

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88109228.2

[51]Int.Cl⁵

C08F110/06

[45]授权公告日 1994 年 10 月 5 日

[24]颁证日 94.7.26

[21]申请号 88109228.2

[22]申请日 88.12.15

[30]优先权

[32]87.12.15[33]JP[31]315,204 / 87

[32]87.12.15[33]JP[31]315,205 / 87

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 木冈护 山田雅也 石山正信

中野政男 丰田昭德

C08F 4 / 58

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C08J 5 / 18

代理人 齐曾度

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 聚丙烯的生产方法

[57]摘要

聚丙烯的生产方法,其包括在催化剂的存在下预聚 3-甲基丁烯-1,预聚 3-甲基丁烯-1 的量对每克固体钛催化剂为 0.1 至 100 克,然后,在预聚过程中使用的催化剂的存在下,聚合丙烯或将丙烯和 α -烯烃共聚直至单体或聚合的单体的量为预聚 3-甲基丁烯-1 的量的 1000 至 100000 倍。本发明还提供具有优异透明性能,透明性或刚性损失极少的拉伸聚丙烯薄膜。

权利要求书

1. 生产聚丙烯的方法，包括在下述组分形成的催化剂体系的存在下预聚 3-甲基丁烯-1，得到经过预聚合的催化剂；

(A) 含镁、钛、卤素和多羧酸酯作为主成分的固体钛催化剂组分，

(B) 有机铝化合物，和

(C) 由通式 $R_nSi(OR^1)_{4-n}$ 表示的有机硅化合物，其中 R 和 R^1 代表烷基，和 $0 < n < 4$ ；

预聚的 3-甲基丁烯-1 的量对每克固体钛催化剂为 0.1 至 100 克，然后在经过预聚合的催化剂的存在下，将丙烯聚合或将丙烯和 α -烯烃共聚，直至聚合的单体或各单体的量为预聚的 3-甲基丁烯-1 量的 1000 至 100000 倍。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中预聚的 3-甲基丁烯-1 的量对每克钛催化剂组分 (A) 为 0.5 至 50 克。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中预聚的 3-甲基丁烯-1 的量对每克钛催化剂组分 (A) 为 1 至 20 克。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中单体或聚合的单体的量为预聚的 3-甲基丁烯-1 量的 1000 至 30000 倍。

5. 根据权利要求 2 的方法，其中单体或聚合的单体的量为预聚 3-甲基丁烯-1 量的 1000 至 30000 倍。

本发明涉及一种具有优异透明性能的聚丙烯的生产方法，该方法包括使用特定的催化剂体系预聚 3-甲基丁烯-1，然后在预聚过程中所用催化剂的存在下将丙烯聚合或将丙烯和 α -烯烃共聚。本发明还涉及一种具有优异透明性能的拉伸聚丙烯薄膜，其透明性和刚性几乎不变差，该薄膜是通过至少单向拉伸含有持定量的 3-甲基丁烯-1 聚合物的聚丙烯而得到的。

人们已经知道，许多丙烯聚合物和丙烯/ α -烯烃共聚物具有很高的定向性指数，以及许多它们的生产方法。

人们还知道，能在很高的催化剂效率下生产丙烯聚合物和丙烯/ α -烯烃共聚物。

为了改善丙烯聚合物和丙烯/ α -烯烃共聚物的透明性能或透明性，人们已经作出了许多尝试。例如，日本专利公开号 80329/1983 公开了一种将苯甲酸钠(作为成核剂)分散在聚丙烯中以改善其透明性的特殊方法。日本专利公开号 12460/1980 公开了一种方法，将 1, 3, 2, 4-二(甲基亚苄基)山梨醇掺在结晶聚丙烯中，增加其透明性。

日本专利公开号 32430/1970 (相应的英国专利 1104665) 公开了含丙烯共聚物的固体聚合物模塑组合物的生产方法，所述的组合物至少含有 55% (重量) 的丙烯链节，第二组分的链节是含有 4 至 18 个碳原子的直链 1-烯烃，其含量至多为 35% (重量)，并完全分散在组合物第三组分的聚合物单元中，它是 α -烯烃的均聚物，晶体熔点在 180°C 以上，后者含量至多为 10% (重量)。

该方法包括将丙烯、第二组分和第三组分与立体有择催化剂接触，该催化剂是用有机金属化合物或金属氢化物活化的第四至第六族的过渡金属化合物组成。该专利文献指出，生成组合物的透明性得以改善，并超过聚丙烯树脂，同时又指出 3-甲基戊烯-1、4, 4-二甲基戊烯-1，乙烯基环己烷、3-甲基丁烯-1 特别适合作为第三组分。

