

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/10

C08K 3/00 C08K 5/00

C08J 5/18 B32B 27/32



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98810354.0

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1184256C

[22] 申请日 1998. 8. 17 [21] 申请号 98810354.0

[30] 优先权

[32] 1997. 8. 19 [33] JP [31] 222634/1997

[32] 1997. 8. 27 [33] JP [31] 230611/1997

[32] 1998. 2. 23 [33] JP [31] 39960/1998

[32] 1998. 3. 6 [33] JP [31] 54957/1998

[32] 1998. 3. 6 [33] JP [31] 54958/1998

[32] 1998. 4. 8 [33] JP [31] 95931/1998

[86] 国际申请 PCT/JP1998/003645 1998. 8. 17

[87] 国际公布 WO1999/009098 日 1999. 2. 25

[85] 进入国家阶段日期 2000. 4. 19

[71] 专利权人 出光石油化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 南 裕 茂木靖浩 冈本卓治

太田刚 船桥英雄 濑田宁

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

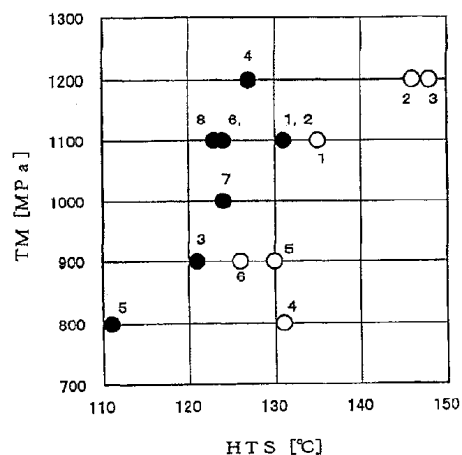
代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 72 页 附图 1 页

[54] 发明名称 丙烯聚合物组合物及其制备的薄膜

[57] 摘要

一种丙烯均聚物或一种丙烯与具有至少 4 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 它们是在茂金属催化剂存在下通过聚合反应制备的, 而且具有增加的全同立构五元组分数及降低的分子量分布; 及一种通过在均聚物或共聚物中加入成核剂制备的基于丙烯的聚合物组合物优于传统的聚合物及聚合物组合物, 因为它们具有良好平衡的韧性及热封性, 不发粘, 另外, 它们具有优良的防粘结性。它们的薄膜, 尤其是用于包装食品的那些, 是韧性的并具有优良的防粘结性及高的薄膜抗冲击性。这类聚合物及聚合物组合物具有优良的可模塑性。



1. 一种基于丙烯的聚合物组合物，其包括(1-A)在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的丙烯均聚物，其中所述的丙烯均聚物具有的全同立构五元组分数(mmmm 分数)为 80-99mol%，该均聚物具有的分子量分布 Mw/Mn 最多为 3.5 及特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-5.0dl/g，或(1-A')基于丙烯的无规共聚物，其中所述的基于丙烯的无规共聚物是在茂金属催化剂存在下通过丙烯与乙烯和/或具有 4-20 个碳原子的 α -烯烃的聚合反应得到的，该无规共聚物中源于丙烯的结构单元含量为 80-100mol%，源于乙烯和/或 C4-C20 的 α -烯烃的结构单元含量为 0-20mol%，该共聚物具有的分子量分布 Mw/Mn 最多为 3.5 及特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-5.0dl/g，及(1-B)10-500ppm 的成核剂，该成核剂选自聚烯烃类高熔点聚合物、有机羧酸及其金属盐、芳族磺酸及其金属盐、有机磷酸化合物及其金属盐、二亚苄基-山梨醇或其衍生物、香茅酸的部分金属盐、滑石粉、氧化铝、硅藻土、氧化钛、酰亚胺、酰胺、喹吖酮、醌及它们的混合物。

2. 权利要求 1 的基于丙烯的聚合物树脂组合物，其中成核剂是一种有机磷酸的金属盐。

3. 权利要求 1 的基于丙烯的聚合物树脂组合物，其中成核剂是滑石粉。

4. 权利要求 1 的基于丙烯的聚合物树脂组合物，其中成核剂是一种二亚苄基-山梨醇或其衍生物。

5. 权利要求 1 的基于丙烯的聚合物树脂组合物，其中成核剂是一种酰胺化合物。

6. 权利要求 1 的基于丙烯的聚合物树脂组合物，其沿纵向的拉伸模量 TM 及热封温度 HST 满足如下关系式(1-II)：

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad (1-II)$$

其中，拉伸模量 TM 单位为 MPa，热封温度 HST 单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

7. 权利要求 1-6 中任何一种基于丙烯的聚合物组合物通过流延形成的薄膜。

8. 权利要求 7 的薄膜，其中所述的薄膜是用于包装食品的薄膜。

丙烯聚合物组合物及其制备的薄膜

技术领域

5 本发明涉及基于丙烯的树脂及基于丙烯的聚合物组合物，也涉及由它们制造的薄膜及层压材料。

更确切地说，本发明涉及基于丙烯的聚合物及基于丙烯的聚合物组合物，也涉及薄膜，例如，包装食品的薄膜，以及由它们制造的层压材料、纤维、片材及模制品，它们具有良好的低温可热封性、本领域
10 以前从未有过的良好平衡的韧性及可热封性以及改进的防粘结性、改进的滑爽特性及改进的可模塑性等优点。

技术背景

聚丙烯具有良好的物理性能，如韧性及耐热性，并且价廉。因此，它是一种在许多领域具有很多用途的通用树脂。

15 例如，由于具有高透明性、高韧性、高耐热性及低吸水性等优点，聚丙烯可用于流延薄膜，例如双轴取向薄膜、层合薄膜等。特别地，由于具有高韧性、高透明性及良好防潮性等优点，基于丙烯的结晶性聚合物被广泛用作包装薄膜。

通常，通过热封使薄膜形成袋子。装入物品后，再通过将袋子开口
20 端口热封来封闭。

为提高生产率，本领域最近的趋势是以高速生产线来制造袋子及包装材料。为满足要求，需要改进薄膜质量。例如将具有不同性能的多种树脂层叠起来，所得到的多层树脂被广泛使用。在这些多层薄膜中，特别期望最外层的树脂薄膜具有低温可热封性(这是为制造袋子
25 及包装材料的高速生产线提供便利)、滑爽特性(这是为得到薄膜的平滑复卷)及防粘结性等良好的物理性能。

在除了上述薄膜的片材及无纺布以外的其它领域中，也希望降低层叠所需的温度。

与基于乙烯的聚合物比较，基于丙烯的聚合物可能具有启动它们
30 结晶所需的较大的过冷度，因此当它的熔点(T_m)与基于乙烯的聚合物的熔点在同一水平时，它具有较低的结晶温度(T_c)。对于具有较低的有规立构性，从而具有较低结晶度的基于丙烯的共聚物或聚合物来说，这

一点更加突出。结果，基于丙烯的聚合物经常难以模塑，此外它们的树脂特性不好。尤其是，其透明度低，热封温度(HST)高以及它们的弹性及抗冲击性差。特别对于薄膜用途，基于丙烯的聚合物经常面临很多问题。例如，当要求基于丙烯的聚合物具有与线性低密度聚乙烯相当的低温可热封性时，出现的问题是：这种聚合物经常不能成型为良好的薄膜，特别地，成型的薄膜不能自冷辊上平滑地脱离下来，薄膜的边缘不稳定以及薄膜容易被擦辊刮伤。因此，为得到具有良好低温可热封性的聚合物薄膜、纤维、片材及模塑品，该聚合物的上述问题必须得到解决。

10 以前，曾经建议采用将丙烯均聚物与少量乙烯、1-丁烯或类似物的共聚单体进行共聚反应的方法来改进聚合物薄膜的低温热封性。然而，在该种方法中，大量的乙烯或1-丁烯必须与聚合物进行共聚反应，才能保证聚合物具有令人满意的低温热封性。如果这样，则聚合物将含有大量粘性副产品，结果其防粘结性会大大变坏，另外副产品
15 自聚合物薄膜渗出，使薄膜看起来发白，而且其外观不好。终究这种聚合物的薄膜不实用。并且这种聚合物的结晶度低，聚合物薄膜是非韧的。此外，这种聚合物的可模塑性差，以及聚合物薄膜的防粘结性差。

20 为解决这些问题，尝试了通过将聚合物溶入惰性溶剂中以从聚合物中除去粘性组分的方法。然而，在该方法中，甚至有助于聚合物低温热封性的低温熔融结晶组分也不可避免地自聚合物中被除去。目前，以该方法毕竟不能将聚合物的低温热封性改进到令人满意的程度。

25 另一方面，也尝试了将丙烯均聚物与除乙烯或1-丁烯外的其它 α -烯烃，例如，1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯及类似物共聚合的另一种方法。然而，根据本领域内的现有技术，所得的树脂总具有极宽的组成分布，难以将树脂的防粘结性、韧性及模塑性改进到实用的水平。

30 在熟知的齐格勒催化剂存在下得到的传统基于丙烯的聚合物具有宽的分子量分布及组成分布，而且是不均匀的。因此，聚合物中的高结晶组分容易形成晶核，结果，其开始结晶所需的过冷度不很大，聚合物的可模塑性能降低不多。然而，由于它们的组成是不均匀的，聚

合物物理性能差。尤其是，由于含有粘性组分及高结晶性组分，这种聚合物不能呈现树脂固有的良好物理性能。

最近发展了单点茂金属催化剂。在这种茂金属催化剂存在下得到的聚丙烯具有均匀组分，并且含有较少量的能够使聚合物物理性能变坏的粘性组分及高结晶性组分。因此，聚合物的物理性能比在其它任何常规催化剂存在下生产的其它聚合物的物理性能好。然而，由于聚合物具有均匀组成，其过冷度变大且聚合物的可模塑性降低了。

已有人建议采用在茂金属催化剂存在下得到的基于丙烯的聚合物作为在常规齐格勒催化剂存在下得到的基于丙烯的聚合物的可热封性改进剂的方法(日本专利特开昭(Laid-Open)Nos.173016/1990, 112682/1993, 112683/1993)。该方法在某种程度上对改进聚合物薄膜的可热封性及韧性的平衡是有效的，但是在聚合物组合物的模塑性及聚合物薄膜的物理性能的平衡性这一点上，该方法仍然不能解决聚合物组合物的问题。

在这种情况下，本发明旨在将聚丙烯薄膜的可热封性进一步改进到这样一种程度，使薄膜改进后的可热封性可与线性低密度聚乙烯薄膜的可热封性相比，而不影响薄膜固有的良好性能。具体地说，本发明的目标是提供基于丙烯的聚合物与基于丙烯的聚合物组合物，以及它们的薄膜，包括用于包装食品的那些在内，及它们的纤维、片材、无纺布及其它各种各样的模制品，所有这些都具有大大改进的及良好平衡的物理性能，包括可热封性、防粘结性、韧性及抗冲击性。

本发明的另一个目标是提供适合作密封剂的基于丙烯的树脂，也提供这种树脂的薄膜及包含至少一层这种树脂的层压材料。

发明的公开

我们，即本发明人，已辛勤研究以达到上述目标，结果发现，当向在茂金属催化剂存在下得到的具有均匀组成的基于丙烯的聚合物中加入一种能容易地在基于丙烯的聚合物熔体中诱导出晶核，从而降低聚合物结晶所需的过冷度而完全不降低聚合物物理性能的物质，例如，成核剂、高分子成核剂、具有低结晶度的基于丙烯的聚合物、具有低分子量的基于丙烯的聚合物或类似物时，所得到的基于丙烯的聚合物组合物能具有良好平衡的物理性能及可模塑性。在本发现的基础上，我们已完成了本发明。

本发明提供一种基于丙烯的聚合物组合物，其包括(1-A)在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的丙烯均聚物，其中所述的丙烯均聚物具有的全同立构五元组分数(mmmm分数)为80-99mol%，该均聚物具有的分子量分布(Mw/Mn)最多为3.5及特性粘度 $[\eta]$ 为0.5-5.0dl/g，或(1-A')基于丙烯的无规共聚物，其中所述的基于丙烯的无规共聚物是在茂金属催化剂存在下通过丙烯与乙烯和/或具有4-20个碳原子的 α -烯烃的聚合反应得到的，该无规共聚物中源于丙烯的结构单元含量为80-100mol%，源于乙烯和/或C4-C20的 α -烯烃的结构单元含量为0-20mol%，该共聚物具有的分子量分布(Mw/Mn)最多为3.5及特性粘度 $[\eta]$ 为0.5-5.0dl/g，及(1-B)10-500ppm的成核剂，该成核剂选自聚烯烃类高熔点聚合物、有机羧酸及其金属盐、芳族磺酸及其金属盐、有机磷酸化合物及其金属盐、二亚苄基-山梨醇或其衍生物、香茅酸的部分金属盐、滑石粉、氧化铝、硅藻土、氧化钛、酰亚胺、酰胺、喹吖酮、醌及它们的混合物。

具体地说, 本发明概括如下:

本发明的第一方面包括如下内容:

(1) 一种基于丙烯的聚合物组合物, 它包含(1-A)一种在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的丙烯均聚物, 该均聚物中全同立构五元组(pentad)分数(mmmm 分数)为 80-99mol%, 分子量分布(Mw/Mn)最多为 3.5 及特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-5.0dl/g, 及(1-B)至少 10ppm 的一种成核剂。

(2) 一种基于丙烯的聚合物组合物, 它包含(1-A)一种在茂金属催化剂存在下通过丙烯与乙烯和/或具有 4-20 个碳原子 α -烯烃的聚合反应得到的基于丙烯的无规共聚物, 该无规共聚物中源于丙烯的结构单元含量为 80-100mol%, 源于乙烯和/或 C₄-C₂₀ 的 α -烯烃的结构单元含量为 0-20mol%, 其分子量分布(Mw/Mn)最多为 3.5, 其特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-5.0dl/g, 及(1-B)至少 10ppm 的一种成核剂, 例如, 有机磷酸的金属盐、滑石粉、二亚苺基-山梨醇及其衍生物或酰胺化合物及类似物。

(3) 一种基于丙烯的聚合物组合物, 其纵向拉伸模量(TM(Mpa))及热封温度(HST(°C))满足如下关系式(1-II):

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad (1-II)$$

(4) 将上述(1)-(3)中任何一种基于丙烯的聚合物组合物通过流延形成的薄膜。

(5) 包装食品的薄膜, 它是通过将含有作为成核剂的有机磷酸的金属盐或滑石粉的基于丙烯的聚合物组合物流延而形成的。

本发明的第二方面包括如下内容:

(6) 一种基于丙烯的树脂组合物, 它包含(2-A)50-99 重量份的一种丙烯均聚物, 该丙烯均聚物是在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的, 其全同立构五元组分数(mmmm 分数)为 80-99mol%, 特性粘度 $[\eta]$ 为 1.0-2.0dl/g, 及分子量分布(Mw/Mn)最多为 3.5, 及(2-B)1-50 重量份的一种丙烯均聚物, 该丙烯均聚物是在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的, 其特性粘度 $[\eta]$ 为 0.01-1.0dl/g, 分子量分布(Mw/Mn)最多为 3.5; 以及由这种基于丙烯的树脂组合物制造的薄膜。

本发明的第三个方面包括如下内容:

(7) 一种基于丙烯的树脂, 它包含(3-A)55-99 重量份的丙烯与具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 及(3-B)1-45 重量份基于丙烯的聚合物, 以差示扫描量热法测定的该聚合物的结晶温度比(3-A)的结晶温度高。

- 5 (8) (7)的基于丙烯的树脂, 其中均以差示扫描量热法测定的共聚物(3-A)的结晶温度($T_{ca}(^{\circ}\text{C})$)与基于丙烯的聚合物(3-B)的结晶温度($T_{cb}(^{\circ}\text{C})$)满足如下关系式:

$$T_{cb}-T_{ca} \geq 20 \quad (3-I)$$

- (9) (7)或(8)的基于丙烯的树脂, 在它的程序升温分馏色谱
10 (temperature-programmed fractionation chromatography) (TREF)中其满足下述要求(i), (ii)及(iii):

(i) 在其(T_p-5) $^{\circ}\text{C}$ -(T_p+5) $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内其洗出的馏分量为至少 65wt%, 其中 T_p 是基本洗出的峰值温度。

(ii)在不超过 0°C 的温度范围内其洗出的馏分量最多为 3wt%; 及

- 15 (iii)在不低于 $T_p+10^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内洗出的馏分量为所有馏分总重量的 1-45%。

(10) (7)-(9)中的任何一种基于丙烯的树脂, 在以差示扫描量热法测定的其结晶曲线上最高温度侧的峰值温度不低于 85°C 。

- (11) (7)-(10)中的任何一种基于丙烯的树脂, 在以差示扫描量热
20 法测定的其熔融曲线上最低温度侧的峰值温度不高于 150°C 。

(12) (7)-(11)中的任何一种基于丙烯的树脂, 其中共聚物(A)在它的程序升温分馏色谱中满足下述(A-i)及(A-ii):

(A-i) 在(T_p-5) $^{\circ}\text{C}$ -(T_p+5) $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内其洗出的馏分量为至少 70wt%, 其中 T_p 是基本洗出的峰值温度; 及

- 25 (A-ii) 在不超过 0°C 的温度范围内其洗出的馏分量最多为 3wt%。

(13) (7)-(12)中的任何一种基于丙烯的树脂, 其中共聚物(3-A)满足下述(A-iii)、(A-iv)及(A-v)中的至少一项:

(A-iii) 在共聚物(3-A)中具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃单元的含量(α mol%)为 0.1mol%-12mol%;

- 30 (A-iv) 共聚物(3-A)的立构规整指数(P)至少为 85mol%; 及

(A-v) 在十氢化萘中 135°C 下测定的共聚物(3-A)的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-3.0g/dl。

(14) (7)-(12)中的任何一种基于丙烯的树脂,其中,在共聚物(3-A)中具有至少5个碳原子的 α -烯烃组成单元选自1-辛烯、1-十二碳烯及1-癸烯中的至少一种。

5 (15)由(7)-(14)中的任何一种基于丙烯的树脂制造的薄膜;或包含至少一层基于丙烯的树脂的层压材料。

本发明的第四个方面包括如下内容:

(16)一种丙烯与具有至少5个碳原子的 α -烯烃的基于丙烯的无规共聚物,其满足下述关系式(4-I):

$$T_m \leq 140, \text{ 及 } T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

10 其中 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 表示以差示扫描量热法测定的共聚物的熔点, α (mol%)表示共聚物中具有至少5个碳原子的 α -烯烃单元的含量;

并且满足下述关系式(4-II):

$$T_c \geq 0.75T_m - 15 \quad (4-II)$$

15 其中 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 及 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 分别表示均以差示扫描量热法测定的共聚物的结晶温度及熔点。

(17)一种基于丙烯的无规共聚物组合物,它包含(4-A)一种丙烯与具有至少5个碳原子的 α -烯烃的基于丙烯的无规共聚物,及(4-B)一种具有成核能力的物质,该组合物满足下述关系式(4-I):

$$T_m \leq 140, \text{ 及 } T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

20 其中 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 表示以差示扫描量热法测定的组合物的熔点, α (mol%)表示组合物中具有至少5个碳原子的 α -烯烃单元的含量;

并且满足下述关系式(4-II):

$$T_c \geq 0.75T_m - 15 \quad (4-II)$$

25 其中 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 及 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 分别表示均以差示扫描量热法测定的组合物的结晶温度及熔点。

(18)上述(16)的基于丙烯的无规共聚物,或(17)的基于丙烯的无规共聚物组合物,其中具有至少5个碳原子的 α -烯烃单元的含量为0.1-12mol%。

30 (19)上述(16)或(18)的基于丙烯的无规共聚物,其立构规整指数(P)至少为85mol%;或(17)或(18)的基于丙烯的无规共聚物组合物,其中共聚物的立构规整指数(P)至少为85mol%。

(20)上述(16)、(18)或(19)的基于丙烯的无规共聚物,或(17)-

(19)中的任何一种基于丙烯的无规共聚物组合物,其在十氢化萘 135℃下测定的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-3dl/g.

