿度条件下调整试样 24 小时。然后借助于拉伸试验机, 以 500mm / 分速率拉伸试样以测量负荷。

低温热合性能:

采用热合试验机 (可从 *Tester Sangyo Co., Ltd* 购得), 以 1mm 宽热合棒和在 2kg / cm<sup>2</sup> 压力下热合此试样 1 秒钟, 间隔温度为 5℃, 然后冷却。将热合区域切成 1.5mm 宽的小条。借助于拉伸试验机, 以 300mm / 分速率剥离小条试样。用内推法确定负荷为 500g 时的所需温度。

容器评价方法

柔软性:

目测内容物排出特性。

A: 相对良好

C: 差

耐热性:

使装满蒸馏水的容器在  $121^{\circ}\text{C}$  下, 高压蒸汽消毒 20 分钟。目测上述处理过的容器变形程度,

A: 没变形

B: 轻微变形

C: 明显变形

降落试验:

将 10 个装满已调至  $5^{\circ}\text{C}$  的蒸馏水的容器从 1.2m 高处降落。测定破裂容器的数目。

A: 无破裂容器

B: 1 或 2 个破裂容器。

T-模头薄膜模塑条件

所用设备制造: *Union Plastic Co., Ltd*

挤出机螺杆直径: 30mm

T-模头: 300mm 工作面

螺杆转数 80rpm

挤出速率:  $6.5\text{kg/hr}$

模头唇间隙: 2.0mm

引出速度:  $1.7\text{m/分}$

模塑树脂温度:  $220^{\circ}\text{C}$

薄膜厚度:  $300\mu\text{m}$

骤冷辊温度:  $40^{\circ}\text{C}$

筛网眼: 80 目 / 120 目 / 80 目

由下列聚合方法制备试样 A10-A15。

固体催化剂的制备

遵循实施例 1-10 的工艺步骤制得催化剂 C。

试样的制备

用与试样 A1-A9 相同的方法进行聚合反应。其性能列于表 5。

其它乙烯聚合物

HDPE:

高密度聚乙烯 (由在 Ziegler 催化剂存在下, 淤浆方法制备) 可从 Japan Polyolefins Co., Ltd 购得。

VL:  
极低密度聚乙烯聚合物 (由在 Ziegler 催化剂存在下, 气相法制备) (共聚单体: 1-丁烯) 可从 Japan Polyolefins Co., Ltd 购得。

HPLD:

高压低密度聚乙烯可从 Japan Polyolefins Co., Ltd 购得。

EVA:

高压法乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (醋酸乙烯酯含量: 5%) 可从 Japan Polyolefins Co., Ltd 购得。

EEA:

高压乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (丙烯酸乙酯含量: 5%) 可从 Japan Polyolefins Co., Ltd 购得。

上述聚合物性能列于表 6。

实施例 11

用 Henschel 混炼机均匀混合 80 重量份试样 A10,

20 重量份 HPLD, 0.24 重量份 Irganox1076 (可从 Ciba Geigy Co.,Ltd 购得), 0.12 重量份 Irgaphos168 (可从 Ciba Geigy Co.,Ltd 购得), 和 0.1 重量份硬脂酸钙 (可从 NOF Corporation 购得), 然后将此混合物造粒。把此粒料压制模塑成 0.5mm 厚度的薄片, 以进行拉伸模量、拉伸冲击强度和雾度的测量。分别地, 在上述条件下, T-模头模塑粒料以制得 50 $\mu$ m 厚的薄膜, 用以测量粘连强度和低温热合性。所得结果列于表 7。

#### 实施例 12-16

重复与实施例 11 相同的程序, 不同的是使用在表 5 和表 6 中所列的聚合物。所得结果列于表 7。

#### 实施例 17

由用在实施例 11 中使用试样 A10 和 HDPE 热合所得的薄膜制备容器 (内容积: 500ml)。以上述方法评价所制容器。所得结果列于表 8。

#### 实施例 18-20

重复与实施例 17 相同的程序, 不同的是使用在表 5 和表 6 中所列的聚合物。所得结果列于表 8。

#### 比较例 9

重复与实施例 11 相同的程序, 不同的是使用在表 5 和表 6 中所列的聚合物。所得结果列于表 7。

#### 比较例 10 和 11

重复与实施例 17 的相同程序, 不同的是使用列于表 5 和表 6 中的聚合物。所得结果列于表 8。

表 5

(乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物)

试样

|                        | A10   | A11   | A12   | A13   | A14   | A15   |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MFR(g/10分)             | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 6.0   | 3.0   | 3.0   |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 0.920 | 0.912 | 0.924 | 0.920 | 0.935 | 0.886 |
| Mw/Mn                  | 2.6   | 2.6   | 2.6   | 2.5   | 2.5   | 2.7   |
| ODCB(wt%)              | 1.0   | 2.6   | 0.8   | 1.2   | 0.5   | 12.7  |
| X(计算值)(wt%)            | 3.87  | 6.66  | 2.76  | 4.58  | 2.0   | 26.0  |
| Cb                     | 1.21  | 1.17  | 1.24  | 1.22  | 1.38  | 1.14  |

表 6

(其它乙烯聚合物)

试样

|                        | HDPE  | VL    | HPLD  | EVA   | EEA   |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MFR(g/10分)             | 5.3   | 3.0   | 1.0   | 1.5   | 1.4   |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 0.963 | 0.905 | 0.924 | 0.932 | 0.933 |
| Mw/Mn                  | -     | 4.5   | -     | -     | -     |
| ODCB(wt%)              | 0.6   | 27.3  | -     | -     | -     |
| X(计算值)(wt%)            | -     | 10.1  | -     | -     | -     |
| Cb                     | -     | 1.28  | -     | -     | -     |

表 7  
(薄膜的评价)

|                               | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    | 9     |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 组成(比例(wt%))                   | A10   | A12   | A13   | A10   | A10   | A14   | VL    |
|                               | (80)  | (80)  | (80)  | (80)  | (80)  | (65)  | (100) |
|                               | HPLD  | HPLD  | HPLD  | EVA   | EEA   | HPLD  | -     |
|                               | (20)  | (20)  | (20)  | (20)  | (20)  | (35)  |       |
| 雾度(%)                         | 10.6  | 13.4  | 10.5  | 10.2  | 10.1  | 10.2  | 11.6  |
| 拉伸模量(kg/cm <sup>2</sup> )     | 1,230 | 1,310 | 1,210 | 1,360 | 1,290 | 1,310 | 520   |
| 拉伸冲击强度(kgcm/cm <sup>2</sup> ) | 610   | 490   | 570   | 590   | 600   | 480   | 450   |
| 粘连强度(g)                       | 590   | 320   | 620   | 710   | 690   | 560   | 1,620 |
| 低温热合性(℃)                      | 147   | 148   | 147   | 147   | 147   | 148   | 146   |

表 8

|           | 实施例  |      |      |      | 比较例  |      |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
|           | 17   | 18   | 19   | 20   | 10   | 11   |
| 组成        | A10  | A11  | A13  | A15  | VL   | VL   |
| (比率(wt%)) | (80) | (80) | (80) | (65) | (80) | (65) |
|           | HDPE | HDPE | HDPE | HDPE | HDPE | HDPE |
|           | (20) | (20) | (20) | (35) | (20) | (35) |
| 耐热性       | A    | A    | A    | A    | C    | C    |
| 柔软性       | A    | A    | A    | A    | A    | A    |
| 降落试验      | A    | A    | A    | A    | B    | B    |
| 总评价       | A    | A    | A    | A    | C    | C    |

实施例 21-29 和比较例 12-15

将在下文叙述在实施例 21-29 和比较例 12-15 中所用的测试方法。

物理性能测试

用与在实施例 1-10 和比较例 1-8 中使用的相同方法进行全部测试。

T-模头模塑薄膜成形条件

所用设备的制造: Union Plastic Co., Ltd

挤出螺杆直径: 30mm

T-模头: 300mm 工作面

螺杆转数: 50rpm

模头唇间隙: 1.2mm

引出速度: 6m / 分

模塑树脂温度: 210 至 220°C

薄膜厚度: 50 $\mu$ m

T-模头模塑薄膜性能的评价

雾度: (%)

按 ASTM D1003-61 测量。

光泽度(%):

按 JISZ8741 测量。

低温热合性能:

用从 Tester Sangyo Co., Ltd 购得的热合机, 在某些适当选择的温度下, 以  $1.96 \times 10^5$  Pa (2kg/cm<sup>2</sup>G) 压力热合试样 1 秒钟。然后把此薄膜切成 15mm 宽的小条。以

300mm/分的剥离速率,对小条试样进行剥离试验。用试样剥离强度为 500g 时的温度值表示低温热合性,可由内推法测量。此温度值越低,低温热合性越好。

#### 薄片模塑方法

借助于辊,使共聚物均匀,然后切成小片。在 180℃ 温度时压模小片以得到薄片。

#### 薄片试样的评价

拉伸冲击强度:

