

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813426.8

[51] Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1290917C

[22] 申请日 2003.6.10 [21] 申请号 03813426.8

[30] 优先权

[32] 2002.6.12 [33] DE [31] 10226184.9

[32] 2002.7.9 [33] US [31] 60/394,615

[86] 国际申请 PCT/EP2003/006043 2003.6.10

[87] 国际公布 WO2003/106553 英 2003.12.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.10

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

[72] 发明人 A·福赫斯 F·莫尔哈德

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 范 赤 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

具有良好的低温冲击韧性和高透明性的丙烯
共聚物组合物

[57] 摘要

本发明涉及丙烯共聚物组合物,其包含:A)包含 0 到 10%重量的不同于丙烯的烯烃的丙烯聚合物和 B)至少一种包含 5 到 40%重量的不同于丙烯的烯烃的丙烯共聚物,其中丙烯聚合物 A 和丙烯共聚物 B 作为分离的相存在并且丙烯共聚物组合物的雾度值 $\leq 30\%$,基于 1 毫米的丙烯共聚物组合物的路径长度,并且丙烯共聚物组合物的脆性/韧性转变温度为 $\leq -15^{\circ}\text{C}$ 。

1.一种丙烯共聚物组合物，其包含：

A)丙烯均聚物，和

5 B)至少一种丙烯共聚物，其包含12到18%重量的不同于丙烯的烯烃，

其中，丙烯聚合物A和丙烯共聚物B作为分离的相存在，丙烯聚合物A与丙烯共聚物B的重量比为80:20到60:40，并且

10 丙烯共聚物组合物的雾度值 $\leq 30\%$ ，基于1毫米的丙烯共聚物组合物的路径长度，和丙烯共聚物组合物的脆性/韧性转变温度为 $\leq -15^{\circ}\text{C}$ 。

2.权利要求1的丙烯共聚物组合物，其中丙烯聚合物A具有全同立构结构。

15 3.权利要求1或2的丙烯共聚物组合物，其中不同于丙烯的烯烃单独地是乙烯。

4.权利要求1到3任何一项的丙烯共聚物组合物，其中通过拱顶方法在 23°C 下测定的应力发白的值为0到8毫米。

5.权利要求1到4任何一项的丙烯共聚物组合物，其中共聚物B以精细分散形式分散在基质A中。

20 6.权利要求1到5任何一项的丙烯共聚物组合物，其包含基于丙烯共聚物组合物总重量为0.1到1重量%的成核剂。

7.权利要求1到6任何一项的丙烯共聚物组合物，其中利用动态力学热分析测定的丙烯共聚物B的玻璃化转变温度为 -20°C 到 -40°C 。

25 8.权利要求1到7任何一项的丙烯共聚物组合物，其中在 100s^{-1} 的剪切速率下，丙烯共聚物B与丙烯聚合物A的剪切粘度的比率为0.3到2.5。

9.权利要求1到8任何一项的丙烯共聚物组合物，其中摩尔质量分布 M_w/M_n 为1.5到3.5。

30 10.用于制备权利要求1到9任何一项的丙烯共聚物组合物的

方法，其中进行多级聚合并且使用基于茂金属化合物的催化剂体系。

11.权利要求1到9任何一项的丙烯共聚物组合物用于生产纤维、薄膜或者模塑制品的用途。

5 12.一种纤维、薄膜或者模塑制品，其包含，优选作为基本组分，权利要求1到9任何一项的丙烯共聚物组合物。

具有良好的低温冲击韧性和高透明性的丙烯共聚物组合物

本发明涉及丙烯共聚物组合物，生产丙烯共聚物组合物的方法，
5 本发明的丙烯共聚物组合物用于生产纤维、薄膜或者模塑制品的用途，以及包含本发明的丙烯共聚物组合物的纤维、薄膜或者模塑制品。

丙烯聚合物是现在最经常使用的一种塑料。通常使用的丙烯聚合物具有全同立构结构。它们可以加工成成型体，其具有有利的机械性能，特别是高硬度、劲度和形状稳定性。由丙烯聚合物制成的消费制
10 品用于各种各样的应用，例如作为塑料容器、家庭或者办公室制品、玩具或者实验室用品。然而，现有技术中的产品不具有许多应用所要求的综合的低温冲击韧性以及良好的透明性和良好的应力变白性状。

众所周知，尤其在低温下具有良好的冲击韧性的多相丙烯共聚物可以利用齐格勒-纳塔催化剂体系在多级聚合反应中制备。然而，在聚
15 合物基质中加入具有高比例乙烯的乙烯-丙烯共聚物，这对于提高低温冲击韧性是必要的，会使多相丙烯共聚物不透明。柔性相与聚合物基质的差的溶混性导致相分离，并且因此导致非均相共聚物的混浊和差的透明度值。此外，利用普通的齐格勒-纳塔催化剂制备的乙丙橡胶也具有非常不均匀的组成。

20 还已知丙烯的多相共聚物可以使用茂金属催化剂体系制备。使用茂金属催化剂体系制备的丙烯聚合物具有低的可萃取含量、均匀的共聚单体分布和良好的感官性能。

WO 94/28042中公开的丙烯多相共聚物的缺点是它们的熔点太低，这对共聚物的劲度和抗热变形性具有不利影响。此外，韧性也不是令人满意的。
25

EP-A 433 986描述了具有间规结构的多相丙烯共聚物，其使用特定的茂金属催化剂体系制备。这些丙烯共聚物组合物具有相对低的熔点，并且因此具有低的劲度和低的抗热变形性。

EP-A 1 002 814描述了丙烯的多相共聚物，其显示劲度、冲击韧
30 性和抗热变形性之间的优异的平衡。

WO 01/48034涉及茂金属化合物，利用该化合物可以在工业相关的聚合条件下制备具有高摩尔质量和高共聚合乙烯含量的丙烯共聚

物。这样能够制备具有高劲度/冲击韧性水平的多相丙烯共聚物。

然而，现有技术中公开的多相丙烯共聚物的缺点是没有获得令人满意的低温冲击韧性与良好的透明度以及同时良好的应力发白性状的综合。所述产品，或者具有尚不令人满意的低温冲击韧性，或者仍然具有不能令人满意的透明度和应力发白值。

本发明的一个目的是克服上述现有技术的缺点和提供丙烯共聚物组合物，该组合物具有良好的低温冲击韧性以及良好的透明度和良好的应力发白性状的综合，同时具有较高熔点、高的劲度和良好的抗热变形性，同时具有低的可萃取含量、均匀的共聚单体分布和良好的感官性能。