美国专利号 4551501 公开了具有优异透明性和刚性的结晶丙烯聚合物的组合物，该组合物包括结晶聚丙烯和至少 6 个碳原子的乙烯基环烷烃的聚合物的混合物，含有 0.05 重量 ppm 至 10000 重量 ppm 的乙烯基环烷烃单元。在该专利的比较例 4 至 6 中，在三氯化钛催化剂和二乙基铝的存在下，将少量 3-甲基丁烯-1 均聚，然后，让大量丙烯均聚，生成含有 0.3 至 2 克的聚 (3-甲基-1-丁烯) (对每克三氯化钛) 的丙烯共聚物；随后将共聚物与丙烯均聚物混合，制备含 2 至 200 重量 ppm 聚 (3-甲基-1-丁烯) 的组合物。从该专利的表 3 可以看出，生产的组合物总的光透射率是极好的。但是，对于在该专利实施例 7 中用类似的方法制备的组合物，含 7ppm 聚 (乙烯基环己烷) 来说，雾度值、光散射指数 (LSI) 和光泽较差。

本发明的目的是生产具有优异透明性能的聚丙烯，特别是既经济又有效的具有优异透明性能的成膜聚丙烯。

本发明的另一个目的是提供一种具有优异透明性能的改进的拉伸聚丙烯。

根据本发明, 第一个目的是通过生产聚丙烯的方法来实现的, 该方法包括由下列组分形成的催化剂体系的存在下预聚 3-甲基-1-丁烯, 得到经过预聚的催化剂:

(A) 含镁、钛、卤素和多羧酸酯作为主成分的固体钛催化剂体系,

(B) 有机铝化合物, 和

(C) 由通式为 $R_nSi(OR)^1$ 表示的有机硅化合物, 其中 R 和 R^1 代表烷基, $0 < n < 4$; 预聚 3-甲基-1-丁烯的量对每克固体钛催化剂为 0.1 至 100 克, 然后, 在经过预聚合的催化剂的存在下, 聚合丙烯或将丙烯和 α -烯烃共聚至聚合单体或各单体的量为预聚的 3-甲基丁烯-1 的量 1000 至 100000 倍。

从现有技术角度出发, 能用上述方法生产具有优异透明性能的成膜聚丙烯, 这是出乎意料的。

本发明的第二个目的是通过至少单向拉伸含 1 至 1000 重量 ppm 的 3-甲基-丁烯-1 的聚合物所得到的拉伸聚丙烯薄膜来实现。

本发明将详细叙述如下。

本发明包括生产聚丙烯的方法, 该方法包括由下列组分形成的催化剂体系的存在下预聚 3-甲基丁烯-1, 得到经预聚的催化剂:

(A) 含镁、钛、卤素和多羧酸酯作为主成分的固体钛催化剂组分,

(B) 有机铝化合物, 和

(C) 由通式 $R_nSi(OR)^1$ 表示的有机硅化合物, 其中 R 和 R^1 代表烷基, $0 < n < 4$; 预聚的 3-甲基丁烯-1 的量对每克固体钛催化剂为 0.1 至 100 克, 然后, 在该经过预聚合的催化剂的存在下聚合丙烯或将丙烯和 α -烯烃共聚至聚合的单体或各单体的量为预聚 3-甲基丁烯-1 量的 1000 至 100000 倍的程度。

用于本发明的催化剂体系的钛催化剂组分 (A) 含有作为主成分的镁、钛、卤素和多羧酸酯。

钛催化剂组分 A 含有比市售卤化镁微晶小的卤化镁。通常, 其比表面积至少为 $3 \text{ 米}^2/\text{克}$, 较好为约 30 至约 $1000 \text{ 米}^2/\text{克}$, 更好为约 100 至 $800 \text{ 米}^2/\text{克}$, 并且, 在室温下用已烷洗涤时, 其组成基本上不改变。当使用如无机或有机化合物之类稀释剂时, 如硅化合物、铝化合物或聚烯烃时,

即使钛催化剂组分的比表面积低于上述特定的范围, 仍将显示出高的性能。最好在钛催化剂组分 (A) 中, 卤素/钛的原子比为约 5 至约 200, 特别是约 5 至约 100; 电子给体/钛的摩尔比为约 0.1 至约 10, 特别是约 0.2 至约 6。镁/钛的原子比为约 1 至约 100, 特别是约 2 至约 50。催化剂组分 (A) 还可进一步含有其它电子给体、金属、元素、官能团等等。

钛催化剂组分 (A) 可以通过如将镁化合物 (或镁金属)、电子给体和钛化合物相互接触而制得; 其它试剂如硅、磷和铝的化合物如希望的话亦可以使用。

钛催化剂组分 (A) 基本上可通过如利用下述日本专利公开号所描述的方法进行生产: 108385/75、126590/75、20297/76、28189/76、64586/76、92885/76、136625/76、87489/77、100596/77、147688/77、104593/77、2580/78、40093/78、40094/78、135102/80、135103/81、811/81、11908/81、18606/81、83006/83、138705/83、138706/83、138707/83、138708/83、138709/83、138710/73、138715/83、23404/85、21109/86、37802/86、37803/86、和 152710/80。生产钛催化剂组分 (A) 的一些方法的例子将简要地描述。