按 ASTM D1822 测量。

拉伸模量:

把试样置于拉伸试验机上。以 5mm/分速率拉伸此试样。从当试样伸长 1% 时的应力和截面面积确定拉伸模量。

#### 生锈试验方法

往试样粉末中,加入 0.10 重量%的四[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基)-4'-羟苯基]丙酸]甲烷(商品名: IrganoX1010)作为酚氧化抑制剂和 0.10 重量%的三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(商品名: Irgaphos 168)作为亚磷酸酯氧化抑制剂。造粒此混合物。

在 230℃ 油浴上,在氮气流中熔化如此造粒的试样 3 小时。把表面积为 50cm<sup>2</sup> 的软铁片浸入熔化树脂中 2 小时。然后从熔化树脂中取出软铁片。剥离附于此铁片上的树脂。使铁片在 80℃-90% RH 恒定温度-湿度浴中停

放 20 小时，以加速生锈。在装有硅胶的干燥器中干燥此铁片 1 天。软铁片所增加的重量 (mg) 表示所产生的生锈量。

体电阻的测量。

#### 1. 待测体电阻试样的制备

用塑料辊炼机，在  $160^{\circ}\text{C}$  时将待测的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物和聚烯烃共混物捏合 5 分钟，然后热压成形  $0.3\text{mm}$  厚的薄片。参考热压条件，在下列条件下用铝板夹持未交联的试样：

- 1) 预热试样至  $140^{\circ}\text{C}$  温度 5 分钟；
- 2) 在  $9.8 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $100\text{kg/cm}^2$ ) 压力下，压紧试样至  $140^{\circ}\text{C}$  温度 5 分钟；
- 3) 在 5 分钟内，在压力下，使试样从  $140^{\circ}\text{C}$  冷却至  $30^{\circ}\text{C}$ 。

如果交联试样，它要预先与 2 重量份的过氧化二枯基在  $120^{\circ}\text{C}$  时捏合。然后在下列条件下将此试样用聚四氟乙烯夹持压紧：

- 1) 预热试样至  $120^{\circ}\text{C}$  5 分钟；
- 2) 在  $120^{\circ}\text{C}$  温度时， $9.8 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $100\text{kg/cm}^2$ ) 压力下压紧试样 5 分钟；
- 3) 在 5 分钟内，在压力下，使试样从  $120^{\circ}\text{C}$  冷却至  $30^{\circ}\text{C}$  (除去具有空隙的试样)；
- 4) 再将试样预热至  $120^{\circ}\text{C}$  5 分钟；
- 5) 在  $120^{\circ}\text{C}$  温度时， $9.8 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $100\text{kg/cm}^2$ ) 压力下

压紧试样 5 分钟。

6) 在压力下从  $120^{\circ}\text{C}$  加热试样至  $160^{\circ}\text{C}$ ;

7) 在压力下,  $160^{\circ}\text{C}$  温度时交联试样 30 分钟;

8) 在 5 分钟内, 在压力下, 使试样从  $160^{\circ}\text{C}$  冷却至  $30^{\circ}\text{C}$ 。

## 2. 体电阻的测量

用在图 3 (a) 和 3 (b) 中所示的电极系统。图 3 (a) 是电极系统的平面图。图 3 (b) 是电极系统的侧面图。在图 3 (a) 和 3 (b) 中, 标号 11, 表示主电极 (直径:  $50\text{mm}$ ), 标号 12 表示屏蔽电极 (内直径:  $75\text{mm}$ , 外直径:  $80\text{mm}$ ), 标号 13 表示试样, 及标号 14 表示高电压电极 (直径:  $80\text{mm}$ )。通过导线把主电极连接到振动簧片电流表上。通过导线将高电压电极联接到高电压电源处。这些电极由不锈钢钢板制成。用抛光机镜面抛光与试样接触的电极表面。

在测量体电阻时, 在室温和  $90^{\circ}\text{C}$  温度下, 在氮气流中把试样放在如图 3 (a) 和 3 (b) 中所示的电极系统中。使电流流过在最高电极和最低电极之间的试样 5 分钟。消除试样表面所产生的电荷。此后, 在室温和  $90^{\circ}\text{C}$  温度下, 在氮气流中进行测量。对于在  $90^{\circ}\text{C}$  时待测量试样的体电阻, 使电流通过试样 7 分钟, 以使该试样在其内均匀呈现  $90^{\circ}\text{C}$ 。

所施加的电压是来自 3,  $300\text{V}$  电压电池的直流电。作为测量仪表, 使用振动簧片电流表 (TR8411, 可从

Advantest Co., Ltd. 购得)。通过管电缆把测量仪表与电极互相连接以消除外部噪音。在此测量系统中, 对在室温时高达  $3 \times 10^{17} \Omega$  及在  $90^\circ\text{C}$  时高达  $3 \times 10^{16} \Omega$  可进行稳定测量。试样厚度约为  $0.3\text{mm}$ 。读数下至小数点后两位。有效电极面积为  $19.6\text{cm}^2$  电流-时间特性的观测表明在施加电压后的前 10 分钟。由于电流吸收面没有电流降, 因而不能稳定测量电流。所以, 把在施加电压之后 10 分钟所产生的电流值用作测量值。但是, 如果甚至在施加电压后 10 分钟电流仍不稳定, 大约过了 2 分钟或更多时间来稳定电流, 以便能够进行稳定测量。然而, 如果需要另外的时间来稳定电流, 就省去测量。从这些电流的测量值, 确定试样的体电阻。进行 10 次测量, 然后平均所得测量值。

用下列聚合方法制备用于实施例 21-29 中的试样 A16-A24:

#### 固体催化剂 $C_1$ 的制备

把  $150\text{ml}$  纯甲苯放入在氮气气氛中, 装备有电磁感应搅拌器的  $500\text{ml}$  蛋型 (eggplant tyoe) 烧瓶中。再把  $2.6\text{g}$  四丙氧基锆 ( $\text{Zr}(\text{O}_n\text{-p}_r)_4$ ) 和  $1.3\text{g}$  甲基环戊二烯放入烧瓶中。在室温下搅拌反应混合物 30 分钟。然后将  $3.2\text{g}$  三异丁基铝 ( $\text{Al}(\text{iBu})_3$ ) 滴加到此体系中, 同时保持体系处于  $0^\circ\text{C}$  温度。在完成滴加以后, 使反应体系恢复到室温, 然后在室温时搅拌 16 小时。往此溶液中再加入  $200\text{ml}$  甲基铝氧烷的甲苯溶液 (浓度:

1mmol/ml)。使此反应混合物在室温下反应 1 小时。

分别地，把 50g 已预先在 600℃ 下煅烧 5 小时的二氧化硅（可从 Fuji Davison Co., Ltd. 购得；级别：#952；表面积：300m<sup>2</sup>/g）装入在氮气气氛中安装有搅拌器的 1.5 升三颈烧瓶内。在烧瓶内倒入总量的前述溶液。然后在室温下搅拌此反应混合物 2 小时。随后吹入氮气通过反应体系以从中除去溶剂。结果，得到具有良好流动性的固体粉末催化剂 C<sub>1</sub>。

#### 试样 A16 的制备

用连续流化床气相聚合反应装置，在 70℃ 聚合温度，1.96 × 10<sup>6</sup> Pa (20kgf/cm<sup>2</sup>G) 总压下共聚合乙烯和 1-丁烯。在体系中的气体组成是：1-丁烯 / 乙烯摩尔比为 0.10 及乙烯浓度为 60 摩尔%。用连续供给的催化剂 C1 来实现聚合反应。为了保持体系中气体组成不变，各种气体连续供入此体系内。用控制体系中氢气浓度的方法来实现 MFR 的调节。将如此生产聚合物的物理性能列于表 9 中。

#### 试样 A17 的制备

以与 A16 相同的方法实现聚合反应，不同的是改变 1-丁烯 / 乙烯摩尔比例。将如此制得共聚物的物理性能列于表 9 中。

#### 固体催化剂 C<sub>2</sub> 的制备

把纯甲苯放入在氮气气氛中，安装有电磁感应搅拌器的催化剂制造设备内。再把 0.55g 二丙氧基二氯合锆 (Zr (OPr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 和 1.6g 甲基环戊二烯装入烧瓶中。然

后滴加 9.0g 三癸基铝到体系中，同时一直使系统保持在 0℃ 温度下。在完成滴加以后，搅拌反应体系，同时保持该体系温度为 50℃ 16 小时。往此溶液中加入 200ml 甲基铝氧烷甲苯溶液（浓度：1mmol/ml）。使反应混合物在室温下反应 1 小时。分别地，往另一个在氮气气氛中的安装有搅拌器的催化剂制造设备内放入纯甲苯。随后，在此设备中加入 50g 已预先在 400℃ 下煅烧预定时间的二氧化硅（可从 Fuji Davison Co., Ltd. 购得；级别：#952；表面积：300m<sup>2</sup>/g）。再往此反应混合物中加入总量的溶液。在室温下搅拌反应混合物，吹入氮气通过反应体系以从中除去溶剂。结果，得到具良好流动性的固体粉末催化剂（C<sub>2</sub>）。