已经发现，该目的通过丙烯共聚物组合物达到，该丙烯共聚物组合物包含：

A) 丙烯聚合物，其包含0到10%重量的不同于丙烯的烯烃，和

B) 至少一种丙烯共聚物，其包含5到40%重量的不同于丙烯的烯烃，

其中，丙烯聚合物A和丙烯共聚物B作为分离的相存在，并且

基于1毫米的丙烯共聚物组合物的路径长度，丙烯共聚物组合物的雾度值 $< 30\%$ ，并且丙烯共聚物组合物的脆性/韧性转变温度 $< -15^{\circ}\text{C}$ 。

此外，已经发现了用于制备丙烯共聚物组合物的方法，丙烯共聚物组合物用于生产纤维、薄膜或者模塑制品的用途，以及优选作为基本组分，包含本发明的丙烯共聚物组合物的纤维、薄膜或者模塑制品。

存在于本发明的丙烯共聚物组合物中的丙烯聚合物A和作为组分B存在的丙烯共聚物是作为分离的相存在的。具有这类结构的丙烯共聚物组合物还被称为多相丙烯共聚物、非均相丙烯共聚物或者丙烯嵌段共聚物。

在本发明的多相丙烯共聚物组合物中，丙烯聚合物A通常形成三维粘接相，丙烯共聚物B的相被包埋在其中。在其中分散了一个或多个其他相的这类粘接相常常被称为基质。基质通常还占聚合物组合物的主要重量比例。

在本发明的多相丙烯共聚物组合物中，丙烯共聚物B一般地以精细分散的形式分散在基质中。此外，丙烯共聚物B的分离的相的直径通常为100纳米到1000纳米。

优选的几何结构具有100纳米到1000纳米的长度和100到300纳米的厚度。丙烯共聚物组合物的单独的相的几何结构的测定，可以例如通过反差透射式电子显微镜照相(TEMs)的评价来进行。

为了制备存在于本发明的丙烯共聚物组合物中的丙烯聚合物，除丙烯外，至少一种其它烯烃被用作单体。作为丙烯共聚物B中的共聚单体和任选地丙烯聚合物A中的共聚单体，所有不同于丙烯的烯烃，尤其是 α -烯烃，即具有末端双键的烃类，都是可能的。优选的 α -烯烃是不同于丙烯的直链或支链 C_2 - C_{20} -1-烯烃，尤其是直链 C_2 - C_{10} -1-烯烃或者支链 C_2 - C_{10} -1-烯烃，例如4-甲基-1-戊烯，共轭和非共轭的二烯烃例如1,3-丁二烯、1,4-己二烯或者1,7-辛二烯或者乙烯基芳族化合物例如苯乙烯或者取代的苯乙烯。适合的烯烃还包括其中双键是环状结构的一部分的烯烃，其可以包含一个或多个环系。例子是环戊烯、降冰片烯、四环十二烯或者甲基降冰片烯或者二烯烃例如5-乙叉基-2-降冰片烯、降冰片二烯或者乙基降冰片二烯。还可以共聚合两种或多种烯烃的混合物与丙烯。尤其优选的烯烃是乙烯和直链 C_4 - C_{10} -1-烯烃，例如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯，尤其是乙烯和/或1-丁烯。

存在于本发明的丙烯共聚物组合物中的丙烯聚合物A可以是丙烯均聚物或者包含最多10%重量的不同于丙烯的烯烃的丙烯共聚物。优选的丙烯共聚物包含1.5到7%重量、尤其是2.5到5%重量的不同于丙烯的烯烃。作为共聚单体，优选使用乙烯或者直链 C_4 - C_{10} -1-烯烃或者其混合物，尤其是乙烯和/或1-丁烯。丙烯聚合物A优选具有全同立构结构，其在下文中指，除少量缺陷之外，所有甲基侧基在聚合物链的相同侧排列。

存在于本发明的丙烯共聚物组合物中的组分B由至少一种包含5到40%重量的不同于丙烯的烯烃的丙烯共聚物组成。两种或多种相互不同的丙烯共聚物作为组分B存在的情况也是可能的；这些丙烯共聚物可以在不同于丙烯的共聚合烯烃的量和类型上不同。优选的共聚单体是乙烯或者直链 C_4 - C_{10} -1-烯烃或者其混合物，尤其是乙烯和/或1-丁烯。在另外优选的实施方案中，另外地使用了包含至少两个双键的单体，例如1,7-辛二烯或者1,9-癸二烯。在丙烯共聚物中不同于丙烯的烯烃的含量一般地为7到25%重量、优选10到20%重量、尤其优选12到

18%重量和特别地14%重量到17%重量，基于丙烯共聚物B。

丙烯聚合物A与丙烯共聚物B的重量比可以变化。优选为90:10到60:40、尤其优选80:20到60:40和非常尤其优选70:30到60:40。在此，丙烯共聚物B包括所有形成组分B的丙烯共聚物。

5 本发明的丙烯共聚物组合物的雾度值为 $\leq 30\%$ 、优选 $\leq 25\%$ 、更优选 $\leq 20\%$ 、尤其优选 $\leq 15\%$ 和非常尤其优选 $\leq 12\%$ ，基于1毫米的丙烯共聚物组合物的路径长度。雾度值是测量物质浊度的尺度，因此是表征丙烯共聚物组合物透明度的参数。雾度值越低，透明度越高。此外，雾度值还取决于路径长度。层越薄，雾度值越低。雾度值一般地按照标准ASTM D1003测定，能够使用不同的测试样品，例如厚度为1毫米的注射模塑测试样品或者厚度为例如50微米的薄膜。根据本发明，丙烯共聚物组合物利用厚度为1毫米的注射模塑测试样品的雾度值来表征。

此外，本发明的丙烯共聚物组合物的脆性/韧性转变温度为 ≤ -15 15 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\leq -18^{\circ}\text{C}$ 和尤其优选 $\leq -20^{\circ}\text{C}$ 。非常特别优选脆性/韧性转变温度为 $\leq -22^{\circ}\text{C}$ 、特别地 $\leq -26^{\circ}\text{C}$ 。

丙烯聚合物在室温下是韧性材料，即在机械应力下仅仅在材料断裂之前发生塑性变形。然而，在降低的温度下，丙烯聚合物显示脆性断裂，即在实质上没有变形或者在高的蔓延率下发生断裂。描述变形性状从韧性到脆性变化的温度的参数是“脆性/韧性转变温度”。

在本发明的丙烯共聚物组合物中，丙烯聚合物A一般地作为基质存在，和通常具有低于基质的劲度并且起到冲击改性剂作用的丙烯共聚物B以精细分散形式分散在基质中。这类冲击改性剂不仅提高在升高的温度下的韧性，而且降低脆性/韧性转变温度。对于本发明的目的，脆性/韧性转变温度利用按照ISO 6603-2的冲压测试进行测定，其中温度以连续步幅降低。在冲压测试中记录的力/位移图形能够总结测试样品在相应的温度下被拉伸时的变形性状，从而能够测定脆性/韧性转变温度。为了表征本发明的样品，温度以 2°C 的步幅降低，并且脆性/韧性转变温度被定义为这样的温度，在该温度下总变形低于前5次测定的平均总变形至少25%；在此总变形是当力经过最大值并且降低到该最大值力的3%时冲头运动的位移。在样品不显示锐转变并且其中没有一个测定满足规定的准则的情况下，在 23°C 下的总变形被用作参考

