

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825498.8

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1282700C

[22] 申请日 2002.12.11 [21] 申请号 02825498.8

[30] 优先权

[32] 2001.12.19 [33] EP [31] 01130179.3

[86] 国际申请 PCT/EP2002/014068 2002.12.11

[87] 国际公布 WO2003/051984 英 2003.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.18

[71] 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 A·佩利科尼 C·卡纳尼

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

抗冲击聚烯烃组合物

[57] 摘要

聚烯烃组合物，其包括(重量百分比)：1)55% -90%结晶性丙烯均聚物或含有至高15%的乙烯和/或C₄-C₁₀α-烯烃的丙烯共聚物；2)10%-45%由丙烯与超过15%而至高40%的乙烯形成的共聚物(共聚物(a))和乙烯与一种或多种C₄-C₁₀α-烯烃形成的含有10%-40%所述C₄-C₁₀α-烯烃的共聚物(共聚物(b))所构成的共混物，其中重量比(a)/(b)为1/4至4/1。

1. 聚烯烃组合物, 该组合物包括:

1) 55%-90%重量结晶性丙烯均聚物或含有至高 15%重量的乙烯和/或 C₄-C₁₀ α-烯烃的丙烯共聚物;

5 2) 10%-45%重量的共混物, 该共混物由其作为共聚物 (a) 的丙烯与超过 15%重量而至高 40%重量的乙烯形成的共聚物和其作为共聚物 (b) 的乙烯与一种或多种 C₄-C₁₀ α-烯烃形成的含有 10%-40%重量所述 C₄-C₁₀ α-烯烃的共聚物构成, 其中重量比 (a) / (b) 为 1/4 至 4/1。

10 2. 权利要求 1 的聚烯烃组合物, 其在 230℃、2.16Kg 下的熔体流动速率值等于或大于 4 克/10 分钟。

3. 权利要求 1 的聚烯烃组合物, 其中室温下可溶于二甲苯中的级分的特性粘度为 0.8-2.5 dl/g。

4. 权利要求 1 的聚烯烃组合物, 其中室温下可溶于二甲苯之聚合物的含量低于 25%重量。

15 5. 权利要求 1 的聚烯烃组合物, 其韧性/脆性转变温度等于或低于 -25℃。

6. 制备权利要求 1 的聚烯烃组合物的方法, 该方法进行至少三个顺序步骤, 其中在至少一个聚合步骤中相关单体聚合形成组分 1), 在其它两个步骤中相关单体聚合形成共聚物 (a) 和 (b), 除了第一步骤之外, 在各个步骤中, 在在先步骤所形成的聚合物和所用的聚合催化
20 剂存在下进行操作。

7. 权利要求 6 的方法, 其中聚合催化剂是立体有择齐格勒-纳塔型催化剂, 它包括固体催化剂组分和有机铝化合物作为形成催化剂的组分, 该固体催化剂组分包含具有至少一个钛-卤素键的钛化合物和
25 电子给体化合物, 二者均以活性形式承载于卤化镁上。

8. 权利要求 6 的方法, 其中在液相中制得组分 1), 在气相中制得组分 2)。

9. 包含权利要求 1 的聚烯烃组合物的注塑成型制品。

抗冲击聚烯烃组合物

5 本发明涉及聚烯烃组合物，该组合物包括结晶性丙烯聚合物组分、丙烯与至高 40wt% 乙烯形成的共聚物和乙烯与 C₄-C₁₀ α-烯烃形成的共聚物，该结晶性丙烯聚合物组分选自丙烯均聚物和丙烯-乙烯和/或其它 α-烯烃的无规共聚物。