(21)上述(16),或(18)-(20)中的任何一种基于丙烯的无规共聚物,或(17)-(20)中的任何一种基于丙烯的无规共聚物组合物,其中具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃单元选自 1-辛烯、1-癸烯及 1-十二碳烯中的至少一种。

(22)由上述(16)-(21)中任何一种共聚物或共聚物组合物制造的薄膜;包含至少一层共聚物或共聚物组合物的层压材料;以及包含共聚物或共聚物组合物的纤维、片材或模塑品。

10 本发明的第五个方面包括如下内容:

(23)一种丙烯与 1-丁烯的基于丙烯的无规共聚物,其满足下述关系式(5-I):

$$T_m \leq 160 - 3\alpha \quad (5-I)$$

其中 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 表示以差示扫描量热法测定的共聚物的熔点, α (mol%)表示共聚物中 1-丁烯单元的含量;

并且满足下述关系式(5-II):

$$T_c \geq 0.75T_m - 10 \quad (5-II)$$

其中 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 及 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 分别表示均以差示扫描量热法测定的共聚物的结晶温度及熔点。

20 (24)一种基于丙烯的无规共聚物组合物,它包含(5-A)一种丙烯与 1-丁烯的基于丙烯的无规共聚物,及(5-B)一种具有成核能力的物质,该组合物满足下述关系式(5-I):

$$T_m \leq 160 - 3\alpha \quad (5-I)$$

其中 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 表示以差示扫描量热法测定的组合物的熔点, α (mol%)表示组合物中 1-丁烯的含量;

并且满足下述关系式(5-II):

$$T_c \geq 0.75T_m - 10 \quad (5-II)$$

其中 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 及 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 分别表示均以差示扫描量热法测定的组合物的结晶温度及熔点。

30 (25)上述(23)的基于丙烯的无规共聚物,或(24)的基于丙烯的无规共聚物组合物,其 1-丁烯含量为 0.1-30mol%.

(26)上述(23)或(25)的基于丙烯的无规共聚物,其立构规整指数

(P)至少为 85mol%；或(24)或(25)的基于丙烯的无规共聚物组合物，其中共聚物的立构规整指数(P)至少为 85mol%。

(27)上述(23)、(25)或(26)的基于丙烯的无规共聚物，或(24)-(26)中的任何一种基于丙烯的无规共聚物组合物，其在十氢化萘 135℃下测定的特征粘度 $[\eta]$ 为 0.5-3dl/g。

(28)由上述(23)-(27)中任何一种共聚物或共聚物组合物制造的薄膜；包含至少一层共聚物或共聚物组合物的层压材料；以及包含共聚物或共聚物组合物的纤维、片材或模塑品。

本发明的第六个方面包括如下内容：

(29)一种基于丙烯的聚合物组合物，它包含(A)一种在茂金属催化剂存在下通过丙烯及具有至少 4 个碳原子的 α -烯烃的聚合反应得到的基于丙烯的无规共聚物，该无规共聚物中源于丙烯的结构单元含量为 80-99.9mol%，源于 α -烯烃的结构单元含量为 0.1-20mol%，其特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-5.0dl/g，及(B)至少 10ppm 的一种成核剂。

(30)上述(29)的基于丙烯的聚合物组合物，其中 α -烯烃具有至少 5 个碳原子。

(31)上述(29)的基于丙烯的聚合物组合物，其中 α -烯烃是 1-丁烯，其纵向拉伸模量(TM(Mpa))及热封温度(HST(℃))满足如下关系式(6-I)：

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad (6-I)$$

(32)上述(29)的基于丙烯的聚合物组合物，其纵向拉伸模量(TM(Mpa))及热封温度(HST(℃))满足如下关系式(6-II)：

$$TM \geq 22 \times HST - 1700 \quad (6-II)$$

(33)上述(29)的基于丙烯的聚合物组合物，其在沸腾二乙醚中可溶解的量(E(wt%))与 α -烯烃含量(α (mol%))满足如下关系式(6-III)：

$$E \leq 0.2 \times \alpha + 1.0 \quad (6-III)$$

(34)将上述(29)-(33)中的任何一种基于丙烯的聚合物组合物通过流延形成的薄膜。

附图简述

图 1 表示在本发明的第一个方面中在关系式(II)中 TM 及 HST 间的关系。

在图中，黑点代表实例而白点代表对比实例；这些点上给出的数码对应于实例及对比实例各自的序号。

本发明的最佳实施方案

下面详述本发明。

5 本发明的第一个方面包括两类树脂组合物。

第一类树脂组合物是基于丙烯的聚合物组合物，它包含(1-A)一种在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的丙烯均聚物，该均聚物的全同立构五元组分数(mmmm分数)为80-99mol%，分子量分布(Mw/Mn)最多为3.5及特性粘度 $[\eta]$ 为0.5-5.0dl/g，及(1-B)至少10ppm的一种成核剂。
10

在第一类树脂组合物中，丙烯均聚物(1-A)的全同立构五元组分数(mmmm分数)，即一种立构规整指数，为80-99mol%，优选为85-97mol%。如果均聚物的全同立构五元组分数小于80mol%，则组合物薄膜的韧性将是低的；但是，如果大于99mol%，则薄膜的抗冲击性将是低的。因此，全同立构五元组分数超过限定范围的聚合物不适合于本发明。这里所说的全同立构五元组分数(mmmm分数)用来表示在基于丙烯的聚合物中具有内消旋结构的五个丙烯结构单元的分

15 数(mol%) (所有五个甲基基团都排列在相同方向上的mmmm结构)，这根据显示在聚合物的 ^{13}C -NMR波谱上的峰的归属来确定，正如Cheng, H. N. 及Ewen, J. A. 在Macromol. Chem., 190, 1350(1989)中所建议。
20

这里所使用的丙烯均聚物的分子量分布(Mw/Mn)最多为3.5，优选最多3.0，更优选1.5-2.5。如果均聚物的分子量分布(Mw/Mn)大于3.5，则组合物的可热封性甚至防粘结性将是低和不良的。

丙烯均聚物的特性粘度 $[\eta]$ 为0.5-5.0dl/g，优选为0.5-3.0dl/g，更优选为1-2.5dl/g。
25

本发明所使用的丙烯均聚物能够通过各种各样的方法制备。优选在茂金属催化剂的存在下通过丙烯的聚合反应进行制备。具体地说，要在下述茂金属催化剂存在下通过丙烯的聚合反应来制备：它包含一种含有一个环戊二烯环的元素周期表4族的过渡金属的化合物，和能够与元素周期表4族过渡金属化合物反应生成离子配合物的甲基铝氧烷(methylaluminumoxane)或一种有机铝化合物。
30

具有环戊二烯环的元素周期表4族的过渡金属化合物是催化剂的

主要组分, 它包括锆、钛及铪的化合物, 这些化合物具有一个作为配位体的多配位基配位化合物, 该多配位基配位化合物含有至少两个通过在它们之间的低级亚烷基或亚硅基相互键合的基团(选自环链二烯基及其衍生物, 具体地选自茛基、取代茛基及它们的部分氢化物)。

- 5 例如, 该化合物包括立体刚性手性(stereorigid chiral)锆及铪化合物, 比如, H. H. Brintzinger 等人在 J. Organometal. Chem., 288, 63(1985) 中描述的二氯化亚乙基-双-(茛基)合锆; J. Am. Chem. Soc., 109, 6544(1987) 中描述的二氯化亚乙基-双-(茛基)合铪; H. Yamazaki 等人在 Chemistry Letters, 1853(1989) 中描述的二氯化二甲基亚硅基-双-(2, 4-二甲基环戊二烯基)合锆、二氯化二甲基亚硅基-双-(2, 4, 5-三甲基环戊二烯基)合锆及这些配合物相应的二氯化铪。
- 10

- 这类化合物的具体实例是二氯化亚乙基双(茛基)合锆、二氯化亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)合锆、二氯化亚乙基双(4-甲基-1-茛基)合锆、二氯化亚乙基双(5-甲基-1-茛基)合锆、二氯化亚乙基双(6-甲基-1-茛基)合锆、二氯化亚乙基双(7-甲基-1-茛基)合锆、二氯化亚乙基双(2, 3-二甲基-1-茛基)合锆、二氯化亚乙基双(4, 7-二甲基-1-茛基)合锆、二氯化亚乙基双茛基合铪、二氯化亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)合铪、二氯化亚乙基双(4-甲基-1-茛基)合铪、二氯化亚乙基双(5-甲基-1-茛基)合铪、二氯化亚乙基双(6-甲基-1-茛基)合铪、二氯化亚乙基双(7-甲基-1-茛基)合铪、二氯化亚乙基双(2, 3-甲基-1-茛基)合铪、二氯化亚乙基双(4, 7-二甲基-1-茛基)合铪、二氯化二甲基亚硅基双(茛基)合锆、二氯化二甲基亚硅基双(茛基)合铪、二氯化二甲基亚硅基双(4-甲基茛基)合锆、二氯化二甲基亚硅基双(茛基)合铪、二氯化二甲基亚硅基双(2, 4, 5-三甲基环戊二烯基)合锆、二氯化二甲基亚硅基双(2, 4, 5-三甲基环戊二烯基)合铪、二氯化二甲基亚硅基双(2, 4-二甲基环戊二烯基)合锆、二氯化二甲基亚硅基双(2, 4-二甲基环戊二烯基)合铪、二氯化二甲基亚硅基双(3-甲基环戊二烯基)合锆、二氯化二甲基亚硅基双(3-甲基环戊二烯基)合铪、二氯化二甲基亚硅基双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆、二氯化二甲基亚硅基双(苯并茛基)合铪等。
- 15
- 20
- 25
- 30

可进一步提及的是二氯化(二甲基甲硅烷基)(二甲基甲硅烷

基)-双茚基合锆、二氯化(亚乙基)(亚乙基)-双(茚基)合锆、二氯化(亚乙基)(亚乙基)-双(3-甲基茚基)合锆、二氯化(亚乙基)(亚乙基)-双(4,7-二甲基茚基)合锆等;以及它们的用铪或钛替代了锆的衍生物。

- 5 作为能够与元素周期表4族的过渡金属化合物发生反应以形成离子配合物的化合物,其称为助催化剂,优选的是含有阴离子的四(五氟苯基)硼酸盐化合物,例如三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺离子四(五氟苯基)硼酸盐;四(五氟苯基)硼酸锂及含有阴离子的四(五氟苯基)铝酸盐化合物,例如三苯基碳正离子四
10 (五氟苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺离子四(五氟苯基)铝酸盐、四(五氟苯基)铝酸锂。

作为有机铝化合物,优选的是分子中至少有一个Al-C键的那些。此种类型有机铝化合物的具体实例是三烷基铝,如三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝等;二烷基卤化铝,如二乙基卤化铝、二异丁基卤化
15 铝等;三烷基铝及二烷基卤化铝的混合物;烷基铝氧烷,如四乙基二铝氧烷、四丁基铝氧烷等。

在这些有机铝化合物中,优选的是三烷基铝、三烷基铝与二烷基卤化铝的混合物及烷基铝氧烷;更优选三乙基铝、三异丁基铝、三乙基铝与二乙基氯化铝的混合物及四乙基二铝氧烷。作为有机铝,优选
20 三乙基铝、三异丁基铝等。

这里所用的茂金属催化剂和/或其促进剂可携带在载体上。载体包括有机化合物,如聚苯乙烯等;无机氧化物,如二氧化硅、氧化铝等。

产生聚合物的聚合反应可用本体聚合、溶液聚合、气相聚合、悬浮聚合或类似聚合中的任何一种方式进行,也可以采用间歇聚合体系或连续聚合体系进行。
25

如果需要,可在产生聚合物的聚合反应之前进行少量 α -烯烃的预聚合反应,所述 α -烯烃是如乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯或类似物。相应地,组分(1-A)中的丙烯均聚物包括在首先预聚合少量 α -烯烃(最多为最终树脂的0.5mol%)如乙烯、丙烯或类似物之后再使丙烯聚合所得到的丙烯均聚物。
30

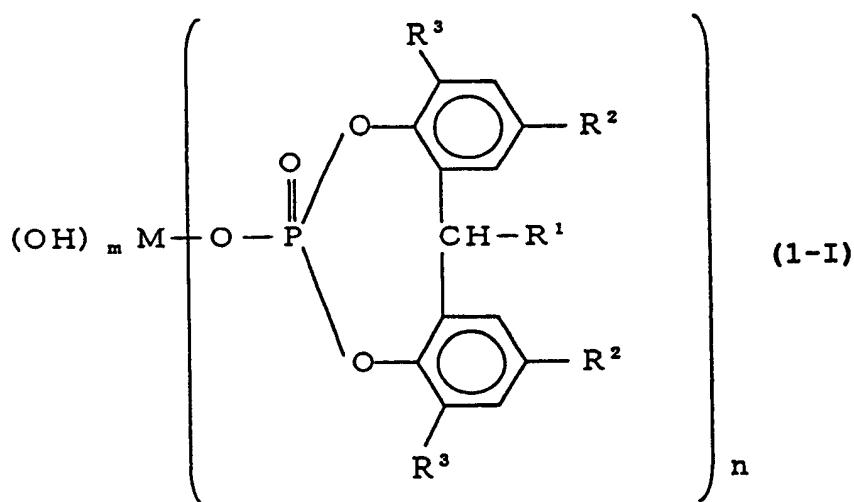
聚合反应温度通常可在-50-250℃之间,但优选在0-150℃之间。

聚合反应时间通常为 1-10 小时；压力一般为普通压力-300kg/cm²G 之间。

本发明的树脂组合物中组分 (1-B) 的成核剂是任何一种能够容易地在基于丙烯的聚合物中诱导出晶核，从而降低聚合物结晶开始所需的过冷度而不降低聚合物物理性能的成核剂。

本发明中使用的成核剂的具体实例是高熔点聚合物、有机羧酸及其金属盐、芳族磺酸及其金属盐、有机磷酸化合物及其金属盐、二亚苄基-山梨醇及其衍生物、香茅酸的部分金属盐、无机细颗粒、酰亚胺、酰胺、喹吡酮、醌及它们的混合物。

高熔点聚合物包括聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯等；聚乙烯基环烷烃如聚乙烯基环己烷、聚乙烯基环戊烷等。聚-3-甲基-戊烯-1，聚-3-甲基丁烯-1，聚链烯基硅烷等金属盐包括苯甲酸铝、对-叔丁基苯甲酸铝、己二酸钠、噻吩羧酸钠、吡咯羧酸钠等。无机细颗粒包括滑石粉、粘土、云母、石棉、玻璃纤维、玻璃箔、玻璃珠、硅酸钙、蒙脱土、膨润土、石墨、铝粉、氧化铝、二氧化硅、硅藻土、二氧化钛、二氧化镁、浮石粉、浮石空心球、氢氧化铝、氢氧化镁、碱性碳酸镁、白云石、硫酸钙、钛酸钾、硫酸钡、亚硫酸钙、硫化钼等。其中优选下述分子式 (1-I) 的有机磷酸的金属盐，以及无机细颗粒如滑石粉及类似物，因为它们几乎无气味，所以包含它们中任何一个的本发明的基于丙烯的聚合物组合物都适用于食品。



其中，R¹ 表示一个氢原子或一个具有 1-4 个碳原子的烷基；R² 及 R³

分别表示一个氢原子或一个具有 1-12 个碳原子的烷基、环烷基、芳基或芳烷基；M 表示碱金属、碱土金属、铝或锌中的任何一个；当 M 为碱金属时，m 为 0 和 n 为 1；当 M 为二价金属时，n 为 1 或 2，在这种情况下，当 n 为 1 时，m 为 1，而 n 为 2 时，m 为 0；以及当 M 为铝时，m 为 1，而 n 为 2。

含有无机细颗粒如滑石粉或类似物的基于丙烯的聚合物组合物的薄膜具有良好的滑爽特性，而且该薄膜制成袋子或在薄膜上印刷的二次可加工性良好。因此，它们适用于所有类型的通用包装薄膜，这些薄膜工作在高速薄膜操作系统中，如各类的自动填充或层压包装系统等。

含有以二亚苄基-山梨醇或其衍生物作为成核剂的基于丙烯的聚合物组合物的薄膜具有特别好的透明性，因此它们的显示效果很显著。所以，它们适用于包装玩具、文具等。

二亚苄基-山梨醇衍生物的具体实例是 1, 3: 2, 4-双(邻-3, 4-二甲基亚苄基)山梨醇、1, 3: 2, 4-双(邻-2, 4-二甲基亚苄基)山梨醇、1, 3: 2, 4-双(邻-4-乙基亚苄基)山梨醇、1, 3: 2, 4-双(邻-4-氯代亚苄基)山梨醇、1, 3: 2, 4-双亚苄基-山梨醇等。

含有以酰胺化合物作为成核剂的基于丙烯的聚合物组合物的薄膜具有很高的韧性，当在高速制袋机上缠绕时，很少碰到形成皱褶的问题。所以，它们适用于所有在高速制袋机上工作的通用薄膜。

酰胺化合物的具体实例是己二酸二 N-酰苯胺、辛二酸二 N-酰苯胺等。

加入基于丙烯的聚合物的成核剂的量通常至少为 10ppm，优选 50-3000ppm。如果加入量少于 10ppm，则组合物的低温热封性不能得到改进。另一方面，如果其加入量太大，则无益于提高所加入成核剂的效果。

尽管依赖于成核剂的类型，但从基于丙烯的树脂组合物的透明度及抗冲击性来看，通常希望成核剂的加入量最多为 1000ppm，更优选最多为 500ppm。更具体地说，希望山梨醇型成核剂，即二亚苄基-山梨醇的加入量最多为 3000ppm，优选最多为 1500ppm，更优选最多为 500ppm。优选双(对-甲基亚苄基)山梨醇或双(二甲基亚苄基)山梨醇的用量最多为 1200ppm，更优选最多为 600ppm，甚至更优选最多为

300ppm。关于有机磷酸金属盐，有机磷酸钠盐的用量优选最多为500ppm，更优选最多为250ppm，甚至更优选最多为125ppm。有机磷酸铝盐的用量优选最多为1900ppm，更优选最多为1500ppm，甚至更优选最多为500ppm。至于滑石粉，可采用 Asada Milling 公司的产品 Talc MMR。其用量优选最多为4000ppm，更优选最多2000ppm，甚至更优选最多为1000ppm。关于酰胺化合物，可采用 Shin-Nippon Rika 公司的产品 N Jester NU-100。其用量优选最多为3000ppm，更优选最多1500ppm，甚至更优选最多为500ppm。