值, 并且脆性/韧性转变温度是总变形低于23℃下的总变形至少25%的温度。

此外, 本发明的丙烯共聚物组合物显示良好的应力发白性状。对于本发明的目的, 应力发白是当聚合物经受机械应力时在经受应力的区域中发生的发白的变色。一般而言, 假设白色变色由在机械应力下在聚合物中形成的小的空隙所引起。良好的应力发白性状指在机械应力下不发生或者仅仅在非常少的区域中发生发白变色。

量化应力发白性状的一种方法是将定义的测试样品经受定义的冲击应力, 然后测定导致的白点的尺寸。因此, 按照DIN 53443部分1, 在拱顶方法中, 将落镖掉落到落镖设备中的测试样品上。在该方法中, 使用了具有250克质量的落镖和5毫米直径的冲头。拱顶半径是25毫米和落程是50厘米。使用的测试样品是注射模塑的圆盘, 其直径为60毫米和厚度为2毫米, 并且每个测试样品经受仅仅一次冲击试验。应力发白以可见的应力发白区域的直径(单位毫米)来报告; 在每种情况下报告的值是5个测试样品的均值, 并且单个值作为两个值的均值进行测定, 即在注塑的流动方向中的值和在与发生撞击相对的圆盘侧面上与流动方向垂直的方向的值。

本发明的丙烯共聚物组合物按照拱顶方法在23℃下测定, 不显示或者仅仅显示极少的应力发白。在优选的丙烯共聚物组合物情况下, 通过拱顶方法在23℃测定, 测定的值为0到8毫米、优选0到5毫米和特别地0到2.5毫米。非常尤其优选的丙烯共聚物组合物通过拱顶方法在23℃下进行测试, 根本不显示应力发白。

本发明的丙烯共聚物组合物一般地还包含通常量的本领域技术人员已知的通常的添加剂, 例如稳定剂、润滑剂和脱模剂、填料、成核剂、抗静电剂、增塑剂、染料、颜料或者阻燃剂。一般而言, 这些在在聚合中制备的粉末产品的造粒期间引入。

通常的稳定剂包括抗氧剂例如位阻酚、加工稳定剂例如亚磷酸酯或者亚膦酸酯、除酸剂例如硬脂酸钙或者硬脂酸锌或者dihydrocalcite、位阻胺或者紫外线稳定剂。一般而言, 本发明的丙烯共聚物组合物包含一种或多种稳定剂, 其量为最多2%重量。

适合的润滑剂和脱模剂是例如脂肪酸、脂肪酸钙或者脂肪酸锌盐、脂肪酸酰胺或者低分子量聚烯烃蜡, 其通常以最多2%重量的浓度使

用。

可能的填料是例如滑石、白垩或者玻璃纤维，并且这些通常以最多50%重量的量使用。

5 适合的成核剂的例子是无机添加剂例如滑石、二氧化硅或者高岭土、单羧酸或者多羧酸盐，例如苯甲酸钠或者叔丁基苯甲酸铝、二亚苺基山梨糖醇或者其C₁-C₈-烷基-取代衍生物，例如甲基二亚苺基山梨糖醇、乙基二亚苺基山梨糖醇或者二甲基二亚苺基山梨糖醇，或者磷酸的二酯的盐，例如2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸酯钠盐。丙烯共聚物组合物的成核剂含量一般地是最多5%重量。

10 这类添加剂一般地是市售可得的，并且描述于例如 Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, 第4版, Hansa Publishers, Munich, 1993.

在优选实施方案中，本发明的丙烯共聚物组合物包含0.1到1%重量、优选0.15到0.25%重量成核剂，特别是二亚苺基山梨糖醇或者二15 亚苺基山梨糖醇衍生物，尤其优选二甲基二亚苺基山梨糖醇。

本发明的丙烯共聚物组合物的性质基本上由丙烯共聚物B的玻璃化转变温度决定。测定存在于丙烯共聚物组合物中的丙烯共聚物B的玻璃化转变温度的一种方法是利用DMTA(动态力学热分析)对丙烯共20 聚物组合物进行试验，其中测量作为温度的函数的在正弦摆动力作用下样品的变形。在此，测定了变形的振幅和相移两者对外加力的关系。优选的丙烯共聚物组合物的丙烯共聚物B的玻璃化转变温度为-20℃到-40℃、优选-25℃到-38℃、尤其优选-28℃到-35℃和非常尤其优选-31℃到-34℃。

丙烯共聚物B的玻璃化转变温度基本上由其组成决定，特别是由25 不同于丙烯的共聚合共聚单体的比例决定。因此丙烯共聚物B的玻璃化转变温度可以利用用于丙烯共聚物B的聚合的单体的类型和其比率来控制。例如，在使用丙烯-乙烯共聚物作为丙烯共聚物B制备丙烯共聚物组合物的情况下，16%重量的乙烯含量对应于-33℃到-35℃的玻璃化转变温度。

30 存在于本发明的丙烯共聚物组合物中的丙烯共聚物B的组成优选是均匀的。这使它们与使用齐格勒-纳塔催化剂聚合的普通的非均相丙烯共聚物不同，因为使用齐格勒-纳塔催化剂导致共聚单体甚至在低的

共聚单体浓度下以嵌段的方式引入丙烯共聚物，而与聚合过程无关。对于本发明的目的，术语“以嵌段的方式引入”是指两个或多个共聚单体单元直接相互连接。

在优选的从丙烯和乙烯获得的丙烯共聚物组合物情况下，丙烯-乙烯共聚物B的结构可以利用 ^{13}C -核磁共振谱测定。波谱的评价是现有技术，并且可以由本领域技术人员使用例如H. N. Cheng, *Macromolecules* 17(1984), 第1950-1955页，或者L. Abis等, *Makromol. Chemie* 187(1986), 第1877-1886页描述的方法进行。然后该结构可以通过“ PE_x ”和“PEP”的比例来描述，其中 PE_x 指具有 ≥ 2 个连续乙烯单元的丙烯-乙烯单元和PEP指在两个丙烯单元之间具有分离的乙烯单元的丙烯-乙烯单元。优选的从丙烯和乙烯获得的丙烯共聚物组合物具有 > 0.75 的PEP/ PE_x 比率，该比率优选 > 0.85 和尤其优选为 0.85 到 2.5 和特别地为 1.0 到 2.0 。

