

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 23/10
C08F297/08
B65D 1/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01801535.2

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 16 日 [11] 授权公告号 CN 1227288C

[22] 申请日 2001.5.18 [21] 申请号 01801535.2 [30] 优先权 [32] 2000. 5.31 [33] EP [31] 00201931.3 [86] 国际申请 PCT/EP2001/005707 2001.5.18 [87] 国际公布 WO2001/092406 英 2001.12.6 [85] 进入国家阶段日期 2002.1.30 [71] 专利权人 巴塞尔技术有限公司 地址 荷兰胡夫多普 [72] 发明人 A·佩利科尼 P·H·霍韦宁 M·迪蒂戈 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 刘元金 郇 红
	权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 具有改善抗冲击强度和优秀光学特性的丙烯聚合物组合物

[57] 摘要

丙烯聚合物组合物，它包括(重量百分比)：

A) 70-90%的丙烯和乙烯无规共聚物，含有1-6%的乙烯，室温下(大约23℃)不溶于二甲苯部分的含量不少于93%；B) 10%-30%的丙烯和乙烯共聚物，含有8-18%的乙烯；其中，相对于(A)和(B)总重量的(B)的重量百分比，和相对于(B)总重量的(B)中乙烯的重量百分比，后者由通式 C_B^2 来表示，两者之间的比值(B)/ C_B^2 为2.5或更低。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 丙烯聚合物组合物，它包含：

A) 70-90wt%的丙烯和乙烯的无规共聚物，含有1-6wt%的乙烯，室温下不溶于二甲苯的部分的含量不少于93wt%；

5 B) 10wt%-30wt%的丙烯和乙烯的共聚物，含有8-18wt%的乙烯；

其中，相对于(A)和(B)的总重量计(B)的重量百分比，和相对于(B)的总重量计(B)中乙烯的重量百分比，后者用通式 C^2_B 来表示，两者之间的比值(B)/ C^2_B 为2.5或更低。

10 2. 权利要求1的丙烯聚合物组合物，其MFR L值为0.5-10g/10min。

3. 制备权利要求1的丙烯聚合物组合物的聚合方法，至少包括两个顺序步骤，其中组分A)和B)在单独的后续步骤中制备，除第一步外，在已形成的聚合物和在上一步中使用的催化剂存在下进行每
15 一步操作。

4. 包含权利要求1的丙烯聚合物组合物的瓶子和容器。

5. 由权利要求1中所述的丙烯聚合物组合物制得的瓶子和容器，所述组合物的MFR L值为0.5-2.5g/10min。

6. 权利要求5的瓶子和容器，通过挤出吹塑制得。

20

具有改善抗冲击强度和优秀光学特性 的丙烯聚合物组合物

5 本发明涉及具有改善抗冲击强度和优秀光学特性的新型丙烯聚合物组合物。

众所周知，全同立构聚丙烯具有优秀性能的特殊结合，这使得它适用于许多领域；然而它也显示出具有抗冲击强度不足的缺点。研究人员尝试通过适当地修改合成方法或通过橡胶共混来消除此不足。

10 修改合成方法基本上包括在丙烯有规立构均聚过程中引入一个或多个共聚步骤。具体地说，已知对于某些特定的应用，通过丙烯与少量乙烯和/或 α -烯烃如1-丁烯、1-戊烯和1-己烯共聚来降低丙烯均聚物的结晶度是有用的。在这种情况下，得到所谓无规结晶丙烯共聚物，与均聚物相比，它们的基本特征是具有更好的柔顺性和透明性。

这些材料可用于许多领域，例如灌溉水管、饮用水和其它液体食品的输送管、加热设备、单层瓶（清洁剂用）、多层瓶（饮料和香水用）、各种包装和固体食物容器用的单层或多层膜。

20 然而，尽管丙烯无规共聚物具有良好的透明性，但是与可满足上述用途的均聚物相比，它们并不足以提供更好的抗冲击性，尤其是在低温情况下。

长期以来已知的是，可以通过机械共混或顺序聚合的方法，向均聚物中加入足够数量的弹性丙烯-乙烯共聚物来改善聚丙烯的抗冲击性。然而，这些改善是以降低材料透明性为代价的。

25 为避免这些不便，美国专利 4,634,740 提到，在熔融状态下，将由特殊催化剂得到的，并且乙烯含量范围是 70-85 重量%的丙烯-乙烯共聚物与聚丙烯共混。然而，所述组合物表现出的透明度（雾度）基本上可以和丙烯均聚物的相比。因此，该专利并未说明如何获得具有良好透明性的组合物。