本发明第一方面的第二种树脂是下述一种基于丙烯的聚合物组合物：它包含(1-A')一种在茂金属催化剂存在下通过丙烯与乙烯和/或一种具有4-20个碳原子 α -烯烃的聚合反应得到的基于丙烯的无规共聚物，该无规共聚物中源于丙烯的结构单元含量为80-100mol%，源于乙烯和/或C₄-C₂₀的 α -烯烃的结构单元含量为0-20mol%，其分子量分布(Mw/Mn)最多为3.5，其特性粘度 $[\eta]$ 为0.5-5.0dl/g，及(1-B)至少10ppm的一种成核剂。

在树脂组合物中，组分(1-A')是一种基于丙烯的无规共聚物，其中，乙烯和/或源于C₄-C₂₀ α -烯烃的结构单元的含量优选最多为40wt%，更优选0-20mol%，甚至更优选0-10mol%。如果基于丙烯的无规共聚物中乙烯和/或源于C₄-C₂₀ α -烯烃的结构单元的含量大于20mol%，则组合物的薄膜的韧性将变低且不能令人满意。

基于丙烯的无规共聚物的分子量分布(Mw/Mn)优选最多为3.5，更优选最多为3.0，甚至更优选最多为2.5。如果共聚物的分子量分布(Mw/Mn)大于3.5，则组合物的热封性能及防粘结性能将低而不良。

基于丙烯的无规共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 一般为0.5-5.0dl/g，优选0.5-3.0dl/g，更优选1-3dl/g，甚至更优选1.0-2.5dl/g。

共聚物在沸腾二乙醚中的提取物优选最多为2.6wt%，更优选最多为2.3wt%。

树脂组合物中的基于丙烯的无规共聚物是通过在催化剂存在下将丙烯与乙烯和/或具有4-20个碳原子的 α -烯烃混合而制备的。组成反应体系的单体的混合比例不必一直保持恒定。根据情况，单体可以以预先设定的比例加料到反应器中，或单体的混合比例也可以随着反应的进行而改变。考虑到共聚比，可以将任何一种单体分为多份，

多份单体可以在不同的时间间歇地加入反应体系。也可以向反应体系中连续引入具有预设混合比的混合单体气体，同时将过量的气体通过排气阀连续地自体系中排出。在这种情况下，反应体系中单体的混合比例能一直保持恒定。可在反应体系中引入氢作为分子量控制剂。

- 5 与第一树脂组合物中的丙烯均聚物类似，要用于本树脂组合物中组分(1-A')的基于丙烯的无规共聚物可以在茂金属催化剂存在下通过丙烯与上述 α -烯烃的聚合反应来制备，所述茂金属催化剂包含一种含有环戊二烯环的元素周期表4族中过渡金属的化合物，和一种能与元素周期表4族过渡金属化合物发生反应生成离子配合物的甲基铝氧烷或有机铝化合物。
- 10

这里所用的茂金属催化剂及其促进剂的具体实例可以与上面提及的用于第一树脂组合物中的丙烯均聚物的那些相同，这里略去详述。

- 可以将基于丙烯的聚合物与任何其它聚合物在满足下文提及的关系式(I)的范围内进行共混。所述其它聚合物包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、通用丙烯无规共聚物及嵌段共聚物等。
- 15

聚合方法及基于丙烯的无规共聚物的预聚合反应和聚合反应的条件可以与在第一树脂组合物中用于丙烯均聚物的那些相同。

- 20 用于本树脂组合物中的成核剂(1-B)与用于第一树脂组合物中的成核剂相同，这里略去其详述。

在本树脂组合物中，成核剂相对于基于丙烯的无规共聚物的量为至少10ppm。成核剂用量优选范围的详情与上述第一树脂组合物中的那些相同，这里予以省略。

- 25 优选地，本发明的第一和第二树脂组合物满足如下关系式(1-II)：

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad (1-II)$$

其中 TM(Mpa)表示组合物在纵向上的拉伸模量和 HST(℃)表示其热封温度，

- 30 更优选地，

$$TM \geq 22 \times HST - 1800 \quad (1-II)',$$

甚至更优选地，

TM ≥ 22 × HST-1750 (1-II)”。

5 组合物在纵向上的拉伸模量(TM)按照 JIS K-7127 中的拉伸试验测定, 其中十字头(cross-head)速度为 500mm/min。在该项试验中, 薄膜样品在纵向上进行测量(样品切取的机器方向), 其厚度通常为 25 μm。

热封温度(HST)按照 JIS Z-1707 进行测量。试验条件的细则在实例中叙述。

10 本发明的第一和第二树脂组合物包含一种在例如上面提及的茂金属催化剂及成核剂存在下制备的基于丙烯的聚合物, 其中成核剂的用量通常至少为 10ppm。树脂组合物的薄膜具有平衡的和高水平的韧性及热封性。

下面详细叙述本发明的第二方面。

15 本发明第二方面的树脂组合物是一种基于丙烯的树脂组合物, 它包含(2-A)50-99重量份的一种丙烯均聚物, 该丙烯均聚物是在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的, 具有 80-99mol%的全同立构五元组分数(mmmm 分数), 特性粘度[η]为 1.0-2.0dl/g, 及分子量分布(Mw/Mn)最多为 3.5, 及(2-B)1-50重量份的一种丙烯均聚物, 该丙烯均聚物是在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的, 其特性粘度[η]为 0.01-1.0dl/g, 分子量分布(Mw/Mn)最多为 3.5。

20 本发明的第二方面基于发现在本发明的第一方面中组分(2-B)的丙烯均聚物起成核剂的作用。

25 本发明中的组分(2-A)是在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到的一种丙烯均聚物, 其可以是通过丙烯与少量(最多 0.5mol%)乙烯或具有 4-20 个碳原子的一种 α-烯烃进行预聚合反应得到的基于丙烯的聚合物。该聚合物的全同立构五元组分数(mmmm 分数), 即一种立构规整指数, 为 80-99mol%, 优选为 85-97mol%, 特性粘度[η]为 1.0-2.0dl/g, 优选为 1.5-1.8dl/g, 以及分子量分布(Mw/Mn)最多为 3.5, 优选最多为 3.0。

30 如果均聚物的全同立构五元组分数小于 80mol%, 则组合物薄膜的韧性将是低的; 但是, 如果大于 99mol%, 则薄膜的抗冲击性将是低的。

如果均聚物的特性粘度[η]小于 1.0dl/g, 则组合物形成薄膜的可操作性不好; 如果大于 2.0dl/g, 则组合物的流动性将不好, 组合

物将难以模塑。

如果均聚物的分子量分布(M_w/M_n)大于 3.5, 则组合物的热封性甚至防粘结性将低而不良。

5 本发明中所用组分(2-A)的基于丙烯的聚合物可以通过使用与本发明第一方面的第一树脂组合物中丙烯均聚物所用的催化剂相同的催化剂来制备, 这里略去对聚合物催化剂的详述。

聚合物的聚合反应温度通常可在 $-50-250^{\circ}\text{C}$ 之间, 但优选在 $0-150^{\circ}\text{C}$ 之间。聚合反应时间通常为 1-10 小时; 压力通常在普通压力 $-300\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 之间。

10 用于本发明的组分(2-A)的基于丙烯的聚合物可以在与本发明第一方面的第一树脂组合物中丙烯均聚物所用的聚合反应条件相同的聚合反应条件下进行制备。聚合物的特性粘度可以通过在聚合物的聚合反应期间改变聚合反应温度及氢气分压来控制。具体地说, 组分(2-A)的基于丙烯的聚合物可以通过在 $0-100^{\circ}\text{C}$ 之间, 优选 $30-90^{\circ}\text{C}$ 的
15 聚合温度及 $0-5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, 优选 $0-2.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 的氢气分压下进行聚合反应来制备。

用于本发明的组分(2-B)是一种在茂金属催化剂存在下通过聚合反应得到丙烯均聚物, 它可以是通过丙烯与少量(最多 $0.5\text{mol}\%$)乙烯或具有 4-20 个碳原子的一种 α -烯烃进行预聚合反应得到的基于丙烯
20 的聚合物。该聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 为 $0.01-1.0\text{dl}/\text{g}$, 优选为 $0.1-0.8\text{dl}/\text{g}$, 以及分子量分布(M_w/M_n)最多为 3.5, 优选最多为 3.0。

如果均聚物的特性粘度 $[\eta]$ 小于 $0.01\text{dl}/\text{g}$, 则组合物的薄膜将发粘; 但是如果大于 $1.0\text{dl}/\text{g}$, 则组合物的热封性将不良。

如果均聚物的分子量分布(M_w/M_n)大于 3.5, 则组合物的热封性甚至防粘结性将低而不良。
25

从组合物薄膜的韧性角度来看, 希望组分(2-B)的全同立构五元组分数(mmmm 分数)为 $80-99\text{mol}\%$ 。

在生产组分(2-B)的聚合反应中基本上可以使用与上述组分(2-A)的基于丙烯的聚合物制备中所用的相同茂金属催化剂及促进剂,
30 生产组分(2-B)的聚合反应可在与生产组分(2-A)所用的相同聚合条件下进行。具体地说, 组分(2-B)的基于丙烯的聚合物可通过在 $50-150^{\circ}\text{C}$, 优选 $50-100^{\circ}\text{C}$ 的聚合温度以及 $0.1-10\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, 优选

0.5-5kg/cm²G 的氢气分压下进行聚合反应来制备。

在本发明的基于丙烯的聚合物组合物中组分(2-A)与组分(2-B)的共混比(基于重量)为 99/1-50/50, 优选 99/1-75/25, 更优选 99/1-90/10。如果组分(2-B)的比例小于 1%, 则组合物的热封性将不良; 但是如果大于 50%, 则组合物的拉伸模量及抗冲击性能将不良。

下面详细叙述本发明的第三方面。

本发明第三方面的基于丙烯的树脂包含(3-A)55-99 重量份的丙烯与一种具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 及(3-B)1-45 重量份的一种基于丙烯的聚合物, 它的以差示扫描量热法测定的结晶温度比(3-A)的结晶温度高。

用于本发明的共聚物(3-A)是丙烯与一种具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。如果用丙烯均聚物代替这种共聚物, 则树脂组合物的低温热封性将不良。所述具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃没有具体限定, 具体地说, 包括 1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯等。其中优选 1-辛烯、1-十二碳烯和 1-癸烯等。来自相应 α -烯烃的乙烯单元或 1-丁烯单元不如来自具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃的单元, 因为在降低聚丙烯的熔点方面, 前者不如后者有效, 因此前者在改进树脂组合物低温热封性方面的效果不能令人满意。优选地, 用于本发明的共聚物(3-A)满足下述要求(A-i)及(A-ii):

(A-i) 其在(Tp-5)℃-(Tp+5)℃温度范围内洗出的馏分量(W(A)P)为至少 70wt%, 其中 Tp 是在共聚物的程序升温分馏色谱(TREF)中基本洗出的峰值温度, 及(A-ii)其在不高于 0℃的温度范围内在共聚物的程序升温分馏色谱中洗出的馏分量(W(A)O)最多为 3wt%。

更优选地, W(A)P 为至少 75wt%, 更优选为至少 80wt%。如果 W(A)P 小于 70wt%, 则共聚物的组成分布将是宽的, 而且 TREF 曲线将产生除基本洗出峰以外的任一其它峰, 或在曲线上出现的基本洗出峰将延伸至较高温度侧或较低温度侧。如果基本洗出峰延伸到较高温度侧, 或在相对于基本洗出峰的较高温度侧出现一些侧峰, 则组合物的热封性常是不良的。另一方面, 如果基本洗出峰延伸到较低温度侧, 或在相对于基本洗出峰的较低温度侧出现一些侧峰, 则组合物的薄膜、纤

维、片材及模塑品将发粘。优选 W(A)O 最多为 2wt%，更优选最多为 1.5wt%。如果 W(A)O 大于 3wt%，则组合物的薄膜、纤维、片材及模塑品将发粘，这是不希望的。

还优选用于本发明的共聚物 (3-A) 满足下述 (A-iii)、(A-iv) 及 (A-V) 中的至少任何一项：

(A-iii) 在共聚物 (3-A) 中具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃单元的含量 (α mol%) 为 0.1mol%-12mol%；

(A-iv) 共聚物 (3-A) 的立构规整指数 (P) 至少为 85mol%；及

(A-V) 共聚物 (3-A) 在十氢化萘中 135℃ 下测定的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-3.0g/dl。

更优选地，共聚物 (3-A) 中具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃单元的含量为 0.2-11mol%，甚至更优选为 0.3-10mol%。如果共聚物 (3-A) 中 α -烯烃的含量小于 0.1mol%，则组合物的热封性不能改进到令人满意的程度；但是如果大于 12mol%，则共聚物的结晶度将是低的，组合物的韧性将是差的。因此，超过该范围的含量是不希望的。共聚物的 (P) 值更优选至少为 90mol%，甚至更优选至少为 95mol%。如果 (P) 值小于 85mol%，则共聚物的结晶度将是低的，且组合物的韧性将是差的。(P) 表示通过 ^{13}C -NMR 测量的共聚物中全同立构三元组分数，测量该值的方法细则示于实例部分。共聚物的 $[\eta]$ 优选在 0.5-3.0dl/g 范围内。如果 $[\eta]$ 超过该范围，则组合物的模塑将经常以失败而告终。

以差示扫描量热法测定的共聚物 (3-A) 的熔点 ($T_{ma}(\text{℃})$) 也优选满足下述关系式：

$T_{ma} \leq 140\text{℃}$ ，及 $T_{ma} \leq 160-7\alpha$ (3-ii)，

更优选，

$T_{ma} \leq 130\text{℃}$ ，及 $T_{ma} \leq 155-7\alpha$ (3-iii)，

甚至更优选，

$T_{ma} \leq 120\text{℃}$ ，及 $T_{ma} \leq 150-7\alpha$ (3-iv)，

进一步更优选，

$T_{ma} \leq 115\text{℃}$ ，及 $T_{ma} \leq 145-7\alpha$ (3-V)。

如果 T_{ma} 超过规定的范围，则组合物的低温热封性将不良。

此差示扫描量热法测得用于本发明的基于丙烯的聚合物 (3-B) 的

结晶温度比共聚物(3-A)的结晶温度高。如果用一种以差示扫描量热法测得的结晶温度比共聚物(3-A)的结晶温度低的基于丙烯的聚合物作组分(3-B), 则组合物的模塑性得不到改善。

基于丙烯的聚合物(3-B)的组成与结构没有具体限定。结晶度高于共聚物(3-A)的任何一种适合的聚合物都可以选自聚丙烯均聚物及丙烯与其它 α -烯烃的共聚物, 以用作组分(3-B)。例如, 对于聚丙烯均聚物, 可用的是具有高立构规整度的全同立构聚丙烯, 如全同立构五元组分数, 即一种立构规整指数至少为 85mol%, 优选至少 90mol%, 更优选至少 95mol%的那些。

10 作为丙烯与其它 α -烯烃的共聚物, 优选的是乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯/丙烯共聚物、1-丁烯/丙烯共聚物等。对于乙烯/丙烯共聚物, 特别优选公开在日本专利申请 288052/1996 和 313210/1996 中的那些。

对于乙烯/1-丁烯/丙烯共聚物, 优选公开在日本专利申请 15 209210/1997 及 222356/1997 中的那些。

这些丙烯与其它 α -烯烃的共聚物的特征在于组成它们的丙烯链的高立构规整度及高结晶性, 尽管它们有较低的熔点。

还优选基于丙烯的于聚合物(3-B)的熔融指数为 0.1-100g/min.

本发明的基于丙烯的树脂包含 55-99 重量份的共聚物(3-A), 及 20 1-45 重量份的基于丙烯的聚合物(3-B), 但优选包含 65-98 重量份的共聚物(3-A), 和 2-35 重量份的基于丙烯的聚合物(3-B), 更优选包含 75-95 重量份的共聚物(3-A), 和 5-25 重量份的基于丙烯的聚合物(3-B)。如果共聚物(3-A)的份数小于 55 重量份, 则树脂组合物的低温热封性不能改进到令人满意的程度。另一方面, 如果基于丙烯的聚 25 合物(3-B)的份数小于 1 重量份, 则树脂组合物的模塑性不能改进到令人满意的程度。

还优选本发明的基于丙烯的树脂满足如下关系式:

$$T_{cb}-T_{ca} \geq 20 \quad (3-i)$$

其中 $T_{ca}(^{\circ}\text{C})$ 表示共聚物(3-A)的结晶温度, $T_{cb}(^{\circ}\text{C})$ 表示基于丙烯的聚合物(3-B)的结晶温度, 两者均以差示扫描量热法测定, 30 更优选地,

$$T_{cb}-T_{ca} \geq 30 \quad (3-Vi),$$

甚至更优选地,

$$T_{cb}-T_{ca} \geq 40 \quad (3-Vii).$$

如果 $T_{cb}-T_{ca}$ 的值小, 则树脂组合物的模塑性不能改进到令人满意的程度。

5 还优选基于丙烯的聚合物 (3-B) 满足如下关系式:

$$T_{mb}-T_{cb} \leq 50 \quad (3-Viii)$$

其中 $T_{mb}(^{\circ}\text{C})$ 及 $T_{cb}(^{\circ}\text{C})$ 分别表示聚合物 (3-B) 的熔点与结晶温度, 两者均以差示扫描量热法测定,

更优选地,

10 $T_{mb}-T_{cb} \leq 45 \quad (3-iX),$

甚至更优选地,

$$T_{mb}-T_{cb} \leq 40 \quad (3-X).$$

优选较小的 $T_{mb}-T_{cb}$ 值, 因为可大大减少聚合物 (3-B) 对树脂组合物低温热封性的负面影响。

15 还优选本发明的基于丙烯的树脂在其程序升温分馏色谱中满足下述要求 (i)、(ii) 及 (iii):

(i) 其在 $(T_p-5)^{\circ}\text{C} - (T_p+5)^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内洗出的馏分量 $W(H)P$ 为至少 65wt%, 其中 T_p 是基本洗出的峰值温度;

(ii) 其在不高于 0°C 的温度范围内洗出的馏分量 $W(H)0$ 最多为
20 3wt%; 及

(iii) 其在不低于 $T_p+10^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内洗出的馏分量 $W(H)10$ 为总馏分量的 1-45wt%。

更优选地, $W(H)P$ 为至少 70wt%, 甚至更优选为至少 75wt%, 进一步更优选为至少 80wt%。如果 $W(H)P$ 小于 65wt%, 则树脂组合物的低温热封性将不良。
25

还更优选 $W(H)0$ 最多为 2wt%, 甚至更优选最多为 1.5wt%。如果 $W(H)0$ 大于 3wt%, 则树脂组合物的防粘结性将不好。

还更优选 $W(H)10$ 为 2-35wt%, 甚至更优选为 3-25wt%, 进一步更优选为 4-20wt%。如果 $W(H)10$ 小于 1wt%, 则树脂组合物的模塑将常
30 以失败告终。但是如果大于 45wt%, 则树脂组合物的低温热封性将不好。