10 本发明的组合物在加工性能、机械性能和光学性能方面表现出独特的均衡性。此外它们还显示出低的/极低的泛白现象、减少的起霜现象并且有机溶剂可提取的级分含量低。

所述组合物很容易通过注塑成型来进行加工，并且可以用于几种应用，这些应用包括家用器具和玩具，特别是与食品接触的应用。

15 包含聚丙烯和橡胶相的组合物是现有技术已知的，该橡胶相由乙烯与 α-烯烃的弹性共聚物形成，这样的组合物具体描述于欧洲专利 170255 和 373660 以及 W001/19915 中。所述组合物显示出抗冲击性和许多应用所感兴趣的透明度值(就欧洲专利 373660 和 W001/19915 而言)，然而考虑到市场要求的高标准，各性能的整体平衡在整个可能的应用范围内还不能完全令人满意。因此仍不断需要这种具有改进之性能的组合。

20 现在借助于本发明的聚烯烃组合物而获得了一种新的且颇有价值的性能平衡，该聚烯烃组合物包括(重量百分比)：

1) 55%-90%、优选 62%-85% 的结晶性丙烯均聚物或含有至高 15% (优选至高 10%) 的乙烯和/或 C₄-C₁₀ α-烯烃的丙烯共聚物；

25 2) 10%-45% (优选 15%-40%) 的共混物，该共混物由丙烯与超过 15% 而至高 40% 的乙烯 (优选 18%-35% 的乙烯) 形成的共聚物 (共聚物 (a)) 和乙烯与一种或多种 C₄-C₁₀ α-烯烃形成的含有 10%-40% (优选 10%-35%) 所述 C₄-C₁₀ α-烯烃的共聚物 (共聚物 (b)) 构成，其中重量比 (a)/(b) 为 1/4 至 4/1，优选为 1/2.5 至 2.5/1，更优选 1/2 至 2/1。

30 显然由以上定义可知，术语“共聚物”包括含有不止一种共聚单体的聚合物。

如前所述，本发明的组合物很容易转变为各种各样的成品和半成品，尤其通过采用注塑成型技术来实行转变，因为它们拥有相对较高

的与所述性能（具体而言指挠曲模量、抗冲击性、韧性/脆性转变温度和雾度）的高度均衡有关的 MFR 值。本发明优选这样的组合物，即整个组合物的 MFR 值（230℃、2.16Kg）等于或高于 4 克/10 分钟，特别是等于或高于 5 克/10 分钟的组合物。

5 本发明组合物的其它优选特征是：

- 对于组分 1) 而言，室温下 (23℃) 不溶于二甲苯之中的聚合物的含量（基本上相当于等规度指数）：对于丙烯共聚物来说不低于 90%，尤其不低于 93%，而对于丙烯均聚物来说不低于 96%，所述百分数按重量计算并且意指组分 1) 的重量；

10 - 室温下可溶于二甲苯之中的级分（整个组合物中）的特性粘度 $[\eta]$ ：0.8-2.5dl/g，如果希望高透明度的话，更优选 0.8-1.6dl/g，最优选 0.8-1.5dl/g。

本发明的组合物优选存在至少一个在高于 145-150℃ 的温度下用 DSC (差示扫描量热法) 测得的熔融峰。

15 而且，本发明的组合物优选具有：

- 10%-30wt% 的乙烯总含量；

- 8wt% 或更少的 C₄-C₁₀α-烯烃总含量，更优选 5wt% 或更少的 C₄-C₁₀α-烯烃总含量；

- 600 至 1300MPa 的挠曲模量；

20 - 在 23℃ 下至少 4KJ/m² 的 Izod 值；

- 屈服时的拉伸应力：15-30MPa；

- 断裂伸长率：高于 40%，更优选高于 100%；

- 当弯曲 1mm 厚的饰板 (plaque) 时基本上无发白 (泛白) 现象；

- 室温下可溶于二甲苯中的级分：低于 25%，更优选低于 23wt%。

25 韧性/脆性转变温度通常等于或低于 -25℃，下限可表示为约 -60℃。

所述 C₄-C₁₀α-烯烃是或可以作为共聚单体而存在于本发明组合物的组分和级分中，它们用式 CH₂=CHR 来表达，其中 R 是直链或支链、带有 2-8 个碳原子的烷基基团或者芳基基团（特别是苯基）。