(1) 将固体镁化合物或镁化合物和电子给体的固体络合物与在反应条件下呈液体的钛化合物反应。反应前, 在电子给体和粉末化助剂存在或不存在的条件下, 可将镁化合物或络合化合物磨成粉末, 还可预先与电子给体和/或反应助剂如有机铝化合物或含卤素的硅化合物进行反应。在上述过程中, 电子给体至少要用一次。

(2) 将无还原能力的镁化合物的液体形式的钛与液体钛化合物在电子给体的存在下进行反应, 沉淀出固体钛络合物。

(3) 将 (2) 的产物与钛化合物进行反应。

(4) 将 (1) 或 (2) 的产物与电子给体和钛化合物进行反应。

(5) 固体镁化合物或镁化合物与电子给体的固体络合物与卤素、卤素化合物或芳烃进行反应。反应前, 可将镁化合物或络合化合物在电子给体和

粉末化助剂存在或不存在及在钛化合物存在的条件下磨成粉末, 还可预先与电子给体和/或反应助剂如有机铝化合物或含卤素的硅化合物反应。在上述过程中, 电子给体至少使用一次。

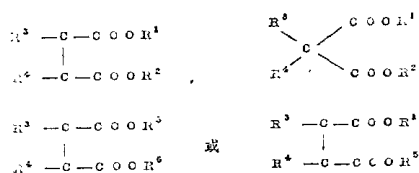
(6) 将 (1)、(2)、(3) 或 (4) 的产物用卤素、卤化物或芳烃进行处理。

(7) 通过与金属氧化物、二烷基镁和含卤素的醇接触获得的反应产物与多羧酸酯和钛化合物接触。

(8) 镁化合物, 如有机酸的镁盐、烷氧基镁或芳氧基镁与多羧酸酯、钛化合物和/或含卤素烃进行反应。

在这些方法中, 使用液体卤化钛以及在使用钛化合物后或使用期间使用卤代烃的为较佳。

可以使用在本发明中钛催化剂组分(A)的一个组分的电子给体是多羧酸酯。较佳的多羧酸酯是由下列化学式表示的骨架构成的化合物:



其中, R^1 代表取代或未取代的烃基, R^2 、 R^5 和 R^6 代表氢原子或取代或未取代的烃基, R^3 和 R^4 代表氢原子或取代或未取代的烃基, 最好 R^3 和 R^4 中至少一个是取代或未取代的烃基, 并且 R^3 和 R^4 可相互连接。在上面定义中的取代的烃基是可含有杂原子如 N、O 或 S 的基团, 例如 C-O-C、COOR、COOH、OH、SO₃H、-C-N-C- 或 NH₂。

特别优选的二羧酸二酯, 其中至少 R^1 和 R^2 之一是至少含有 2 个碳原子的烷基。

具有上述骨架的多羧酸酯的优选例子包括脂肪族多羧酸酯, 例如丁二酸二乙酯、丁二酸二丁酯、甲基丁二酸二乙酯、 α -甲基戊二酸二异丁酯、丙二酸二丁基甲基酯、丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二乙酯、异丙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、苯基丙二酸二乙酯、二乙基丙二酸二乙酯、烯丙基丙二酸二乙酯、二异丁基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、苯基丙二酸二乙酯、二正丁基丙二酸二

乙酯、马来酸二甲酯、马来酸单辛酯、马来酸二异辛酯、马来酸二异丁酯、丁基马来酸二异丁酯、丁基马来酸二乙酯、 β -甲基戊二酸二异丙酯、乙基丁二酸二烯丙酯、富马酸二-2-乙基己酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二异丁酯、二异辛基柠康酸和二甲基柠康酸; 脂肪族多羧酸酯如 1, 2-环己烷羧酸二乙酯、1, 2-环己烷羧酸二异丁酯、四氢化邻苯二甲酸二乙酯和甲基双环(2, 2, 1)庚烯-2, 3-二羧酸二乙酯; 芳香族多羧酸酯, 如邻苯二甲酸单乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸甲乙酯、邻苯二甲酸单异丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸乙基异丁酯、邻苯二甲酸单正丁酯、邻苯二甲酸乙基正丁酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正庚酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸苯基丁基酯、邻苯二甲酸二苯基酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、1, 2, 4-苯三酸三乙酯、1, 2, 4-苯三酸二丁酯; 和杂环多羧酸酯, 如 3, 4-呋喃二羧酸。