本发明的基于丙烯的树脂以差示扫描量热法测得的结晶曲线上

最高温度侧的峰值温度也优选不低于 85℃，更优选不低于 90℃，甚至更优选不低于 95℃，进一步更优选不低于 100℃。如果树脂在结晶曲线上最高温度侧的峰值温度低于 85℃，则树脂组合物的可模塑性不能改进到令人满意的程度。

- 5 本发明的基于丙烯的树脂，在其以差示扫描量热法测定的熔融曲线上最低温度侧的峰值温度也优选不高于 150℃，更优选不高于 140℃，甚至更优选不高于 130℃，进一步更优选不高于 120℃。如果树脂在熔融曲线上最低温度侧的峰值温度高于 150℃，则树脂组合物的低温热封性将不好。

- 10 在本发明的基于丙烯的树脂中，共聚物 (3-A) 是通过例如在实例中的但是非限制性的方法中的聚合反应来制备。这里可以采用如上述能够生产共聚物的任何及每一种方法，而没有具体限制。

- 关于制备共聚物的聚合反应用催化剂，优选的是包含一种茂金属过渡金属化合物与一种有机铝化合物或硼化物等的组合物的茂金属
15 催化剂。这种茂金属过渡金属化合物包括元素周期表 4 族的过渡金属化合物，具体地说，是含钛、锆或铪的那些化合物，在过渡金属元素上键接有上选自下述基团中的一个或两个基团：环戊二烯基、取代环戊二烯基、茚基、取代茚基、四氢化茚基、取代四氢化茚基、芴基及取代芴基，或键接有一个由上述基团中的两个通过共价键交联起来的
20 交联基，还含有在过渡金属元素上键接上一个含有下列原子的配位体：氢原子、氧原子、卤原子、烷基、烷氧基、芳基、乙酰丙酮基、羰基以及氮、氧、硫、磷及硅原子。

- 有机铝化合物包括各种类型的铝氧烷(aluminoxane)化合物。特别优选的是甲基铝氧烷。另外，任何其它的有机铝化合物，例如三甲
25 基铝、三乙基铝、三异丁基铝、二乙基二氯化铝及类似物都可与过渡金属化合物组合。

 作为离子化试剂，优选硼化合物。硼化合物包括如四苯基硼酸三乙基铵的三烷基取代铵盐；如 N,N-二甲基四苯基硼酸盐的二烷基苯胺盐，和如三-五氟苯基硼的苯基硼化合物。

- 30 茂金属催化剂和/或有机铝化合物可以承载在某些载体上。这类载体包括有机化合物如苯乙烯等；以及无机化合物如二氧化硅，氧化铝等。

根据具体情况，产生共聚物(3-A)的聚合反应可包含丙烯与少量的一种 α -烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯或甚至一种具有至少5个碳原子的 α -烯烃的预聚合反应。

5 对于丙烯与一种具有至少5个碳原子的 α -烯烃形成共聚物的共聚合反应没有具体限制，可用本体聚合、溶液聚合、气相聚合、悬浮聚合或类似的任何一种方式进行。它可以采用间歇聚合体系或连续聚合体系进行。

10 将单体进料到反应体系中的方法也不受具体限制，可以采用各种方法进行。组成反应体系的单体的混合比不必一直保持恒定。根据具体情况，单体可以预先设定的比例进料到反应器中，或单体的混合比例可随反应的进行而改变。考虑到共聚比例，可将任何一种单体分为多份，多份单体可以在不同的时间间歇地加入反应体系。也可以向反应体系中连续引入具有预先设定的混合比的混合单体气体，同时把过量的气体通过排气阀连续地自体系中排出。在这种情况下，反应体系
15 中单体的混合比能一直保持恒定。可在反应体系中引入氢作为分子量控制剂。

对聚合反应条件也没有具体限制，这里可采用类似于已知方法中的任何条件。例如，聚合反应温度通常可在-50-250℃之间，优选0-150℃；聚合反应压力通常在普通压力-300kg/cm²G之间。聚合反应
20 时间为在1分钟-10小时左右。

在本发明的基于丙烯的树脂中，基于丙烯的聚合物(3-B)是通过例如在实例中但是非限制性的方法中的聚合反应来制备。这里可以采用如上述能够生产基于丙烯的聚合物的任何及每一种方法，而没有具体限制。

25 为生产基于丙烯的聚合物(3-B)，例如，优选使用的催化剂包含：一种以镁、钛及卤素为基本成分的固体催化剂组分，一种有机金属化合物催化剂组分如有机铝化合物或类似物，及一种电子给体化合物催化剂组分如硅烷化合物或类似物。对此，也优选包含茂金属过渡金属化合物与有机铝化合物或硼化物等的组合物的茂金属催化剂，例如上
30 面提及的那些。

对聚合反应条件也没有具体限制，这里可采用类似于已知方法中的那些任何条件。例如，聚合反应温度通常可在20-150℃之间；聚合

反应压力通常在大气压力-40kg/cm²G 之间。聚合反应时间为 1 分钟-10 小时左右。如果需要,可采用氢气作为分子量控制剂。根据具体情况,聚合物可与乙烯、1-丁烯、具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃等共聚单体进行共聚反应。

5 本发明的基于丙烯的树脂是通过将共聚物(3-A)与基于丙烯的聚合物(3-B)共混得到的。它们的混合不受具体限制,可采用任何所希望的方法进行。在下述实例中,分别制备共聚物(3-A)与基于丙烯的聚合物(3-B),然后将两者共混以得到树脂组合物。然而,该方法是非限制性的。与此不同的其它方法也可用来获得树脂混合物。例如,
10 在第一反应器中通过聚合反应制备基于丙烯的聚合物(3-B),并将其转移到第二个反应器中。在第二个反应器中在此条件下,将丙烯与一种具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃聚合。在这种方法中,在第一阶段反应中的催化剂未必与在第二阶段反应中的催化剂相同。可以以任何所希望的方式采用适合于各反应的任何所希望的催化剂。

15 本发明的第四方面叙述如下。

本发明第四方面的第一个实施方案是丙烯与一种具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃的基于丙烯的无规共聚物,其满足下述关系式(4-I):

$$T_m \leq 140, \text{ 及 } T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

其中 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 表示以差示扫描量热法测定的共聚物的熔点, α
20 (mol%)表示共聚物中具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃单元的含量;
并且满足下述关系式(4-II):

$$T_c \geq 0.75T_m - 15 \quad (4-II)$$

其中 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 及 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 分别表示均以差示扫描量热法测定的共聚物的结晶温度和熔点。

25 用于生产本实施方案的基于丙烯的无规共聚物的具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃包括 1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。在本实施方案中,采用一种或多种这类 α -烯烃。优选采用 1-辛烯、1-癸烯及 1-十二碳烯中的至少一种。

30 本发明的基于丙烯的无规共聚物的 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 及 α (mol%)必须满足下述关系式(4-I):

$$T_m \leq 140, \text{ 及 } T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

如果其 T_m 高于值 140 及 “ $160-7\alpha$ ”，则共聚物不可能具有平衡的低温热封性及韧性。从共聚物物理性能平衡的角度来看，希望 T_m 满足下述关系式：

$$T_m \leq 130, \text{ 及 } T_m \leq 155-7\alpha,$$

5 更优选地，

$$T_m \leq 120, \text{ 及 } T_m \leq 150-7\alpha,$$

甚至更优选地，

$$T_m \leq 115, \text{ 及 } T_m \leq 145-7\alpha.$$

共聚物的 T_c (°C) 及 T_m (°C) 必须满足下述关系式 (4-II)：

$$10 \quad T_c \geq 0.75T_m - 15 \quad (4-II).$$

如果 T_c 小于 “ $0.75T_m - 15$ ”，则共聚物的模塑常以失败告终。为了防止产生不合格的模塑品，希望共聚物满足如下关系式：

$$T_c \geq 0.75T_m - 10,$$

更优选地，

$$15 \quad T_c \geq 0.75T_m - 5.$$

希望在本发明的基于丙烯的无规共聚物中，具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃单元的含量为 0.1-12mol%，更优选 0.2-11mol%，甚至更优选 0.3-10mol%。如果含量低于 0.1mol%，则共聚物的低温热封性不能改进到令人满意的程度；但是，如果大于 12mol%，则共聚物的结晶度及韧性将不好。

20 优选本发明的基于丙烯的无规共聚物的立构规整度指数，即一种通过 ^{13}C -NMR 测量的全同立构三元组分数 (P) 值，至少为 85mol%，更优选至少 90mol%，甚至更优选至少 95mol%。如果全同立构分数 (P) 小于 85mol%，则共聚物的结晶度从而韧性将是低的。测定全同立构分

25 数 (P) 的方法在下述实例中叙述。
本发明的基于丙烯的无规共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 也优选为 0.5-3.0dl/g，更优选为 0.6-2.9dl/g，特性粘度 $[\eta]$ 在十氢化萘 135°C 下测量。如果其特性粘度 $[\eta]$ 超过所设定的范围，则将共聚物制成薄膜的工艺将常以失败告终。

30 为生产本发明的基于丙烯的无规共聚物，可采用各种类型的茂金属催化剂。优选采用一种包含有一种茂金属过渡金属化合物与一种有机铝化合物或离子化试剂 (如硼化物) 等的组合物的茂金属催化剂。共

聚物用的茂金属催化剂和聚合反应条件可与上面对本发明的第三方面提及的那些相同，这里略去对它们的详述。

本发明第四方面的第二个实施方案是一种基于丙烯的无规共聚物组合物，它包含(4-A)一种丙烯与具有至少5个碳原子的 α -烯烃的
5 基于丙烯的无规共聚物，及(4-B)一种具有成核能力的物质。

对于组分(4-B)，具有成核能力的物质(此后，其可称为“成核剂”)可以是一种能够容易地在基于丙烯的聚合物中诱导出晶核，从而降低聚合物结晶所需的过冷度而根本不降低聚合物物理性能的物质。

在组合物中的成核剂可以是任何一种能够在基于丙烯的聚合物
10 中诱导出晶核，从而降低聚合物结晶开始所需的过冷度而不降低聚合物物理性能的成核剂。其具体实例及加入聚合物中的量可以与上面提及的相同，这里略去对它们的详述。

本实施方案的包含组分(4-A)及组分(4-B)的基于丙烯的无规共聚物组合物必须满足关系式(4-I)及关系式(4-II)，关系式(4-I)表示
15 组合物的熔点($T_m(^{\circ}\text{C})$)(它是以与上述第一实施方案中类似的差示扫描量热法测量的)与组合物中具有至少5个碳原子的 α -烯烃的含量($\alpha(\text{mol}\%)$)间的关系，关系式(4-II)表示均以差示扫描量热法测得的组合物的结晶温度($T_c(^{\circ}\text{C})$)与熔点($T_m(^{\circ}\text{C})$)间的关系，原因与上述提及的第一实施方案的相同。那些关系式的优选范围可以与上述提及的
20 第一实施方案的相同，这里不再重复对它们的详述。

对于本实施方案组合物中组分(4-A)的基于丙烯的无规共聚物，希望共聚物中具有至少5个碳原子的 α -烯烃单元的含量及共聚物的全同立构分数(P)和特性粘度 $[\eta]$ 都落在上面提及的第一实施方案中的优选范围内，原因与上述提及的第一实施方案中的相同。这里略去
25 对共聚物的那些参数的优选范围的详述。

本发明的第五方面详述如下。

本发明第五方面的第一实施方案是丙烯与1-丁烯的基于丙烯的无规共聚物，其满足下述关系式(5-I)：

$$T_m \leq 160 - 3\alpha \quad (5-I)$$

30 其中 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 表示以差示扫描量热法测定的共聚物的熔点以及 $\alpha(\text{mol}\%)$ 表示共聚物中1-丁烯单元的含量。

如果其 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 高于值“ $160 - 3\alpha$ ”，则共聚物不能具有平衡的低

温热封性及韧性。从共聚物物理性能平衡的角度来看,希望 T_m 满足如下关系式:

$$T_m \leq 155 - 3\alpha$$

共聚物也满足下述关系式(5-II):

5 $T_c \geq 0.75T_m - 10$ (5-II)

其中 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 和 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 分别表示均以差示扫描量热法测定的组合物的结晶温度与熔点。

如果 T_c 小于“ $0.75T_m - 10$ ”,则共聚物的模塑将常以失败告终。为了防止产生不合格的模塑制品,希望共聚物满足如下关系式:

10 $T_c \geq 0.75T_m - 5$

更优选地,

$$T_c \geq 0.75T_m.$$

希望本发明的基于丙烯的无规共聚物中 1-丁烯的含量为 0.1-30mol%,更优选 0.2-29mol%,甚至更优选 0.3-28mol%。如果含量低
15 于 0.1mol%,则共聚物的低温热封性不能改进到令人满意的程度;但是如果大于 30mol%,则共聚物的结晶度及韧性将不好。

也希望本发明的本实施方案中基于丙烯的无规共聚物的全同立构分数(P)和特性粘度 $[\eta]$ 都落在上面提及的本发明第四方面的第一实施方案的优选范围内,原因与所述实施方案的那些相同。这里略去
20 对共聚物的那些参数的优选范围的详述。

为生产本发明的基于丙烯的无规共聚物,可采用各种类型的茂金属催化剂。优选采用一种包含一种茂金属过渡金属化合物与一种有机铝化合物或离子化试剂(如,硼化物)等的组合物的茂金属催化剂。共聚物的茂金属催化剂及聚合反应条件可与上面提及的本发明第三方面
25 的那些相同,这里略去对它们的详述。

本发明第五方面的第二个实施方案是一种基于丙烯的无规共聚物组合物,其包含(5-A)一种丙烯与 1-丁烯的基于丙烯的无规共聚物,及(5-B)一种具有成核能力的物质。

本实施方案组合物中组分(5-B)的成核剂可以是任何一种能够容易地在基于丙烯的聚合物中诱导出晶核,从而降低聚合物结晶开始所需的过冷度而根本不降低聚合物物理性能的成核剂,与在本发明第一方面
30 的第一实施方案中的那些类似。其具体实例及加入聚合物中的量

可以与上面提及的那些相同，这里略去对它们的详述。

本实施方案中包含组分(5-A)与组分(5-B)的基于丙烯的无规共聚物组合物必须满足关系式(5-I)及关系式(4-II)，关系式(5-I)表示组合物的熔点($T_m(^{\circ}\text{C})$) (它以与上述第一实施方案中类似的差示扫描量热法测量)与其中 1-丁烯单元含量(α (mol%))间的关系，关系式(4-II)表示均以差示扫描量热法测量的组合物的结晶温度($T_c(^{\circ}\text{C})$)与熔点($T_m(^{\circ}\text{C})$)间的关系，原因与从上提及的第一实施方案中的那些相同。这些关系式的优选范围可以与从上提及的第一实施方案中的那些相同，这里不再重复对它们的详述。

希望本实施方案中基于丙烯的无规共聚物组合物的 1-丁烯含量、全同立构分数(P)及特性粘度 $[\eta]$ 都落在上面提及的第一实施方案中的优选范围内，原因与第一实施方案的那些相同。这里略去对组合物的那些参数的优选范围的详述。

本发明的第六方面详述如下。

本发明第六方面的聚合物组合物是一种基于丙烯的聚合物组合物，它包括(6-A)一种在茂金属催化剂存在下通过丙烯与具有至少 4 个碳原子的 α -烯烃的聚合反应得到的基于丙烯的无规共聚物，该无规共聚物中源于丙烯的结构单元的含量为 80-99mol%，源于 α -烯烃的结构单元的含量为 0.1-20mol%，特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-5.0dl/g，及(B)一种至少 10ppm 的成核剂。

关于组成组分(6-A)的基于丙烯的无规共聚物的结构单元，共聚物必须含有源自具有至少 4 个碳原子的 α -烯烃的单元。优选地，共聚物含有源自具有至少 5 个碳原子的 α -烯烃的单元，更优选那些含有源自具有至少 6 个碳原子的 α -烯烃的单元，以保证更好的热封性。共聚物中，源于丙烯的结构单元的含量为 80-99mol%，源于 α -烯烃结构单元的含量为 0.1-20mol%。然而，优选共聚物中源于 α -烯烃结构单元的含量为 0.2-15mol%，更优选 0.3-10mol%。

组分(6-A)的基于丙烯的无规共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 在十氢化萘 135 $^{\circ}\text{C}$ 下测量时为 0.5-5.0dl/g。如果共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 超过所设定的范围，则共聚物制成薄膜的工艺将常以失败告终。优选共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 为 1.0-3.0dl/g。

组分(6-A)的基于丙烯的无规共聚物所用的具有至少 4 个碳原子

的 α -烯烃包括 1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。

5 为生产组分(6-A)的基于丙烯的无规共聚物,可采用各种茂金属催化剂。优选采是一种包含一种茂金属过渡金属化合物与一种有机铝化合物或离子化试剂(如,硼化物)等的组合物的茂金属催化剂。共聚物的茂金属催化剂及聚合反应条件可与上面就本发明第三方面提及的那些相同,这里略去对它们的详述。

10 这里使用的组分(B)的成核剂可以是任何一种能够容易地在基于丙烯的聚合物中诱导出晶核,从而降低聚合物结晶开始所需的过冷度而不降低聚合物物理性能的成核剂,与在本发明第一方面的第一实施方案中的那些类似。其具体实例及加入聚合物中的量可以与上面提及的那些相同,这里略去对它们的详述。

15 关于共聚物中所用的 α -烯烃为 1-丁烯的基于丙烯的聚合物组合物,希望组合物沿纵向的拉伸模量(TM(Mpa))和热封温度(HST(°C))满足如下关系式(6-I):

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad (6-I),$$

更优选地,

$$TM \geq 22 \times HST - 1800$$

20 甚至更优选地,

$$TM \geq 22 \times HST - 1750$$

对于共聚物中 α -烯烃含有至少 5 个碳原子的组合物,希望组合物的 TM(Mpa)和 HST(°C)满足如下关系式(6-II):

$$TM \geq 22 \times HST - 1700 \quad (6-II),$$

25 更优选地,

$$TM \geq 22 \times HST - 1650$$

甚至更优选地,

$$TM \geq 22 \times HST - 1600$$

30 在本发明的基于丙烯的聚合物组合物中可溶于沸腾醚的含量(E(wt%))与 1-丁烯含量(α (mol%))优选满足如下关系式(6-III):

$$E \leq 0.2 \times \alpha + 1.0 \quad (6-III),$$

更优选地,

$$E \leq 0.2 \times \alpha + 0.5$$

如果 E 大于 $0.2 \times \alpha + 1.0$, 则组合物薄膜将发粘, 它们的拉伸模量将是低的。

5 本发明的基于丙烯的无规共聚物、基于丙烯的无规共聚物组合物以及它们的薄膜、层压材料、纤维、片材及模塑品可以任选地含有各种添加剂, 例如, 成核剂、热稳定剂、抗氧剂、防水剂、中和剂、增滑剂、防粘剂、润滑剂、染料、颜料、填料、防雾剂、抗静电剂等。