还优选这样的丙烯共聚物B，其随后引入的丙烯单元具有全同立构结构。

本发明的丙烯共聚物组合物的性质还通过丙烯共聚物B和丙烯聚合物A的粘度比来决定，即分散相的摩尔质量与基质的摩尔质量的比率。特别地，这影响透明度。

为了测定粘度比，丙烯共聚物组合物可以利用TREF分级(温度上升洗脱分级)来分级。丙烯共聚物B是在温度最高和包括 70°C 下由二甲苯洗脱的合并的级分。丙烯聚合物A是从在温度高于 70°C 下由二甲苯洗脱的合并的级分获得。聚合物的剪切粘度在这样获得的组分上测定。该测定通常通过基于ISO 6721-10的方法进行，使用具有板/板几何结构的旋转粘度计，直径=25毫米，范围=0.05-0.5，预热时间=10-12分钟，温度为 200 到 230°C 。丙烯共聚物B的剪切粘度与丙烯聚合物A的剪切粘度的比率在 100s^{-1} 的剪切速率下报告。

在优选的丙烯共聚物组合物中，丙烯共聚物B的剪切粘度与丙烯聚合物A的剪切粘度的比率在 100s^{-1} 的剪切速率下为 0.3 到 2.5 、优选 0.5 到 2 和尤其优选 0.7 到 1.75 。

本发明的丙烯共聚物组合物优选具有窄的摩尔质量分布 Mw/Mn 。对于本发明的目的，摩尔质量分布 Mw/Mn 是重均摩尔质量 Mw 与数均摩尔质量 Mn 的比率。摩尔质量分布 Mw/Mn 优选为 1.5 到 3.5 、尤其优

选2到2.5和特别地2到2.3。

本发明的丙烯共聚物组合物的摩尔质量Mn优选为20,000g/mol到500,000g/mol、尤其优选50,000g/mol到200,000g/mol和非常尤其优选80,000g/mol到150,000g/mol。

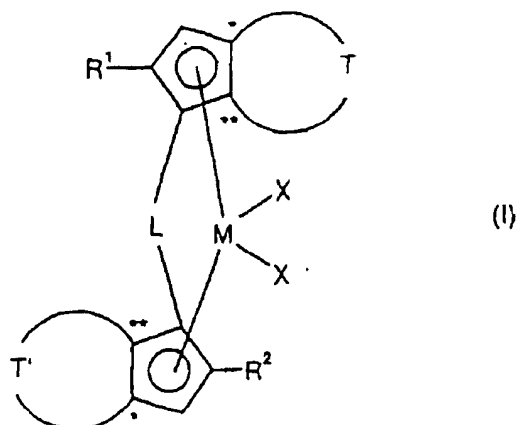
5 本发明另外提供制备存在于本发明的丙烯共聚物组合物中的丙烯聚合物的方法。这优选在多级聚合过程中进行，其包括至少两个连续聚合步骤，它们一般地在反应器级连中进行。可以使用通常的用于制备丙烯聚合物的反应器。

10 聚合可以已知的方式在本体中、在悬浮体中、在气相中或者在超临界介质中进行。其可以间歇地进行，或者优选连续地进行。溶液方法、悬浮方法、搅拌气相过程或者气相流化床法是可能的。作为溶剂或者悬浮介质，可以使用惰性的烃类，例如异丁烷，或单体本身。还可以在两个或多个反应器中进行本发明方法的一个或多个步骤。对于本发明的方法，反应器的尺寸不是关键性的。这取决于在单个反应区
15 中要获得的产量。

优选的方法中，形成丙烯共聚物B的第二步骤中的聚合从气相中进行。丙烯聚合物A的在前聚合可以在本体（block）中、即在作为悬浮介质的液体丙烯中进行，或从气相进行。如果所有聚合从气相发生，它们优选在包括串联的搅拌的气相反应器的级连中进行，并且其中粉
20 末反应床利用立式搅拌器保持运动。反应床一般由在相应的反应器中聚合的聚合物组成。如果丙烯聚合物A的初始聚合以本体进行，则优选使用由一个或多个环管反应器和一个或多个气相流化床反应器组成的级连。该制备还可以在多区反应器中进行。

25 为了制备存在于本发明的丙烯共聚物组合物中的丙烯聚合物，优选使用基于元素周期表的族3、4、5或者6的过渡金属的茂金属化合物的催化剂体系。

特别优选的是基于通式(I)的茂金属化合物的催化剂体系：



其中，

M是锆、铪或者钛，优选锆，

X是相同或者不同的，并且各自相互独立地是氢或者卤素或者-R、
 5 -OR、-OSO₂CF₃、-OCOR、-SR、-NR₂或者-PR₂基团，其中R是直链
 或支链C₁-C₂₀-烷基、C₃-C₂₀-环烷基，其可以被一个或多个C₁-C₁₀-烷基
 取代，C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-烷基芳基或者C₇-C₂₀-芳基烷基，并且可以
 包含一个或多个元素周期表的族13-17的杂原子或者一个或多个不饱和
 键，优选C₁-C₁₀-烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异
 10 丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基或者正辛基或者C₃-
 C₂₀-环烷基例如环戊基或者环己基，其中两个基团X还可以相互连接并
 且优选形成C₄-C₄₀-二烯基配位体，特别地1,3-二烯基配位体，或者-
 OR'O-基团，其中取代基R'是二价基团，其选自C₁-C₄₀-烷叉基、C₆-C₄₀-
 亚芳基、C₇-C₄₀-烷基亚芳基和C₇-C₄₀-芳基烷叉基，

15 其中X优选是卤素原子或者-R或者-OR基团，或者两个基团X形成
 -OR'O-基团，并且X尤其优选是氯或者甲基，

L是二价桥联基团，其选自C₁-C₂₀-烷叉基、C₃-C₂₀-环烷叉基、C₆-
 C₂₀-亚芳基基团、C₇-C₂₀-烷基亚芳基基团和C₇-C₂₀-芳基烷叉基基团，
 其可以包含元素周期表的族13-17的杂原子，或者具有最多5个硅原子
 20 的亚甲硅烷基，例如-SiMe₂-或者-SiPh₂-，

其中L优选是选自-SiMe₂-、-SiPh₂-、-SiPhMe-、-SiMe(SiMe₃)-、-
 CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-和-C(CH₃)₂-的基团，

R¹是直链或支链C₁-C₂₀-烷基、C₃-C₂₀-环烷基，其可以被一个或多
 个C₁-C₁₀-烷基取代，C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-烷基芳基或者C₇-C₂₀-芳基烷
 25 基并且可以包含一个或多个元素周期表的族13-17的杂原子或者一个或

多个不饱和键，其中 R^1 优选在 α 位是无支链的并且优选是在 α 位无支链的直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基基团，尤其是直链 C_1 - C_4 -烷基基团例如甲基、乙基、正丙基或者正丁基，