#### 试样 A18 的制备

用连续流化床气相聚合反应装置，在 70℃ 聚合温度， $1.96 \times 10^6$  Pa (20kgf/cm<sup>2</sup>G) 总压下共聚合乙烯和 1-丁烯。在体系中的气体组成是：1-丁烯 / 乙烯摩尔比为 0.10 及乙烯浓度为 60 摩尔%。用连续供给的催化剂 C<sub>2</sub> 来实现聚合反应。为了保持体系中气体组成不变，各种气体连续供入此体系内。用控制体系中氢气浓度的方法来实现 MFR 的调节。将如此生产聚合物物理性能列于表 9 中。

#### 试样 A19 和 A20 的制备

遵循 A16 的程序以制备试样 A19 和 A20，不同的是待聚合共聚单体是 1-己烯。将如此制得共聚物的物理性能列于表 9 中。

### 催化剂成分 $C_3$ 的制备

把 100ml 纯甲苯加入在氮气所氛中的装备有电磁感应搅拌器的 300ml 三颈烧瓶中。再把 4.9g 四(2,4-戊二酮根)合锆( $Zr(acac)_4$ ) 和 7.4g 1,3-二甲基环戊二烯放入烧瓶中。在室温下搅拌反应混合物 30 分钟。然后在室温下, 30 分钟内将 20ml 三异丁基铝( $Al(iBu)_3$ )滴加到此反应混合物中。在完成滴加以后, 在室温时搅拌此反应混合物 1 小时以使其进行反应。结果, 制得包含根据本发明的催化剂成份的溶液  $C_3$ 。溶液  $C_3$  中锆的浓度为  $0.076\text{mmol/ml}$ 。

### 试样 A21 的制备

用氮气置换安装有搅拌器的 3 升不锈钢高压釜中的空气。然后往高压釜内加入 200g 干燥的氯化钠。再往高压釜内加 0.29ml 前述催化剂成份溶液  $C_3$  和 2.2ml 的  $1\text{mmol/ml}$  甲基铝氧烷溶液。边搅拌边将反应混合物加热至  $60^\circ\text{C}$ 。随后, 以  $8.82 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $9\text{kg/cm}^2\text{G}$ ) 压力把乙烯和 1-丁烯混合物 (1-丁烯 / 乙烯摩尔比: 0.25) 加到高压釜中以引发聚合反应。聚合反应过程持续 1 小时, 同时由连续供给乙烯和 1-丁烯的混合物 (1-丁烯 / 乙烯摩尔比: 0.05) 的方法保持此反应体系中总压至  $8.82 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $9\text{kg/cm}^2\text{G}$ )。

完成聚合反应以后, 从反应器中排出过量气体。使反应器冷却。从反应器中除去氯化钠。结果, 制得 81g 白色聚合物, 催化效率为 40, 000g / gZr 将如此制得聚合物的物理性能列于表 9 中。

### 催化剂成份 $C_4$ 的制备

把 50ml 纯甲苯加入在氮气气氛中，装备有电磁感应搅拌器的 100ml 三颈烧瓶中，再把 4g 三丁氧基单（三甲基硅烷醇根）合锆和 12g 丁基环戊二烯加入烧瓶内。在室温下搅拌此反应混合物 30 分钟。在 30 分钟内，室温下往反应混合物中滴加 34ml 的三乙基铝  $Al(n-Hx)_3$ 。完成滴加以后，在室温下搅拌反应混合物 1 小时，以进行反应。结果，得到包含根据本发明催化剂成份的溶液  $C_4$ 。溶液  $C_4$  中锆的浓度为  $0.101mmol/ml$ 。

### 试样 A22 的制备

把 0.11ml（折合计算 Zr 为 1mg）的前述催化剂成份溶液  $C_4$  和 1ml 的  $1mmol/ml$  甲基铝氧烷溶液加到在氮气气氛中的装有搅拌器的 50ml 烧瓶中。用氮气置换安装有搅拌器的 3 升不锈钢高压釜中的空气。在高压釜内放入 200g 干燥氯化钠。然后再加入总量的前述催化剂成份溶液。边搅拌边将反应混合物加热至  $60^\circ C$ 。随后，以  $8.82 \times 10^5 Pa (9kg/cm^2G)$  压力把乙烯和 1-丁烯混合物（1-丁烯 / 乙烯摩尔比为 0.25）加到高压釜中以引发聚合反应。聚合反应过程持续 1 小时，同时由连续供给乙烯和 1-丁烯的混合物（1-丁烯 / 乙烯摩尔比为 0.05）的方法保持此反应体系中总压至  $8.82 \times 10^5 Pa (9kg/cm^2G)$ 。

完成聚合反应以后，从反应器中排出过量气体。使反应器冷却。从反应器中除去氯化钠。结果，制得 190g 白色聚合物。催化率为 190,000g / gZr。将如此制得聚

合物的物理性能列于表 9 中。

#### 催化剂成份 C<sub>5</sub> 的制备

把 150ml 纯甲苯加入在氮气气氛中的装备有电磁感应搅拌器的 300ml 三颈烧瓶中。再把 3.9g 四丁氧基锆和 6.4g 甲基环戊二烯加入烧瓶中。在室温下搅拌此反应混合物 30 分钟。使反应混合冷却至并保持在 0℃ 温度，在 30 分钟内，0℃ 时，往反应混合物中滴加 27.5ml 三己基铝 ( $AL(n-Hx)_3$ )。完成滴加以后，在室温下搅拌反应混合物 24 小时。在其中的空气已被氮气置换的 3ml 烧瓶内加入 3ml (折合计算 Zr 为 0.2 毫摩尔) 前述溶液和 4ml 1mmol/ml 的甲基铝氧烷。在室温下搅拌反应混合物 30 分钟。往反应混合物中加入 0.16g (0.2mmol) 的 N, N-二甲基苯胺四 (五氟苯基) 硼酸盐。在室温下搅拌反应混合物 3 小时，结果，制得包含根据本发明催化剂成份的溶液 C<sub>5</sub>。

#### 试样 A23 的制备

用氮气置换安装有搅拌器的 3 升不锈钢高压釜中的空气。往高压釜内放入 1,000g 纯甲苯。再往高压釜内加入 0.2ml (折合计算 Zr 为 0.5mg) 的前述催化剂成份溶液 C<sub>5</sub>。边搅拌边加热反应混合物至 60℃ 温度。随后，以  $8.82 \times 10^5$  Pa (9kg/cm<sup>2</sup>G) 压力把乙烯和 1-丁烯混合物 (1-丁烯 / 乙烯摩尔比: 0.25) 加到高压釜中以引发聚合反应，聚合反应过程持续 1 小时，同时由连续供给乙烯和 1-丁烯的混合物 (1-丁烯 / 乙烯摩尔比:

0.05) 的方法保持此反应体系中总压至  $8.82 \times 10^5$  Pa (9kg/cm<sup>2</sup>G)。

完成聚合反应以后，从反应器中排出过量气体。使反应器冷却。从反应器中抽出高压釜中的物料。结果，制得 72g 白色聚合物。催化效率为 36,000g/gZr。将如此制得聚合物的物理性能列于表 9 中。

#### 催化剂成份 C<sub>6</sub> 的制备

把 150ml 纯甲苯加入在氮气气氛中的装有电磁感应搅拌器的 300ml 三颈烧瓶中。再把 3.9g 四丁氧基锆和 11g 环戊二烯三甲基硅烷加到烧瓶内。在室温下搅拌此反应混合物 30 分钟。将反应混合物冷却至并保持在 0℃ 温度，然后在 0℃ 时，30 分钟内，往反应混合物中滴加 9.1g 三乙基铝。在完成滴加以后，在室温下搅拌反应混合物 24 小时。在其中的空气已被氮气置换的 50ml 烧瓶内加入 3.4ml (折合计算 Zr 为 0.2mmol) 的前述溶液和 4ml 的 1mmol/ml 甲基铝氧烷。在室温下搅拌反应混合物 30 分钟。往反应混合物中加入 0.16g (0.2mmol) 的 NN 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐。

在室温下搅拌反应混合物 3 小时。结果，制得包含根据本发明的催化剂成份的溶液 C<sub>6</sub>。

#### 试样 A24 的制备

遵循实施例 23 的程序，以实现聚合反应，不同的是以 0.19ml 用量加入前述催化剂成份 C<sub>6</sub>。催化效率为 150,000g/gZr。将如此制得的聚合物物理性能列于表 9 中。