30 为克服上述不足，申请人先前已经生产了在低温下具有抗冲击性的透明聚丙烯组合物，它可以在聚合时（顺序共聚）直接制备。作为

构成了已公开专利申请 EP-A-373660 主题的该组合物不仅包含结晶无规丙烯共聚物，而且包含乙烯与丙烯和/或 C_4-C_8 α -烯烃的弹性共聚物，其中含有 20-70 重量%的乙烯。根据该专利申请，上述组合物具有机械与化学-物理性能之间的良好平衡，这是因为：弹性共聚物中乙烯含量的数值乘以室温下溶于二甲苯的弹性共聚物的特性粘度与丙烯无规共聚物的特性粘度 (I. V.) 的比值包含在一个预设的范围内。

以申请人的名字公开的欧洲专利申请 EP-A-0557953 描述了聚烯烃组合物，其中之一获得了透明性、硬度及低温抗冲击性之间的良好平衡，这是用适量含有弹性共聚物和一种或多种选自 LLDPE、LDPE 和 HDPE 的聚合物的机械混合物来改性丙烯的结晶无规共聚物。在美国专利 5,994,482 中描述了含两种不同的丙烯/乙烯共聚物的纤维用聚丙烯合金。

尚未发现具有透明性、硬度及低温抗冲击性之间最佳平衡的新型聚丙烯组合物。

因此本发明提供包含如下成分 (重量百分比) 的丙烯聚合物组合物：

A) 70-90%，优选 75%-85% 的丙烯和乙烯无规共聚物，其中含有 1-6%，优选 1.5-4% 的乙烯，室温下 (大约 23°C) 在二甲苯中不溶部分的含量不少于 93%，优选不少于 94%；

B) 10%-30%，优选 15%-25% 的丙烯和乙烯共聚物，其中含有 8-18%，优选 10-18% 的乙烯；

其中，相对于 (A) 和 (B) 总重量的 (B) 的重量百分比，和相对于 (B) 总重量的 (B) 中乙烯的重量百分比，后者用通式 C_B^2 来表示，两者之间的比值 (B)/ C_B^2 为 2.5 或更低，优选 2 或更低。所述比值的下限优选 0.5。

术语“共聚物”包括含超过一种共聚单体的聚合物。具体地说，除乙烯外还可以含有一种或多种 C_4-C_{10} 的 α -烯烃，前提是组分 A) 和 B) 可以混溶。事实上，本发明组合物的优选特征是通过显微分析检测到只有一个聚合物相 (基本上不存在其它不可混溶的聚合物相)。

本发明组合物的其它优选特征是：

- MFR L (根据 ASTM 1238 测定的熔融流动速率，条件为 L，即 230°C 和 2.16kg 的负载) 为 0.5-50，优选 0.5-10g/10min；

尤其是制备瓶子和容器（挤出吹塑成型）时更优选 0.5-2.5，
最优选 1-2.5，例如 1-2g/10min；

- 多分散指数（PI）：5 或更低，优选 4 或更低；
- 室温下不溶于二甲苯部分（相对于整个组合物）的特性粘度
5 $[\eta]$ ：1.5-3，更优选 2-2.5dl/g；
- 室温下可溶于二甲苯部分（相对于整个组合物）的特性粘度
 $[\eta]$ ：1-4.5，更优选 1.5-4dl/g；

在温度高于 140-145℃ 时，用 DSC（示差扫描量热法）测定本发明的
组合物至少存在一个熔融峰。

10 此外本发明的组合物优选具有：

- 弯曲模量为 600MPa 或更高；
- 雾度（在含 2000ppmDBS 即二亚苄基山梨醇的样品上测得）：
在 1mm 薄片上为 12%或更低，在 50 μ m 薄膜上为 10%或更低；
- 光泽度（薄膜）：45%或更高；
- 15 - 可提取到己烷中的部分（FDA 177, 1520）：低于 5%，更优选
低于 3 重量%；
- 室温下可溶于二甲苯的部分：低于 25%，更优选低于 20%。

所述 C_4-C_{10} α -烯烃，可以作为本发明组合物中的共聚单体，用通
式表示为： $CH_2=CHR$ ，其中 R 为线形或支化的、含 2-8 个碳原子的烷
20 基或芳基（优选苯基）。

