

[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 99803278.6

[51] Int. Cl.

C09K 3/10 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100400613C

[22] 申请日 1999.12.16 [21] 申请号 99803278.6
[30] 优先权

[32] 1998.12.24 [33] EP [31] 98204397.8

[86] 国际申请 PCT/EP1999/010009 1999.12.16

[87] 国际公布 WO2000/039238 英 2000.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.24

[73] 专利权人 蒙特尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72] 发明人 S·皮特里 R·施维达

A·纳格利尼

[56] 参考文献

EP0743340A 1996.11.20

审查员 戴 妮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 庞立志 邵 红

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

由聚烯烃制备的瓶盖

[57] 摘要

一种包括烯烃聚合物组合物(A)的瓶盖,所述组合物(A)包括:1)90-100wt%的结晶丙烯均聚物或丙烯/C₂-C₁₀α-烯烃无规共聚物;所述聚合物含至少94wt%的室温二甲苯不溶成分;和2)0-10wt%的乙烯/C₃-C₁₀α-烯烃弹性体共聚物,条件是当聚合物(2)的量为0wt%时,聚合物(1)选自上述无规共聚物。所述组合物(A)在23℃时具有挠曲弹性模量至少1620MPa;在23℃时具有屈服强度至少33MPa;在0℃时具有IZOD耐冲击强度值至少2.5kJ/m²。

1. 一种包含烯烃聚合物组合物(A)的瓶盖, 所述组合物(A)包含:

1) 90-100 wt%的结晶丙烯均聚物或丙烯与0.5-6 wt%选自乙烯和 C_4-C_{10} α -烯烃的共聚单体的无规共聚物, 所述聚合物含至少94 wt%的室温二甲苯不溶成分(聚合物(1)); 和

2) 0-10 wt%的乙烯与丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其混合物和非必要的0.5至10 wt%的二烯烃的弹性体共聚物, 所述弹性体共聚物含40至85 mol%的乙烯(聚合物(2));

条件是当聚合物(2)的量为0 wt%时, 聚合物(1)选自上述无规共聚物; 所述组合物(A)在23℃时具有挠曲弹性模量值至少1620 MPa; 在23℃时具有屈服强度值至少33 Mpa; 在0℃时具有IZOD耐冲击强度值至少2.5 kJ/m².

2. 权利要求1的瓶盖, 其中烯烃聚合物组合物(A)包含:

1) 92-98wt%的结晶丙烯均聚物或丙烯与选自乙烯和 C_4-C_{10} α -烯烃的共聚单体的无规共聚物, 所述聚合物含至少96%的室温二甲苯不溶成分(聚合物(1)); 和

2) 2-8%的乙烯与丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其混合物和非必要的0.5至10 wt%的二烯烃的弹性体共聚物, 所述弹性体共聚物含40至85 mol%的乙烯(聚合物(2));

所述组合物(A)在23℃时的挠曲弹性模量值为1650至2500 MPa.

3. 权利要求1的瓶盖, 其中烯烃聚合物组合物(A)包含:

1) 94-98wt%的结晶丙烯均聚物或丙烯与选自乙烯和 C_4-C_{10} α -烯烃的共聚单体的无规共聚物, 所述聚合物含至少96%的室温二甲苯不溶成分(聚合物(1)); 和

2) 2-6%的乙烯与丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其混合物和非必要的0.5至10 wt%的二烯烃的弹性体共聚物, 所述弹性体共聚物含40至85 mol%的乙烯(聚合物(2));

所述组合物(A)在23℃时的挠曲弹性模量值为1650至2500 MPa.

4. 权利要求1、2或3的瓶盖, 其中烯烃聚合物组合物(A)具有MFR值(按照ASTM D1238, 条件L)0.3至100 g/10 min..

5. 权利要求1、2或3的瓶盖, 其中烯烃聚合物组合物(A)已进行化学降解.