在四氯化钛和三乙基铝催化剂存在下由气相法共聚合乙烯和 1-丁烯而制得试样 ( $B_7$ )。与评价结果一起, 将试样 ( $B_7$ ) 的物理性能列于表 10 中。

试样 ( $B_8$ ) 是在四氯化钛和三乙基铝催化剂存在下由淤浆法共聚合乙烯和 1-丁烯而制得的乙烯-1-丁烯, 共聚物 (LLDPE)。与评价结果一起, 将试样 ( $B_8$ ) 的物理性能列于表 10 中。

试样 ( $B_9$ ) 是在四氯化钛和三乙基铝催化剂存在下由气相法共聚合乙烯和 1-丁烯而制得的乙烯-1-丁烯共聚物 (LLDDE)。与评价结果一起, 将试样 ( $B_9$ ) 的物理性能列于表 10 中。

#### 试样 ( $B_{10}$ ) 的制备

将 25 升纯甲苯加入其中已被氮气置换空气, 装有搅拌器的 50 升压力反应器中。然后在高压釜中加入 330g 1-丁烯。再往此反应混合物中以 Zr 的量达到 0.33mmol 的用量, 加入双 (正丁基环戊二烯基) 二氯化锆和甲基铝氧烷 (MAO) 的混合物 (Al/Zr 摩尔比: 500)。加热反应混合物至 80℃ 温度以制备金属茂催化剂。随后, 以  $8.82 \times 10^5$  Pa (9kg/cm<sup>2</sup>G) 的压力, 往反应器中加入乙烯以引发聚合反应。聚合反应过程持续 1 小时, 同时连续供应乙烯使反应体系中的总压保持在  $5.88 \times 10^5$  Pa (6kg/cm<sup>2</sup>G) 以制备乙烯-1-丁烯共聚物。将如此制得的共聚物的物理性能列于表 10 中。

#### 评价结果

在根据本发明实施例 21 和 22 中，在无氯催化剂存在下，从作为共聚单体的 1-丁烯制备乙烯-1-丁烯共聚物。评价结果表明这些乙烯-1-丁烯共聚物几乎不易生锈并具有优良的冲击强度，透明性和低温热合性。在实施例 23 中，在含卤（氯）催化剂存在下，从作为共聚单体的 1-丁烯制备根据本发明的乙烯-1-丁烯共聚物。另一方面，在比较例 12 和 13 中，在包含相同卤素的 Ziegler 催化剂存在下，从作为共聚单体的 1-丁烯制备乙烯-1-丁烯共聚物。这些乙烯-1-丁烯共聚物引起大量生锈并显示差的落镖冲击强度、透明性和低温热合性。

在实施例 24 和 25 中，在无氯催化剂存在下，从作为共聚单体的 1-己烯制备乙烯-1-己烯共聚物。在比较例 14 中，在 Ziegler 催化剂存在下，从作为共聚单体的 1-己烯制备 LLDPE。这些共聚物的比较表明比较例 14 中的 LLDPE 引起大量生锈并显示差的冲击强度、透明性和低温热合性。

在比较例 15 中，在上述催化剂存在下，从作为共聚单体的 1-丁烯制备乙烯-1-丁烯共聚物。由此制备的乙烯-1-丁烯共聚物引起大量生锈同时与实施例 21、22 和 23 相比，可模塑性差。

在根据本发明的实施例 26-29 中，将高压釜用作聚合反应器。在本发明优选的特定催化剂存在下，从作为共聚单体的 1-丁烯本体聚合制备乙烯-1-丁烯共聚物。这些乙烯-1-丁烯共聚物几乎不引起生锈并显示优良的

冲击强度、透明性和低温热合性。这证明根据本发明聚合物的物理性能优良，与制备方法无关。

表9

实施例

|                        | 21    | 22    | 23    | 24    | 25    | 26    | 27    | 28    | 29    |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 试样                     | A16   | A17   | A18   | A19   | A20   | A21   | A22   | A23   | A24   |
| 聚合方法                   | 气体    | 气体    | 气体    | 气体    | 气体    | 本体    | 本体    | 本体    | 本体    |
| 催化剂                    | C1    | C1    | C2    | C1    | C1    | C3    | C4    | C5    | C6    |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 0.918 | 0.913 | 0.917 | 0.919 | 0.913 | 0.921 | 0.924 | 0.922 | 0.923 |
| MFR(g/10分)             | 2.5   | 2.3   | 2.4   | 2.1   | 2.3   | 2.1   | 1.6   | 1.6   | 0.8   |
| 共聚单体                   | 1-丁烯  | 1-丁烯  | 1-丁烯  | 1-己烯  | 1-己烯  | 1-丁烯  | 1-丁烯  | 1-丁烯  | 1-丁烯  |
| Mw/Mn                  | 2.8   | 3.1   | 2.7   | 2.9   | 3.4   | 3.1   | 3.3   | 3.0   | 2.8   |
| Cb                     | 1.15  | 1.18  | 1.21  | 1.33  | 1.38  | 1.22  | 1.23  | 1.21  | 1.20  |
| ODCB(wt%)              | 0.9   | 1.8   | 1.2   | 2.2   | 3.5   | 0.8   | 0.6   | 1.0   | 0.9   |
| X(计算值)(wt%)            | 4.3   | 5.9   | 4.5   | 3.8   | 5.9   | 3.3   | 2.6   | 2.9   | 2.4   |
| 最高熔点(℃)                | 118   | 116   | 117   | 120   | 118   | 115   | 115   | 117   | 114   |
| TREF峰                  | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    | 多个    |
| 活化能(ev)                | 0.15  | 0.11  | 0.23  | 0.12  | 0.18  | 0.25  | 0.17  | 0.20  | 0.21  |

表 9(续)

## 实施例

|                                                    | 21                   | 22                   | 23                   | 24                   | 25                   | 26                   | 27                   | 28                   | 29                   |
|----------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 拉伸冲击强度<br>( $\text{kgfcm} / \text{cm}^2$ )         | 750                  | 940                  | 780                  | 1,450                | 1,580                | 520                  | 460                  | 480                  | 710                  |
| 拉伸模量<br>( $\text{kg} / \text{cm}^2$ )              | 1,240                | 920                  | 1,130                | 1,470                | 1,050                | 1,670                | 1,820                | 1,660                | 2,050                |
| 雾度(%)                                              | 2.9                  | 2.1                  | 3.1                  | 5.2                  | 4.5                  | 3.2                  | 3.5                  | 3.1                  | 3.6                  |
| 光泽度(%)                                             | 125                  | 130                  | 120                  | 112                  | 116                  | 120                  | 116                  | 118                  | 116                  |
| 低温热合<br>性能( $^{\circ}\text{C}$ )                   | 106                  | 99                   | 104                  | 104                  | 99                   | 106                  | 108                  | 106                  | 107                  |
| 生锈试验(mg)                                           | 1.8                  | 2.1                  | 2.6                  | 1.7                  | 1.6                  | 2.0                  | 1.9                  | 2.2                  | 2.0                  |
| 体电阻<br>90 $^{\circ}\text{C}$ ( $\Omega\text{cm}$ ) | $2.8 \times 10^{18}$ | $2.3 \times 10^{18}$ | $1.1 \times 10^{18}$ | $3.0 \times 10^{18}$ | $2.0 \times 10^{18}$ | $2.5 \times 10^{18}$ | $2.0 \times 10^{18}$ | $1.2 \times 10^{18}$ | $2.6 \times 10^{18}$ |

表 10

|                        | 比较例     |         |         |       |
|------------------------|---------|---------|---------|-------|
|                        | 12      | 13      | 14      | 15    |
| 试样                     | B7      | B8      | B9      | B10   |
| 聚合方法                   | 气体      | 淤浆      | 气体      | 淤浆    |
| 催化剂                    | Ziegler | Ziegler | Ziegler | 金属茂   |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 0.921   | 0.921   | 0.922   | 0.912 |
| MFR(g/10分)             | 2.0     | 1.7     | 1.7     | 1.5   |
| 共聚单体                   | 1-丁烯    | 1-丁烯    | 1-己烯    | 1-丁烯  |
| Mw/Mn                  | 4.8     | 5.1     | 5.2     | 2.3   |
| Cb                     | 1.60    | 1.71    | 2.24    | 1.05  |
| ODCB(wt%)              | 3.7     | 4.8     | 5.9     | 0.7   |
| X(计算值)(wt%)            | 3.3     | 3.2     | 2.9     | 5.7   |
| 最高熔点 Tm(℃)             | 123     | 124     | 125     | 113   |
| TREF峰                  | 多个      | 多个      | 多个      | 单个    |
| 活化能(eV)                | 0.42    | 0.80    | 0.54    | 0.35  |