所述 C_4-C_{10} α -烯烃的例子有：1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基
-1-戊烯和 1-辛烯。尤其优选 1-丁烯。

本发明组合物可以通过包括至少两个聚合步骤的顺序聚合来制
备。这种聚合过程在立体有择齐格勒-纳塔催化剂的存在下进行。该
25 催化剂的基本组分是一种包含钛化合物的固体催化剂组分，该钛化合
物含有至少一个钛-卤素键，和一个电子给体化合物，它们都以活性
形式承载在卤化镁上。另一种基本组分（助催化剂）是有机铝化合物，
如烷基铝化合物。

任选加入外部给体。

30 通常用于本发明方法中的催化剂能够生产出等规指数大于 90%的
聚丙烯，优选大于 95%。

另外，该催化剂对分子量调节剂（优选氢）必须有足够高的敏感

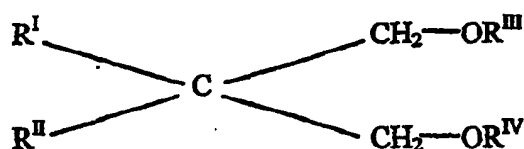
度, 以生产出 MFR 值从低于 1g/10min 到 100g/10min 或更高的聚丙烯。

具有上述特性的催化剂在专利文献中已为人所熟知; 特别有利的是在美国专利 4, 399, 054 和欧洲专利 45977 中描述的催化剂。其它例子见于美国专利 4, 472, 524。

该催化剂中使用的固体催化剂组分含有: 作为电子给体 (内部给体) 的化合物选自醚、酮、内酯、含 N、P 和/或 S 原子的化合物、以及一元和二元羧酸酯。

特别适合的电子给体化合物是通式如下的 1, 3-二醚:

10



其中 R^I 和 R^{II} 相同或不同, 且它们是 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} 相同或不同, 并且它们是 C_1 - C_4 烷基; 或者是这种 1, 3-二醚, 其中在位置 2 上的碳原子属于环状或多环结构, 该结构由 5、6 或 7 个碳原子组成, 或由 5-n 或 6-n' 个碳原子组成, 并且 n 个氮原子和 n' 个杂原子分别选自 N、O、S 和 Si, 其中 n 为 1 或 2, n' 为 1、2 或 3, 该结构含 2 或 3 个不饱和键 (环状多烯烃结构), 并且任选和其它环状结构缩合, 或被选自线形或支化的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基和卤素的 1 个或多个取代基所取代, 或者和其它环状结构缩合后再被一个或多个上述取代基所取代, 这些取代基也可以被键合到缩合的环状结构上; 一个或多个上述烷基、环烷基、芳基、芳烷基、或烷芳基与缩合的环状结构任选地含有一个或多个杂原子作为碳或氢原子或两者的取代基。

在已公开的欧洲专利申请 361493 和 728769 中描述了这种类型的醚。

所述二醚的代表性例子是 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、9, 9-二(甲氧

基甲基) 芴。

通过使用该二醚，在聚合过程中可以直接获得前面所说的优选 P. I. 值。

其它适合的电子给体化合物是邻苯二甲酸酯，如邻苯二甲酸二异
5 丁基、二辛基、二苯基和苯基丁基酯。

按照不同的方法制备上述催化剂组分。

例如，将 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ 加合物（特别是球状颗粒形式）和含电子
给体化合物的过量 TiCl_4 反应，其中 n 一般为 1-3，ROH 为乙醇、丁
醇或异丁醇。反应温度一般为 80-120℃。然后分离出固体，并且在
10 电子给体化合物存在或不存在下再次与 TiCl_4 反应，之后将其分离，
并用等份的烃洗涤直到所有氯离子都消失。

在固体催化剂组分中，表示为 Ti 的钛化合物的含量通常为
0.5-10 重量%。仍然固定在固体催化剂组分上的电子给体化合物的用
量相对于二氯化镁通常为 5-20mol%。