抗氧剂包括含磷抗氧剂及酚类抗氧剂, 如四[3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸季戊四醇酯(商标名: Irganox 1010)、三(2, 4-二-叔丁基苯基)亚磷酸盐(商标名: Irganox 168)、3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(商标名: Irganox 1076)、1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)苯(商标名: Irganox 1330)、三(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)异氰酸酯(商标名: Irganox 3114)、四(2, 4-二-叔丁基苯基)4, 4'-二亚苯基-二亚磷酸酯(商标名: P-EPQ)等。抗氧剂的用量优选为其所要加入的那个基于丙烯的树脂或基于丙烯的树脂组合物的 1-10000ppm。

中和剂包括脂肪族化合物的金属盐, 如硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镁等; 及水滑石及其相应的化合物, 如组成分子式为 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 的水滑石(商标名: DHT-4A)中和剂的用量优选为其所要加入的那个基于丙烯的树脂或树脂组合物。

防粘剂包括合成二氧化硅产物, 如 Fuji Silicia 公司的合成二氧化硅(商品名: Saisilia), Mizusawa Chemical Industry 公司的合成二氧化硅(商标名: Mizucasil)等。防粘剂的用量优选为其所要加入的那个基于丙烯的树脂或基于丙烯的树脂组合物的 1-10000ppm。

25 增滑剂包括脂肪酸酰胺如芥酸酰胺、油酸酰胺、硬脂酰胺、山嵛酸酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、亚乙基双油酸酰胺、硬脂酸基芥酸酰胺、油酰棕榈酰胺等。增滑剂的用量优选为其所要加入的那个基于丙烯的树脂或基于丙烯的树脂组合物的 1-10000ppm。

30 本发明的基于丙烯的无规共聚物或基于丙烯的无规共聚物组合物能够通过熔融挤出制成薄膜。

例如, 将要组成本发明的组合物的树脂、成核剂及各种其它组分与任选的各种添加剂一起在, 例如, Henschel 混炼机、V 型混炼机、

螺带式混炼机、转鼓式混炼机或诸如此类的机器中进行干态混合；接着将所得的混合物用捏合机，例如，单螺杆挤出机、多螺杆挤出机、捏合机、班伯里混合机或诸如此类的机器中进行捏合并造粒；并将所得的粒料通过熔融挤出，例如，薄膜流延、吹塑薄膜挤出或类似的方法制成薄膜。

根据具体情况，将要组成本发明组合物的树脂、成核剂及各种其它组分与任选的各种添加剂一起在 Henschel 混炼机或诸如此类的机器中进行干态混合，将所得的混物流延成薄膜。

为制成薄膜，优选采用一种 T 形口模流延法，其中要用一种大型成膜机。这是因为该方法能够高速成膜且生产具有高韧性、良好热封性和高透明性的良好的薄膜。然而，本发明不限于该方法。只要能通过熔融挤出制成薄膜，这里可采用注射模塑、吹塑、挤出模塑中的任何一种方法，但是优选采用流延或吹塑薄膜挤出法。

例如，在 T 形口模流延法中，在高速成膜条件下，以 50m/min 或更高的卷取速度能够制成厚度为 10-500 μm 的薄膜。因为本发明的树脂或树脂组合物具有例如上面提及的那些良好性能，它们适合通过共挤出制成层合薄膜中的至少一层。这种薄膜能够较好地拉伸及取向，且适合于拉伸及取向薄膜。另外，本发明适合于纤维、片材、模塑品甚至用于无纺布的层压材料。

本发明参照下述实例进行更具体的叙述，然而并不限制本发明的范围。

测试和评估基于丙烯的聚合物的方法以及测试和评估薄膜的方法述如下所述。

1. 树脂特性：

25 (1) 特性粘度 $[\eta]$ 的测量：

使用自动粘度计，Rigo 型号 VMR-053，树脂样品在十氢化萘溶剂中于 135℃ 下测量。

(2) M_w/M_n 的测量：

在实例 1-9 和对比实例 1-6 中， M_w/M_n 使用下述仪器并在下述条件下测定。

GPC 仪器 No. 1:

柱：Showa Denko 公司的 Shodex UT806L。

红外探测器：液相色谱用。

红外探测用流动池：KBr 池(光导长度：1mm)。

测量条件 No. 1:

溶剂：邻-二氯苯。

5 温度：135℃。

流率：1.0ml/min。

样品浓度：2mg/ml。

样品量：200 μl。

红外吸收波长：3.42 μm。

10 在实例 26-29 和对比实例 20-19 中，Mw/Mn 使用下述仪器并在下述条件下测定。

GPC 仪器：

柱：TOSO GMHHR-H(S)HT。

探测器：液相色谱用 RI 探测器，WATERS 150C。

15 测量条件：

溶剂：1, 2, 4-三氯苯。

温度：145℃。

流率：1.0ml/min。

样品浓度：2.2mg/ml。

20 样品量：160 μl。

校正曲线：普适校正。

分析程序：HT-GPC(1.0 版)。

(3) 熔点(Tm)与结晶温度(Tc)的测量：

25 使用差示扫描量热仪(Parkin Elmer 的 DSC-7)。首先让 10mg 样品在氮气气氛 230℃ 下熔融 3 分钟，接着以 10℃/min 的冷却速率冷却至 0℃。在如此得到的表示样品结晶分布曲线的放热曲线中，读取最高峰的峰顶温度。这就是样品的结晶温度。下一步，将已冷却的样品在 0℃ 保持 3 分钟，接着再以 10℃/min 的加热速率加热。在如此得到的表示样品熔融分布曲线的吸热曲线中，读取最高峰的峰顶温度。这就是样品的熔融温度。

30

(4) 全同立构五元组分数：

全同立构五元组分数(mmmm 分数)表示在一种基于丙烯的聚合物

中具有内消旋结构的五个丙烯结构单元的比例(mol%)(所有五个甲基排列在同一方向上的 mmmm 结构),这是根据显示在聚合物的 ^{13}C -NMR 波谱的峰归属来确定的,如 Cheng, H. N. 及 Ewen, J. A. 在 Macromol. Chem., 190, 1350(1989)中所建议。为确定该值,要在下述
5 条件下使用下述仪器。

仪器: JEOL 的 JNM-EX400 型 NMR 仪器。

样品浓度: 220mg/3ml NMR 溶剂。

NMR 溶剂: 1, 2, 4-三氯苯/重苯(90/10vol%)。

温度: 130℃。

10 脉冲宽度: 45°

脉冲间距(pulse pitch): 10 秒。

循环次数: 4000。

(5) 在沸腾二乙醚中可溶含量(E)的测量:

将 3 克待测基于丙烯的无规共聚物样品与其它样品的粒料(粒料
15 碾成能够通过 1mm ϕ 筛的颗粒)放入圆筒性过滤纸中。在平底烧瓶中加入 160ml 抽提溶剂二乙醚。将这些置入索克斯勒特萃取器中,在盎司/5 分钟左右的回流频率下萃取样品。将所得到的二乙醚抽提物在蒸发器中进行回收,然后在真空干燥器中干燥至恒重。从如此干燥的抽提物的重量,得到样品在沸腾二乙醚中可溶解的含量。

20 (6)在程序升温分馏色谱(TREF)中基本洗出的峰值温度(T_p)、基本洗出峰值温度的半高宽度(T_h)、0℃的洗出量(W_0)以及在(T_p-5)℃-(T_p+5)℃的温度范围内的洗出量(W_p):

这些由每一个样品的程序升温分馏色谱(TREF)的洗出图得到。仪器、操作方法及测量条件在下面提及。

25 T_p :这是在洗出图曲线中基本洗出峰的峰顶温度。

W_0 : 这是柱温为 0℃时已经洗出但尚未被填料吸收的组分相对于样品总重的重量分数(%)。

W_p :这是在(T_p-5)℃-(T_p+5)℃的温度范围内已经洗出的组分相对于样品总重的重量分数(%)。

30 $W(T_p+10)$: 这是在(T_p+10)℃或更高的温度范围内已经洗出的组分相对于样品总重的重量分数(%)。

(6-1) 操作方法:

将样品溶液引入控制在 135℃ 的 TREF 柱中, 然后以 5℃/小时的冷却速率逐渐冷却至 0℃, 借此样品被填料吸收。接着, 以 40℃/小时的升温速率将柱子加热到 135℃, 得到样品的洗出图曲线。

(6-2) 仪器:

5 TREF 柱: 产自 GL Science 公司。

硅凝胶柱 (4.6 ϕ $\times$ 150mm) 流动池: 产自 GL Science 公司 (光导长度 1mm: 带 KBr 池)。

进料泵: Senshu Science 公司产的泵, SSC-3100。

阀式加热炉: GL Science 公司的加热炉, 554 型。

10 TREF 加热炉: 产自 GL Science 公司。

双路温度控制器: Rigaku Kogyo 公司的温度控制器, REX-C100。

探测器: Foxboro 的液相色谱用红外探测器, MIRAN 1A CVF 型。

十通道阀: Balco 公司的电动阀。

环 (Loop): Balco 的 500 μ l 环。

15 (6-3) 测量条件:

溶剂: 邻-二氯苯。

样品浓度: 7.5g/l。

样品量: 500 μ l。

泵流率: 2.0ml/min。

20 探测波长: 3.41 μ m。

柱填料: Chromosorb P (30-60 目)。

柱温分布: $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

(7) 共聚物的共聚单体单元含量 (α (mol%)) 及立构规整指数 (P (mol%)):

25 使用 JEOL 的 JNM-EX400 型 NMR 仪器, 每一个样品在下述条件下进行 ^{13}C -NMR 波谱测定。从所得到的谱图, 按照下述方法决定样品中每一种共聚单体单元的含量。

样品浓度: 220mg/3ml NMR 溶剂。

NMR 溶剂: 1, 2, 4-三氯苯/苯-d₆ (90/10 vol%)。

30 温度: 130℃。

脉冲宽度: 45°

脉冲间距 (pulse pitch): 4 秒。

循环次数: 4000.

按照 Kazuo Soga、Takeshi Shiono 和 Walter Kaminsky 在 Macromol. Chem., Rapid Commun., 8, 305(1987), 以及 Alfonso Grassi、Adolfo Zambelli、Luigi Resconi、Enrico Albizzati 和 Romano Mazzocchi 在 5 高分子, 21, 617(1988)等的报告分析 ^{13}C -NMR 数据.

(7-1) 乙烯单元:

出现在丙烯-乙烯无规共聚物的 ^{13}C -NMR 图中的每一个波谱信号的化学位移及其归属在表 1 中给出.

10 基于样品的 ^{13}C -NMR 谱图中的数据, 按照下述关系式得到共聚物样品中乙烯单元的含量 (α (mol%)).

$$\alpha = E/S \times 100$$

其中 S 和 E 的意义如下:

$$S = I_{\text{EPE}} + I_{\text{PPE}} + I_{\text{EEE}} + I_{\text{PPP}} + I_{\text{PEE}} + I_{\text{PEP}}$$

15
$$E = I_{\text{EEE}} + 2/3(I_{\text{PEE}} + I_{\text{EPE}}) + 1/3(I_{\text{PPE}} + I_{\text{PEP}})$$

S 和 E 的因子意义如下:

$$I_{\text{EPE}} = I(12)$$

$$I_{\text{PPE}} = I(15) + I(11) + (I(14) - I(11))/2 + I(10)$$

$$I_{\text{EEE}} = I(18)/2 + I(17)/4$$

20
$$I_{\text{PPP}} = I(19) + (I(6) + I(7))/2 + I(3) + I(13) + I(11) + (I(14) - I(11))/2$$

$$I_{\text{PEE}} = I(20)$$

$$I_{\text{PEP}} = (I(8) + I(9) - 2 \times I(11))/4 + I(21).$$

25 表示共聚物立构规整指数 (P (mol%)) 的 PPP 链的全同立构三元组分数按照下述关系式得到:

$$P = I_m/I \times 100$$

其中 I_m 及 I 意义如下:

$$I_m = I(22)$$

$$I = I(22) + I(23) + I(24) -$$

30
$$\{(I(8) + I(9))/2 + I(10) + 3/2 \times I(11) + I(12) + I(13) + I(15)\}.$$

这里, (1), (2) ... 每个都表示出现在丙烯-乙烯无规共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图中的波谱信号, I(1), I(2) ... 每个都表示信号的强度.

(7-2) 1-丁烯单元:

出现在丙烯-1-丁烯无规共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图中的每个波谱信号的化学位移及其归属在表 2 中给出。

基于样品的 ^{13}C -NMR 谱图中主链亚甲基碳的数据, 按照下述关系式得到共聚物样品中 1-丁烯单元的含量(α (mol%))。

1- 丁烯含量

$$= [(I\langle 2 \rangle / 2 + I\langle 4 \rangle) \times 100] / (I\langle 1 \rangle + I\langle 2 \rangle + I\langle 3 \rangle + I\langle 4 \rangle + 2 \times I\langle 9 \rangle).$$

这里, 用信号强度 $\langle 9 \rangle$ (PPP链 $\text{S}\alpha\beta$ 碳的信号强度)来替代 PPP 链 $\text{S}\alpha\beta$ 碳的信号强度。

共聚物的立构规整指数 (P (mol%)) 按照下面的关系式得到:

$$P = [I\langle 12 \rangle \times 100] / (I\langle 12 \rangle + I\langle 13 \rangle + I\langle 14 \rangle).$$

这里, $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle \dots$ 每个都表示出现在丙烯-1-丁烯无规共聚物的 ^{13}C -NMR 图中的波谱信号, $I\langle 1 \rangle$, $I\langle 2 \rangle \dots$ 每个都表示信号的强度。

(7-3) 1-辛烯单元:

出现在丙烯-1-辛烯无规共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图中的每个波谱信号的化学位移及其归属在表 3 中给出。

基于样品的 ^{13}C -NMR 谱图中主链亚甲基碳的数据, 按照下述关系式得到共聚物样品中 1-辛烯单元的含量(α (mol%))。

1-辛烯含量

$$= [(I\langle 2 \rangle / 2 + I\langle 4 \rangle) \times 100] / (I\langle 1 \rangle + I\langle 2 \rangle + I\langle 3 \rangle + I\langle 4 \rangle + 2 \times I\langle 11 \rangle).$$

这里, 用 PPP 链 $\text{S}\alpha\beta$ 碳的信号强度来替代 PPP 链 $\text{S}\alpha\beta$ 碳的信号强度这是因为 PPP 链 $\text{S}\alpha\beta$ 碳的信号与 PPP 链 $\text{T}\alpha\beta$ 碳的信号重叠, 两者难以互相分开。

共聚物的立构规整指数 (P (mol%)) 按照下面的关系式得到:

$$P = [I\langle 16 \rangle \times 100] / (I\langle 16 \rangle + I\langle 17 \rangle + I\langle 18 \rangle).$$

这里, $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle \dots$ 每个都表示出现在丙烯-1-辛烯无规共聚物的 ^{13}C -NMR 图中的波谱信号, $I\langle 1 \rangle$, $I\langle 2 \rangle \dots$ 每个都表示信号的强度。

(7-4) 1-十二碳烯单元:

出现在丙烯-1-十二碳烯无规共聚物的 ^{13}C -NMR 图中的每个波谱信号的化学位移及其归属在表 4 中给出。

基于样品的 ^{13}C -NMR 谱图中主链亚甲基碳的数据, 按照下述关系式得到共聚物样品中 1-十二碳烯单元的含量(α (mol%))。

1-十二碳烯含量

$$=[(I<2>/2+I<4>)\times 100]/(I<1>+I<2>+3\times I<3>+I<4>).$$

这里，用 PPP 链 Sα α 碳的信号强度来替代 PPP 链 Sα β 碳的信号强度和 PPP 链 Sα β 碳的信号强度。这是因为 PPP 链 Sα β 碳的信号与 PPP 链 Tα β 碳的信号重叠，同时 PPP 链 Sα β 碳的信号与 1-十二碳烯单元的侧链亚甲基的信号重叠，它们难以互相分开。

共聚物的立构规整指数(P(mol%))按照下面的关系式得到:

$$P=[I<5>\times 100]/(I<6>+I<7>+I<8>).$$

这里，<1>，<2>...每个都表示出现在丙烯-1-十二碳烯无规共聚物的 ¹³C-NMR 图中的波谱信号，I<1>，I<2>...每个都表示信号的强度。

(7-5) 1-癸烯单元:

每个共聚物样品中 1-癸烯单元的含量(mol%)及立构规整指数(P(mol%))以与(7-4)中相同的方法得到,除了用表 5 给出的数据(表 5 给出通过 ¹³C-NMR 得到的丙烯-1-癸烯无规共聚物波谱信号图)代替表 4 的数据。

这里，PPP 链 Sα β 碳的信号与 PPP 链 Tα β 碳的信号重叠，同时 PPP 链 Sα β 碳的信号与 1-癸烯单元的侧链亚甲基碳的信号重叠，且它们难以互相分开。因此，用 PPP 链 Sα α 碳的信号强度来替代这两个的信号强度。

表 1-乙烯/丙烯共聚物的 NMR 波谱的归属

序号	化学位移	归属	序号	化学位移	归属
1	45.1-47.3	PPP Sαα	14	31.4	EPP Tβγ
2	42.3	PPP Sαα	15	31.0	PPE Tβδ
3	38.6	PPP Tαγ	16	30.7	PPP Sαβ
4	38.0	Sαγ	17	30.5	PEEE Sγδ
5	37.5	Sαδ	18	30.0	EEE Sδδ
6	36.0	PPP Sαβ	19	29.0	PPP Tββ
7	36.0	PPP Tαβ	20	27.3	PEE sβδ
8	34.9	EPP, PEE sαβ	21	24.6	PEP Sαβ
9	34.6	EPP, PEE sαβ	22	21.3-22.7	pββ
10	34.1	EPP Tγγ	23	20.6-21.3	pββ
11	33.7	EEEP Tγδ	24	19.8-20.6	pββ
12	33.3	EPE Tδδ	25	17.6	Paβ
13	31.6	PPP Tβγ	26	17.2	Paγ

注：E 表示一个乙烯单元；P 表示一个丙烯单元；下划线部分表示一个反向单元；化学位移以 PPM 为单位。

表 2 1-丁烯/丙烯共聚物的 NMR 波谱的归属

序号	化学位移	归属
1	45.7-47.4	PP Sαα
2	43.0-44.9	PB Sαα
3	42.3	PPP Sαα
4	40.3	BB Sαα
5	38.6	PPP Tαγ
6	36.0	<u>PPP</u> Sαβ and <u>PPP</u> Tαβ
7	35.5	B unit Tββ
8	31.6	PPP Tβγ
9	30.6	PPP Sαβ
10	28.6-29.8	P unit Tββ
11	27.8-28.4	B unit Tββ
12	21.2-22.7	B unit side chain methylene carbon
13	20.6-21.2	Pββ PPP(mm), PPB(mm), BPB(mm), PPB(rr), BPB(rr)
14	19.8-20.6	Pββ PPP(rr)
15	17.6	Pαβ
16	17.2	Pαγ
17	11.1	B unit side chain methyl carbon