表 10(续)

|                                             | 比较例                  |                      |                      |                      |
|---------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                             | 12                   | 13                   | 14                   | 15                   |
| 拉伸冲击强度                                      | 250                  | 310                  | 790                  | 900                  |
| ( $\text{kgfcm} / \text{cm}^2$ )            |                      |                      |                      |                      |
| 拉伸模量                                        | 1,750                | 1,640                | 2,230                | 980                  |
| ( $\text{kg} / \text{cm}^2$ )               |                      |                      |                      |                      |
| 雾度(%)                                       | 5.6                  | 4.5                  | 9.8                  | 3.1                  |
| 光泽度(%)                                      | 112                  | 108                  | 95                   | 125                  |
| 低温热合                                        | 120                  | 121                  | 121                  | 103                  |
| 性能( $^{\circ}\text{C}$ )                    |                      |                      |                      |                      |
| 生锈试验(mg)                                    | 8.3                  | 7.5                  | 11.0                 | 4.8                  |
| 体电阻                                         | $2.9 \times 10^{15}$ | $3.0 \times 10^{15}$ | $2.5 \times 10^{15}$ | $8.0 \times 10^{15}$ |
| 90 $^{\circ}\text{C}$ ( $\Omega\text{cm}$ ) |                      |                      |                      |                      |

将在下文叙述用于实施例 30-45 及比较例 16 和 17 的试验方法。

#### 物理性能试验

用与实施例 1-10 及比较例 1-8 相同方法进行所有试验。

#### T-模头模塑条件

所用设备的制造: Union plastic Co., Ltd.

挤出机螺杆直径: 30mm

T-模头: 300mm 工作面

螺杆转数: 50rpm

挤出率速:  $4.8\text{kg} / \text{小时}$

模头唇间隙:  $1.2\text{mm}$

引出速度:  $6.1-6.3\text{m} / \text{分}$

模塑树脂温度:  $210-240^{\circ}\text{C}$

薄膜厚度:  $50\mu\text{m}$

骤冷辊温:  $40^{\circ}\text{C}$

筛网眼: 80 目 / 120 目 / 80 目

电晕处理: 近 45 达因 /  $\text{cm}$

干层压条件

基: 双轴拉伸尼龙薄膜 (厚度:  $15\mu\text{m}$ )

层压机器: Test Coater MGC-180, 可从  
Labo Co., Ltd. 购得

固定涂覆剂: 聚醚固定涂覆剂 308A / B (混合比:  
1 / 1) 可从 Toyo Morton Co., Ltd. 购得。

层压面: 电晕处理

老化: 层压后在  $40^{\circ}\text{C}$  下老化 2 天。

T-模头模塑薄膜评价方法

拉伸冲击强度:

按 ASTM 1822 测量。

低温热合性:

用从 Tesetr Sangyo Co., Ltd. 购得的热合机, 在某些  
适当选择的温度下, 以  $1.96 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $2\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ) 压力热  
合试样 1 秒钟。然后把此薄膜切成  $15\text{mm}$  宽的小条。以  
 $300\text{mm} / \text{分}$  的剥离速率。对小条试样进行剥离试验。用

试样剥离强度为 500g 时的温度值表示低温热合性，可由内推法测定。此温度值越低，低温热合性越好。

雾度：

按 JIS K7105 标准，用可从 Suga Shikenki K.K. 购得的直接读数雾度计算器 HGH-2DP 测量。

粘连强度：

把两片薄膜互相相对叠合。使此叠层处于  $5\text{kg}/10\text{cm}^2$  负荷下， $50^\circ\text{C}$  温度时 2 小时。然后，在  $23^\circ\text{C}$  温度和  $50\% \text{RH}$  时借助于可从 Toyo Seiki k.k 购得的拉伸试验机，以  $500\text{mm}/\text{分}$  拉伸速度拉伸此试样。测量所需的剪切剥离力。

层压薄膜评价方法

粘连强度：

把两片层压薄膜以使这两片热合面互相相对的方式叠合。使此叠层在  $40^\circ\text{C}$  温度时处于  $10\text{kg}/25\text{cm}^2$  负荷下 5 天。然后在  $23^\circ\text{C}$  温度和  $50\% \text{RH}$  时，借助于可从 Toyo Seiki K.K. 购得的拉伸试验机，以  $100\text{mm}/\text{分}$  的拉伸速度拉伸此试样。测量所需的剪切剥离力。

润滑性能：

用可从 Shinto Kagaku Co., Ltd. 购得的静摩擦测量仪，在 200g 负荷下，35mm 宽和 75mm 长范围内测量相互热合面的润滑性能。以  $1.7^\circ\text{C}/\text{秒}$  的梯度上升速率测量滑动角  $\theta$ 。以  $\tan\theta$  表示润滑性能。此数值越小，润滑性能越好。

粘附性:

采用具有 5mm 热合棒可从 Tester Sangyo Co., Ltd. 购得的热合机, 在  $140^{\circ}\text{C}$  温度时及  $1.96 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $2\text{kg/cm}^2$ ) 压力下, 以使热合面互相热合的方式, 热合层压薄膜 1 秒钟。然后把此热合薄膜切成 15mm 宽的试样。以 300mm/分的拉伸速率测量试样的拉伸强度。双向拉伸尼龙薄膜的拉伸强度比只由聚乙烯制成薄膜的拉伸强度大得多。因此, 层压薄膜热合区域的拉伸强度与反映尼龙拉伸特性热合区域粘附性有关系。换言之, 具有良好粘附性的热合区域显示很大的拉伸强度。如果热合区域粘附性不够, 它只能显示聚乙烯本身的强度, 因而显示拉伸强度减低。当层压薄膜的热合区域具有不大于  $4.5\text{kg}/15\text{cm}$  宽的拉伸强度时, 认为粘附性良好 (A)。当层压薄膜的热合区域具有小于  $4.5\text{kg}/15\text{mm}$  宽的拉伸强度时, 认为粘附性差 (C)。

以下列聚合反应方法制备试样 A25-A29:

固体催化剂的制备

遵循实施例 1-10 的程序以获得催化剂 C。

试样 A25 的制备

借助于连续流化床气相聚合设备, 在  $70^{\circ}\text{C}$  聚合温度时及  $1.96 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $20\text{kgf/cm}^2\text{G}$ ) 总压下共聚合乙烯和 1-丁烯。以连续不断供应催化剂 C 的方法实现此聚合反应。为了保持体系中气体组成不变, 连续给体系供应各种气体。将如此生产共聚物物理性能列于表 11 中。

### 试样 A26-A28 的制备

遵循 A25 的程序以实现聚合反应，不同的是改变 1-丁烯 / 乙烯摩尔比。将所制得的共聚物物理性能与实验结果一起列于表 11 和 12 中。

### 试样 A29 的制备

遵循 A25 的程序以实现聚合反应，不同的是待共聚的共聚单体是 1-己烯。将所得共聚物的物理性能与实验结果一起列于表 11 中。

### 其它树脂

#### B11:

在 Ziegler 催化剂存在下制备线性低密度聚乙烯（在四氯化钛和三乙基铝存在下，由用作为共聚单体的丁烯-1 淤浆聚合而成（密度： $0.921\text{g/cm}^3$ ，MFR： $1.9\text{g}/10\text{分}$ ）。

#### B12:

以高压游离基聚合反应制得低密度聚乙烯（密度： $0.925\text{g/cm}^3$ ；MFR： $3.2\text{g}/10\text{分}$ ）

### 润滑剂:

EA: 芥酸酰胺（商品名：Neutron S, 可从 Nihon Seika K.K 购得）

EBOA: 亚乙基双油酸酰胺（商品名：Slipax O, 可从 Nippon Kasei Chemical Co., Ltd. 购得）。

### 实施例 30

表 11 表示 T-模头薄膜评价结果。

在实施例 30 中，往 100 重量份树脂成份 (A25) 中，添加 0.24 重量份 Irganox 1076 (可从 Ciba Geigy Inc. 购得)、0.12 重量份 Irgaphos 168 (购自 Ciba Geigy Inc.)、0.07 重量份芥酸酰胺 (EA)、0.04 重量份亚乙基双油酸酰胺 (EBOA)、0.1 重量份硬脂酸钙 (可从 NOF Corporation 购得) 及天然二氧化硅 (商品名: Celite Super Floss, 可从 Johns-manville Inc. 购得)。用 Henschel 混炼机均匀混合此混合物约 30 秒，然后造粒。接着将此粒料材料压制成 0.5mm 厚的薄片。对薄片进行拉伸冲击试测 (TIS)。使粒料材料在上述条件下 T-模头模塑，制得 50 $\mu$ m 厚的薄膜 (原料膜)。测量所得薄膜的低温热合性、雾度和粘连强度，结果列于表 11 中。(表 11 见文后)