30 所述 C₄-C₁₀α-烯烃的实例有 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。特别优选的是 1-丁烯。

本发明组合物可以通过顺序聚合来制备，该顺序聚合包括至少三

个顺序步骤，其中组分 1) 和 2) 在分开的接续的步骤中进行制备，除了第一步骤之外，在各个步骤中，在在先步骤所形成的聚合物和所用的催化剂存在下进行操作。仅在第一步骤中加入催化剂，不过催化剂的活性使得它对所有后续步骤仍具有活性。

- 5 具体而言，组分 2) 需要两个顺序步骤，一个用于制备共聚物 (a)，而另一个用于制备共聚物 (b)。

优选组分 1) 在组分 2) 之前制备。

构成组分 2) 的共聚物 (a) 和 (b) 的制备次序并不是关键性的。

- 10 聚合可以是连续或间歇聚合，实施聚合采用已知的技术，并且在有或无惰性稀释剂的存在下在液相进行操作，或者在气相进行操作，或者借助于混合的液-气相技术进行聚合。优选组分 1) 在液相中制得，而组分 2) 在气相中制得。

相对于两个步骤而言，反应时间、压力和温度并非关键性的，不过如果温度为 20 至 100℃ 则最好。压力可以是大气压力或更高。

- 15 分子量的调节可采用已知的调节剂，特别是采用氢气来调节。

20 优选在立体有择齐格勒-纳塔型催化剂的存在下进行该聚合。所述催化剂的主组分是包括钛化合物和电子给体化合物的固体催化剂组分，该钛化合物带有至少一个钛-卤素键，两化合物均以活性形式承载在卤化镁上。另一必要组分(助催化剂)是有机铝化合物，例如烷基铝化合物。

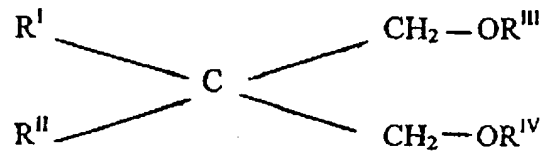
可任选加入外部给体。

- 25 常用于本发明方法的催化剂能够制备出全同立构指数大于 90% (优选大于 95%) 的聚丙烯。拥有上述特性的催化剂是专利文献所公知的，特别有利的是美国专利 4,399,054 和欧洲专利 45977 中所述的催化剂。

所述催化剂中所用的固体催化剂组分包括作为电子给体(内部给体)的化合物，该化合物选自醚、酮、内酯、含 N、P 和/或 S 原子的化合物以及单-和二羧酸的酯类。

- 30 特别适宜的电子给体化合物是邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二异丁酯、二辛酯、二苯酯和苄基丁基酯。

其他特别适宜的电子给体是下式的 1,3-二醚：



其中 R^I 和 R^{II} 相同或不同, 并且可以是 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_{18} 环烷基或 C_7-C_{18} 芳基基团; R^{III} 和 R^{IV} 相同或不同, 并且可以是 C_1-C_4 烷基基团; 或者是这样的 1, 3-二醚, 其中处于位置 2 的碳原子属于由 5、6 或 7 个碳原子组成且拥有两个或三个不饱和度的环或多环结构。

该类型的醚描述于出版公布的欧洲专利申请 361493 和 728769 中。

所述二醚的代表性实例有 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-双(甲氧基甲基)芴。

上述催化剂组分按照各种各样的方法来制备。

例如, $MgCl_2 \cdot nROH$ 加合物(尤其以球形颗粒的形式)与过量的含有电子给体化合物的 $TiCl_4$ 反应, 其中 n 通常是 1 至 3, ROH 是乙醇、丁醇或异丁醇。反应温度一般为 80 至 120°C。然后分离出固体, 并且在有或无电子给体化合物的存在下使之再一次与 $TiCl_4$ 反应, 此后将其分离出来并用等分量的烃洗涤, 直到所有的氯离子消失殆尽。