注：B 表示一个 1-丁烯单元；P 表示一个丙烯单元；下划线部分表示一个反向单元；化学位移以 PPM 为单位。

表 3 1-辛烯/丙烯共聚物的 NMR 波谱的归属

序号	化学位移	归属
1	46.0-47.6	PP Sαα
2	43.8-44.4	PO Sαα
3	42.3	PPP Sαα
4	41.5	OO Sαα
5	38.6	<u>PPP</u> TαT
6	36.2	C ₆
7	36.0	<u>PPP</u> Sαβ and <u>PPP</u> Tαβ
8	34.0	O unit Tββ
9	32.2	C ₃
10	31.6	PPP Tβγ
11	30.6	PPP Sαβ
12	30.2	C ₄
13	28.2-29.8	P unit Tββ
14	27.1	C ₅
15	22.9	C ₂
16	21.2-22.7	Pββ
17	20.6-21.2	Pββ
18	19.8-20.6	Pββ
19	17.6	Pαβ
20	17.2	Pαγ
21	14.1	Oββ

5 注：P 表示一个丙烯单元；O 表示一个 1-辛烯单元；下划线部分表示一个反向单元；化学位移以 PPM 为单位。

以 PPP 链(在丙烯单元中 2-1 插入)为例，¹³C-NMR 波谱图与每个

碳原子的关系示于下图。这里，每个数字都表示与表 3 中给出的谱的数字对应的碳原子。0 表示甲基。

(附图 P48)

P 单元

P 单元

P 单元

5 在表 3 中，C₂-C₆ 各表示在 1-辛烯单元侧链上的下述亚甲基碳。

(附图 P49)

表 4 1-十二碳烯/丙烯共聚物的 NMR 波谱的归属

序号	化学位移	归属	序号	化学位移	归属
1	46.0-47.6	PP Sαα	5	21.1-22.7	Pββ
2	43.8-44.4	PD Sαα	6	20.6-21.2	Pββ
3	42.3	<u>PP</u> Sαα	7	19.8-20.6	Pββ
4	41.5	DD Sαα			

注：P 表示一个丙烯单元；D 表示一个 1-十二碳烯单元；下划线部分表示一个反向单元；化学位移以 PPM 为单位。

10 表 5 1-癸烯/丙烯共聚物的 NMR 波谱的归属

序号	化学位移	归属	序号	化学位移	归属
1	46.0-47.6	PP Sαα	5	21.1-22.7	Pββ
2	43.8-44.4	PD Sαα	6	20.6-21.2	Pββ
3	42.3	<u>PP</u> Sαα	7	19.8-20.6	Pββ
4	41.5	DD Sαα			

注：P 表示一个丙烯单元；D 表示一个 1-癸烯单元；下划线部分表示一个反向单元；化学位移以 PPM 为单位。

2. 成膜：

15 使用 Tsukada Juki Seisakusho 公司制造的 20mmφ T 形口模流延机，在下面提及的条件下，将每个基于丙烯的树脂及其它的样品制成厚度为 25 μm 或 30 μm 的膜。为修饰薄膜，采用一把喷气刮刀，气隙为 5.5cm。

[薄膜流延条件]

20 T 形口模出口处的树脂温度：对于 25 μm 薄膜，191℃，对于 30 μm 薄膜，192℃。

冷却辊温度：30℃。

卷取速度：6.0m/min。

冷却辊：带镜面。

3. 薄膜特性：

将按照上述方法制成的薄膜在 40℃ 老化 24 小时，然后在温度为 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ，湿度为 $50 \pm 10\%$ 下调节至少 16 小时。在相同的温度和相同的湿度下测量如此调节的薄膜的特性。

(1) 拉伸模量(TM)的测量:

- 5 按照 JIS K-7127 在下述条件下进行每个薄膜的拉伸试验，测得其拉伸模量。

十字头速度: 500mm/min.

测力传感器: 10kg.

方向: 纵向(MD)。

- 10 (2) 薄膜冲击性(FI):

薄膜冲击性表示薄膜的冲击断裂强度。这是以 Toyo Seiki 的薄膜冲击测试仪，用一个一英寸冲击头进行测定的。

(3) 热封温度(HST)的测量:

- 15 薄膜的热封温度(HST)按照 JIS Z-1707 进行测量。具体地说，将薄膜在下面提及的条件下于不同温度下进行热封，然后在室温下放置一整天，然后以 200mm/min 的剥离速率进行 90 度剥离试验以测定薄膜的剥离强度。将数据绘图得到热温度-剥离强度曲线，自其中导出剥离强度为 300g/15mm 时的温度。这就是测试样品的热封温度。试验中所用的热封棒的温度用表面温度计进行校正。

- 20 封合时间: 1 秒。

封合面积: 15mm × 10mm.

封合压力: 2.0kg/cm²。

封合温度: 随点而变化。热封温度通过内推法确定。

(4) 防粘结性的评价:

- 25 将矩形薄膜(30cm × 10cm)固定在一个粘结测试面积为 10cm × 10cm 的设备上，在下述的条件下使彼此气密附着。然后，将其剥离以测量剥离强度，剥离强度表示被测样品的防粘结性能。

附着条件 1:

温度: 60℃。

- 30 时间: 3 小时。

载荷: 36g/cm²。

面积: 10cm × 10cm。

附着条件 2:

温度: 50℃。

时间: 1 星期。

负载荷: 15g/cm²。

5 面积: 10cm × 10cm。

剥离试验的条件如下:

试验速度(剥离速度): 20mm/min。

测力传感器: 2kg。

(5) 滑爽特性的评价:

10 将一块用测试薄膜覆盖的板条放置在使用同样薄膜覆盖的玻璃板上。在此条件下, 倾斜玻璃板, 测量玻璃板上板条开始滑动的角度 θ 。 $\tan \theta$ 值表示样品的滑爽特性。使用 Toyo Seiki Seisakusho 公司的摩擦角仪在下述条件下进行测试。

测量界面: 金属辊表面/金属辊表面。

15 倾斜速度: 2.7 度/秒。

板条重量: 1kg。

板条横截面积: 65cm²。

界面压力: 15g/cm²。

(6) 透光度的测量(以光雾度为单位):

20 参考 JIS K7105。

下列实例 1-9 和对比实例 1-6 涉及本发明的第一方面。

[实例 1]

(1) 丙烯聚合反应:

在 10 升不锈钢热压釜中装入 4 升甲苯、8mmols 三异丁基铝及 20
25 μmols 二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐, 并加热到 40℃, 在其中加入 10mmols 氢气。向热压釜中引入丙烯直到热压釜中总压力达到 7.0kg/cm²G。在此条件下, 加入 5 μmols 二氯化(1, 2'-亚乙基)(2, 1'-亚乙基)-双(茚基)合铪, 并使单体聚合。在该过程中, 丙烯通过一个压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力得以保持恒定。2
30 小时后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到 820g 丙烯聚合物。该丙烯聚合物的全同立构五元组分数(mmmm分数)为 88mol%, 特性粘度 $[\eta]$ 为 1.5dl/g 以及分子量分布(M_w/M_n)为 1.9。

(2) 共混与捏合:

在以上制备的丙烯聚合物中加入 750ppm Irganox 1010(自 Ciba Specialty Chemicals 公司)及 750ppm Irganox 168(自 Ciba Specialty Chemicals 公司)作为抗氧剂, 500ppm 硬脂酸钾作为中和剂, 100ppm 二甲基亚苺基-山梨醇(Shin-Nippon Rika 公司的 Gelol MD)作为成核剂, 1000ppm 芥酸酰胺作为增滑剂, 以及 1800ppm 二氧化硅化合物作为防粘剂。所得混合物在单螺杆挤出机(Tsukada Juki Seisakusho 的 TLC35-20 型)中在熔融状态下捏合, 接着造粒。

[实例 2]

10 重复与实例 1 中相同的方法, 但将成核剂 Shin-Nippon Rika 的 Gelol MD 的用量改为 500ppm。

[对比实例 1]

重复与实例 1 中相同的方法, 但不加成核剂。

[对比实例 2]

15 重复与实例 1 中相同的方法。但在此例中采用在非-茂金属催化剂(Idemitsu Petrochemical 公司的 IDEMITSU PP F704NP)存在下制备的丙烯聚合物, 而且不加成核剂。将所生产的树脂粒料制成薄膜并评价薄膜。这里所用的丙烯聚合物的有全同立构五元组分数(mmmm 分数)为 90mol%, 特性粘度 $[\eta]$ 为 1.7dl/g 以及分子量分布(Mw/Mn)为 4.2。

[对比实例 3]

20 重复与实例 1 中相同的方法。但在此例中采用在非-茂金属催化剂(Idemitsu Petrochemical 公司的 IDEMITSU PP F704NP)存在下制备的丙烯聚合物并加入 500ppm 成核剂, 成核剂为 Gelol MD(自 Shin-Nippon Rika 公司)。将所生产的树脂粒料制成薄膜并评价薄膜。这里所用的丙烯聚合物的全同立构五元组分数(mmmm 分数)为 90mol%, 特性粘度 $[\eta]$ 为 1.7dl/g 以及, 分子量分布(Mw/Mn)为 4.2。

通过在其中加入成核剂, 这个在非-茂金属催化剂存在下制备的丙烯聚合物具有提高的热封温度。

30 [实例 3]

(3) 丙烯聚合反应:

在 10 升不锈钢热压釜中装入 4 升甲苯、8mmols 三异丁基铝和 20

μmols 二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐, 并加热到 50°C 。向反应釜中引入乙烯/丙烯的混合气体(乙烯/丙烯的组成比为 2/100)直到热压釜中总压力达到 $7.0\text{kg/cm}^2\text{G}$ 。在此条件下, 加入 $5\mu\text{mols}$ 二氯化(1, 2'-亚乙基)(2, 1'-亚乙基)-双(茛基)合铃, 使单体聚合。在该过程中, 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力得以保持恒定。2 小时后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到 700g 丙烯聚合物。该丙烯聚合物中的乙烯含量为 1.8wt%, 特性粘度 $[\eta]$ 为 1.8dl/g 以及分子量分布 (M_w/M_n) 为 2.2。

(4) 共混与捏合:

在以上面制备的丙烯聚合物中, 加入 750ppm Irganox 1010(自 Ciba Specialty Chemicals 公司)及 750ppm Irganox 168(自 Ciba Specialty Chemicals 公司)作为抗氧剂, 500ppm 硬脂酸钾作为中和剂, 500ppm Gelol MD(自 Shin-Nippon Rika 公司)作为成核剂, 500ppm 芥酸酰胺作为增滑剂, 以及 2300ppm 二氧化硅化合物作为防粘结剂。所得混合物在单螺杆挤出机(Tsukada Juki Seisakusho 的 TLC35-20 型)中在熔融状态下捏合, 接着造粒。

[实例 4]

以与实例 3 相同的方法制备基于丙烯的聚合物组合物, 但将乙烯/丙烯混合气体的组成比改为 1/100。该聚合物中的乙烯含量为 0.48wt%, $[\eta]$ 为 1.9dl/g 以及 M_w/M_n 为 2.1。

[实例 5]

以与实例 3 相同的方法制备基于丙烯的聚合物组合物, 但将乙烯/丙烯混合气体的组成比例改为 3/100。该聚合物中的乙烯含量为 2.5wt%, $[\eta]$ 为 1.6dl/g , 以及 M_w/M_n 为 2.2。

[实例 6]

重复与实例 3 相同的方法, 但采用 2000ppm 的 Talc MMR(自 Asada Milling 公司)作为成核剂。将该聚合物与其它组分混合并捏合, 制成薄膜, 并评价薄膜。

[实例 7]

重复与实例 3 相同的方法, 但采用 250ppm 的有机磷酸的钠盐, NA-11(自 Asahi Denka 公司)作为成核剂。将该聚合物与其它组分混合并捏合, 制成薄膜, 并评价薄膜。

[实例 8]

重复与实例 3 相同的方法, 但采用 1500ppm 的有机磷酸的铝盐, NA-21(自 Asahi Denka 公司)作为成核剂。将该聚合物与其它组分混合并捏合, 制成薄膜, 并评价薄膜。

5 [实例 9]

重复与实例 3 相同的方法, 但采用 1500ppm 的酰胺化合物, N Jester NU-100(自 Shin-Nippon Rika 公司)作为成核剂。将该聚合物与其它组分混合并捏合, 制成薄膜, 并评价薄膜。

[对比实例 4]

10 重复与实例 3 中相同的方法, 除了不加成核剂。

[以比实例 5]

重复与实例 3 中相同的方法。但在此例中采用在非-茂金属催化剂存在下用下述方法制备的丙烯聚合物, 且成核剂的用量变为 1000ppm。

15 (丙烯聚合反应)

(1) 固体催化剂组分的制备:

将装有搅拌器的反应器(容积: 500 升)用氮气彻底吹扫, 向其中加入 97.7kg 乙醇、640g 碘及 6.4kg 金属镁。在搅拌下, 这些物料在回流下进行反应, 直到体系无氢气放出。如此得到一种固体反应产物。将包含固体反应产物的反应混合物减压干燥, 得到预期的镁化合物(固体产物)。

20 将装有搅拌器的反应器(容积: 500 升)用氮气彻底吹扫, 向其中加入 30kg 镁化合物(未碾磨)、150 升纯庚烷、4.5 升四氯化硅及 5.4 升邻苯二甲酸二正丁酯。将这些保持在 90℃, 边搅拌, 边加入 144 升四氯化钛并在 110℃下反应 2 小时。将所得固体组分分离, 并用 80℃纯庚烷洗涤。然后, 加入 228 升四氯化钛, 并进一步在 110℃下反应 2 小时。将其用纯庚烷充分洗涤, 得到一种固体催化剂组分。

(2) 聚合反应

在用于聚合反应前, 将固体催化剂组分用下述方法进行预处理。

30 向装有搅拌器的 500 升反应器中加入 230 升纯庚烷, 然后加入 25kg 固体催化剂组分, 同时以 1.0mol/每 mol 固体催化剂组分中的钛的比例加入三乙基铝及以 1.8mols/每 mol 固体催化剂组分中的钛的

比例加入二环戊基甲基二甲氧基硅烷。接着，向反应器中加入丙烯以使丙烯分压为 $0.3\text{kg/cm}^2\text{G}$ ，并在 25°C 反应 4 小时。如此操作后，将固体催化剂组分用纯庚烷洗涤几次，通入二氧化碳并搅拌 24 小时。

5 采用如此预处理过的固体催化剂组分，将丙烯用下述方法进行聚合反应。

向装有搅拌器的聚合反应器(容积: 200L)中以 3mmols/hr (根据钛计算) 装入预处理过的固体催化剂组分，并进料 4mmols/kg-PP 的三乙基胺与 1mmols/kg-PP 的环己基甲基二甲氧基硅烷，在反应器中在 80°C 聚合丙烯。反应器中的总压力为 $28\text{kg/cm}^2\text{G}$ 。在该过程中，将
10 乙烯与氢气进料到反应器中。控制乙烯用量以使所生产的丙烯聚合物能够具有预先设定的乙烯含量；控制氢气用量以使聚合物具有预先设定的分子量。如此生产的丙烯聚合物中乙烯结构单元的含量为 5.9mol ，分子量分布 (M_w/M_n) 为 4.0 以及 $[\eta]$ 为 1.7dl/g 。

[对比实例 6]

15 重复与实例 3 中相同的方法。但在此例中采用在对比实例 5 中在非-茂金属催化剂存在下制备的丙烯聚合物，且不加成核剂。

表6

	成核剂加入量 ppm	拉伸模量 MPa	薄膜冲击强度(1英寸) J/m	热封温度 $^\circ\text{C}$
实例1	100	1.1×10^3	3.2×10^4	131
实例2	500	1.1×10^3	3.2×10^4	131
实例3	500	0.9×10^3	2.8×10^4	121
实例4	500	1.2×10^3	2.8×10^4	127
实例5	500	0.8×10^3	3.2×10^4	111
实例6	2000	1.1×10^3	2.8×10^4	124
实例7	250	1.0×10^3	2.8×10^4	124
实例8	1500	1.1×10^3	2.6×10^4	123
实例9	1500	1.1×10^3	2.7×10^4	124
对比实例1	0	1.1×10^3	2.9×10^4	135
对比实例2	0	1.2×10^3	2.9×10^4	146
对比实例3	500	1.2×10^3	3.0×10^4	148
对比实例4	0	0.8×10^3	2.9×10^4	131
对比实例5	1000	0.9×10^3	2.8×10^4	130
对比实例6	0	0.9×10^3	2.8×10^4	126

下述实例 10 和对比实例 7 涉及本发明的第二方面。

[实例 10]

(1) 组分 A 的制备:

在 10 升不锈钢反应釜中装入 4.0 升甲苯、8mmols 三异丁基铝及 20 μ mols 二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐, 然后加热到 40℃, 在其中加入 10mmols 氢气。向反应釜中引入丙烯直到反应釜中总压力达到 7.0kg/cm²G。在此条件下, 加入 5 μ mols 二氯化(1,2'-亚乙基)(2, 1'-亚乙基)-双(茚基)合铪, 使单体聚合。在此过程中, 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力得以保持恒定。2 小时后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到 820g 聚丙烯。

这里得到的聚丙烯具有的内消旋五元组分数(mmmm)为 91mol%, 特性粘度 $[\eta]$ 为 1.5dl/g 以及分子量分布(Mw/Mn)为 1.9。

10 (2) 组分 B 的制备:

在 1 升不锈钢热压釜中装入 400ml 甲苯、1mmol 三异丁基铝及 4 μ mols 二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐, 然后加热到 55℃, 在其中加入 4mmols 氢气。向反应釜中引入丙烯直到反应釜中总压力达到 7.0kg/cm²G。在此条件下, 加入 1 μ mols 二氯化(1,2'-亚乙基)(2, 1'-亚乙基)-双(茚基)合铪, 使单体聚合。在此过程中, 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力得以保持恒定。1 小时后, 取出内容物, 置入大量甲醇中, 过滤并干燥, 得到 75g 聚丙烯。

这里得到的聚丙烯的内消旋五元组分数(mmmm)为 90mol%, 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5dl/g 以及分子量分布(Mw/Mn)2.0。

20 (3) 共混合与捏合:

混合组分 A 与组分 B, 前者为 91wt%及后者为 9wt%。在聚合物混合物中加入 750wt.ppm 的 Irganox 1010(Ciba Specialty Chemicals 的商品名)及 750wt.ppm 的 Irganox 168(Ciba Specialty Chemicals 的商品名)作为抗氧剂, 500wt.ppm 硬脂酸钾作为中和剂, 1000wt.ppm 芥酸酰胺作为增滑剂, 以及 1800wt.ppm 二氧化硅化合物作为防粘结剂。所得混合物在单螺杆挤出机(Tsukada Juki Seisakusho 的 TLC35-20 型)中在熔融状态下进行捏合, 以得到一种树脂组合物。

(4) 成膜:

使用 Tsukada Juki Seisakusho 公司的 20mm ϕ T 形口模流延机, 通过 T 形模将树脂组合物制成厚度为 25 μ m 的薄膜。流延条件如上述节 2 “成膜”所述, 所制备的薄膜也如上述节 3 “薄膜特性”所述进行评价。得到的数据在表 2 中给出。

[对比实例 7]

以与实例 10 相同的方法制备树脂组合物。但在此例中仅采用组分 A 而不使用组分 B。评价由树脂组合物制备的薄膜，得到的数据列在表 2 中。成型的同时，薄膜发生颈缩。

表7

	拉伸模量 MPa	薄膜抗冲击性 (1英寸) J/m	热封温度 °C	可模塑性
实例10	1.1×10^3	2.9×10^4	130	不发生颈缩
对比较实例7	1.1×10^3	2.9×10^4	135	不发生颈缩

5 下述实例 11-16 与对比实例 8-12 涉及本发明的第三方面。

[实例 11]

<共聚物 (3-A) 的制备>

在 10 升不锈钢热压釜中装入 5.0 升甲苯、6mmols 三异丁基铝、500ml 1-辛烯、40 μ mols 二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐及 20 μ mols 10 二氯化 2-乙基-5, 6-二苯并茚基合锆，然后加热到 50°C，向热压釜中引入丙烯气体直到反应釜中总压力达到 8.0kg/cm²G。在此条件下使单体聚合。在此过程中，将丙烯通过压力控制仪进料到系统中，以使热压釜中压力得以保持恒定。3 小时后，取出内容物并在减压下干燥，得到共聚物。

15 将下述添加剂加入用上述方法得到的共聚物粉料中。用捏合机将所得混合物进行捏合、挤出及造粒。

(1) 抗氧剂:

Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irganox 1010, 1000ppm,
Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irgafos 168, 1000ppm.