包括在钛催化剂组分中的多羧酸酯的其它例子是长链二羧酸酯, 如己二酸二乙酯、己二酸二异丁酯、癸二酸二异丙酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸正辛酯和癸二酸二正乙基己酯。

在这些多羧酸酯中, 较佳的是具有上述通式表示的骨架的那些多羧酸酯。更好的是含有至少 2 个碳原子醇的苯二甲酸酯、马来酸酯或取代的丙二酸酯。特别优选的是含有至少 2 个碳原子醇的苯二甲酸二酯。在沉积电子给体中, 不一定总需要把它用作原材料, 在钛催化剂化合物的制备过程中, 可转变成这种电子给体化合物的化合物, 以及在制备过程中能转换成这种电子给体化合物的化合物都可以使用。

另一个电子给体也可存在于钛催化剂组分中, 但其量必须很少, 因为太多可能产生相反影响。

使用在钛催化剂组分(A)制备中的镁化合物是具有还原能力或不具有还原能力的镁化合物。

具有还原能力的镁化合物的例子包括含有镁-碳键或镁-氢键的镁化合物, 如二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、二戊基镁、二己基镁、二癸基镁、乙基氯化镁、丙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、戊基氯化镁、丁基乙氧基镁、乙

基丁基镁和丁基镁氢化物。可使用在与有机铝形成络合物的这些镁化合物。可能是液体或固体的。不具有还原能力的镁化合物的例子包括卤化镁，如氯化镁、溴化镁、碘化镁和氟化镁；烷氧基卤化镁，如甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、异丙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁和辛氧基氯化镁；芳氧基卤化镁，如苯氧基氯化镁和甲基苯氧基氯化镁；烷氧基镁，如乙氧基镁、异丙氧基镁、丁氧基镁、正辛氧基镁和 2-乙基己氧基镁；芳氧基镁，如苯氧基镁和二甲基苯氧基镁；以及羧酸镁，如月桂酸镁和硬脂酸镁。这些不具有还原能力的镁化合物可以由上述具有还原能力的镁化合物衍生出来的化合物，或是上述具有还原能力的镁化合物在催化剂制备过程中转化的化合物。镁化合物可以是与其它金属的络合化合物，或与其它金属化合物的混合物，或可能是两种或多种这些化合物的混合物。优选选择不具有还原能力镁化合物，并优选的为含卤素的镁化合物。在上述所有优选的镁化合物中，氯化镁、烷氧基氯化镁和芳氧基氯化镁较好。

在固体钛催化剂组分〔A〕制备过程中可供使用的钛化合物是可以得到的各种各样化合物。一般说，化学式为 $Ti(OR)_4X_{4-g}$ (其中 R 是烷基，X 是卤素原子，和 $0 < g < 4$) 的四价钛化合物是优选的。具体的例子包括四卤化钛，如四氯化钛、四溴化钛和四碘化钛；烷氧基三卤化钛，如甲氧基三氯化钛、乙氧基三氯化钛、正丁氧基三氯化钛、乙氧基三溴化钛和异丁氧基三溴化钛；烷氧基二卤化钛，如甲氧基二氯化钛、乙氧基二氯化钛、正丁氧基二氯化钛和乙氧基二溴化钛；三烷氧基-卤化钛，如三甲氧基氯化钛、乙氧基氯化钛、正丁氧基氯化钛和乙氧基溴化钛；四烷氧基钛，如四甲氧基钛、四乙氧基钛和四正丁氧基钛。在这些化合物中，含卤钛化合物，特别是四卤化钛为优选。在上述所有优选的化合物中，以四氯化钛为最宜。这些钛化合物可单独使用或者结合使用，也可在用烃或卤代烃稀释后使用。

使用在钛催化剂组分〔A〕制备过程中的钛化合物、镁化合物和要沉积的电子给体以及任选的化合物，如电子给体（例如，醇、酚或单羧酸），硅化合物或铝化合物的用量随着制备方法的改变而改变，通常不确定，例如对每摩尔镁化合物而言，可使用沉积的电子给体的量为 0.01 至 5 摩尔，和电

子给体为 0.01 至 500 摩尔。

在本发明中，使用由钛催化剂组分〔A〕，有机铝化合物〔B〕和有机硅化合物〔C〕组成的催化剂组分进行聚合反应。

组分〔B〕可包括如：

(i) 在分子中至少含一个或一个以上 Al-C 键的有机铝化合物，如下列通式的有机铝化合物，



其中 R^1 和 R^2 代表一般含 1 至 15 个碳原子的烷基，最好含 1 至 4 个碳原子的烷基，既可相同又可不同；X 代表卤原子，m、n、p 和 q 各自代表 1 至 3 的数，m、n、p 和 q 的总数为 3。