15 可被用于制备固体催化剂组分的钛化合物是钛的卤化物和卤代
醇酯。四氯化钛是优选的化合物。

上述反应导致形成活性形式的卤化镁。文献中报道了其它反应，
它们以非卤化物的镁化合物如羧酸镁作为起始物形成活性形式的卤
化镁。

20 固体催化剂组分中的活性形式卤化镁可以通过如下事实识别：在
催化剂组分的 X-射线光谱中，非活化卤化镁的光谱中出现的最大强
度反射（表面积小于 $3\text{m}^2/\text{g}$ ）不再存在，但是在该位置有一个相对于
非活化二氯化镁最大强度反射位置的最大强度漂移晕圈，或者通过以
下事实识别：最大强度反射的半峰宽至少比非活化卤化镁谱图中表现
25 出的最大强度反射的半峰宽大 30%。最活泼的形式是那些在固体催化
剂组分的 X-射线光谱中出现上述晕圈的位置。

在卤化镁中优选氯化镁。在氯化镁的最活泼形式的情况下，固体
催化剂组分的 X-射线光谱表现出一个晕圈，而不是非活化氯化物光
谱中表现出的 2.56 埃的反射峰。

30 用作助催化剂的铝-烷基化合物包括铝-三烷基，如铝-三乙基、
铝-三异丁基、铝-三正丁基、及线形或环状的铝-烷基化合物，它们
含有 2 个或多个通过 O 或 N 原子、或 SO_4 或 SO_3 基团互相键合的铝原

子。

铝-烷基化合物的用量通常是使 Al/Ti 的比值为 1-1000。

可用作外部电子给体的电子给体化合物包括芳族酸的酯如苯甲酸烷基酯，并特别是含有至少一个 Si-OR 键的硅化合物，其中 R 是一个烷基。

硅化合物的例子有：二叔丁基二甲氧基硅、环己基甲基二甲氧基硅、二苯基二甲氧基硅和二环戊基二甲氧基硅。也可以优选使用具有上述通式的 1,3-二醚。如果内部给体是这些二醚之一，可不加外部给体。

10 如前所述，聚合过程可以在至少两个顺序步骤下进行，其中组分 A) 和 B) 在单独的后续步骤中制备，除第一步外，在已形成的聚合物和在上一步中使用的催化剂存在下进行每一步操作。催化剂一般只在第一步中加入，然而由于其高活性使得它在随后的所有步骤中仍然保持活性。

15 优选组分 A) 在组分 B) 前制备。

通过使用已知调节剂来调整分子量，优选氢。

通过在相应步骤中适当地定量分子量调节剂的浓度，即可获得前面所述的 MFR 和 $[\eta]$ 值。

20 整个聚合过程可以是连续的，也可以是分批的，按照已知技术进行，并且在惰性稀释剂存在或不存在的条件下在液相中、或在气相中、或用混合液相-气相技术来操作。优选在作为稀释剂的液态丙烯中进行丙烯共聚步骤来制备组分 A)，而在气相中进行其它聚合步骤。除了将未反应的单体脱气之外，通常情况下不需要中间步骤。

25 这两个步骤中的反应时间、压力和温度要求并不严格，但如果温度为 20-100℃ 时最好。压力可以是常压或更高。催化剂可以和少量的烯烃预先接触（预聚）。

30 本发明的组合物也可通过如下方法获得：用相同的催化剂并基本上在上述相同的聚合条件下（除了不进行完整的顺序聚合过程，但所述组分和部分将在单独的聚合步骤中制备）单独制备所述组分 A) 和 B)，然后将该组分和部分在熔融或软化状态下进行机械混合。可以使用常规的混合设备，如螺杆挤出机，特别是双螺杆挤出机。