R^2 是通式 $-C(R^3)_2R^4$ 的基团，其中

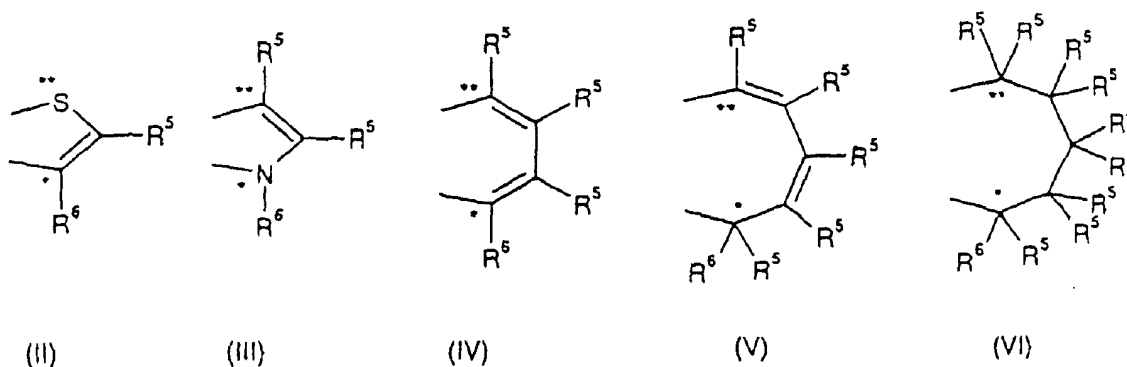
- 5 R^3 是相同或者不同的，并且各自相互独立地是直链或支链 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基，其可以被一个或多个 C_1 - C_{10} -烷基取代， C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或者 C_7 - C_{20} -芳基烷基并且可以包含一个或多个元素周期表的族13-17的杂原子或者一个或多个不饱和键，或者两个基团 R^3 可以连接形成饱和或者不饱和 C_3 - C_{20} -环，

- 10 其中 R^3 优选是直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基基团，和

R^4 是氢或者直链或支链 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基，其可以被一个或多个 C_1 - C_{10} -烷基取代， C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或者 C_7 - C_{20} -芳基烷基并且可以包含一个或多个元素周期表的族13-17的杂原子或者一个或多个不饱和键，

- 15 其中 R^4 优选是氢，

T和T'是通式(II)、(III)、(IV)、(V)或者(VI)的二价基团，



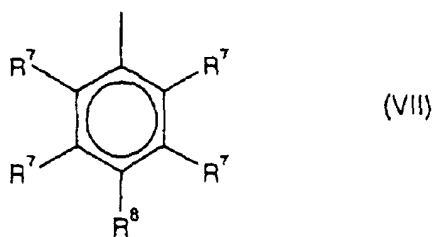
- 20 其中由符号*和**表示的原子连接到通式(I)化合物的由相同的符号表示的原子，和

- 25 R^5 是相同或者不同的，并且各自相互独立地是氢或者卤素或者直链或支链 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基，其可以被一个或多个 C_1 - C_{10} -烷基取代， C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或者 C_7 - C_{20} -芳基烷基并且可以包含一个或多个元素周期表的族13-17的杂原子或者一个或多个不饱和键，其中

R^5 优选是氢或者直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基基团，尤其是直链 C_1 - C_4 -

烷基基团例如甲基、乙基、正丙基或者正丁基，和

- R^6 是相同或者不同的，并且各自相互独立地是卤素或者直链或支链 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基，其可以被一个或多个 C_1 - C_{10} -烷基取代， C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或者 C_7 - C_{20} -芳基烷基并且可以包含一个或多个元素周期表的族13-17的杂原子或者一个或多个不饱和键，其中
 R^6 优选是通式(VII)的芳基基团，



- R^7 是相同或者不同的，并且各自相互独立地是氢或者卤素或者直链或支链 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基，其可以被一个或多个 C_1 - C_{10} -烷基取代， C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或者 C_7 - C_{20} -芳基烷基并且可以包含一个或多个元素周期表的族13-17的杂原子或者一个或多个不饱和键，或者两个基团 R^7 可以连接形成饱和或者不饱和 C_3 - C_{20} 环，

其中 R^7 优选是氢原子，和

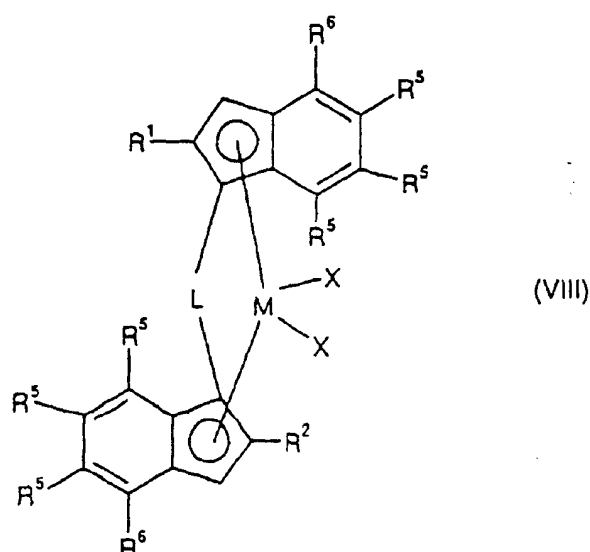
- R^8 是氢或者卤素或者直链或支链 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基，其可以被一个或多个 C_1 - C_{10} -烷基取代， C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或者 C_7 - C_{20} -芳基烷基并且可以包含一个或多个元素周期表的族13-17的杂原子或者一个或多个不饱和键，

其中 R^8 优选是通式 $-C(R^9)_3$ 的支链烷基基团，其中

- R^9 是相同或者不同的，并且各自相互独立地是直链或支链 C_1 - C_6 -烷基基团或者基团 R^9 的两个或三个连接形成一个或多个环系。

- 优选基团T和T'的至少一个被通式(VII)的基团 R^6 取代；尤其优选的是两个基团都被这样的基团取代。非常特别优选的是，基团T和T'的至少一个是通式(IV)的基团，其被通式(VII)的基团 R^6 取代，并且另一个具有通式(II)或者(IV)并且同样被通式(VII)的基团 R^6 取代。

最优选的是基于通式(VIII)的茂金属化合物的催化剂体系，



尤其有用的茂金属化合物和制备它们的方法描述于例如 WO 01/48034和欧洲专利申请01204624.9。

通式(I)的茂金属化合物优选以外消旋 (rac) 或者假外消旋 (pseudorac) 形式使用, 其中假外消旋形式是一种络合物, 其中当
5 不考虑所有其他取代基时, 两个基团T和T'相互处于外消旋排列。这类茂金属导致主要地具有全同立构结构的聚丙烯。