(ii) 由通式 $M^1 AlR^1_4$ 表示的铝和第 I 族的金属的烷基化的络合化合物，其中 M^1 代表 Li、Na 或 K， R^1 如前所定义。

落入上述 (i) 范围内的有机铝化合物的例子是通式为 $R^1_m Al(OR^2)_{3-m}$ 的化合物。

其中， R^1 和 R^2 如前定义，m 最好是 1、5 至 3，通式为 $R^1_m Al(X)_3-m$ 的化合物，其中， R^1 和 X 如前所述，m 最好是 $0 < m < 3$ 的数。

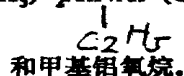
通式为 $R^1_m Al(H)_3-m$ 的化合物，其中 R^1 如前定义，m 是 2 至 3 的数。

和通式为 $R^1_m Al(OR^2)_n X_q$ 的化合物，其中 R^1 、 R^2 和 X 如前定义， $0 < m < 3$ 、 $0 < n < 3$ 、 $0 < q < 3$ 、 $m+n+q=3$ 。

铝化合物 (i) 的具体例子包括三烷基铝，如三乙基铝和三丁基铝；三烯基铝，如三异戊烯基铝；二烷基烷醇铝，如二乙基乙醇铝和二丁基丁醇铝；烷基倍半烷醇铝，如乙基倍半乙醇铝和丁基倍半丁醇铝；含平均组成为 $R^1_{2.5} Al(OR^2)_{0.5}$ 的部分烷氧基化的烷基铝；部分卤代的烷基铝，例如二烷基卤化铝，如二乙基氯化铝，二丁基氯化铝和二乙基溴化铝；烷基倍半卤化铝，如乙基倍半氯化铝，丁基倍半氯化铝和乙基倍半溴化铝；和烷基二卤化铝，如乙基二氯化铝，丙基二氯化铝和丁基二溴化铝；部分氢化的烷基铝，例如二烷基氢化铝，如二乙基氢化铝、二丁基氢化铝；和烷基二氢化铝，如乙基二氢化铝和丙基二氢化铝；和部分烷氧基化和卤化的烷基铝如乙基乙氧基氯化铝，丁基丁氧基氯化铝和乙基乙氧基溴化铝。

$LiAl(C_2H_5)_4$ 和 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 可能作为化合物 (ii) 的具体例子。还可列举作为铝化

合物的那些例子的有机铝化合物，其中两个或更多铝原子是通过氧原子或氮原子连接的，与化合物(i)相类似。具体的例子是 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ ， $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ ， $(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$



在这些例子中，优选的是其中两个或更多铝原子相连接的三烷基铝和烷基铝。

用作催化剂组分(C)的有机硅化合物由下列通式(I)表示：



其中R和R¹代表烷基，和0 < n < 4。

优选的R的例子是烷基、环烷基、芳基、链烯基、卤代烷基和氨基烷基基基，优选R¹的例子是烷基、环烷基、芳基、链烯基和烷氧基烷基基基，nR基团和(4-n)R¹基团各自可能是相同的或不同的。

有机硅化合物(C)的具体例子包括：

三甲基甲氧基硅烷，三甲基乙氧基硅烷，
二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，
二异丙基二甲氧基硅烷，
叔丁基甲基二甲氧基硅烷，
叔丁基甲基二乙氧基硅烷，
叔戊基甲基二乙氧基硅烷，
二苯基二甲氧基硅烷，
苯基甲基二甲氧基硅烷，
二苯基二乙氧基硅烷，
双-邻甲苯基二甲氧基硅烷，
双-间甲苯基二甲氧基硅烷，
双-对甲苯基二甲氧基硅烷，
双-对甲苯基二乙氧基硅烷，
双-乙基苯基二甲氧基硅烷，
二环己基二甲氧基硅烷，
环己基甲基二甲氧基硅烷，
环己基甲基二乙氧基硅烷，
乙基三甲氧基硅烷，
乙基三乙氧基硅烷，
乙烯基三甲氧基硅烷，
甲基三甲氧基硅烷，
正丙基三乙氧基硅烷，
癸基三甲氧基硅烷，
癸基三乙氧基硅烷，

苯基三甲氧基硅烷，
γ-氯代丙基三甲氧基硅烷，
甲基三乙氧基硅烷，
乙基三乙氧基硅烷，
乙烯基三乙氧基硅烷，
叔丁基三乙氧基硅烷，
正丁基三乙氧基硅烷，
异丁基三乙氧基硅烷，
苯基三乙氧基硅烷，
γ-氨基丙基三乙氧基硅烷，
氯代三乙氧基硅烷，
乙基三异丙氧基硅烷，
乙烯基三丁氧基硅烷，
环己基三甲氧基硅烷，
环己基三乙氧基硅烷，
2-降冰片烷三甲氧基硅烷，
2-降冰片烷三乙氧基硅烷，
2-降冰片烷甲基二甲氧基硅烷，
硅酸乙酯，
硅酸丁酯，
三甲基苯氧基硅烷，
甲基三烯丙氧基硅烷，
乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷，
乙烯基三乙酸基硅烷，和
二甲基四乙氧基二硅氧烷。