### 实例 31-37

以与实施例 30 相同的方法评价 T-模头平膜。以与实施例 30 相同的方法加工和测试列于表 11 中的树脂成份。评价结果列于表 11 中。

### 比较例 16

以与实施例 30 相同的方法评价 T-模头平膜。遵循实施例 30 的程序，不同的是 (如表 11 所示) 用 B11 作

为树脂成份及加入 0.5 重量份防粘连剂。评价结果列于表 11 中。

比较例 16 中的薄膜显示差的 TIS 和低温热合性能及稍差的雾度和抗粘连性。

比较例 17

以与实施例 30 相同的方法评价 T-模头平膜。遵循实施例 30 的程序，不同的是用 B12 作为树脂成份。评价结果列于表 11 中。

比较例 17 中的薄膜显示差的 TIS 和稍差的雾度。

实施例 38

表 12 表明层压薄膜的评价。

在实施例 38 中，在前述条件下，将由在前述条件下的制成的 T-模头平膜干层压在尼龙薄膜上。然后测量 T-模头平膜相对于层压薄膜的粘附性。润滑性能和粘连强度。结果列于表 12 中。

实施例 39-45

以与实施例 38 相同的方法，加工和测试列于表 12 中树脂成份。结果列于表 12 中。

表 11

|                        | 实施例   |       |       |       |       |       |       |       | 比较例   |       |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                        | 30    | 31    | 32    | 33    | 34    | 35    | 36    | 37    | 16    | 17    |
| 树脂                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 种类                     | A25   | A26   | A27   | A28   | A29   | A25   | A25   | A25   | B11   | B12   |
| MFR(g/10分)             | 2.0   | 1.5   | 4.4   | 4.7   | 3.4   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 1.9   | 3.0   |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 0.919 | 0.914 | 0.919 | 0.912 | 0.912 | 0.919 | 0.919 | 0.919 | 0.921 | 0.925 |
| Mw/Mn                  | 2.6   | 2.6   | 2.5   | 2.5   | 2.7   | 2.6   | 2.6   | 2.6   | 4.7   | 6.7   |
| Cb                     | 1.21  | 1.18  | 1.22  | 1.14  | 1.20  | 1.21  | 1.21  | 1.21  | 1.51  | 1.03  |
| ODCB(wt%)              | 0.8   | 2.0   | 1.2   | 3.2   | 3.5   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 4.5   | 1.4   |
| X(计算值)(wt%)            | 3.7   | 5.0   | 4.6   | 7.2   | 6.7   | 3.7   | 3.7   | 3.7   | 3.2   | 2.8   |
| 比率(wt%)                | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 80    | 80    | 30    | 100   | 100   |
| 种类                     | -     | -     | -     | -     | -     | B11   | B12   | B11   | -     | -     |
| MFR(g/10分)             | -     | -     | -     | -     | -     | 1.9   | 3.2   | 1.9   | -     | -     |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | -     | -     | -     | -     | -     | 0.921 | 0.925 | 0.921 | -     | -     |
| 比率(wt%)                | -     | -     | -     | -     | -     | 20    | 20    | 70    | -     | -     |

表 11(续)

|           | 实施例  |      |      |      |      |      |      |      | 比较例  |      |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|           | 30   | 31   | 32   | 33   | 34   | 35   | 36   | 37   | 16   | 17   |
| 润滑剂       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 种类        | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   |
| 用量(重量份)   | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| 种类        | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA |
| 用量(重量份)   | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| 总用量(重量份)  | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| 抗粘连剂(重量份) | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.5  | 0.25 |

表 11(续)

|                                  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34    | 35  | 36  | 37  | 16  | 17  |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 拉伸冲击强度(kg/cm / cm <sup>2</sup> ) | 705 | 794 | 314 | 574 | 1,690 | 620 | 610 | 408 | 280 | 230 |
| 低温热合性能(℃)                        | 108 | 98  | 109 | 103 | 103   | 110 | 109 | 112 | 122 | 107 |
| 雾度(%)                            | 3.6 | 3.5 | 3.8 | 3.4 | 3.7   | 4.0 | 3.7 | 5.0 | 5.6 | 5.6 |
| 粘连强度(kgf/ 10cm <sup>2</sup> )    | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 0.9   | 0.9 | 0.8 | 1.0 | 1.3 | 0.9 |

表 12

实施例

|                         | 38    | 39    | 40    | 41    | 42    | 43    | 44    | 45    |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 树脂                      |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 种类                      | A25   | A26   | A27   | A28   | A29   | A25   | A25   | A25   |
| MFR(g/ 10分)             | 2.0   | 1.5   | 4.4   | 4.7   | 3.4   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| 密度(g/ cm <sup>3</sup> ) | 0.919 | 0.914 | 0.919 | 0.912 | 0.912 | 0.919 | 0.919 | 0.919 |
| Mw/ Mn                  | 2.6   | 2.6   | 2.5   | 2.5   | 2.7   | 2.6   | 2.6   | 2.6   |
| Cb                      | 1.21  | 1.18  | 1.22  | 1.14  | 1.20  | 1.21  | 1.21  | 1.21  |
| ODCB(wt%)               | 0.8   | 2.0   | 1.2   | 3.2   | 3.5   | 0.8   | 0.8   | 0.8   |
| X(计算值)(wt%)             | 3.7   | 5.0   | 4.6   | 7.2   | 6.7   | 3.7   | 3.7   | 3.7   |
| 比率(wt%)                 | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 80    | 80    | 30    |
| 种类                      | -     | -     | -     | -     | -     | B11   | B12   | B11   |
| MFR(g/ 10分)             | -     | -     | -     | -     | -     | 1.9   | 3.2   | 1.9   |
| 密度(g/ cm <sup>3</sup> ) | -     | -     | -     | -     | -     | 0.921 | 0.925 | 0.921 |
| 比率(wt%)                 | -     | -     | -     | -     | -     | 20    | 20    | 70    |

表 12(续)

| 实施例       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|           | 38   | 39   | 40   | 41   | 42   | 43   | 44   | 45   |
| 润滑剂       |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 种类        | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   | EA   |
| 用量(重量份)   | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| 种类        | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA | EBOA |
| 用量(重量份)   | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| 总用量(重量份)  | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| 抗粘连剂(重量份) | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |

表 12(续)

| 实施例                                |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                    | 38   | 39   | 40   | 41   | 42   | 43   | 44   | 45   |
| 润滑剂性能( $\tan\theta$ )              | 0.18 | 0.20 | 0.26 | 0.10 | 0.28 | 0.21 | 0.28 | 0.20 |
| 粘附性能                               | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    |
| 粘连强度( $\text{kgf}/25\text{cm}^2$ ) | 1.6  | 1.8  | 1.5  | 1.6  | 1.7  | 1.8  | 1.7  | 2.0  |

将在下文叙述在实施例 46-59 及比较例 18-21 中所用的试验方法。

体电阻的测量

以与实施例 21-29 及比较例 12-15 相同的方法测量。

以下列聚合方法制备在实施例 46-48 中所用试样 A30-A32。

试样 A30 的制备

### (1) 催化剂的制备

把 150ml 纯甲苯放入在氮气气氛中的装备有电磁感应搅拌器的 500ml 蛋型 (eggplanttype) 烧瓶中。再把 0.60g 四丙氧基锆 ( $Zr(On-Pr)_4$ ) 和 1.0g 茚加入烧瓶内。在室温下, 搅拌反应混合物 30 分钟。将 3.2g 三异丁基铝 ( $Al(iBu)_3$ ) 滴加到体系中, 同时在 30 分钟内保持体系处于  $0^\circ C$  温度。在完成滴加以后, 使反应体系恢复到室温, 并在室温下搅拌 24 小时。往溶液中加入 200ml 甲基铝氧烷的甲苯溶液 (浓度:  $1mmol/ml$ )。使反应混合物在室温下进行反应 1 小时。

分别地, 把 50g 已预先在  $600^\circ C$  下煅烧 5 小时的二氧化硅 (可从 Fuji Davison Co., Ltd. 购得; 级别: #952; 表面积:  $300m^2/g$ ) 装入在氮气气氛中的安装有搅拌器的 1.5 升三颈烧瓶内。在烧瓶内倒入总量的前述溶液。然后在室温下搅拌此反应混合物 2 小时。随后吹入氮气通过反应体系以从其中除去溶剂。结果, 得到具有良好的流动性的粉末。

### (2) 聚合反应

用连续流化床气相聚合反应装置, 在  $70^\circ C$  聚合温度,  $1.96 \times 10^6 Pa$  ( $20kgf/cm^2G$ ) 总压下共聚合乙烯和 1-丁烯。在体系中的气体组成是: 1-丁烯 / 乙烯摩尔比为 0.08 及乙烯浓度为 60 摩尔%。用连续供给的前述催化剂实现聚合反应。为了保持体系中气体组成不变, 连续供应各种气体到此体系内。用控制体系中氢气浓度的方法来实