还可以使用各种茂金属化合物的混合物或者各种催化剂体系的混合物。然而, 优选使用仅仅一种包含一种茂金属化合物的催化剂体系,
10 该茂金属化合物用于丙烯聚合物A和丙烯共聚物B的聚合。

有用的茂金属化合物的例子是

二甲基硅烷二基(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆,

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-(1-萘基)茚基)二氯化锆,
15

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-苯基-1-茚基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)二氯化锆,

二甲基硅烷二基(2-甲基硫代戊烯基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆,

二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆,
20

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆,

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-苯基茚基)二氯化锆,

二甲基硅烷二基(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-苯基茚基)二氯化锆和

5 二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)二氯化锆

及其混合物。

10 优选的基于茂金属化合物的催化剂体系一般地还包含能够形成作为助催化剂的茂金属𬭩离子 (metallocenium) 的化合物。适合的这类化合物包括强的、不带电的Lewis酸, 具有Lewis-酸阳离子的离子化合物和包含Brönsted酸作为阳离子的离子化合物。例子是三(五氟苯基)硼烷、四(五氟苯基)硼酸盐或者N, N-二甲基苯胺𬭩的盐。同样适合的作为能够形成茂金属𬭩离子和因此作为助催化剂的化合物是开链或者环状的铝氧烷化合物。这些通常通过三烷基铝与水反应制备, 并且一般地是各种长度的直链和环状链型分子两者的混合物形式。优选的基于茂金属化合物的催化剂体系通常以负载的形式使用。适合的载体是例如多孔的有机或者无机惰性固体物质, 例如精细分散的聚合物粉末或者无机氧化物, 例如二氧化硅凝胶。茂金属催化剂体系还可以包含元素周期表的族1、2和13的金属的有机金属化合物, 例如正丁基锂或者烷基铝。

20 在制备存在于本发明的丙烯共聚物组合物中的丙烯聚合物中, 优选首先在第一步骤中, 通过从基于混合物总重量为90%重量到100%重量的丙烯, 在存在其它烯烃或者不存在其它烯烃的条件下, 通常在40℃到120℃和0.5到200巴的压力下, 通过聚合形成丙烯聚合物A。随后在第二个步骤中, 在利用该反应制备的聚合物上聚合2到95%重量的丙烯和5%到98%重量的其它烯烃的混合物, 该步骤通常在40℃到120℃和0.5巴到200巴的压力下进行。丙烯聚合物A的聚合优选在60到80℃、尤其优选65到75℃和5到100巴的压力、尤其优选10巴到50巴的压力下进行。丙烯共聚物B的聚合优选在60到80℃、尤其优选65到75℃和5到100巴的压力、尤其优选10巴到50巴的压力下进行。

30 在聚合中, 可以使用通常的添加剂, 例如摩尔质量调节剂例如氢或者惰性气体例如氮气或者氩气。

对在单个步骤中加入的单体的量以及工艺条件例如压力、温度或者摩尔质量调节剂例如氢的加入进行选择，使得形成的聚合物具有希望的性质。本发明的范围包括工业公开，即丙烯共聚物组合物，其具有良好的低温冲击韧性和同时良好的透明度和良好的应力发白性状，
5 可以例如通过设定丙烯共聚物B的定义的共聚单体含量和丙烯聚合物A与丙烯共聚物B的粘度比来获得。

丙烯共聚物B的组成对本发明的丙烯共聚物组合物的透明度具有明显的影响。丙烯共聚物B的共聚单体含量的降低导致改进的透明度，然而同时低温冲击增韧剂减少。丙烯共聚物B的共聚单体含量提高导
10 致低温冲击韧性改进，但是透明度降低。同时，还可以通过提高丙烯共聚物B的比例来改进冲击韧性。因此，本发明的产品显示有利的这些性质的综合，即获得了同时具有良好的低温冲击韧性的透明产品。在优选使用乙烯作为共聚单体的情况下，特别优选将丙烯共聚物B的乙烯含量设定为10到20%重量、尤其是12到18%重量和尤其优选大约
15 16%重量。本发明的丙烯共聚物组合物的透明度实质上与其中存在的丙烯共聚物B的比例无关。

调节丙烯聚合物A与丙烯共聚物B的粘度比影响丙烯共聚物B在聚合物基质中的分散，并因此对丙烯共聚物组合物的透明度和机械性能有影响。

20 本发明的丙烯共聚物组合物显示很好的低温冲击韧性，其还兼具良好的透明度和很好的应力发白性状，以及较高熔点、高的劲度和良好的耐热变形性。该丙烯共聚物组合物还具有低的可萃取含量、均匀的共聚单体分布和良好的感官性能。因为脆性/韧性转变温度低于-15℃，本发明的丙烯共聚物组合物还可以用于对在冰点之下温度下多相
25 共聚物的材料性能有高要求的温度范围。这为本发明的丙烯共聚物组合物在低温下透明应用中使用提供了广泛的新的可能性。

本发明的多相共聚物适合于生产纤维、薄膜或者模塑制品，尤其是用于生产注射模塑件、薄膜、片材或者大的中空体，例如利用注射模塑或者挤出工艺生产上述产品。可能的应用是以下领域：包装材料、
30 家庭用品、用于保存和运输的容器、办公室制品、电气设备、玩具、实验室用品、汽车部件和园艺用品，在每种情况下尤其用于低温应用。

本发明通过以下优选的实施例来举例说明，这些实施例不限制本

发明的范围:

实施例

实施例和对比实施例使用类似于WO 01/48034的实施例98到102的过程进行, 对比实施例A、B和C对应于WO 01/48034的实施例98、99
5 和100。

茂金属催化剂的制备

将3kg的Sylopol948置于工艺过滤器中, 其滤板向下并且悬浮在15升甲苯中。在以使内部温度不超过35℃的速率进行搅拌的同时, 计量加入7升30%重量强度的MAO溶液(来自Albemarle)。在低的搅拌器速度下搅拌另外的1小时之后, 将悬浮体过滤, 首先不使用外加压力,
10 然后在3巴的氮气压力下进行。和载体材料的处理相似, 将2.0升30%重量强度的MAO溶液置于反应容器中, 加入92.3克外消旋-二甲基甲硅烷基(2-甲基-4-(对叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-(对叔丁基苯基)茚基)二氧化锆, 将溶液搅拌1小时并且放置另外的30分钟。随后将该溶液用于预处理的载体材料上, 关闭出口。在加入完成之后, 打开出口, 使滤液流出。随后关闭出口, 将滤饼搅拌15分钟并且放置1小时。然后将出口打开, 利用3巴的氮气压力将液体从滤饼中压出。将15升异十二烷加入到剩余的固体中, 将混合物搅拌15分钟并且过滤。重复洗涤步骤, 并且随后利用3巴的氮气压力将滤饼压干。对于用于聚合,
15 催化剂的总量被再悬浮在15升的异十二烷中。