这些化合物中较佳的是乙基三乙氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、双-对甲苯基二甲氧基硅烷、对-甲苯基甲基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、2-降冰片烷三乙氧基硅烷、2-降冰片烷甲基二甲氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷。

能用于与丙烯共聚的α-烯烃可能是乙烯或含1至12个碳原子的直链或支链α-烯烃。这些α-烯烃的较佳例子是乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、异辛烯-1、和癸烯-1。

在丙烯聚合前或丙烯与α-烯烃共聚前，必须进行3-甲基丁烯-1的预聚合。

在钛催化剂组分(A)，至少部分有机铝化合

物 (B)，以及有机硅化合物 (C) 的存在下，进行预聚合，其用量对每克催化剂组分 (A) 为约 0.1 至约 100 克，较佳为约 0.5 至约 50 克，更佳为 0.5 至 20 克，特别优选为 1 至 20 克。所存在有机铝化合物 (B) 的量为足以聚合每克组分 (A) 的上述的 3-甲基丁烯-1 所需的量，例如，大约为在钛催化剂组分 (A) 中每克原子钛的 0.1 至 300 摩尔，较佳为约 0.5 至约 100 摩尔，特别优选的为约 1 至约 50 摩尔。

一起存在的有机硅化合物 (C) 的量对在固体钛催化剂组分 (A) 中每克原子钛为约 0.1 至约 100 摩尔，较佳为约 0.5 至约 20 摩尔，特别优选的为约 1 至约 10 摩尔。

预聚合最好是在惰性烃介质中进行。预聚合间歇或连续地进行，间歇方法是最有效，因为间歇方法中允许使用比主聚合反应体系高得多的催化剂浓度，因此宁可优选该方法。

以每升惰性烃介质的钛原子计算，在预聚合中合适的钛催化剂组分 (A) 的浓度为约 0.01 至约 200 毫摩尔，较佳为约 0.05 至约 100 毫摩尔。预聚合过程中的温度通常在约 -20 至约 +100℃，较佳为约 -20 至约 +80℃，最佳为 0 至约 40℃。通过一次加入或连续加入预先确定量的 3-甲基丁烯-1 至惰性溶剂中催化剂的悬浮液中进行预聚合反应。分子量控制剂如氢可在预聚合过程中加入。

使用在预聚合中所用的催化剂和部分有机铝化合物 (B) 以及在预聚合中还没有使用过的有机硅化合物 (C) 一起，将丙烯聚合或共聚。

在本发明的方法中，丙烯的聚合或共聚是在气相或液相或如在淤浆中进行的。在淤浆聚合过程中，惰性烃可用作溶剂，或烯烃本身也可用作溶剂。以聚合反应区体积的每升中的钛原子计算，使用的钛催化剂组分 (A) 的量为如约 0.001 至约 0.5 毫摩尔，较佳为约 0.005 至约 0.5 毫摩尔。有机铝化合物 (B) 的量是这样确定的，其中组分 (B) 中金属原子的量对在聚合体系中的组分 (A) 中每摩尔的钛为约 1 至约 2000 摩尔，较佳为约 5 至约 500 摩尔。催化剂组分 (C) 的量，以其中 Si 原子计算对在组分 (A) 中每摩尔的钛原子为约 0 至约 100 摩尔，较佳为约 1~50 摩尔，最佳为约 3~20 摩尔。

催化剂组分 (A)、(B) 和 (C) 可在聚合时

相互接触，或在聚合前接触。在聚合前的接触当中，任意两种组分可接触，或两种或三种的部分相互接触。这些催化剂组分在聚合前的接触可在惰性气体气氛中进行，或在烯烃气氛中进行。

聚合温度较佳在约 20 至约 200℃，更佳为约 50 至约 100℃。聚合压力在大气压至约 100 公斤/厘米² 范围内，较佳为约 2 至约 50 公斤/厘米²。聚合反应可采用间歇、半连续或连续地进行。分两步或更多步进行聚合也是可以的，每步反应条件不同。聚合的丙烯或丙烯和 α -烯烃的量为在预聚合中聚合的 3-甲基丁烯-1 量的 1000 至 100000 倍，较佳为 1000 至 30000 倍。

本发明还包括通过至少单向拉伸含 1 至 1000 重量 ppm，较佳为 1 至 500 重量 ppm，更佳为 10 至 400 重量 ppm，最好在 30 至 400 重量 ppm 的聚丙烯得到的拉伸聚丙烯薄膜。