在固体催化剂组分中, 钛化合物(用 Ti 表示)的存在量通常是 0.5-10wt%。仍然固着于固体催化剂组分上的电子给体化合物的量相对于二氯化镁而言一般是 5-20 摩尔%。

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

上述反应导致生成活性形式的卤化镁。其它反应也是文献已知的, 这些反应使得以不同于卤化物的镁化合物(例如羧酸镁)为原料来生成活性形式的卤化镁。

用作助催化剂的烷基铝化合物包括三烷基铝, 例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝, 还有直链或环状烷基铝化合物, 它们含有两个或多个通过 O 或 N 原子或者 SO_2 或 SO_3 基团而彼此键合的 Al 原子。

烷基铝化合物的用量使得 Al/Ti 之比为 1 至 1000。

可用作外部给体的电子给体化合物包括芳香族酸酯，例如苯甲酸烷基酯，以及特别是含有至少一个 Si-OR 键的硅化合物，其中 R 是烃基。

- 5 硅化合物的实例是 (叔丁基)₂Si(OCH₃)₂、(环己基)(甲基)Si(OCH₃)₂、(苯基)₂Si(OCH₃)₂ 和 (环戊基)₂Si(OCH₃)₂。也可以方便地使用上式所示的 1, 3-二醚。如果内部给体是这些醚之一，则可以省略外部给体。

催化剂可以预先与少量的烯烃接触 (预聚合)。

- 10 可用于本发明方法的其它催化剂是如 USP5, 324, 800 和 EP-A-0129368 所述的茂金属型催化剂；特别有利的是桥连的双茛基茂金属，例如 USP5, 145, 819 和 EP-A-0 485 823 所述的那些茂金属。另一类适宜的催化剂是所谓的受限几何形状催化剂 (constrained geometry catalysts)，正如 EP-A-0416815 (Dow)、EP-A-0420436 (Exxon)、
15 EP-A-0671404、EP-A-0643066 和 W091/04257 所述。这些茂金属化合物尤其可用于制备共聚物 (a) 和 (b)。

- 本发明组合物还可以通过以下方法获得，即分别制备所述组分 1) 和 2) 乃至共聚物 (a)、(b) 和组分 1)，用同样的催化剂并且基本上在如前所述的相同聚合条件下进行操作 (只是不进行整个顺序聚合方法，
20 而是在分开的聚合步骤中制备所述组分和级分)，然后以熔融态或软化态机械混合所述组分和级分。可以使用类似螺杆挤出机的常规混合装置，特别是双螺杆挤出机。

本发明的组合物还可以包含现有技术常用的添加剂，例如抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂、成核剂、着色剂和填料。

- 25 特别是，加入成核剂将会在重要的物理-机械性能方面带来相当大的改进，这些重要的物理-机械性能例如挠曲模量、热变形温度 (HDT)、屈服时的拉伸强度和透明度。

成核剂的典型实例是对叔丁基苯甲酸酯以及 1, 3-和 2, 4-二亚苄基山梨糖醇。

- 30 相对于总重量而言，加入到本发明组合物中的成核剂的量优选为 0.05-2wt%，更优选为 0.1-1wt%。

加入诸如滑石、碳酸钙和矿物纤维之类的无机填料也会改进某些

机械性能，例如挠曲模量和 HDT。滑石同样也有成核作用。

更多的细节展示在以下实施例中，这些实施例用于解释说明而非限制本发明。

实施例 1-13

5 在下列实施例中通过顺序聚合而制得本发明的聚烯烃组合物。

聚合所用的固体催化剂组分是负载于氯化镁上的高度立体有择齐格勒-纳塔型催化剂组分，它包含约 2.5wt%的钛和以邻苯二甲酸二异丁酯作为内部给体，由类似于欧洲公布专利申请 395083 的实施例 1 所描述的方法而制得。