6. 权利要求 1、2 或 3 的瓶盖，其中聚合物 (1) 为具有 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 比为 5 至 60 的结晶丙烯聚合物。

7. 权利要求 1、2 或 3 的瓶盖，其中聚合物 (1) 为丙烯均聚物。

8. 一种瓶盖，其包含通过共混权利要求 6 的聚合物 (1) 和热塑性弹性体烯烃聚合物组合物得到的共混物，该热塑性弹性体烯烃聚合物组合物包括（重量百分比）：

a) 70-97% 的含大于 90% 的室温二甲苯不溶成分的丙烯均聚物，或丙烯与乙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其混合物的、含 85 wt % 以上丙烯的结晶丙烯共聚物；所述共聚物含至少 85 wt % 的二甲苯室温不溶成分；

b) 0-10% 的室温二甲苯不溶的含乙烯结晶共聚物；和

c) 3-20% 的乙烯与丙烯和/或 C_4-C_{10} 1-烯烃的室温下可溶于二甲苯且含 20 至 75% 乙烯的无定形共聚物。

9. 权利要求 8 的瓶盖，其中共混物包括（重量百分比）：

A) 30-80% 的根据权利要求 6 的结晶丙烯聚合物；和

B) 20-70% 热塑性弹性体烯烃聚合物组合物，包括：

a) 70-97% 的含大于 90% 的室温二甲苯不溶成分的丙烯均聚物，或丙烯与乙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其混合物的、含 85 wt % 以上丙烯的结晶丙烯共聚物；所述共聚物含至少 85 wt % 的二甲苯室温不溶成分；

b) 0-10% 的室温二甲苯不溶的含乙烯结晶共聚物；和

c) 3-20% 的乙烯与丙烯和/或 C_4-C_{10} 1-烯烃和非必要的 1 至 10 wt % 的二烯烃的室温下可溶于二甲苯且含 20 至 75% 乙烯的无定形共聚物；

条件是 B) 的成分 b) 和 c) 的总含量为聚合物共混物的至多 10 wt %。

10. 权利要求 9 的瓶盖，其中热塑性弹性体烯烃聚合物组合物中 a) 丙烯均聚物含大于 94% 的室温二甲苯不溶成分。

11. 权利要求 9 的瓶盖，其中热塑性弹性体烯烃聚合物组合物包括：

a) 78-97% 的含大于 90% 的室温二甲苯不溶成分的丙烯均聚物，或丙烯与乙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其混合物的、含 85 wt % 以上丙

烯的结晶丙烯共聚物；所述共聚物含至少 85 wt % 的二甲苯室温不溶成分；

b) 0-10 % 的室温二甲苯不溶的含乙烯结晶共聚物；和

c) 3-12 % 的乙烯与丙烯和/或 C_4-C_{10} 1-烯烃和非必要的 1 至 10 wt % 的二烯烃的室温下可溶于二甲苯且含 20 至 75 % 乙烯的无定形共聚物。

12. 权利要求 11 的瓶盖，其中热塑性弹性体烯烃聚合物组合物中 a) 丙烯均聚物含大于 94 % 的室温二甲苯不溶成分。

13. 权利要求 8 或 9 的瓶盖，其中聚合物 (1) 和组分 (a) 为丙烯均聚物和总乙烯含量为共混物的 4 wt %。

14. 权利要求 8 或 9 的瓶盖，其中热塑性弹性体烯烃聚合物组合物在 23°C 时具有挠曲弹性模量 1300 至 1600 MPa。

15. 权利要求 8 或 9 的瓶盖，为瓶子螺旋盖形式。

16. 用权利要求 1 至 15 任何一项的瓶盖封闭的瓶子。

17. 一种通过压塑烯烃聚合物组合物 (A) 生产权利要求 1 至 15 任何一项的瓶盖的方法。

18. 一种通过注塑烯烃聚合物组合物 (A) 生产权利要求 1 至 15 任何一项的瓶盖的方法。

19. 一种生产权利要求 1 至 7 任何一项的瓶盖的方法，其中如下获得聚合物组合物 (A)，分别制备聚合物 (1) 和聚合物 (2)，然后将它们以熔融态混合，或者通过在生产聚合物 (1) 的聚合阶段后增加一个额外的聚合阶段来直接合成。