本发明的组合物也可含有现有技术中常用的添加剂，如抗氧化剂、

光稳定剂、热稳定剂、成核剂、着色剂和填料。

尤其是，加入成核剂会导致重要的物理-机械性能的大幅度提高，如弯曲模量、热致变温度（HDT）、屈服时的拉伸强度和透明性。

成核剂的典型例子是苯甲酸对-叔丁基酯和 1,3-和 2,4-二亚苄基山梨醇。

优选加入本发明组合物中的成核剂的用量范围是相对于总重量的 0.05-2 重量%，更优选 0.1-1 重量%。

无机填料如云母、碳酸钙和矿物纤维的加入也导致某些机械性能的提高，如弯曲模量和 HDT。云母还有成核效应。

本发明的组合物特别适用于制备具有改善抗冲击强度和优秀光学特性的瓶子和容器。这些瓶子和容器可以是单层也可能是多层的，任选含有其它热塑性或弹塑性聚合物层。

生产所述瓶子和容器的优选方法是挤出吹塑成型。

在相关技术领域这种方法为人所熟知，包括料泡的挤出，然后将其用气体（空气）吹塑，使它粘到模具内壁，由此得到瓶子或容器。

以下列实施例给出详细说明，给出这些实施例只是用来说明，而非限制本发明。

固体催化剂组分

聚合中使用的固体催化剂组分是承载在氯化镁上的高度立体有择齐格勒-纳塔催化剂组分，制备如下：

向一个 500mL 的四颈圆底烧瓶中通入氮气，在 0℃ 加入 250mL TiCl₄，边搅拌边加入 10.0g 微球状 MgCl₂*2.8C₂H₅OH（根据美国专利 4,399,054 中实施例 2 描述的方法制备，但用 3000rpm 的转速取代 10000rpm 的转速）和 7.4mmol 的 9,9-二（甲氧基甲基）茛。温度升至 100℃，并保持 120min。然后停止搅拌，固体产物沉淀下来，吸出表层液体。然后加入 250mL 新的 TiCl₄。混合物在 120℃ 下反应 60min，然后吸出表层液体。在 60℃ 下用无水己烷（6×100mL）将固体洗涤 6 次。最后，在真空下干燥固体并对其进行分析。所得固体催化剂组分含：Ti=3.5 重量%，9,9-二（甲氧基甲基）茛=18.1 重量%。

30 催化剂体系和预聚处理

在加入聚合反应器前，上述固体催化剂组分和三乙基铝（TEAL）在 15℃ 下接触 30 分钟，三乙基铝的用量为 TEAL/Ti 的摩尔比为 300。

然后催化剂体系进行预聚合，在将其加入第一聚合反应器前，在 20℃ 将其悬浮在液态丙烯中保持约 9 分钟。

实施例 1-2

使用的分析方法。

5 下表中的数据通过使用下述测试方法获得：

- 熔融流动速率 MFR

根据 ASTM D 1238 测定，条件 L。

- 聚合物中的乙烯含量 (C2 含量)

通过红外光谱测定。

10 - 进料气体的摩尔比例

通过气相色谱法测定。

- 弯曲模量

根据 ISO 178 测定

- 柔性/脆性转变温度 (D/B)

15 根据内部方法 MA 17324 测定，如需要可索取。根据本方法，通过用自动的、电脑控制的摆锤冲击来测定双轴向抗冲击强度。用圆形手动冲压机切割得到圆形测试样品(直径为 38mm)。它们在 23℃ 和 50%RH 下放置至少 48 小时，然后放在测试温度下的恒温水浴中保持 1 小时。在用摆锤 (5.3kg，直径为 1/2 英尺，半球形冲击锤) 冲击一个支撑在环上的圆形测试样品期间测试应力-时间曲线。使用的机器是 CEAST 6758/000 型二号模具。D/B 转变温度是指当被具有预定重量并从预定高度落下的摆锤冲击时 50% 的样品发生脆性折断时的温度。

- 薄片样品的制备

25 根据内部方法 MA 17283 制备用于 D/B 测试的薄片，其尺寸为 127×127×1.5mm；根据内部方法 MA 17335 通过注射模塑来制备 1mm 厚的用于雾度测试的薄片，注射时间为 1 秒，温度为 230℃，模塑温度为 40℃，所有所述方法的说明如需要可索取。
方法 MA 17283

30 注压机是夹力为 90 吨的 Negri Bossi 型 (NB90)。模具是矩形薄片 (127×127×1.5mm)。

主要工艺参数如下：

背压 (巴)	20
注射时间 (s)	3
最大注射压力 (MPa)	14
液压注射压力 (MPa)	6-3
第一稳定液压 (MPa)	4 ± 2
第一稳定时间 (s)	3
第二稳定液压 (MPa)	3 ± 2
第二稳定时间 (s)	7
冷却时间 (s)	20
模具温度 (℃)	60

熔融温度为 220-280℃.

方法 MA 17335

注压机是夹力为 50 吨的 Battenfeld 型 BA500CD. 夹物模具导致模塑出两个薄片 (每个都是 $55 \times 60 \times 1\text{mm}$).

5 薄片的雾度

根据内部方法 MA 17270 测定, 如需要可索取.

薄片在 R.H. 为 $50 \pm 5\%$ 和温度为 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 放置 24 小时. 使用的仪器是 Hunter D25P-9 比色计. 测量和计算方法在标准 ASTM-D1003 中给出. 仪器在无样品时校准, 校准根据雾度标准来检测. 在 5 个薄片上进行雾度测量.