用来制备本发明拉伸聚丙烯薄膜可含有 1 至 1000 分重量 ppm 的 3-甲基丁烯-1 的聚丙烯，可以如通过本发明上述的方法得到的聚丙烯。

通过首先用上所述的方法生产至少含有 1000 重量 ppm 3-甲基丁烯-1 的聚合物的聚丙烯，然后和不含 3-甲基丁烯-1 的聚丙烯捏合，也可得到聚丙烯。

在聚丙烯中 3-甲基丁烯-1 聚合物的含量为至少 0.1% (重量)，较佳为 0.1 至 50% (重量)，最佳为 0.5 至 10% (重量)。捏合温度可在 140 至 350℃，较佳为 180 至 250℃。能用于上述捏合的聚丙烯可以是丙烯均聚物或丙烯和乙烯或含 4 至 12 个碳原子直链或支链的 α -烯烃的共聚物。别的聚合物、填料、稳定剂和其它添加剂可在上述捏合操作中掺入。

借助通用的已知方法，如横向拉伸、辊压拉伸或管状拉伸，将至少单向拉伸含 1 至 1000 重量 ppm，较佳为 10 至 300 重量 ppm，更佳为 30 至 150 重量 ppm 3-甲基丁烯-1 的聚合物的聚丙烯可得到本发明的拉伸聚丙烯薄膜。

本发明能提供具有高定向性指数，高催化效率和优异透明性能的聚丙烯。由于生产出的聚丙烯只含极少量的催化剂残余物，因此，除去催化剂残余物的操作可以省略，并在聚丙烯的成型中，大大地抑制了模具的腐蚀。

本发明还能提供具有优异透明性能，透明性和

刚性损失被减少的拉伸聚丙烯薄膜。它通过将至少单向拉伸含特定量 3-甲基丁烯-1 聚合物的聚丙烯来生产拉伸聚丙烯薄膜。

通过下面的实施例将更详细地阐明本发明。

实施例 1

钛催化剂组分〔A〕的制备

将无水氯化镁 (7.14 克, 75 毫摩尔)、37.5 毫升癸烷和 35.1 毫升 (225 毫摩尔) 2-乙基己醇在 130℃ 反应 2 小时, 形成一均匀的溶液。向溶液中添加 1.67 克 (11.3 毫摩尔) 邻苯二甲酸酐, 随后通过搅拌将混合物在 130℃ 搅拌一小时, 邻苯二甲酸酐溶于均匀的溶液中。将生成的均匀溶液冷却到室温, 保持在 -20℃ 滴入 200 毫升 (1.8 摩尔) 四氯化钛中, 滴加时间在 1 小时内, 滴完后, 经历 4 小时的升温将混合溶液的温度升至 110℃。当温度达到 110℃ 时, 添加 5.03 毫升 (18.8 毫摩尔) 对苯二甲酸二异丁酯。将混合物搅拌并在此温度下维持 2 小时, 反应 2 小时后, 趁热过滤, 收集固体部分, 并悬浮于 275 毫升四氯化钛中。悬浮液在 110℃ 反应 2 小时, 反应完毕后, 趁热过滤收集固体部分, 并用癸烷和己烷在 110℃ 进行充分洗涤, 直至洗涤液中没有游离钛化合物为止。

储存由上述方法合成的固体钛催化剂组分〔A〕。将其中一部分干燥以检测其催化剂组成。结果表明, 生成的固体钛催化剂组分〔A〕含有 2.6% (重量) 的钛, 58% (重量) 的氯, 18% (重量) 的镁和 12.4% (重量) 的邻苯二甲酸二异丁酯。

预聚合

将 420 毫升纯己烷装入用氮吹洗过的 2 升的高压釜中, 冷却到 0℃, 然后将 50 毫摩尔三乙基铝, 10 克 3-甲基丁烯-1, 10 毫摩尔三甲基甲氧基硅烷和 5 毫摩尔钛催化剂组分〔A〕(以钛原子计算) 加入高压釜中。将高压釜密封后, 在搅拌下于 20℃ 将单体聚合 3 小时。聚合完毕后, 将反应混合物在氮气氛下取出, 除去液体部分, 在癸烷中分离固体部分并制成淤浆。预聚单体的量对每克催化剂为 0.9 克。

聚合

将 100 升纯己烷装入 250 升的高压釜中, 并在丙烷气氛下于室温将 94 毫摩尔三乙基铝, 9.4 毫摩尔环己基甲基二甲氧基硅烷和 1.9 毫摩尔经受

过预聚的催化剂组分〔A〕(以钛原子计算) 加入高压釜中, 在通入 25NL 氢后, 将丙烯在 70℃ 聚合 2 小时。在聚合期间, 压力维持在 7 公斤/厘米²·表压。