20. 一种生产权利要求 8 至 14 任何一项的瓶盖的方法，其中如下获得共混物，在第一聚合阶段形成聚合物 (1)，而在接下来的阶段聚合相关的单体来形成热塑性弹性体烯烃聚合物组合物。

由聚烯烃制备的瓶盖

本发明涉及由烯烃聚合物树脂制备的瓶盖。本发明特别涉及用于瓶子的螺旋盖。

用热塑性烯烃聚合物树脂生产瓶盖本身是已知的。特别是，已经知道用丙烯均聚物和高密度聚乙烯生产瓶盖。

例如，由所述聚合物制备的瓶盖在全球广泛用于饮料工业中。然而，其用途是有限的，因为事实上具有所述瓶盖的瓶子不能在高温下进行热处理，如不能在 80-90℃ 下进行苛刻的巴氏灭菌循环。可进行巴氏灭菌的聚烯烃瓶盖公开于 GB 专利说明书 1,387,556 中。根据所述 GB 专利说明书公开的内容，这些瓶盖能够承受高达 75℃ 的温度。

现在已需要在较高温度下对瓶中的饮料进行巴氏灭菌。可进行巴氏灭菌的饮料的例子为软饮料、特别是苹果汁、果汁和一些碳酸饮料。现在需要在温度高于约 75℃、通常约 77 至 88℃ 下进行巴氏灭菌循环。巴氏灭菌时间通常为 10 至 50 分钟，更通常 10-30 分钟。

由于现在使用的烯烃聚合物的低机械性能，特别是耐热和耐蠕变性，所述瓶盖在巴氏灭菌循环期间不能承受瓶内物料的高压。结果，气体和液体在巴氏灭菌循环期间趋于逃逸，甚至瓶盖从瓶上喷出。

令人吃惊的是，现在已发现，由特殊聚丙烯制备的瓶盖可在高温下，特别是在巴氏灭菌循环下进行热处理。因此，本发明的瓶盖能够在所述高温下承受热处理、特别是巴氏灭菌处理，而无缺点。特别是克服了脆性问题。因此，现在可在高于 75℃ 的温度下对具有本发明丙烯聚合物瓶盖的瓶子进行相当长时间（例如 10-75 min）的巴氏灭菌，而无迄今所用的聚丙烯瓶盖遇到的问题。

此外，本发明的瓶盖在高温下不变形。

而且，选取的用于生产本发明瓶盖的聚合物适合与食品和饮料接触。

因此，本发明的一个目的是包括或基本上由烯烃聚合物组合物 (A) 制成的瓶盖，所述组合物 (A) 包括：

1) 90-100 wt%，优选 92-98，更优选 94-98 的结晶丙烯均聚物或丙烯与选自乙烯和 C_4-C_{10} α -烯烃的共聚单体的无规共聚物，所述聚

合物含至少 94 wt%，优选至少 96% 的室温二甲苯不溶成分（聚合物(1)）；和

2) 0-10 wt%，优选 2-8%，更优选 2-6% 的弹性体共聚物，其是乙烯与丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其混合物和非必要的 0.5 至 10 wt% 的二烯烃的弹性体共聚物，所述弹性体共聚物含 40 至 85 mol% 的乙烯（聚合物(2)）；

条件是当聚合物(2)的量为 0 wt% 时，聚合物(1)选自上述无规共聚物。

聚合物组合物(A)在 23℃ 时通常具有挠曲弹性模量(FM)至少 1620 MPa，优选 1650 至 2500 MPa；在 23℃ 时具有屈服强度至少 33 Mpa，优选至多 45 MPa；在 0℃ 时具有 IZOD 耐冲击强度值至少 2.5 kJ/m²，优选至多 20 kJ/m²。

所述聚合物组合物(A)具有 VICAT 值至少约 150℃，优选 155℃，多达 160℃。

下面详细描述用于测量上述性能和二甲苯-不溶物的方法。

聚合物(1)优选为丙烯均聚物。当共聚物用作聚合物(1)时，优选的共聚物为丙烯与选自乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯的共聚单体的共聚物。乙烯和丁烯-1 是最优选的共聚单体。共聚单体含量通常为 0.5 至 6 wt%，优选 2 至 5wt%。