10 催化剂体系和预聚合处理

在将上述固体催化剂组分加入聚合反应器之前，使之在 13℃下与三乙基铝 (TEAL) 和二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPMS) 接触 20 分钟，TEAL/DCPMS 的重量比约等于 3，其量使得 TEAL/固体催化剂组分的重量比约等于 14。

15 然后在将催化剂体系引入第一聚合反应器之前，在 20℃下将催化剂体系在液态丙烯的悬浮液中保持约 5 分钟而使之进行预聚合。

聚合

20 在一组四个串联的反应器内连续进行聚合流程，这些反应器装有可将产物从一个反应器立即转移到下一个反应器的设备。第一个和第二个反应器是液相反应器，第三个和第四个是气相反应器。

氩气用作分子量调节剂。

采用气相色谱连续分析气相（丙烯、乙烯、丁烯和氩气）。

在流程的末端排出粉末，用已知技术使之稳定，并于氮气流下在 60℃的烘箱中干燥。

25 然后将聚合物颗粒加入滚筒，在其中它们与 0.01wt%的 Irgafos 168 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、0.05wt%的 Irganox 1010 季戊四醇基-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)]丙酸酯和 0.18wt%的 Millad 3988 3,4-二甲基亚苄基山梨糖醇混合在一起。

30 之后，将聚合物颗粒引入双螺杆挤出机 Berstorff ZE 25（螺杆的长/径比：33）之中，并在氩气气氛中在下列条件下进行挤出：

转速： 250 rpm；

挤出机产量： 6-20 千克/小时；

熔融温度: 200-250℃。

表格中所列有关最终聚合物组合物的数据通过测量如此挤出的聚合物而得到。

采用以下测试方法来获得表格中所示的数据。

5 进料气体的摩尔比

用气相色谱测定。

聚合物的乙烯和 1-丁烯含量

用 I. R. 光谱测定。

熔体流动速率 MFR

10 按照 ASTM D 1238 条件 L 来测定。

可溶于二甲苯和不溶于二甲苯的级分

如下来测定。

15 将 2.5g 聚合物和 250cm³ 二甲苯加入到配有制冷器和磁性搅拌器的玻璃烧瓶内。温度在 30 分钟内升高至溶剂的沸点。然后将如此得到的澄清溶液在回流和搅拌作用下再保持 30 分钟。之后将封闭的烧瓶在冰水浴中保持 30 分钟，又在 25℃ 的电热恒温水浴中保持 30 分钟。在快速过滤纸上过滤如此形成的固体。将 100cm³ 滤液倒入预先称量过的铝容器中，该铝容器在加热板上于氮气流中加热，以通过蒸发作用除去溶剂。然后于真空下将容器保持在 80℃ 的烘箱中，直到恒重。之后
20 计算出室温下可溶于二甲苯的聚合物的重量百分比。室温下不溶于二甲苯的聚合物的重量百分比作为聚合物的等规度指数。该值基本上与通过用沸腾的正庚烷萃取而测得的等规度指数一致，根据定义它构成了聚丙烯的等规度指数。

特性粘度 (I. V.)

25 于 135℃ 下在四氢萘中测定。

熔融温度 (T_m)

用 DSC (差示扫描量热法) 测定。

挠曲模量

按照 ISO 178 测定。

30 屈服时的拉伸应力

按照 ISO R 527 测定。

屈服时的伸长率

按照 ISO R 527 测定。

断裂时的拉伸应力

按照 ISO R 527 测定。

断裂伸长率

5 按照 ISO R 527 测定。

Izod 冲击强度 (缺口)

按照 ISO 180/1A 测定。

韧性/脆性转变温度 (D/B)