10

薄膜的雾度

在 $50\mu\text{m}$ 厚的测试组合物薄膜上测定, 由如下所述方法制备. 从薄膜中心区域切下 $50 \times 50\text{mm}$ 的部分进行测量.

测试用的仪器是一个装配有 G.E. 1209 灯和滤光器 C 的浊度计 UX-10 的 Gardner 光度计. 通过在没有样品时测量 (雾度为 0%) 和有截断光束时测量 (雾度为 100%) 来对仪器进行校准.

15

- 薄膜样品的制备

用单螺杆 Collin 挤出机 (螺杆的长度/直径比: 25) 挤出每个测试组合物来制备一些厚度为 $50\mu\text{m}$ 的薄膜, 薄膜牵引速度为 7m/min , 熔融温度为 $210-250^\circ\text{C}$. 每个所得薄膜叠合在等规指数为 97、MFR L 为 $2\text{g}/10\text{min}$ 、厚度为 $1000\mu\text{m}$ 的丙烯均聚物薄膜上. 在 200°C 、负荷为 9000kg 的 Carver 热压机中, 将叠合的薄

20

膜压在一起，这样保持 5 分钟。

在 150℃ 下，用 TM Long 薄膜拉伸机以因数为 6 将所得层制品纵向和横向即双向拉伸，由此获得厚度为 20 μm 的薄膜（18 μm 均聚物+2 μm 测试组合物）。

5 从薄膜上切下 2×5cm 的样条。

- 薄膜的光泽度

用和雾度测量相同的样品来测定。

10 测试用的仪器是用作入射角测量的 1020 型 Zehntner 光度计。在入射角为 60°、标准光泽度为 96.2% 的黑玻璃上及在入射角为 45°、标准光泽度为 55.4% 的黑玻璃上分别进行测量来校准仪器。

- 瓶子的特性

重量：35g；

高度：240mm；

15 瓶底直径：38mm；

瓶口直径：33mm。

通过挤出吹塑制备这样的瓶子。

- 在+4℃的损坏高度

20 吹塑成型的热塑性容器的下落抗冲击性标准测试方法：ASTM D 2463-95。

程序 B

25 测定测试样品平均损坏高度的方法被称作上下法或 Bruceton 阶梯法。它包括将一组测试样品从不同高度落下，下落高度根据最近测试样品得到的结果而升高或降低；即如果前面的样品被损坏，则降低下落高度；如果前面的样品未被损坏，则提高下落高度。

计算/程序 B。

平均损坏高度：

$$h=h_0+d((A/N)+/-1/2)$$

30 h =平均损坏高度

d =高度的增加值或降低值

N =损坏次数和未损坏次数中较少的那个。

h_0 = N 次中任何一次发生时的最低高度, 及

$A = \sum_{i=0}^{i=k} in_i$, 其中 h_0 、 h_1 、 h_2 、 h_3 等是在发生 N 次的高度范围内按递增顺序排列的高度, i 为 h 的角标, n 是损坏次数和未损坏次数中与 i 水平相对应的那个。当 N 是指损坏时在括号里用负号来计算 h , 而当 N 是未损坏的次数时则用正号。

5

- 最大负荷

是瓶壁破碎 (变形) 前的最大挤压力。

- 瓶子的雾度

根据标准 ASTM 1003 测定。

10

- 鱼眼数

根据内部方法 MA 17108 测定, 如需要可索取。

用 Collin 实验级单螺杆挤出机 30x25D 得到 $50\mu\text{m}$ 的铸塑薄膜样品。然后通过投影 (Neo Solex 1000 型投影仪, 灯为 1000W, 物镜为 Neo Solex F 300 型或同等类型) 到标准白色背景上以分析代表性的薄膜数来测定每一级 (粒径) 的薄膜鱼眼密度, 白色背景被放在离投影仪固定距离的地方, 之后报告标准读数 (所谓的 “分级线 (sizing lines)” 或 “凝胶级别 (gel classes)”), 或利用另外的间接技术, 即自动光学扫描设备 (基于 CCD 相机), 通过基本的或上述 “投影仪” 过程来校准和验证。

15

20

- 薄膜中的己烷可溶物

根据 FDA 177, 1520 测定, 将 $100\mu\text{m}$ 厚的组合物薄膜样品悬浮在过量己烷中进行分析, 在 50°C 下置于高压釜中 2 小时。然后蒸干己烷, 干燥后的残余物称重。