聚合物组合物(A)的 MFRL 值通常为 0.3 至 100 g/10 min.，优选 0.7-30 g/10 min.，更优选 1-15 g/10 min.。

上述聚合物(1)的合适例子为具有宽分子量分布（用 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比表示）的结晶丙烯聚合物（以下称为聚合物(I)）。丙烯均聚物是优选的。

聚合物(I)通常具有 M_w/M_n 值 5 至 60，优选 5 至 30。聚合物(I)的特性粘度 $[\eta]$ 值（在 135℃ 下在四氢萘中测定）可从例如 1.2 至 7 dl/g 变化。

聚合物(I)的合适例子为含 10-65 wt% 的高分子量组分（成分(i)）和 35-60 wt% 的低分子量组分（成分(ii)）的那些，如欧洲专利申请 573862 中描述的那些。

聚合物(2)优选选自乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丁烯-1 共聚物、含 5 至 15 mol% α -烯烃的乙烯/丙烯/ C_4-C_{10} α -烯烃共聚物。

聚合物(2)优选包括 0 至 40 wt% 的室温二甲苯不溶成分。

聚合物(2)可以纯态或以与结晶聚烯烃的混合物形式加入。所述混合物可全部或部分代替聚合物(2)。所述混合物的合适例子为热塑性弹性体烯烃聚合物组合物。因此,本发明的一个目的还在于包含所述聚合物(I)与热塑性弹性体烯烃聚合物组合物的共混物的瓶盖,所述热塑性弹性体烯烃聚合物组合物包括如下组分(wt%):

a) 70-97%, 优选 78-97% 的含大于 90%, 优选大于 94% 室温二甲苯不溶成分的丙烯均聚物, 或丙烯与乙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃或其混合物的、含 85 wt% 以上丙烯的结晶丙烯共聚物; 所述共聚物含至少 85 wt% 的二甲苯室温不溶成分;

b) 0-10%, 优选 1-10% 的室温二甲苯不溶的含乙烯的结晶共聚物; 和

c) 3-20%, 优选 3-12% 的无定形共聚物, 其是乙烯与丙烯和/或 C_4-C_{10} 1-烯烃和非必要的 1 至 10 wt% 的二烯烃的无定形共聚物, 其室温可溶于二甲苯且含 20 至 75% 乙烯。

在此情况下, 上述聚合物(2)由组分(b)和(c)构成。

所述共混物优选包括 30-80 wt% 的聚合物(I)和 20-70 wt% 的热塑性弹性体烯烃聚合物组合物(按共混物计), 更优选 40-60 wt% 的聚合物(I)和 60-40 wt% 的热塑性弹性体烯烃聚合物组合物。