20 (2) 中和剂: 硬脂酸钙, 1000ppm.

(3) 防粘结剂: 二氧化硅化合物, 1800ppm.

(4) 增滑剂: 芥酸酰胺, 500ppm.

如上述节 1 “树脂特性”所述，评价如此得到的共聚物粒料的树脂特性。

25 <基于丙烯的聚合物 (3-B) 的制备>

(1) 镁化合物的制备:

将装有搅拌器的反应器(容积: 500 升)用氮气彻底吹扫，向其中加入 97.2kg 乙醇、640g 碘及 6.4kg 金属镁。在搅拌下，这些物料在

回流下进行反应，直到体系无氢气放出。如此得到一种固体反应产物。将包含固体反应产物的反应混合物减压干燥，得到预期的镁化合物(固体产物)。

(2) 固体催化剂组分的预处理:

- 5 将装有搅拌器的反应器(容积: 500 升)用氮气彻底吹扫，向其中加入 30kg 镁化合物(未碾磨)、150 升纯庚烷(正庚烷)、4.5 升四氯化硅及 5.4 升邻苯二甲酸二正丁酯。将这些保持在 90℃。边搅拌，边加入 144 升四氯化钛并在 110℃下反应 2 小时。将所得固体组分分离，并用 80℃纯庚烷洗涤。然后，加入 288 升四氯化钛，并进一步在 110℃下反应 2 小时。将其用 80℃纯庚烷充分洗涤，得到一种固体催化剂组分。

(3) 预处理:

- 15 向装有搅拌器的 500 升反应器中加入 230 升纯庚烷(正庚烷)，然后加入 25kg 固体催化剂组分，同时以 1.0mol/每 mol 固体催化剂组分中的钛的比例加入三乙基铝及以 1.8mols/每 mol 固体催化剂组分中的钛的比例加入二环戊基甲基二甲氧基硅烷。接着，向反应器中加入丙烯以使丙烯分压为 0.3kg/cm²G 并在 25℃反应 4 小时。如此操作后，将固体催化剂组分用纯庚烷洗涤几次，通入二氧化碳并搅拌 24 小时。

- 20 (4) 聚合反应:

- 向装有搅拌器的 200L 聚合反应器中加入丙烯，以 3mmols/hr(根据钛计算)进料预处理过的固体催化剂组分，并以 4mmols/kg-PP 进料三乙基胺与以 1mmols/kg-PP 进料二环戊基甲基二甲氧基硅烷，在反应器中在 80℃聚合丙烯。反应器中的聚合反应压力(总压力)为 28kg/cm²G。在此过程中，将氢气进料到反应器中同时控制其用量以使所制备的聚合物具有预定的分子量。如此生产的聚合物(3-B)的全同立构五元组分数为 97.6mol%，熔融指数为 5.9g/min。在聚合反应过程中，以气相色谱分析反应器的蒸气相，其氢气浓度为 4.2mol%。

- 30 将下述添加剂加入用上述方法得到的丙烯聚合物粉料中。用捏合机将所得混合物进行捏合、挤出及造粒。

(1) 抗氧剂:

Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irganox 1010, 1000ppm,

Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irgafos 168, 1000ppm.

(2) 中和剂: 硬脂酸钙, 1000ppm.

(3) 防粘结剂: 二氧化硅化合物, 1000ppm.

(4) 增滑剂: 芥酸酰胺, 1000ppm.

5 如上述节 1 “树脂特性” 所述评价如此得到的丙烯聚合物粒料的树脂特性。

将 80 重量份的共聚物 (3-A) 与 20 重量份的丙烯聚合物 (3-B) 在干混机中充分混合。

10 如上述节 2 “成膜” 所述, 将所得基于丙烯的树脂混合物制成薄膜, 并如上节 3 “树脂特性” 所述, 评价薄膜的质量。所得数据在表 8 中给出。

[实例 12]

15 以与实例 11 相同的方法制备基于丙烯的聚合物 (3-B)。但在此例中将乙烯与氢气进料到反应器中, 同时控制它们的用量以使所生产的聚合物能具有预定的乙烯含量及预定的分子量。这里生产的聚合物 (3-B) 的乙烯含量为 3.0mol%, 全同立构五元组分数为 99.2mol%, 熔融指数为 8.5g/10min。在聚合反应过程中, 以气相色谱分析反应器中的气相, 其乙烯浓度为 1.2mol% 及氢气浓度为 4.3mol%。将这里得到的基于丙烯的共聚物 (3-B) 与实例 11 制备的共聚物 (3-A) 组合, 并以
20 与实例 11 相同的方法进行加工。但在其中, 将 90 重量份的共聚物 (3-A) 与 10 重量份的丙烯聚合物 (3-B) 混合。所得数据在表 8 中给出。

[实例 13]

重复与实例 12 相同的方法, 但在形成薄膜阶段将冷却辊温度改为 60℃。所得数据在表 8 中给出。

25 [实例 14]

重复与实例 1 相同的方法。但在此例中, 1-辛烯的用量为 300ml 而不是 500ml, 聚合反应温度为 40℃ 而不是 50℃, 而且在制备共聚物 (3-A) 阶段使用的是正庚烷而不是甲苯。所得数据在表 8 中给出。

[实例 15]

30 重复与实例 11 相同的方法。但在此例中, 采用 500ml 的 1-十二碳烯而不是 1-辛烯, 聚合反应温度为 40℃ 而不是 50℃, 而且在制备共聚物 (3-A) 阶段使用的是正庚烷而不是甲苯。所得数据在表 8 中给

出。

[实例 16]

重复与实例 11 相同的方法。但在此例中，采用 500ml 的 1-癸烯而不是 1-辛烯，聚合反应温度为 40℃ 而不是 50℃，而且在制备共聚物 (3-A) 阶段使用的是正庚烷而不是甲苯。所得数据在表 8 中给出。

[对比实例 8]

重复与实例 11 相同的方法。但在其中将实例 11 中制备的 45 重量份共聚物 (3-A) 与实例 11 中制备的 55 重量份丙烯聚合物 (3-B) 进行共混合。所得数据在表 8 中给出。

10 [对比实例 9]

将在实例 11 中制备的共聚物 (3-A) 单独制成薄膜，而不加入丙烯聚合物 (3-B)。在成形薄膜时冷却辊温度为 60℃。然而，难以自冷却辊脱离薄膜，而且所制得的薄膜外观不好。

[对比实例 10]

15 重复与对比实例 9 相同的方法。但在此例中，在成形薄膜阶段冷却辊温度为 30℃，如实例 11。

[对比实例 11]

重复与实例 11 相同的方法。但在此例中，在制备共聚物 (3-A) 阶段采用 500ml 1-丁烯而不是 1-辛烯，使用正庚烷而不是甲苯。所得数据在表 8 中给出。

[对比实例 12]

重复与实例 11 相同的方法。但在此例中，采用以下述方法制备的共聚物 (3-A)。

25 在 10 升不锈钢热压釜中装入 6.0 升甲苯、6mmols 三异丁基铝及 20μmols 二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐，并加热到 50℃，向反应釜中引入乙烯/丙烯的混合气体 (体积比 10/100) 直到反应釜中的总压力达到 7.0kg/cm²G。

30 在该阶段，向体系中加入 5μmols 二氯化 (1,2'-亚乙基) (2,1'-亚乙基)-双 (茛基) 合铪，使单体聚合。在此过程中，将丙烯通过压力控制仪进料到系统中，以使热压釜中压力得以保持恒定。3 小时后，取出内容物并在减压下干燥，得到共聚物。所得数据在表 8 中给出。

[参照实例 1]

将与实例 11 相同的添加剂加入商品线性低密度聚乙烯(Idemitsu Moretec V0398CN)，并将所得到的树脂组合物以与实例 11 相同的方法进行加工及评价。所得数据在表 8 中给出。

表8

共聚酯3-A的树脂特性		实例11	实例12	实例13	实例14	实例15	实例16
共聚单体类型		1-辛烯	←	←	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯
α mol%		4.0	←	←	3.2	3.8	4.4
$[\eta]$ g/dl		1.5	←	←	1.7	1.9	1.9
T_m °C		108.0	←	←	114.0	108.7	103.9
T_c °C		67.8	←	←	74.6	67.0	63.2
P mol%		96.4	←	←	97.5	97.0	97.4
T_p °C		64.7	←	←	70.6	64.3	61.4
W_0 wt. %		0.69	←	←	0.59	1.08	1.06
W_p wt. %		90.8	←	←	91.7	88.2	89.1
B	T_m °C	165.9	150.6	←	165.9	←	←
	T_c °C	117.0	106.9	←	117.0	←	←
共混比 A/B		80/20	90/10	90/10	80/20	80/20	80/20
冷却辊温度 °C		30	30	60	30	30	30
薄膜质量	热封温度 °C		102	100	108	101	100
	防粘性 N/m ²	条件1	45	46	41	39	43
		条件2	24	26	21	20	24
	滑爽特性 tan θ		0.26	0.21	0.19	0.38	0.31
	光雾度 %		1.0	1.1	1.6	1.5	1.0
	拉伸模量 MPa		540	510	560	670	480

防粘性能:
粘结条件1: 在温度为60℃、负载为 kg/cm² 下3小时.
粘结条件2: 在温度为50℃、负载为 kg/cm² 下1小时.

表8-续

共聚物3-A的树脂特性		共聚单体类型	对比较实例8	对比较实例9	对比较实例10	对比较实例11	对比较实例12	参照实例
		1-辛烯	←	←	←	1-丁烯	1-乙烯	商品,LL
		α mol%	4.0	←	←	9.0	8.7	4.1
		{η} g/dl	1.5	←	←	2.2	1.7	1.9
		Tm °C	108.0	←	←	121.9	110.9	102.7
		Tc °C	67.8	←	←	84.3	75.8	88.5
		P mol%	96.4	←	←	97.6	97.8	-
		Tp °C	64.7	←	←	79.1	71.6	69.3
		W0 wt. %	0.69	←	←	0.34	0.64	2.64
		Wp wt. %	90.8	←	←	86.8	68.7	57.4
B		Tm °C	165.9	-	-	165.9	←	-
		Tc °C	117.0	-	-	117.0	←	-
共混比 A/B			45/55	100/-	100/-	80/20	80/20	10/-
冷却辊温度℃			30	60	30	30	30	30
薄膜质量	热封温度		135	-	100	118	108	99
	防粘结性能 N/m ²	条件1	25	-	42	40	87	129
		条件2	5	-	20	19	49	53
	滑爽特性 tanθ		0.29	-	0.29	0.24	0.41	0.87
	光雾度 %		3.8	-	1.0	3.6	1.3	1.4
拉伸模量 MPa		900	-	490	600	310	110	

防粘结性能:
粘结条件1: 在温度为60℃、负载为 36 kg/cm² 下3小时.
粘结条件2: 在温度为50℃、负载为 15 kg/cm² 下1小时.

下述实例 17-21 及对比实例 13-16 涉及本发明的第四方面。

[实例 17]

(1) 二氧化硅承载的甲基铝氧烷 N-庚烷悬浮液的制备:

将 27.1gSiO₂ (Fuji Silicia 公司的商品名 P-10) 在 200℃ 减压干燥 2 小时, 得到 25.9g 干燥二氧化硅。

将干燥的二氧化硅放入在干冰/甲醇浴中冷却到 -78℃ 的 400ml 甲苯中。边搅拌, 边在 1 小时内通过滴液漏斗滴加入 145.5ml 甲基铝氧烷的甲苯溶液 (1.5mols/升), 放置 1 小时, 接着在 6 小时内将其从 -78℃ 加热至 20℃。接着, 再进一步在 1 小时内将其从 20℃ 加热至 80℃, 并在 80℃ 放置 4 小时。通过该方法, 完成二氧化硅与甲基铝氧烷的反应。

将所得到的悬浮液在 60℃ 下进行过滤, 并将如此分离出来的固体用 400ml 60℃ 的甲苯洗涤两次, 接着再用 400ml 60℃ 的正庚烷洗涤两次。

将洗涤后的固体在 60℃ 减压干燥 4 小时, 得到 33.69g 二氧化硅承载的甲基铝氧烷。由二氧化硅承载的甲基铝氧烷部分为 23.12wt%。

将正庚烷加入全部如此得到的二氧化硅承载的甲基铝氧烷中, 制得的悬浮液体积为 500ml。悬浮液中甲基铝氧烷的浓度为 0.27mols/升。

(2) 二氧化硅承载的茂金属催化剂的制备:

在氮气氛围中, 向 300ml 的 Schlenk 中加入 74ml (20mmols) 的上面制备的二氧化硅承载的甲基铝氧烷悬浮液及 40 μmols 在庚烷中的二氯化外消旋-二甲基亚甲基硅-双-2-乙基-4, 5-苯并茚基合锆, 并在室温下搅拌 10 分钟以制备二氧化硅承载的茂金属催化剂。

(3) 聚合反应:

在 10 升不锈钢热压釜中装入 5.0 升正庚烷、5mmols 三异丁基铝、400ml 的 1-辛烯及 40 μmols 上面制备的二氧化硅承载的茂金属催化剂, 并加热到 50℃, 向热压釜中引入丙烯直到热压釜中的总压力达到 8.0kg/cm²G。在此条件下, 使单体聚合。在此过程中, 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力得以保持恒定。4 小时后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到丙烯-辛烯无规共聚物粉末。

(4) 添加剂的配制:

将下述添加剂加入以上述方法得到的共聚物粉末中。用捏合机将所得混合物进行捏合、挤出及造粒。按照上述节 1 “树脂特性”所述, 评价粒料的树脂特性。所得数据在表 9 中给出。

抗氧剂:

- 5 Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irganox 1010, 1000ppm,
Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irgafos 168, 1000ppm.

中和剂: 硬脂酸钙, 1000ppm.

防粘结剂: 二氧化硅化合物, 1800ppm.

增滑剂: 芥酸酰胺, 500ppm.

- 10 (5) 薄膜成形及评价:

如上述节 2 “成膜”所述, 将粒料制成薄膜, 按照上述节 3 “树脂特性”所述, 评价薄膜的质量。所得数据在表 9 中给出。

[实例 18]

- 重复与实例 17 相同的方法。但在此例中, 1-辛烯的用量为 500ml
15 而不是 300ml, 聚合反应温度为 40℃而不是 50℃。这里所得到的共聚物的树脂特性及制备的薄膜的质量都在表 9 中给出。

[实例 19]

(1) 催化剂的制备及共聚物的生产:

- 在 10 升不锈钢热压釜中装入 5.0 升正庚烷、6mmols 三异丁基铝、
20 300ml 的 1-辛烯。加入 40 μ mols 的二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐及
20 μ mols 二氯化外消旋-二甲基亚甲基硅-双-2-乙基-4, 5-苯并茚基
合锆, 并加热到 50℃。向热压釜中引入丙烯直到反应釜中的总压力达
到 8.0kg/cm²G。在此条件下, 使单体聚合。在此过程中, 将丙烯通过
压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力能保持恒定。3 小时
25 后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到丙烯-丁烯无规共聚物粉末。

(2) 添加剂的配制:

将下述添加剂加入以上述方法得到的共聚物粉末中。用捏合机将所得混合物进行捏合、挤出及造粒。按照上述节 1 “树脂特性”评价粒料的树脂特性。所得数据在表 9 中给出。

- 30 抗氧剂:

Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irganox 1010, 1000ppm,
Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irgafos 168, 1000ppm.

中和剂：硬脂酸钙，1000ppm.

防粘结剂：二氧化硅化合物，1800ppm.

增滑剂：芥酸酰胺，500ppm.

成核剂：Asada Milling 公司的 Talc MMR, 1000ppm.

5 (3) 薄膜的成型及评价：

按照与实例 17 相同的方法制备并评价薄膜。

[实例 20]

重复与实例 19 相同的方法。但在此例中，进料到聚合反应体系的 1-辛烯的量为 500ml 而不是 300ml，聚合反应温度为 40℃而不是
10 50℃，以及用作成核剂的是 1000ppm 的 Shin-Nippon Rika 公司的 Gelol MD(二甲基亚苺基-山梨醇)而不是 Talc MMR。所得共聚物的树脂特性及薄膜质量的数据在表 9 中给出。

[实例 21]

重复与实例 17 相同的方法。但在此例中，进料到聚合反应体系
15 的是 700ml 的 1-十二碳烯而不是 1-辛烯，聚合反应温度为 40℃而不是 50℃。所得共聚物的树脂特性及制备的薄膜质量的数据在表 9 中给出。

表9

		实例				
		17	18	19	20	21
树脂特性	共聚单体类型	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-十二碳烯
	共聚单体量mol%	3.3	3.8	4.1	4.9	3.8
	熔点(Tm)℃	112.0	107.5	108.0	99.9	108.7
	结晶温度(Tc)℃	76.3	73.0	80.2	71.0	73.6
	立构规整指数(P) mol%	96.2	96.3	96.7	97.7	97.0
薄膜质量	特性粘度dl/g	1.2	1.5	1.8	2.0	1.2
	热封温度℃	106	99	95	92	100
	防粘 结性 N/m ²	38	39	41	41	38
		19	20	25	18	17
	滑动特性tanθ	0.38	0.29	0.32	0.28	0.31
	充塞度%	1.5	1.4	1.8	2.0	1.5
	拉伸模量MPa	670	560	560	500	580

防粘结性能:
粘结条件1: 在温度为60℃、负载为 36 kg/cm² 下3小时.
粘结条件2: 在温度为50℃、负载为 15 kg/cm² 下1小时.

[对比实例 13]

重复与实例 20 相同的方法, 但将添加剂变为下述的那些。但在此例中, 由树脂组合物流延成薄膜的工艺以失败告终, 不能得到良好的薄膜。这里所得到的共聚物的树脂特性的数据在表 10 中给出。

5 抗氧化剂:

Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irganox 1010, 1000ppm,
Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irgafos 168, 1000ppm.

中和剂: 硬脂酸钙, 1000ppm.

防粘结剂: 二氧化硅化合物, 1800ppm.

10 增滑剂: 芥酸酰胺, 500ppm.