- 熔融温度、结晶温度及熔融焓

25

通过 DSC (示差扫描量热法) 测定。

- 二甲苯可溶物部分及不溶物部分

通过下述方法测定:

将 2.5g 聚合物和 250cm^3 的二甲苯加入装有致冷器和磁力搅拌器的玻璃烧瓶中。在 30 分钟内将温度升至溶剂的沸点。然后由此得到的清澈溶液保持回流并再搅拌 30 分钟。之后将密封的烧瓶置于冰水浴中保持 30 分钟, 再在 25°C 的恒温水浴中保持 30 分钟。所得固体用快速滤纸过滤。将 100cm^3 的滤液倒入先前称过重

30

的铝容器，该容器在加热托盘中氮气流下加热以蒸发掉溶剂。然后该容器在 80℃ 真空烘箱中干燥直至恒重。随后计算室温下溶于二甲苯的聚合物的重量百分比。室温下溶于二甲苯的聚合物的重量百分比被认为是聚合物的等规指数。该值基本上和通过用沸腾正庚烷提取所测定的等规指数一致，根据定义该值为聚丙烯的等规指数。

- 特性粘度 (I. V.)

在 135℃ 四氢化萘中测定。

本发明聚合过程的条件和产品的特性如下表所示。

聚合

聚合反应连续地在两个反应器的系列中进行，反应器装配有将产物立即从一个反应器转移到邻近的另一个反应器中的设备。第一个反应器是液相反应器，第二个是流化床气相反应器。

除特别说明外，整个反应过程中的温度和压力保持恒定。氮气被用作分子量调节剂。

通过气相色谱法连续分析气相（丙烯、乙烯和氢气）。

在反应终点排出粉料，按照已有技术将其稳定化，在 60℃ 的烘箱内氮气流下干燥并造粒。

可以通过在造粒之前加入 2000ppm 的 DBS（二亚苄基山梨醇）将产品成核。为了制备雾度测量的样品尤其要这样做。

表

		实施例 1	实施例 2
L. P. R.			
温度	℃	75	70
MFR “L”	g/10min	1.7	2.2
C2 含量 (聚合物)	重量%	2.5	2.8
二甲苯不溶物	重量%	94.7	94.7
分离物 (A)	重量%	81	81
G. P. R.			
温度	℃	80	85
压力	MPa	1.6	1.6
C2- / (C2-+C3-)	mol	0.08	0.09
分离物 (B)	重量%	19	19
最终产物			
MFR “L”	g/10min	1.30	1.7
弯曲模量	MPa	715	740
D/B 转变温度	℃	-7	-4
雾度, 1mm 薄片	%	10.1	9.8
雾度, 薄膜	%	8.2	7.1
光泽度, 薄膜	%	51	60
鱼眼			
>0.2mm	个/m ²	-	400
≥ 0.1mm	个/m ²	70	-
1.5/2.5mm	个/m ²	1	-
0.5-0.7mm	个/m ²	10	30
0.7-1.5mm	个/m ²	8	3
>1.5mm	个/m ²	-	0

续 表

		实施例 1	实施例 2
瓶子 (35g)			
在+4℃的损坏高度	cm	186	161
最大负荷	N	260	287
雾度	%	21.8	17.8
鱼眼总数 (20 个瓶子)	个	36	8
鱼眼>1mm	个	0	0
己烷可溶薄膜	重量%	1.70	2.00
DSC 熔融温度	℃	149.7	149.7
DSC 结晶温度	℃	113.7	114.8
DSC 熔融焓	J/g	73.7	71.2
二甲苯可溶物	重量%	13.4	13.0
二甲苯不溶物	重量%	85.2	85.8
丙酮可溶物	重量%	1.4	1.2
X. S. I. V.	dl/g	3.6	1.8
X. I. I. V.	dl/g	2.3	2.2
总 I. V.	dl/g	2.4	2.1
C2 含量 (聚合物)	重量%	5.3	4.8
(B)/C _B ²		1.1	1.4

表中注释:

L. P. R. =液相反应器; 分离物=在特定反应器中生产的聚合物的重量分数; G. P. R. =气相反应器; C2-/(C2-+C3-)=乙烯进料量与乙烯和丙烯进料量之和的摩尔比; I. V. =特性粘度; X. S. I. V. =二甲苯可溶物部分的特性粘度; X. I. I. V. =二甲苯不溶物部分的特性粘度。