优选聚合物(I)和热塑性弹性体烯烃聚合物组合物的组分(a)为丙烯均聚物, 且乙烯总含量为 4 wt% 或更少。

本申请中室温是指温度约 25℃。

通常用于本发明的热塑性弹性体烯烃聚合物组合物在 23℃ 时具有挠曲弹性模量 1300 至 1600 MPa。

用于制备组分(c)的二烯烃的例子是 1,4-己二烯、1,5-己二烯、二环戊二烯、亚乙基降冰片烯、1,6-辛二烯和乙烯基降冰片烯。优选亚乙基降冰片烯。

用于制备热塑性弹性体烯烃聚合物组合物的各组分的 C_4-C_{10} α -烯烃的例子与如上所述的相同。

组分(c)优选为无定形乙烯/丙烯共聚物, 乙烯/丙烯/二烯烃共聚物或乙烯/丙烯/丁烯-1 共聚物。

当组分(c)为三元聚合物, 用作三单体的 α -烯烃优选存在量为约 3 至约 10 wt%。

聚合物组合物(A)可通过分别制备聚合物(1)和聚合物(2),然后将其在熔融态下混合制备,或通过在生产聚合物(1)的聚合阶段后增加另外的聚合阶段直接合成。

聚合物(I)和所述热塑性弹性体烯烃聚合物组合物可通过将各聚合物共混,或优选直接在聚合中通过在两个或多个串联反应器中在特定齐格勒-纳塔催化剂存在下序列聚合制备。

聚合物(1)在第一聚合阶段形成,同时在接着的步骤中,将相应单体聚合形成聚合物(2)或热塑性弹性体烯烃聚合物组合物。

对于聚合物(I),所述成分(i)在制备成分(ii)之前制备。

该聚合物方法,按照已知工艺并在液相中有或无惰性稀释剂存在下操作,或在气相或液-气混合相中,在惰性气氛下连续或间歇进行,优选在气相下操作。

用于制备所述热塑性弹性体烯烃聚合物组合物的优选方法为两阶段聚合方法,包括在液相单体中制备组分(a),然后在气相中制备组分(b)和(c)。

可加入氢气和其它已知分子量调节剂作为控制分子量的链转移剂。通过在各聚合阶段加入合适浓度的分子量调节剂,可获得上述特性粘度和 MFRL 值。

反应时间和温度并不重要;然而,温度优选为 20 至 100℃。

例如,用于制备组分(a)和制备组分(b)和(c)的典型反应温度可以相同或不同。通常用于制备组分(a)的反应温度为约 40 至约 90℃,优选约 50 至约 80℃。组分(b)和(c)通常在温度约 50 至 80℃,优选约 65 至 80℃下制备。

反应可在液相聚合中在压力约大气压至约 7 Mpa,优选约 1 Mpa 至 4 Mpa,在气相聚合中在 0.1 至 3 Mpa,优选 0.5 至 3 Mpa 下进行。典型的停留时间为约 30 分钟至约 8 小时。

合适的惰性烃稀释剂包括饱和烃如丙烷、丁烷、己烷和庚烷。

可将用于制备上述聚合物的催化剂与少量烯烃预接触(预聚)。预聚可改进催化剂的活性和聚合物的形态。

预聚在将催化剂保持于烃溶剂(例如己烷或庚烷)悬浮液中并在室温至 60℃下进行,预聚时间应足以使生产的聚合物量为固体组分重量的 0.5 至 3 倍。预聚还可在上述温度条件下在液相丙烯中进行,使

生产的聚合物量达到 1000 g/g 催化剂组分。

用于制备聚合物(I)的催化剂的特征在于：它能够生产在 25℃ 的甲苯中具有不溶成分大于或等于 90 wt%，优选大于或等于 94% 的丙烯聚合物。此外，该催化剂具有对分子量调节剂足够高的敏感性，如此可生产具有高分子量成分和低分子量成分的丙烯均聚物。

制备宽分子量分布丙烯聚合物(I)的方法例如描述于上述欧洲专利申请 573862 中。

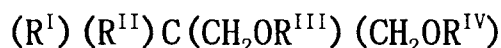
在制备聚合物(1)和所述热塑性弹性体烯烃聚合物组合物的方法中所用的催化剂通过将如下组分接触获得：

- (a) 一种固体催化剂组分，包括均载在活性卤化镁上的具有至少一个钛-卤键的钛化合物和一种电子给体化合物；
- (b) 一种烷基铝化物；和非必要的
- (c) 一种外电子给体化合物。

具有上述特征的固体催化剂组分(a)和催化剂是专利文献中公知。US 4, 399, 054 以及 EP45977 和 395083 中描述的催化剂是特别有利的。

通常，用于所述催化剂中的固体催化剂组分包括作为电子给体化合物的选自醚、酮、内酯的化合物，含 N、P 和/或 S 原子的化合物及单和二羧酸的酯的化合物。特别合适的电子给体化合物是邻苯二甲酸酯，如邻苯二甲酸二异丁酯、二辛酯、二苯基酯和苄基丁基酯。

特别合适的其它电子给体是如下通式的 1,3-二醚：



其中 R^I 和 R^{II} 为相同或不同的并为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 环烷基或 C_7 - C_{18} 芳基； R^{III} 和 R^{IV} 为相同或不同的并为 C_1 - C_4 烷基；或为 1,3-二醚，其中 2 位上的碳原子属于由 5、6 或 7 个碳原子构成的并含由两个或三个不饱和键的环或多环结构。