按照内部方法 MA 17324 测定，有说明材料备索。

10 按照该方法，通过用自动的、计算机化的冲击锤撞击而测得双轴抗冲击性能。

用手动冲压机 (38mm 直径) 切出环形试样。使它们在 23℃ 和 50 RH 下调湿至少 12 小时，然后在测试温度下的恒温浴中放置 1 小时。

15 当冲击锤 (5.3 千克，直径为 1/2" 的半球形冲压机) 撞击搁置于环形支架上的环形试样时，测出力-时间曲线。所用机器是 CEAST 6758/000 型二号机。

D/B 转变温度意指这样的温度，在此温度下当进行所述的冲击试验时 50% 的样品经受脆性断裂。

饰板样品的制备

20 用于 D/B 测量的饰板，其尺寸为 127 × 127 × 1.5 mm，按照内部方法 MA 17283 制得；用于雾度测量的饰板，厚 1mm 或 1.5mm，按照内部方法 MA 17335 通过注塑成型而制备，注塑时间为 1 秒，温度为 230℃，模具温度为 40℃，所述全部方法均有说明材料备索。

方法 MA 17283

25 注塑成型压机是夹紧力为 90 吨的 Negri Bossi 型 (NB 90)。

模具是矩形饰板 (127x127x1.5mm)。

主要的工艺参数如下：

	反压 (巴):	20
	注塑时间 (秒):	3
30	最大注塑压力 (MPa):	14
	液压注塑压力 (MPa):	6-3
	第一保持液压 (MPa):	4±2

- 第一保持时间(秒): 3
第二保持液压(MPa): 3 ± 2
第二保持时间(秒): 7
冷却时间(秒): 20
5 模具温度($^{\circ}\text{C}$): 60
熔融温度为 220 至 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

方法 MA 17335

注塑成型压机是夹紧力为 50 吨的 Battenfeld 型 BA500CD。
内插模具导致两块饰板(各自为 55x60x1 或 1.5 mm)发生模塑。

10 饰板的雾度

按照内部方法 MA 17270 测定, 有说明材料备索。

饰板在 $50\pm 5\%$ 的 R. H. 和 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下调湿 12 至 48 小时。

所用装置是 Hunter D25P-9 色度计。ASTM-D1003 标准给出了测量和估算原则。

- 15 在无样品的情况下校正装置, 所作校正用雾度标准来检测。对五个饰板进行雾度测量。

表1

		实施例1	实施例2	实施例3
第1个L. P. R.				
温度	°C	70	70	70
MFR "L"	克/10分钟	26	23	29
C2含量(聚合物)	wt%	1.4	1.3	1.3
二甲苯不溶物	wt%	96.6	96.1	97.1
第2个L. P. R.				
温度	°C	70	70	70
MFR "L"	克/10分钟	29	25	25.2
C2含量(全部)	wt%	1.4	1.3	1.2
二甲苯不溶物	wt%	96.6	96.1	97.1
第1个G. P. R.				
温度	°C	85	85	85
压力	MPa	1.6	1.6	1.6
H ₂ /C ₂ -	摩尔	0.13	0.2	0.16
C ₂ /(C ₂ +C ₃ -)	摩尔	0.16	0.162	0.16
MFR "L"	克/10分钟	17.2	18.7	16.7
C2含量(聚合物)	wt%	31	24.6	26.5
二甲苯可溶物	wt%	15.4	17.1	16.7
Split	wt%	12.5	13	14
第2个G. P. R.				
温度	°C	85	85	85
压力	MPa	1.9	1.9	1.9
H ₂ /C ₂ -	摩尔	0.15	0.26	0.31
C ₄ /(C ₄ +C ₂ -)	摩尔	0.35	0.35	0.35
MFR "L"	克/10分钟	11.6	10	13.2
C2含量(聚合物)	wt%	85	85	85
Split	wt%	11.5	17	13

表1 (续)