现 MFR 的调节。将如此制得聚合物的物理性能列于表 13 中。

### 试样 A31 的制备

以与 A30 相同的方法实现聚合反应，不同的是待聚合的共聚单体是 1-己烯。将如此制得共聚物的物理性能列于表 13 中。

### 试样 A32 的制备

#### (1) 催化剂的制备

把 150ml 纯甲苯放入在氮气气氛中的安装有电磁感应搅拌器的催化剂制造设备内。再把 0.50g 二丙氧基二氯合锆 ( $Zr(OPr)_2Cl_2$ ) 和 1.0g 甲基环戊二烯加到烧瓶内。将 9.0g 三癸基铝滴加到体系中，同时一直使体系保持在 0℃ 温度下。在完成滴加以后，拌搅反应体系，同时一直使该体系温度保持至 50℃ 16 小时。往溶液中加入 200ml 甲基铝氧烷的甲苯溶液 (浓度: 1 mmol / ml)。使反应混合物在室温下反应 1 小时。

分别地，将纯甲苯加入另一个安装有搅拌器在氮气气氛中的催化剂制造设备中。随后，把 50g 已预先在 400℃ 下煅烧预定时间的二氧化硅 (可从 Fuji Davison Co.Ltd. 购得；级别：# 952；表面积：300m<sup>2</sup> / g) 加入此设备中。往反应混合物中加入总量的溶液。在室温下搅拌反应混合物。对反应混合物吹入氮气以从中除去溶剂。结果，得到具有良好流动性的固体粉末催化剂。

#### (2) 聚合反应

在与 A30 相同条件下进行聚合反应。将如此生产的共聚物物理性能列于表 13。(表 13 见文后)

试样 B13 (在 Ziegler 催化剂存在下制备的线性低密度聚乙烯)

由在四氯化钛和三乙基铝催化剂存在下共聚合乙烯和 1-丁烯制得此聚乙烯 (密度:  $0.923\text{g}/\text{cm}^3$ ; MFR:  $3.0\text{g}/10\text{分}$ )。

试样 B14 (由高压游离基聚合方法制备的低密度聚乙烯)

商 品 名 : Nisseki Rexron W2000, 可从 Nippon Petrochemical Industries, Ltd. 购得; 密度:  $0.919\text{g}/\text{cm}^3$ ; MFR:  $1.0\text{g}/10\text{分}$ 。

上述试样的其它物理性能列于表 13 中。

实施例 46-48

表 14 表示未交联试样的体电阻和活化能的比较。实施例 46-48 分别表示试样 A30-A32 的测量。

比较例 18

比较例 18 表示在 Ziegler 催化剂存在下制备的线性低密度聚乙烯 (试样 B13) 的测量。测量结果列于表 14 中。线性低密度聚乙烯 (试样 B13) 显示高活化能; 因而具有很大的温度依赖性。特别地, 它在  $90^\circ\text{C}$  温度时它显示低的体电阻。

比较例 19

比较例 19 显示由高压游离基聚合反应方法制备的低

密度聚乙烯 (试样 B14) 的测量。测量结果列于表 14 中。低密度聚乙烯 (试样 B14) 显示低体电阻、高活化能和非常大的温度依赖性。

#### 实施例 49-56

表 15 表明未交联的试样 A30 和试样 B14 的混合物的体电阻测量结果。表 15 也表示实施例 46 与比较例 19 的比较。(表 15 见文后)

#### 实施例 57 和 58

表 16 表示 10 重量%试样 A31 (实施例 57) 或试样 A32 (实施例 58) 与 90 重量%的试样 B14 的混合物体电阻的测量结果。(表 16 见文后)

#### 比较例 20

比较例 20 是 10 重量%的试样 B13 和 90 重量%的试样 B14 的混合物。此混合物的性能列于表 16 中。此混合物显示低的体电阻。

#### 实施例 59

表 17 表示交联试样的测量。由在上述条件下交联实施例 55 的试样 (10 重量%的试样 A30 和 90 重量%的试样 B14 的混合物) 的方法制得此交联试样。(表 17 见文后)

#### 比较例 21

比较例 21 表示比较例 19 试样的交联产物的体电阻测量结果。如表 17 所示, 此交联产物显示低体电阻。

图 4 是说明列于表 15 中的实施例和比较例结果示意

图。在图 4 中，标号 46 和 49-56 分别表示实施例 46 和 49-56 的结果，标号 19 表示比较例 19 的结果。

表 13

| 试样  | 共聚单体 | 密度                   | MFR     | Mw/Wn | Cb   | ODCB  | X<br>(计算值) | TREP |
|-----|------|----------------------|---------|-------|------|-------|------------|------|
|     |      | (g/cm <sup>3</sup> ) | (g/10分) |       |      | (wt%) | (wt%)      | 峰    |
| A30 | C4   | 0.921                | 1.9     | 3.4   | 1.26 | 0.90  | 3.24       | 多个   |
| A31 | C6   | 0.920                | 1.9     | 2.4   | 1.34 | 0.51  | 3.47       | 多个   |
| A32 | C4   | 0.917                | 1.9     | 2.5   | 1.22 | 2.00  | 4.27       | 多个   |
| B13 | C4   | 0.923                | 3.0     | 3.7   | 1.50 | 5.00  | 3.15       | 多个   |
| B14 | -    | 0.919                | 1.0     | -     | -    | -     | -          | -    |

表 14

| 试样(未交联) |     | 体电阻(室温)              | 体电阻(90℃)             | 活化能  |
|---------|-----|----------------------|----------------------|------|
|         |     | (Ωcm)                | (Ωcm)                | (ev) |
| 实施例 46  | A30 | $9.8 \times 10^{18}$ | $4.1 \times 10^{18}$ | 0.11 |
| 实施例 47  | A31 | $3.8 \times 10^{18}$ | $1.5 \times 10^{18}$ | 0.12 |
| 实施例 48  | A32 | $2.9 \times 10^{18}$ | $1.1 \times 10^{18}$ | 0.13 |
| 比较例 18  | B13 | $1.4 \times 10^{18}$ | $3.0 \times 10^{13}$ | 0.80 |
| 比较例 19  | B14 | $2.0 \times 10^{27}$ | $1.9 \times 10^{13}$ | 0.61 |

表 15

| 试样(A30 / B14) | 体电阻(室温)               | 体电阻(90℃)              |
|---------------|-----------------------|-----------------------|
| (wt% / wt%)   | ( $\Omega\text{cm}$ ) | ( $\Omega\text{cm}$ ) |
| 实施例 49        | 90 / 10               | $9.8 \times 10^{18}$  |
| 实施例 50        | 80 / 20               | $9.8 \times 10^{18}$  |
| 实施例 51        | 70 / 30               | $9.8 \times 10^{18}$  |
| 实施例 52        | 60 / 40               | $9.8 \times 10^{18}$  |
| 实施例 53        | 50 / 50               | $9.8 \times 10^{18}$  |
| 实施例 54        | 30 / 70               | $9.8 \times 10^{18}$  |
| 实施例 55        | 10 / 90               | $9.9 \times 10^{18}$  |
| 实施例 56        | 5 / 95                | $6.8 \times 10^{18}$  |
| 实施例 46        | 100 / 0               | $9.8 \times 10^{18}$  |
| 比较例 19        | 0 / 100               | $2.0 \times 10^{17}$  |

表 16

| 试样              | 体电阻(室温)               | 体电阻(90℃)              |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| (10wt% / 90wt%) | ( $\Omega\text{cm}$ ) | ( $\Omega\text{cm}$ ) |
| 实施例 57          | A31 / B14             | $1.8 \times 10^{18}$  |
| 实施例 58          | A32 / B14             | $1.1 \times 10^{18}$  |
| 比较例 20          | B13 / B14             | $6.7 \times 10^{17}$  |

表 17

| 交联试样   |        | 体电阻(室温)               | 体电阻(90℃)              |
|--------|--------|-----------------------|-----------------------|
|        |        | ( $\Omega\text{cm}$ ) | ( $\Omega\text{cm}$ ) |
| 实施例 59 | 实施例 55 | $3.7 \times 10^{18}$  | $6.0 \times 10^{17}$  |
| 比较例 21 | 比较例 19 | $6.2 \times 10^{17}$  | $1.1 \times 10^{13}$  |

如上所述, 本发明能够提供一种新颖的乙烯- $\alpha$ -烯炔共聚物, 虽然该共聚物分子量分布窄, 但它具有相对宽的组成分布和低含量的低分子成份和无定形成份, 以显示优良的热和化学稳定性及电性能。

由于本发明共聚物优越性能, 本发明的共聚物及包含本发明共聚物的树脂组合物, 显示优良的可模塑性和经济效益。

根据本发明的薄膜显示高的冲击强度和几乎不易洗脱树脂成份。它还具有优良的透明性、抗粘连性和低温热合性能。由本发明薄膜制成的热合层保持上述优良的性能, 及它对层压基薄膜的附着性表明没有下降。本发明的薄膜显示良好平衡抗粘连性和润滑性能, 及优良的低温热合性能, 并使得能高速制包。因而它适于供应具有阻气性能的层压制品。