[对比实例 14]

重复与实例 17 相同的方法, 但将制备基于丙烯的无规共聚物的方法变为下述的那种。但在此例中, 将树脂组合物流延成薄膜的工艺以失败告终, 不能得到良好的薄膜。这里所得到的共聚物的树脂特性的数据在表 10 中给出。

在 10 升不锈钢热压釜中装入 6 升甲苯、6mmols 甲基铝氧烷并加热到 30℃, 向其中加入乙烯/丙烯(体积比 30/70)的混合气体直到热压釜中的总压力达到 7.0kg/cm²G。在该阶段, 向体系中加入 0.6 μmols 二氯化外消旋-二甲基亚甲基硅-双-2-乙基-4,5-苯并茚基合锆, 并接使单体聚合。在此过程中, 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使反应釜中的压力能保持恒定。1 小时后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到丙烯-丁烯无规共聚物粉末。

[对比实例 15]

重复与实例 17 相同的方法, 但将制备基于丙烯的无规共聚物的方法变为下述的那种。这里所制备的共聚物的树脂特性及薄膜质量的数据在表 10 中给出。

在 10 升不锈钢热压釜中装入 6 升甲苯、6mmols 三异丁基铝及 20 μmols 的二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐, 并加热到 50℃, 向其中加入乙烯/丙烯(体积比 10/100)的混合气体直到热压釜中的总压力达到 7.0kg/cm²G。在该阶段, 向体系中加入 5 μmols 二氯化(1,2'-亚乙基)(2,1'-亚乙基)-双(茚基)合铅, 使单体聚合。在此过程中, 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力能保持恒定。

3 小时后,取出内容物并在减压下干燥,得到丙烯-乙烯无规共聚物粉末。

[对比实例 16]

5 重复与对比实例 13 相同的方法。但在此例中,进料到聚合反应体系的是 500ml 的 1-丁烯而不是 1-辛烯,聚合反应温度为 50℃而不是 40℃。所得到的共聚物的树脂特性及薄膜质量的数据在表 10 中给出。

表10

		对比实例			
		13	14	15	16
树脂特性	共聚单体类型	1-辛烯	乙烯	乙烯	1-丁烯
	共聚单体量mol%	4.9	24.4	8.7	9.0
	熔点(Tm)℃	99.9	88.2	110.9	121.9
	结晶温度(Tc)℃	56.1	48.5	75.8	84.3
	立构规整指数(P) mol%	97.7	97.6	97.8	97.6
薄膜质量	特性粘度dl/g	2.0	1.7	1.7	2.2
	热封温度℃	-	-	109	116
	防粘 结性 N/m ²	-	-	85	41
		-	-	51	21
	滑爽特性tanθ	-	-	0.44	0.25
	光雾度%	-	-	1.4	3.5
	拉伸模量MPa	-	-	320	540
	防粘结性能:				
	粘结条件1: 在温度为60℃、负载为 36 kg/cm ² 下3小时.				
	粘结条件2: 在温度为50℃、负载为 15 kg/cm ² 下1小时.				

下述实例 22-25 与对比实例 17-19 涉及本发明的第五方面。

(1) 催化剂的制备及共聚物的生产:

在 10 升不锈钢热压釜中装入 5.0 升正庚烷、6mmols 三异丁基铝和 500ml 的 1-丁烯。在其中加入 40 μ mols 的二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐及 20 μ mols 二氯化外消旋-二甲基亚甲基硅-双-2-乙基-4,5-苯并茚基锆, 并加热到 50℃。向热压釜中引入丙烯直到热压釜中的总压力达到 8.0kg/cm²G。在此条件下, 使单体聚合。在此过程中, 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力能保持恒定。3 小时后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到丙烯-丁烯无规共聚物粉末。

(2) 添加剂的配制:

将下述添加剂加入以上述方法得到的共聚物粉末中。用捏合机将所得混合物进行捏合、挤出及造粒。按照上述节 1 “树脂特性” 评价粒料的树脂特性。所得数据在表 11 中给出。

15 抗氧剂:

Ciba Specialty Chemicals 的 Irganox 1010, 1000ppm,

Ciba Specialty Chemicals 的 Irgafos 168, 1000ppm.

中和剂: 硬脂酸钙, 1000ppm.

防粘结剂: 二氧化硅化合物, 1800ppm.

20 增滑剂: 芥酸酰胺, 500ppm.

(3) 薄膜的成型及评价:

使用 Tsukada Juki Seisakusho 公司的 20mm ϕ T 形口模流延机, 在下述条件下通过 T 形口模将粒料流延成厚度为 30 μ m 的薄膜。所制薄膜的质量按照上述节 3 “薄膜特性” 进行评价。得到的数据在表 11 中给出。

[实例 23]

用与实例 22 相同的方法制备共聚物组合物, 但将添加剂的配方改为下述的那些。所得到的共聚物的树脂特性及薄膜质量用相同的方法进行评价, 数据在表 11 中给出。

30 抗氧剂:

Ciba Specialty Chemicals 的 Irganox 1010, 1000ppm,

Ciba Specialty Chemicals 的 Irgafos 168, 1000ppm.

中和剂：硬脂酸钙，1000ppm.

防粘结剂：二氧化硅化合物，1800ppm.

增滑剂：芥酸酰胺，500ppm.

成核剂：Asada Milling 公司的 Talc MMR, 1000ppm.

5 [实例 24]

重复与实例 23 相同的方法。但在此例中，采用 100ml 的 1-丁烯及聚合反应温度在 60℃。所得共聚物的树脂特性及薄膜质量的数据在表 11 给出。

[实例 25]

10 用与实例 24 (22?) 相同的方法制备共聚物组合物，但将添加剂的配方变为下述的那些。所得到的共聚物的树脂特性及薄膜质量用相同的方法进行评价，数据在表 11 中给出。

抗氧剂：

Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irganox 1010, 1000ppm,

15 Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irgafos 168, 1000ppm.

中和剂：硬脂酸钙，1000ppm.

防粘结剂：二氧化硅化合物，1800ppm.

增滑剂：芥酸酰胺，500ppm.

成核剂：Shin-Nippon Rika 公司的 Gelol MD(二甲基亚苄基-山
20 梨醇)，1000ppm.

表 11

树脂特性	1-丁烯含量 mol%	实例13	实例14	实例15	实例16	
	熔点(T _m)℃	121.9	122.4	141.7	3.8	
	结晶温度(T _c)℃	84.3	95.0	99.8	142.2	
	立构规整指数 (P) mol%	97.6	97.6	98.3	109.5	
	特性粘度 dl/g	2.0	2.0	2.2	2.2	
	成核剂类型	-	Talc MMR	-	Gelol MD	
	热封温度℃	116	111	136	129	
	防粘性	条件1	42	39	26	26
		条件2	22	23	15	18
	薄膜质量	N/m ²				
消光特性		0.26	0.28	0.19	0.22	
tanθ						
光雾度%		3.2	2.1	1.5	1.8	
	拉伸模量MPa	490	660	1100	1200	

防粘結性能:

粘結条件1: 在温度为60℃、负载为36 kg/cm²下3小时。

粘結条件2: 在温度为 50°C 、负载为 15 kg/cm^2 下1小时。

[对比较实例 17]

重复与实例 22 相同的方法, 但将制备基于丙烯的无规共聚物的方法变为下述方法。这里所得到的共聚物的树脂特性及薄膜质量的数据在表 12 中给出。

5 (1) 镁化合物的制备:

将装有搅拌器的反应器(容积: 500 升)用氮气彻底吹扫, 向其中加入 97.2kg 乙醇、640g 碘及 6.4kg 金属镁。在搅拌下, 这些物料在回流下进行反应, 直到体系中无氢气放出。如此得到一种固体反应产物。将包含固体反应产物的反应混合物减压干燥, 得到预期的镁化合物(固体产物)。

10 (2) 固体催化剂组分的预处理:

将装有搅拌器的反应器(容积: 500 升)用氮气彻底吹扫, 向其中加入 30kg 镁化合物(未碾磨)、150 升纯庚烷(正庚烷)、4.5 升四氯化硅及 5.4 升邻苯二甲酸二正丁酯。将这些保持在 90℃。边搅拌, 边加入 144 升四氯化钛并在 110℃下反应 2 小时。将所得的固体组分分离出来, 并用 80℃纯庚烷洗涤。然后在其中加入 228 升四氯化钛, 并在 110℃下再反应 2 小时。将其用纯庚烷充分洗涤以得到固体催化剂组分。

20 (3) 预处理:

在装有搅拌器的 500L 反应器中加入 230 升纯庚烷, 然后加入 25kg 固体催化剂组分, 同时以 1.0mol/每 mol 固体催化剂组分中的钛的比例加入三乙基铝及以 1.8mols/每 mol 固体催化剂组分中的钛的比例加入二环戊基二甲氧基硅烷。接着, 向反应器中加入丙烯以使丙烯分压为 0.3kg/cm²G, 并在 25℃反应 4 小时。如此操作后, 将固体催化剂组分用纯庚烷洗涤几次, 通入二氧化碳并搅拌 24 小时。

25 (4) 聚合反应:

在用氮气吹扫过的 2 升不锈钢热压釜中装入 1.2 升正庚烷及 90g1-丁烯。将其加热到 70℃, 并在其中加入丙烯/氢气(体积比为 16/1)的混合气体。将热压釜中的总压力保持在 4.0kg/cm²G。在此条件下, 加入 2.5 μmols(基于 Ti)制备的固体催化剂组合物、1000 μmols 三乙基铝及 25 μmols 二环戊基二甲氧基硅烷, 使单体聚合 1 小时。在此过程中, 将丙烯/氢气的混合气体(体积比 16/1)通过压力控

制仪进料到系统中，以使热压釜中的压力及气体组成能保持恒定。通过过滤取出所形成的聚合物并在减压下使之干燥以得到基于丙烯的无规共聚物粉末。

[对比实例 18]

- 5 重复与对比实例 17 相同的方法，但将 60g 1-丁烯进料到反应釜中。所制备的共聚物的树脂特性及薄膜质量的数据在表 12 中给出。

[对比实例 19]

重复与对比实例 17 相同的方法，除了将 30g 1-丁烯进料到反应釜中。所制备的共聚物的树脂特性及薄膜质量的数据在表 12 中给出。

表12

树脂特性	对比实例17		对比实例18	对比实例19
	1-丁烯含量 mol%	8.2	5.9	3.7
熔点(Tm)℃		145.2	148.2	155.0
结晶温度(Tc)℃		100.0	102.8	109.5
立构规整指数 (P) mol%		99.0	99.0	98.7
特性粘度dl/g		1.7	1.8	1.7
成核剂类型		-	-	-
热封温度℃		138	141	149
薄膜质量	防粘结性 N/m ²	条件1	24	21
		条件2	14	15
	滑爽特性 tanθ		0.39	0.48
	光雾度%		3.6	3.9
	拉伸强度MPa		720	830
				930

防粘结性能:
粘结条件1: 在温度为60℃、负载为 36 kg/cm² 下3小时.
粘结条件2: 在温度为50℃、负载为 15 kg/cm² 下1小时.

下述实例 26-29 与对比实例 20-23 涉及本发明的第六方面。

[实例 26]

(1) 聚合反应:

在 10 升不锈钢热压釜中装入 5.0 升正庚烷、6mmols 三异丁基铝
5 和 500ml 的 1-辛烯。在其中加入 40 μ mols 的二甲基苯胺四-五氟苯
基硼酸盐及 20 μ mols 二氯化外消旋-二甲基亚甲基硅-双-2-乙基-
5,6-苯并茚基合锆, 并加热到 40℃。向反应釜中引入丙烯直到反应釜
中的总压力达到 8.0kg/cm²G。在此条件下, 使单体聚合。在此过程中,
10 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力能保持恒
定。1 小时后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到丙烯-辛烯无规共聚
物。

(2) 混合及捏合:

将下述添加剂加入用上述方法制备的共聚物中。通过单螺杆挤出
机(Tsukada Juki Seisakusho 公司的 TLC35-20 型), 将所得混合物
15 挤出并造粒。

抗氧剂:

Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irganox 1010, 1000ppm,

Ciba Specialty Chemicals 公司的 Irgafos 168, 1000ppm.

中和剂: 硬脂酸钙, 1000ppm.

20 防粘结剂: 二氧化硅化合物, 1800ppm.

增滑剂: 芥酸酰胺, 500ppm.

成核剂: Shin-Nippon Rika 的 Gelol MD(二甲基亚苄基-山梨
醇), 1000ppm.

[实例 27]

25 以与实例 26 相同的方法, 制备聚合物并使之与添加剂混合。但
在此例中, 采用 300ml 的 1-辛烯, 聚合反应温度为 50℃, 并采用
1000ppm 的 Talc MMR(自 Asada Milling 公司)作为成核剂。将聚合
物组合物制成薄膜并评价薄膜。所得数据在表 13 中给出。

[对比实例 20]

30 重复与实例 26 相同的方法, 除了不加成核剂。

[对比实例 21]

重复与实例 27 相同的方法, 除了不加成核剂。

表13

树脂特性	1-辛烯含量 mol%	实例26	对比实例20	实例27	对比实例21
		4.9	4.9	4.1	4.1
特性	特性粘度 [η] dl/g	2.0	2.0	1.8	1.8
	熔点 (Tm) °C	99.9	99.9	108	108
	立构规整指数 (P) mol%	97.7	97.7	96.7	96.7
	热封温度 °C	90	95	93	100
薄膜质量	防粘性 N/m ²	28	23	26	20
	滑爽特性 tanθ	0.31	0.25	0.35	0.29
	光雾度 %	1.8	1.1	1.5	1.0
	拉伸模量 MPa	457	360	510	490
	22 × HST - 1700	280	390	346	500

[实例 28]

(1) 聚合反应:

在 10 升不锈钢热压釜中装入 5.0 升正庚烷、6mmols 三异丁基铝和 500ml 的 1-丁烯。加入 20 μ mols 的二甲基苯胺四-五氟苯基硼酸盐及 10 μ mols 二氯化外消旋-二甲基亚甲基硅-双-2-乙基-5,6-苯并茚基合锆, 并加热到 50℃。向反应釜中引入丙烯直到反应釜中的总压力达到 8.0kg/cm²G。在此条件下, 使单体聚合。在该过程中, 将丙烯通过压力控制仪进料到系统中, 以使热压釜中的压力能保持恒定。4 小时后, 取出内容物并在减压下干燥, 得到一种丙烯-丁烯无规共聚物。

(2) 混合及捏合:

在用上述方法制备的共聚物中, 加入与实例 26 相同的添加剂。通过单螺杆挤出机(Tsukada Juki Seisakusho 公司的 TLC35-20 型), 将所得混合物挤出并造粒。

15 (3) 薄膜成形:

使用一台 20mm ϕ T 形口模流延机(自 Tsukada Juki Seisakusho 公司), 将树脂粒料在与实例 26 相同的条件下流延成厚度为 30 μ m 的薄膜。

(4) 薄膜评价:

20 将薄膜在 40℃ 下老化 24 小时, 并按照上述节 3 “树脂特性” 评价薄膜的质量。所得数据在表 14 中给出。

[实例 29]

以与实例 28 相同的方法制备聚合物, 使之与添加剂混合, 并制成薄膜并评价薄膜。但在此例中, 采用 100ml 的 1-丁烯, 聚合反应温度为 60℃。所得数据在表 14 中给出。

[对比实例 22]

重复与实例 28 相同的方法, 除不加成核剂之外。

[对比实例 21]

重复与实例 29 相同的方法, 除不加成核剂之外。

表14

树脂特性	1-丁烯含量mol%	实例28	对比实例22	实例29	对比实例23
		9.0	9.0	3.8	3.8
树脂特性	特性粘度 [η] dl/g	2.0	2.0	2.2	2.2
	熔点(Tm)℃	122	122	142	142
	立构规整指数 (P) mol%	97.6	97.6	97.9	97.9
	沸騰醚抽提物 wt. %	1.2	1.2	0.5	0.5
	热封温度℃	111	116	129	136
薄膜质量	防粘性 N/m ²	23	22	18	15
	滑爽特性 tanθ	0.28	0.26	0.22	0.19
	光雾度%	2.1	3.2	1.8	1.5
	拉伸模量MPa	661	490	1200	1100
	22 × HST - 1700	592	702	988	1142

工业应用

按照本发明，所得到的的是具有高韧性及良好热封性的基于丙烯的聚合物及它们的薄膜。

5 与线性低密度聚乙烯的热封性相比，本发明的基于丙烯的聚合物和基于丙烯的聚合物组合物具有优良的低温热封性，而不影响聚丙烯树脂固有的良好的特性，同时还具有平衡的韧性及热封性。此外，它们的薄膜不发粘，具有显著改进的防粘结性及滑爽性能，但仍然保持了聚丙烯树脂薄膜所固有的优良性能，如高韧性、高透明度及良好的防潮性。而且，该聚合物及聚合物组合物的可模塑性具有较大提高。

10 而且，本发明的基于丙烯的树脂适合用作层压材料和共挤出叠层薄膜的密封层。此外，由于它们具有优良的低温热封性、防粘结性、滑爽特性和韧性，它们适用于普通纤维、片材、模塑品及甚至包含至少一层树脂层的层压材料。

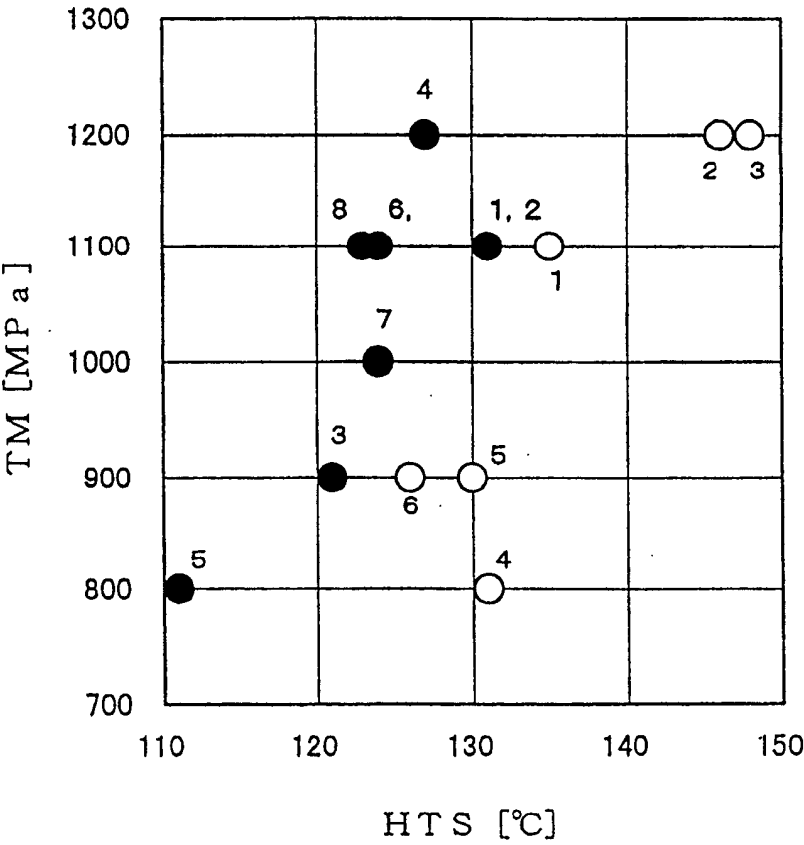


图 1