聚合

该工艺在两个串联的并且各自具有200升可用容积并且装备有独立的螺旋形搅拌器的搅拌高压釜中进行。两个反应器包含精细分散丙烯聚合物的搅拌的固定床。

25 将丙烯以气态形式通入第一个聚合反应器并且在如表1所示的平均滞留时间下、在如表1所示的压力和温度下利用茂金属催化剂进行聚合。计量的茂金属催化剂的量应使得从第一个聚合反应器转移到第二个聚合反应器的聚合物的量, 平均地与示于表1中的量一致。茂金属催化剂与所加入的用于调节压力的Frisch丙烯一起计量。在庚烷中1摩尔的溶液的形式三乙基铝也被计量到反应器中。
30

在第一个气相反应器中获得的丙烯共聚物与仍然活性的催化剂组分一起被转移到第二个气相反应器中。在那里, 丙烯-乙烯共聚物B被

聚合到其上，总压力、温度和平均滞留时间如表1所示。在反应气体中的乙烯浓度通过气相色谱法监测。在第一个反应器中形成的丙烯聚合物A[A(I)]与在第二个反应器中形成的丙烯共聚物B[B(II)]的重量比示于表1。异丙醇(以在庚烷中0.5摩尔溶液的形式)也被计量到第二个反

5 反应器中。在第一个反应器中形成的聚合物与在第二个反应器中形成的聚合物的重量比利用异丙醇来控制，该异丙醇以在庚烷中的0.5摩尔溶液的形式被计量到第二个反应器中，如表1所示。为了调节摩尔质量，根据需要将氢气计量到第二个反应器中。在第二个反应器中形成的丙烯-乙烯共聚物B的比例，由转移的量和排放的量的差异按照以下关系

10 计算：(第二个反应器的输出-第一个反应器的输出)/第二个反应器的输出。

表1: 聚合条件

	实施 例1	实施 例2	对比 实施 例A	对比 实施 例B	对比 实施 例C
反应器I					
压力[巴]	28	28	28	29	29
温度[℃]	73.5	73	75	75	75
三乙基铝, 在庚烷中1M[ml/h]	90	90	60	60	60
停留时间[h]	1.5	1.5	2.25	2.25	2.25
粉末 MFR(230 ℃ /2.16kg) [g/10min]/ISO 1133	10.7	20	11.0	9.8	9.2
粉末输出量[kg/h]	30	20	20	20	20
反应器II					
压力[巴]	15	15	15	15	15
温度[℃]	65	70	65	65	65
乙烯[%体积]	36	41.5	30	41	49
氢气[标准升/h*]	10.6	0	0	0	0
停留时间[h]	1.0	1.0	1.7	1.7	1.7
粉末输出量[kg/h]	43.7	42.6	24.1	24.2	24.3
粉末 MFR(230 ℃ /2.16kg) [g/10min]/ISO 1133	13	13	10.7	8.7	5.5
丙烯聚合物A的含量[重量%]	69	70	83	83	82
丙烯-乙烯共聚物B的含量[重 量%]	31	30	17	17	18
A(I):B(II)的重量比	2.2	2.4	4.9	4.8	4.7

*)标准升/h:标准升每小时

- 5 将聚合中制备的聚合物粉末在造粒步骤中与标准添加剂混合物混合。造粒使用Werner & Pfleiderer的双螺杆挤出机ZSK30在250℃的熔融温度下进行。制备的丙烯共聚物组合物包含0.05%重量的Irganox1010(来自Ciba Specialty Chemicals)、0.05%重量的Irgafos168(来

自 Ciba Specialty Chemicals)、0.1%重量的硬脂酸钙和0.22%重量的 Millad3988(双-3, 4-二甲基亚苄基山梨糖醇, 来自Milliken Chemical)。

丙烯共聚物组合物的性质示于表2和3。该数据在加入添加剂和造粒之后的丙烯共聚物组合物上测定或者在由其生产的测试样品上测定。

5 表2: 丙烯共聚物组合物的分析结果

	实施 例1	实施 例2	对比 实施 例A	对比 实施 例B	对比 实施 例C
C ₂ 含量(¹³ C-NMR)[重量%]	5.7	6.2	2.7	5.1	10.2
丙烯-乙烯共聚物B的C ₂ 含量 (¹³ C-NMR)[重量%]	16.1	15.7	11.6	22.1	42.3
特性粘度(ISO 1628)[cm ³ /g]					
丙烯聚合物A	160	148	175	164	185
丙烯-乙烯共聚物B	117	150	152	157	191
PEP(¹³ C-NMR)[重量%]	3.97	3.94	1.5	1.7	1.7
PE _x (¹³ C-NMR)[重量%]	4.31	4.00	1.0	2.4	4.4
PEP/PE _x	0.92	0.99	1.5	0.71	0.39
玻璃化转变温度 [°C] (DMTA, ISO 6721-7)	-2*/ -35**	-2*/ -33**	-6***	2*/ -42**	2*/ -56**
摩尔质量Mn[g/mol]	82000	81000	101000	95000	106000
摩尔质量分布[Mw/Mn]	2.1	2.2	2.1	2.1	2.0
丙烯-乙烯共聚物B的剪切粘 度 η_{100} ****	162	311	293	382	1167
丙烯聚合物A的剪切粘度 η ₁₀₀ ****	353	182	313	377	404
丙烯-乙烯共聚物B/丙烯聚 合物A的剪切粘度的比率(ω =100s ⁻¹)****	0.5	1.7	0.9	1.0	2.9

*)丙烯聚合物A的玻璃化转变温度

**)丙烯-乙烯共聚物B的玻璃化转变温度

***)仅仅测定了一个值。该值对应于混合温度, 并且指出, 在对比实施例A中, 丙烯聚合物A和丙烯-乙烯共聚物B是可混溶的。

****)在每种情况下为在 100s^{-1} 的剪切速率下和在 230°C 的测定温度下的剪切速率；实施例1除外，其中测定温度为 220°C 。

表3：有关丙烯共聚物组合物应用的测试

	实施 例1	实施 例2	对比 实施 例A	对比 实施 例B	对比 实施 例C
MFR(230°C /2.16kg)[g/10min] /ISO 1133	16.2	16.5	12.3	8.7	6.9
DSC熔点[$^\circ\text{C}$]/ISO 3146	156.0	155.9	156	157.0	157.0
维卡 A 软化温度 [$^\circ\text{C}$]/ISO 306VST/A50	128	127	141	139	140
耐热变形性HDT B[$^\circ\text{C}$]/ISO 75-2方法B	66	64	81	76	78
拉伸E模量[Mpa]/ISO 527	602	609	1156	1006	1093
脆性/韧性转变温度[$^\circ\text{C}$]	-28	-23	9	-15	<-30
夏氏冲击韧性(+ 23°C)[kJ/m^2] /ISO 179-2/1eU	NF	NF	NF	NF	NF
夏氏冲击韧性(0°C)[kJ/m^2] /ISO 179-2/1eU	194	NF	163	NF	NF
夏氏冲击韧性(- 20°C)[kJ/m^2] /ISO 179-2/1eU	265	NF	28	180	130
夏氏缺口冲击韧性(+ 23°C) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eA	41.3	49.4	7.6	43.7	48.8
夏氏缺口冲击韧性(0°C) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eA	28.9	12.6	2.0	6.9	19.4
夏氏缺口冲击韧性(- 20°C) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eA	2.6	2.1	1.4	1.5	3.3
雾度 (1 毫米 *)[%]/ASTM D1003	15	25	12	35	68
雾度 (50 微米 **)[%]/ASTM D1003	15	17	10	20	17
应力发白(23°C)[毫米]/拱顶方法	0	0	0	9.4	12.0