		实施例1	实施例2	实施例3
最终产物				
二甲苯可溶物	wt%	15.4	17.6	17.1
X.S. I.V.	dl/g	1.96	1.69	1.65
MFR "L"	克/10分钟	12	13	14
C2含量(聚合物)	wt%	15.4	18.7	16
C4含量(聚合物)	wt%	<2	2.3	<2
23°C下的Izod	KJ/m ²	14.4	13.1	8.3
挠曲模量	MPa	880	900	1030
D/B转变温度	°C	-47	-37	-32
雾度, 1.5mm饰板	%	89	65	65

表2

		实施例4	实施例5	实施例6
第1个L. P. R.				
温度	°C	67	67	66
MFR "L"	克/10分钟	33	29	32
C2含量(聚合物)	wt%	1.6	1.7	1.5
二甲苯不溶物	wt%	96.5	96.2	95.7
第2个L. P. R.				
温度	°C	67	67	67
MFR "L"	克/10分钟	33	29	32.6
C2含量(全部)	wt%	1.5	1.4	1.3
二甲苯不溶物	wt%	96.5	96.2	96
第1个G. P. R.				
温度	°C	75	80	75
压力	MPa	1.6	1.6	1.6
H ₂ /C ₂ -	摩尔	0.26	0.3	0.36
C ₂ /(C ₂ +C ₃ -)	摩尔	0.16	0.165	0.16
MFR "L"	克/10分钟	18	19.1	22.7
C2含量(聚合物)	wt%	27	29	28
二甲苯可溶物	wt%	18	16.8	17.4
Split	wt%	14	12	13
第2个G. P. R.				
温度	°C	80	80	80
压力	MPa	1.9	1.9	1.9
H ₂ /C ₂ -	摩尔	0.35	0.34	0.32
C ₄ /(C ₄ +C ₂ -)	摩尔	0.35	0.373	0.37
MFR "L"	克/10分钟	13.6	15.2	15.2
C2含量(聚合物)	wt%	85	85	85
Split	wt%	20	18.6	19

表2 (续)

		实施例4	实施例5	实施例6
最终产物				
二甲苯可溶物	wt%	17.7	18.9	19.3
X.S. I.V.	dI/g	1.55	1.5	1.48
MFR "L"	克/10分钟	14	15	15
C2含量(聚合物)	wt%	21.5	20.4	21.1
C4含量(聚合物)	wt%	<2	2.5	2.5
23°C下的Izod	KJ/m ²	27.6	29.1	27.9
挠曲模量	MPa	820	845	810
D/B转变温度	°C	-38	-37	-38
雾度, 1.5mm饰板	%	50	47	47

表3

		实施例7	实施例8	实施例9
第1个L. P. R.				
温度	°C	66	66	66
MFR "L"	克/10分钟	26	30	29.3
C2含量(聚合物)	wt%	1.4	1.5	1.7
二甲苯不溶物	wt%	95.7	96.3	96.3
第2个L. P. R.				
温度	°C	67	67	67
MFR "L"	克/10分钟	25.8	31	31.3
C2含量(全部)	wt%	1.4	1.5	1.6
二甲苯不溶物	wt%	96	96	96
第1个G. P. R.				
温度	°C	75	75	75
压力	MPa	1.6	1.6	1.6
H ₂ /C2-	摩尔	0.375	0.364	0.38
C2/(C2+C3)	摩尔	0.156	0.157	0.166
MFR "L"	克/10分钟	18.9	22.4	22
C2含量(聚合物)	wt%	25.6	30	27.6
二甲苯可溶物	wt%	18.7	17.2	17.1
Split	wt%	14	13	13
第2个G. P. R.				
温度	°C	80	80	80
压力	MPa	1.9	1.9	1.9
H ₂ /C2-	摩尔	0.37	0.409	0.439
C4/(C4+C2)	摩尔	0.366	0.371	0.364
MFR "L"	克/10分钟	12.7	17.5	17.7
C2含量(聚合物)	wt%	85	85	85
Split	wt%	21	19	17.5