这类醚描述于欧洲专利申请公开 361493 和 728769 中。

所述二酯的代表性例子为 2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷和 9,9-双(甲氧基甲基)芴。

上述聚合物和聚合物组合物可与常规聚合物添加剂如稳定剂、颜料等，成核剂如苯甲酸对叔丁酯、1,3-和 2,4-二亚苄基山梨糖醇、苯

甲酸钠、滑石，和常规瓶盖添加剂如抗静电剂和滑爽添加剂掺混。

本领域现有的任何合适装置，如挤出机可用于制备共混物。

如上所述，聚合物组合物(A)的 MFRL 值通常可在 0.3 至 100 g/10 min. 变化。所述 MFR 值可在聚合方法中直接获得或通过随后对聚合工艺中制备的聚合物或聚合物组合物化学降解(减粘裂化)获得。该减粘裂化可借助自由基引发剂如有机过氧化物获得。有机过氧化物的例子为(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧)己烷和过氧化二枯基。该减粘裂化通过使用合适量的自由基引发剂并在惰性气氛如氮气下进行。所述工艺可按照已知工艺、方法和操作条件进行。

本发明的瓶盖可由上述优选具有 MFRL 值 0.8 至 6 g/10 min. 的 α -烯烃聚合物组合物通过压塑方法制备。然而当使用具有 MFRL 值至少 2 g/10 min, 优选 3 至 20 的组合物时也可使用注塑方法。所述描述方法按照已知工艺进行。

本发明的瓶盖可具有通常用于巴氏灭菌领域的瓶盖的标准尺寸和重量。它们可特别具有不用于巴氏灭菌的诸如瓶子的螺旋盖的这样的瓶盖的标准尺寸和重量。这些瓶盖通常具有内径 12 至 48 mm 和重量 0.5 至 10 g。通常软饮料瓶盖可具有内径约 28 mm, 高度约 20 mm、壁厚约 0.8 至 1.8 mm 和重量约 2.5 至 4 g。

本发明的瓶盖还可包括一个滥用识别带(tamper evident band)。此外，本发明的瓶盖可包括确保气体和液体密闭的密封塞或一个单独的橡胶密封衬里。

概而言之，本发明的瓶盖因其在高温下的良好机械性能可用于需要承受高温的任何瓶子。例如，本发明的瓶盖特别适合如上所述的巴氏灭菌循环以及密封要在高温下长时间贮存的瓶子。

下面的分析方法用于表征聚合物和由该聚合物获得的组合物。

熔体流动速率(MFRL): ASTM-D 1238, 条件 L

{ η }特性粘度: 在 135℃ 的四氢萘中测定

乙烯含量: I. R. 光谱

在 25℃ 的二甲苯中的可溶和不溶成分: 将 2.5 g 聚合物在氮气下溶于 135℃ 的 250ml 二甲苯中。20 分钟后，将该溶液在搅拌下冷却至 25℃，然后使其静置 30 分钟。将沉淀物用过滤纸过滤，将溶液在氮气流中蒸馏，并将残余物在 80℃ 下真空干燥直至达到恒重。然后计算在

室温二甲苯中的可溶或不溶聚合物的重量百分比。

$\overline{M}_w / \overline{M}_n$: 通过凝胶渗透色谱测定

多分散指数(PI): 测量聚合物中的分子量分布。为测定 PI 值, 使用由 Rheometrics(USA)出售的 RMS-800 型平行板流变仪, 在从 0.01 rad/秒增加至 100 rad/秒的振荡频率下在温度 200℃下测定在低模量值例如 500 Pa 下的模量分离值。由这些模量分离值, 可用如下方程计算 PI 值:

$$PI = 54.6 \times (\text{模量分离值})^{-1.76}$$

其中该模量分离值(MS)定义如下:

$$MS = (G' = 500 \text{ Pa 时的频率}) / (G'' = 500 \text{ Pa 时的频率})$$

其中 G' 为储能模量, G'' 为低模量。

挠曲弹性模量(FM): ISO178

屈服伸长: ISO/R 527

断裂强度和屈服强度: ISO 527.