NF: 不断裂

*)注射模塑板, 其厚度为1毫米。

**)薄膜, 其厚度为50微米(没有观察到清楚的雾度相关性)

与对比实施例A相比, 本发明的丙烯共聚物组合物具有改进的韧性, 尤其是在低温下。与对比实施例B和C相比, 获得了显著较好的透明度, 而没有显著的韧性恶化。

分析

用于与应用有关的测试的测试样品的生产和测试本身按照表3中指出的标准进行。

为了测定产品级分的分析数据, 利用TREF、在二甲苯中将制备的聚合物或者聚合物组合物分级, 如L.Wild描述的, “Temperature Rising Elution Fractionation”, Advanced Polym. Sci.98, 1-47, 1990. 级分在40、70、80、90、95、100、110和125℃下洗脱并且指定为在反应器I中制备的丙烯聚合物A或者在反应器II中制备的丙烯共聚物B。作为丙烯-乙烯共聚物B, 使用在温度最高并且包括70℃下TREF洗脱的合并的级分。作为丙烯聚合物A, 使用高于70℃下TREF洗脱的合并的级分。

脆性/韧性转变利用ISO 6603-2/40/20/C/4.4中描述的冲压测试进行测定。冲头的速度选为4.4m/s, 支撑环直径为40毫米和撞击环的直径为20毫米。测试样品被夹在其中。测试样品的几何尺寸是6厘米x6厘米, 厚度为2毫米。为了测定温度依赖性曲线, 测试在从26℃到-35℃的温度范围中以2℃的梯级进行, 其中使用被预热/预冷到相应温度的测试样品。

在该实施例中, 脆性/韧性转变由总变形(单位毫米)确定, 该总变形被定义为当力通过最大值和降低到最大值力的3%时冲头运动的位移。对于本发明的目的, 脆性/韧性转变温度被定义为这样的温度, 在该温度下总变形低于在前的5个测量点的均值总变形至少25%。

雾度值的测定按照标准ASTM D1003进行。该值对包含2200ppm的Millad3988的样品测定。测试样品是具有6x6厘米的边缘长度和1毫米厚度的注射模塑板。测试样品在250℃的熔融温度下和30℃的工具表面温度下注塑。为了测定薄膜的雾度值, 通过压制生产厚度为50微米的薄膜。在于室温下经过用于后结晶(after-crystallization)的7天

的存储时间之后，将测试样品夹入位于Hazegard System XL 211（来自Pacific Scientific）的进入孔前面的夹紧装置，随后进行测定。测试在23℃下进行，每个测试样品在中间试验一次。为了获得平均值，在每种情况下测试5个测试样品。

- 5 应力发白性状利用拱顶方法评价。在拱顶方法中，应力发白利用落镖设备测定，如DIN 53443部分1所规定的，使用质量为250克的落镖，冲头直径为5毫米和拱顶半径为25毫米。落程为50厘米。作为测试样品，使用注射模塑圆盘，其直径为60毫米和厚度为2毫米。测试样品在250℃的熔融温度下和30℃的工具表面温度下注塑。测试在23℃下进行，每个测试样品进行仅仅一次冲击试验。首先将测试样品放置在支撑环上，而不夹住，随后释放落镖。为了获得平均值，测试至少五个测试样品。可见的应力发白区域的直径以毫米报告，并且通过在流动方向和在与发生撞击的侧面相对的圆盘侧面上与流动方向垂直的方向进行测定来测定，并且求出两个值的平均值。

- 15 C_2 含量和丙烯-乙烯共聚物的结构利用 ^{13}C -NMR光谱学测定。

- E模量按照ISO 527-2: 1993测定。在250℃的熔融温度和30℃的工具表面温度下注塑具有150毫米总长度和80毫米平行剖面的1型测试样品。为了进行后结晶，将测试样品在23℃/50%大气湿度的标准条件下贮藏7天。将来自Zwick-Roell的Z022型试验装置用于测试。在E模量的测定中，位移测定体系具有1微米的分辨率。在E模量的测定中测试速度是1毫米/分钟，或者50毫米/分钟。在E模量的测定中屈服点为0.05%-0.25%的范围。

- 25 熔点的测定利用DSC(差示扫描量热法)进行。测定按照ISO 标准3146进行，使用第一加热步骤以20℃每分钟的加热速率加热到最高200℃，以20℃每分钟的冷却速率降至25℃进行动态结晶，并且第二个加热步骤以20℃每分钟的加热速率再加热到最高200℃。熔点是在第二个加热步骤期间测定的焓对温度的曲线显示最大值的温度。

- 30 摩尔质量 M_n 和摩尔质量分布 M_w/M_n 的测定通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行，温度为145℃，在1,2,4-三氯苯中进行，使用Waters的150C型GPC设备。利用来自HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim的Win-GPC软件评价所述数据。柱子利用摩尔质量为100到 10^7 g/mol的

聚丙烯标准样品校准。

特性粘度，即当聚合物浓度被外推到零时的粘度值的极限值的测定在十氢化萘中在135℃下按照ISO 1628进行。

- 5 剪切粘度通过基于ISO 6721-10(具有板/板几何结构的RDS设备，直径=25毫米，范围=0.05-0.5，预热时间=10-12分钟， $T=200-230^{\circ}\text{C}$)的方法测定。丙烯共聚物B与丙烯共聚物A的剪切粘度的比率在 100s^{-1} 的剪切速率下测定。测定温度为220-230℃。

- 10 为了利用DMTA按照ISO 6721-7测定玻璃化转变温度，从片材上模压出尺寸为10mm x 60mm和厚度为1mm的测试样品，所述片材从熔体压制，210℃，在30巴下7分钟，压制完成后的冷却速率=15K/min。将测试样品夹在所述设备中并且在-100℃下开始测试。加热速率为2.5K/min和测试频率为1赫兹。