包含本发明共聚物的电绝缘材料具有大的体电阻及小的体电阻与温度的关系。此电绝缘材料柔软性和可模塑性能优良, 并在交联以后以保持前述优良电性能。因

此，此电绝缘材料适于用作电绝缘体。当用作电力电缆的绝缘层时，可以减小在高电压电力传输期间电力的损失，而不增加绝缘层的厚度。

尽管根据特殊实施方案已对本发明进行了详细说明，显然对本领域熟练技术人员来说能够进行各种变化和替换都离不开本发明的精神及范围。

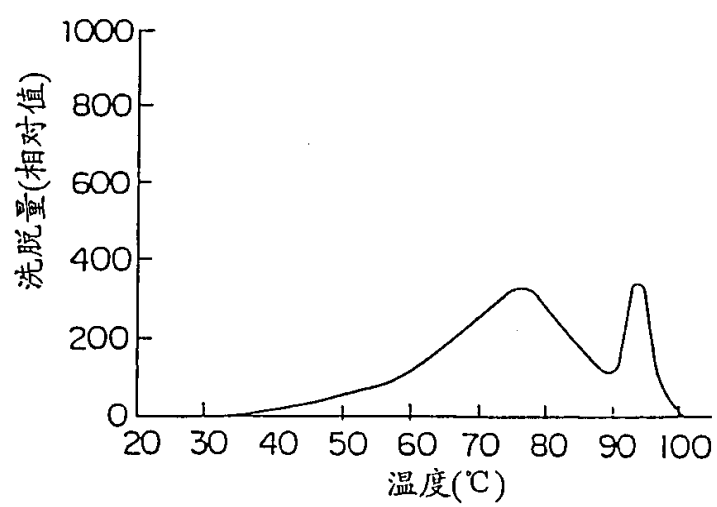


图 1

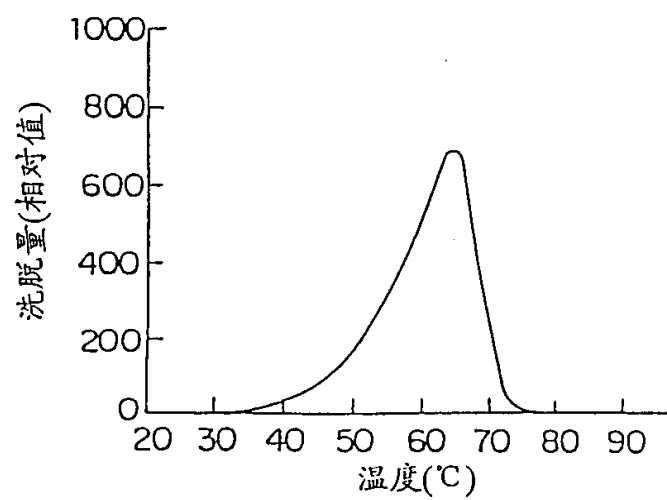


图 2

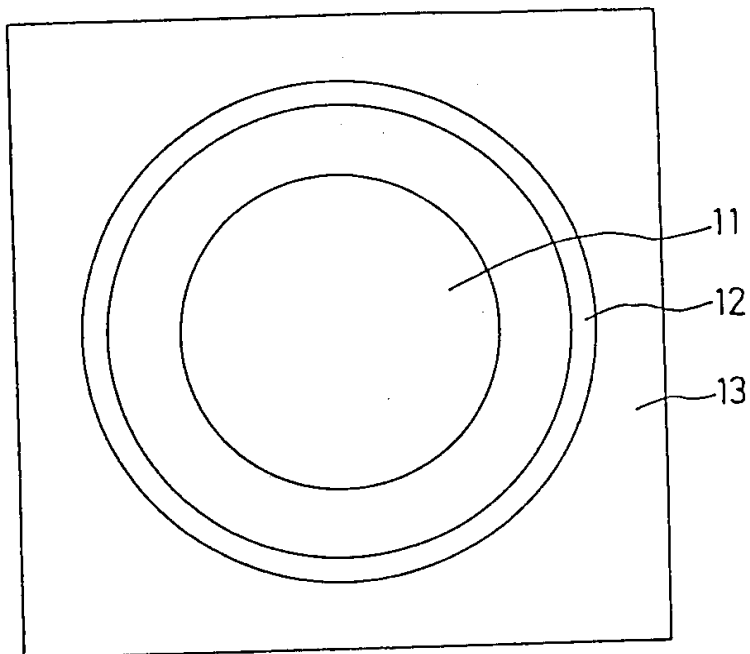


图 3A

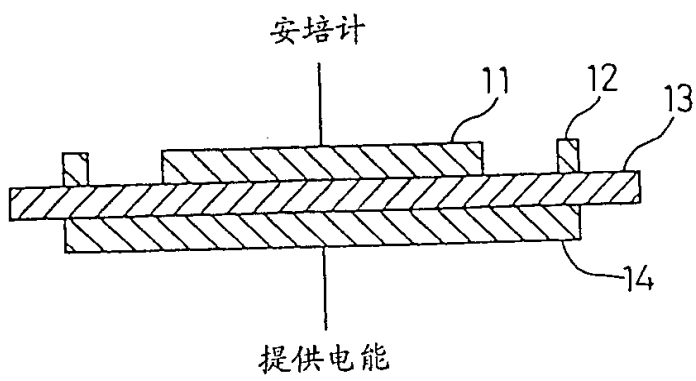


图 3B

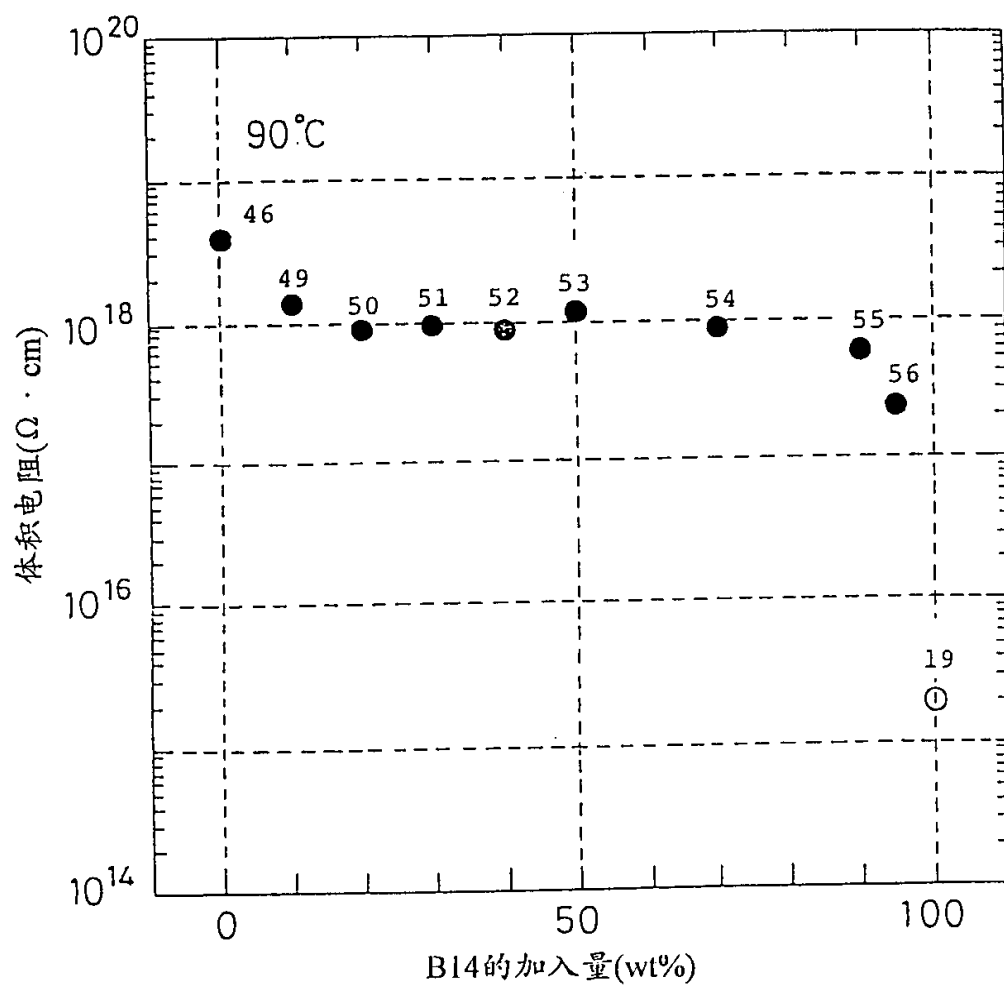


图 4