缺口 IZOD 冲击试验: ISO 180/1A

热变形温度(HDT): ISO 75

VICAT: ISO 306

下面的实施例用于说明而非限制本发明。

实施例中所用的聚合物组合物

- 组合物(A)为具有 MFRL 值 1.9 g/10 min 的丙烯聚合物组合物, 通过借助合适量的有机过氧化物对前体组合物化学降解获得。已进行减粘裂化的组合物具有 MFRL 值 1.2 g/10 min, 二甲苯可溶成分 6.5 wt %, 二甲苯可溶成分(无油)的特性粘度值 $[\eta]$ 为 3 dl/g, 并具有如下组成:

- 95.2 wt % 的丙烯均聚物, 该丙烯均聚物具有二甲苯可溶成分 2.5 wt %, PI 值 4.7 和 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 值 7.6; 和

- 4.8 wt % 乙烯/丙烯共聚物, 该共聚物具有乙烯含量 48 wt %。该共聚物的二甲苯可溶成分为 86 wt % 并含有 28.2 wt % 的乙烯。

该前体组合物在三个串联连接的反应器中生产, 其中丙烯均聚物在前两个反应器中生产, 乙烯/丙烯共聚物在第三个反应器中生产。该聚合在通过将包括在载在活性 MgCl_2 上固体催化剂组分 TiCl_4 和邻苯二

甲酸二异丁酯、三乙基铝和作为电子给体化合物的二环戊二烯二甲氧基硅烷接触获得的催化剂存在下进行。聚合物(B)为具有 MFRL 值 3.5 g/10 min.、二甲苯可溶成分 1.8 wt%，PI 值 6 和 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值 9.3 的丙烯均聚物；该均聚物用 1800 ppm 3,4-二甲基亚苄基山梨糖醇作为成核剂。它按与组合物(A)相同的方式生产，不同的是不进行第三个聚合步骤。

生产组合物(A)和聚合物(B)的聚合工艺结果在下表 1 中给出：

表 1

组合物或聚合物	A	B
第一个反应器		
生产的聚合物 (wt%)	47.6	52
MFRL (g/10 min)	0.3	0.3-0.4
第二个反应器		
生产的聚合物 (wt%)	47.6	48
MFRL (g/10 min)	1.4	—
第三个反应器		
生产的聚合物 (wt%)	4.8	0

— 组合物(C)为具有 MFRL 值 4.6 g/10 min 的丙烯聚合物组合物，通过借助合适量的有机过氧化物对前体组合物化学降解获得。已进行降解的组合物具有 MFRL 值 3.0 g/10 min，二甲苯可溶成分(无油) 8.4 wt%，二甲苯可溶成分(无油)的特性粘度值 $[\eta]$ 为 2.3 dl/g，并具有如下组成：

— 93 wt % 的丙烯均聚物，该丙烯均聚物具有 MFRL 值为 3.1g/10min，二甲苯可溶成分 2.5 wt%，PI 值 4.2 和 M_w/M_n 值 6.9；和

— 7 wt % 乙烯/丙烯无定形共聚物，该共聚物具有乙烯含量 48 wt %。该共聚物的二甲苯可溶成分为 86 wt % 并含有 32 wt % 的乙烯。

— 组合物(D)为具有 MFRL 值 6.0g/10 min 的热塑性弹性体烯烃聚合物组合物，通过借助合适量的有机过氧化物对前体组合物化学降解获得。已进行减粘裂化的组合物具有 MFRL 值 4.0 g/10 min，二甲苯可溶成分(无油)的特性粘度值 $[\eta]$ 2.3 dl/g，并具有如下组成：