表3 (续)

		实施例7	实施例8	实施例9
最终产物				
二甲苯可溶物	wt%	20.7	19.2	20.3
X.S.I.V.	dI/g	1.35	1.22	1.39
MFR "L"	克/10分钟	14	17	19
C2含量(聚合物)	wt%	22.6	20.9	19.4
C4含量(聚合物)	wt%	2.8	2.7	2.3
23°C下的Izod	KJ/m ²	34.7	26.5	21.6
挠曲模量	MPa	760	830	900
D/B转变温度	°C	-38	-33	-29
雾度, 1.5mm饰板	%	45	45	-
雾度, 1mm饰板	%	-	27	25

表4

		实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
第1个L. P. R.					
温度	°C	65	65	65	65
MFR "L"	克/10分钟	28.9	32.5	31.4	65
C2含量(聚合物)	wt%	1.6	1.4	1.6	-
二甲苯不溶物	wt%	96.1	96.1	95.8	97.5
第2个L. P. R.					
温度	°C	65	65	65	65
MFR "L"	克/10分钟	30.5	30.6	30	70
C2含量(全部)	wt%	1.2	1.2	1.4	-
二甲苯不溶物	wt%	96.4	96.4	95.9	97.5
第1个G. P. R.					
温度	°C	75	75	75	75
压力	MPa	1.6	1.6	1.6	1.6
H ₂ /C ₂ -	摩尔	0.36	0.399	0.393	0.4
C ₂ -(C ₂ +C ₃ -)	摩尔	0.163	0.158	0.206	0.161
MFR "L"	克/10分钟	22.1	24	21	49
C2含量(聚合物)	wt%	28	27	31	28
二甲苯可溶物	wt%	17.6	17.5	18.1	15.5
Split	wt%	13	13	14	12
第2个G. P. R.					
温度	°C	80	80	80	80
压力	MPa	1.9	1.9	1.9	1.9
H ₂ /C ₂ -	摩尔	0.423	0.422	0.44	0.424
C ₄ -(C ₄ +C ₂ -)	摩尔	0.373	0.366	0.375	0.37
MFR "L"	克/10分钟	18.1	19.8	21	30.6
C2含量(聚合物)	wt%	85	85	85	85
Split	wt%	19.5	18	18	18.5

表4 (续)

		实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
最终产物					
二甲苯可溶物	wt%	20.3	19.9	22.3	18.4
X.S.I.V.	dl/g	1.18	1.19	1.22	1.27
MFR "L"	克/10分钟	18	18	19	29
C2含量(聚合物)	wt%	21.2	19.8	22.8	19.2
C4含量(聚合物)	wt%	3.2	3.2	2.9	3.2
23°C下的Izod	KJ/m ²	25	30	34	6.9
挠曲模量	MPa	880	850	840	1040
屈服时的拉伸应力	MPa	21	20	19	23.5
屈服时的伸长率	%	17	18	18	14
断裂时的拉伸应力	MPa	17.6	17	19.5	16
断裂伸长率	%	380	355	440	120
D/B转变温度	°C	-33	-35	-39	-35
雾度, 1mm饰板	%	22.5	26	28.7	29.3
熔融温度	°C	155.9	156.6	157	164

对表格的注释:

L. P. R. =液相反应器; Split=特定反应器制得的聚合物的重量分数; G. P. R. =气相反应器; C2=乙烯; C4=丁烯; H₂/C2=进料氢气对进料乙烯的摩尔比; C2-/ (C2-+C3-) =进料乙烯对进料乙烯加上进料丙烯的摩尔比; C4-/ (C4-+C2-) =进料丁烯对进料丁烯加上进料乙烯的摩尔比; X. S. I. V. =可溶于二甲苯中的级分的特性粘度。