- 91.5 wt % 的结晶丙烯均聚物, 该丙烯均聚物含有二甲苯可溶成分 2.5 wt %; 和

- 8.5 wt % 乙烯/丙烯共聚物, 该共聚物含 60 wt % 乙烯。该共聚物的二甲苯可溶成分为 72 wt % 并含有 40 wt % 的乙烯。

组合物 (C) 和 (D) 通过在载在 $MgCl_2$ 上的高收率和高立体有择催化剂存在下序列聚合获得。

实施例 1

通过在 Werner ZSK 280 (L/D 为 16 和直径为 280 mm) 中在温度 235 至 240°C 下挤出制备含 5500 ppm 芥酸酰胺、3000 ppm 甘油单硬脂酸酯和 1100 ppm 苯甲酸钠的聚合物 (A) 的珠粒。

试样通过用由挤出获得聚合物珠粒注塑获得。这些试样按照 ISO 1873-2 方法制备。

实施例 2

重复实施例 1。唯一差别是用组合物 (C) 代替组合物 (A)。

实施例 3

重复实施例 1。差别是用聚合物 (B) 与组合物 (D) 的共混物代替组合物 (A)。该聚合物 (B) / 组合物 (D) 的重量比为 1/1。

比较例 1c

重复实施例 1。不同的是用组合物 (D) 代替组合物 (A)。

表 2 给出用实施例 1-3 和比较例 1c 中制备的试样测定的机械性能。

实施例 4

将按照实施例 3 挤出的粒料通过注塑制成标准螺旋盖。将所述螺旋盖用作软饮料的螺旋盖, 它具有内径约 3 g 并装有橡胶密封衬里和滥用识别带 (tamper-evident band)。

该 32 个模腔的注塑机的加工条件是:

料筒温度: 210-230°C;

热流道温度: 221-260°C;

模具水温: 15°C;

注塑时间: 0.33 秒;

加压后的时间: 0.90 秒;

加料时间: 3.14 秒。

使用的注塑模具为 Netstal 生产的 Netstall Synergy 240.

然后将具有如此获得的螺旋盖的瓶子填充具有 CO_2 含量 5.0 g/l 的柠檬水。然后将这些瓶子在 77℃ 下进行巴氏灭菌 50 分钟。瓶盖的标准转矩为 1.15 kg. cm.

注意到，这些螺旋盖不会从瓶子上喷出，且液体在巴氏灭菌期间或之后不会从瓶子中逃逸。巴氏灭菌循环后瓶子中的气体含量为 4.13 g/l (3.5 g/l 为所需的最低 CO_2 含量)。

实施例 5

重复实施例 4，不同的是使用 25 wt% 聚合物 (B) 与 75 wt% 组合物 (D) 的共混物。

注意到，这些螺旋盖不会从瓶子上喷出，且液体在巴氏灭菌期间或之后不会从瓶子中逃逸。巴氏灭菌循环后瓶子中的气体含量为 4.06 g/l.

比较例 2c

重复实施例 5，不同的是用组合物 (D) 代替共混物。

注意到，很多螺旋盖从瓶子上喷出，且很多螺旋盖旋开，这样在巴氏灭菌期间或之后一定量的气体和某些时候液体从瓶子中逃逸。

表 2

实施例	1	2	3	1c
在 23℃ 时的 FM (MPa)	1800	1730	1675	1470
在 80℃ 时的 FM (MPa)	600	500	565	485
在 23℃ 时的屈服 强度 (MPa)	35.5	33.9	34.1	30.2
在 80℃ 时的屈服 强度 (MPa)	16.7	14.6	16.1	13.5
在 23℃ 时的屈服 伸长(%)	7.2	7.3	8.2	8.1
在 80℃ 时的屈服 伸长(%)	19.5	19.4	20.2	20.6
在 23℃ 时的断裂 伸长(%)	70	160	305	270
在 80℃ 时的断裂 伸长(%)	>180	>180	>180	>180
在 23℃ 时的缺口 Izod (kJ/m ²)	46	8.4	7.6	7.7
在 0℃ 时的缺口 Izod (kJ/m ²)	5.4	4.3	3.1	5.0
在 -20℃ 时的缺口 Izod (kJ/m ²)	3.7	3.6	2.6	3.7
VICAT 1kg (℃)	157	155	156.5	152