聚合完毕后, 过滤含生成聚合物的淤浆, 并将其分离成白色粉末状聚合物和液体部分。干燥后, 白色粉末状聚合物为 57.9 公斤。该聚合物用沸腾正戊烷抽提后剩余物为 98.8%, MFR 为 2.6 分克/分, 表观密度为 0.46 克/毫升。

鉴于这样的事实, 在预聚合期间分离部分钛, 聚合 14900 克丙烯 (每克催化剂)。因此, 聚 (3-甲基丁烯-1) 的含量为 60 重量 ppm。

双轴向拉伸薄膜的制备

将 100 重量分生成的含聚 (3-甲基丁烯-1) 的聚丙烯与 0.1 重量分硬脂酸钙, 0.1 重量分 BHT (2, 6-二叔丁基羟基甲苯) 和 0.1 重量分 Irganox 1010 (由 Ciba-Geigy 生产的抗氧剂, 四 (亚甲基-3 (3', 5'-二叔丁基羟基苯基) 丙酸酯) - 甲烷) 用作稳定剂在 Henschel 混合器中混合, 随后, 利用具有 65 毫米圆柱直径的挤塑机, 在 220℃ 捏合温度进行造粒。

利用圆柱直径为 90 毫米的片材挤塑机在 280℃ 挤塑制成的粒子, 借助在 30℃ 的冷辊制成 1.5 毫米厚的片材。利用拉幅式连续的双轴向拉伸装置, 在 145℃ 将得到的片材纵向拉伸五倍, 随后在拉幅机中于 170℃ 横向拉伸 10 倍, 得到约 20 微米厚的双轴向拉伸薄膜。

薄膜的评价

薄膜的透明性已用前面的雾度和光泽来表示。有时, 由于在薄膜表面的光滑性引起的光线的变异或差异, 这些性能与目视观察的不一致。在本申请中, 透明性由雾度值 (越小越好) 确定, 作为光学性能的透明性能通过目视观察来确定。

(1) 用目视评价透明性能

将五张薄膜 (每张厚 30 微米) 叠置在一起仔细观察透过薄膜来自荧光灯的光线, 透明性能用 5 个等级来评价, 其中 5 为良好, 1 为坏。

(2) 光散射指数 (LST) 由 Toyo seiki co, Lts 制造的 LSI 测试机测量。

(3) 雾度, 根据 ASTM D1003 测量。

(4) 球晶直径。

在双轴向拉伸前片材横断面中球晶的直径由立

体显微镜 (X100) 测量。

片材的球晶尺寸越小, 双轴向拉伸薄膜的透明性能将越好。因此, 经测量能得到具有良好透明性能薄膜的球晶直径才可使用。

(5) 杨氏模量

根据 JISK6781, 在拉出速度 50 米/分, 利用英斯特朗张力试验仪测量薄膜横向的杨氏模量。

实施例 2

钛催化剂组分 (A) 的制备

如实施例 1 所述, 制备的 Ti 催化剂组合 (A), 随后经受预聚合。

预聚合

将纯的正癸烷 (1330 毫升) 加至用氮吹洗过的 2 升的高压釜中, 冷却至 0℃, 随后, 向高压釜添加 150 毫摩尔三乙基铝, 60 克 3-甲基丁烯-1, 150 毫摩尔三甲基甲氧基硅烷和 15 毫摩尔钛催化剂组分 (A) (以钛原子计)。待高压釜密封不透气后, 在搅拌下将单体于 20℃ 聚合 3 小时。聚合完毕后, 取出反应混合物, 除去液体部分, 分离出固体部分, 并在癸烷中制成淤浆。预聚单体的量对每克催化剂为 1.8 克。

丙烯的聚合

将纯的正癸烷 (2.8 升) 加到用氮气充分吹洗过的装有搅拌器的玻璃反应器 (5 升) 中。待温度升至 60℃, 随后将丙烯和氢 (氢含量 0.83% (体积)) 的气体混合物以鼓泡方式通入正癸烷中, 在通入气体混合物的同时, 加入 120 毫摩尔三乙基铝, 12 毫摩尔环己基甲基二甲氧基硅烷和 2.37 毫摩尔钛催化剂组分 (A) (以钛原子计), 丙烯在 60℃ 聚合 2.5 小时。从催化剂添加开始间隔 2.5 小时后, 加入约 5 毫升异丙醇, 终止聚合反应, 同时用氮气替代进料气体。过滤含生成聚合物的正癸烷悬浮液, 固体聚合物用正己烷充分洗涤, 并在减压下在 80℃ 干燥。生成聚合物的量是 1003 克聚合物的熔融指数为 8.5 克/10 分, 因此, 聚合物中的聚 (3-甲基丁烯-1) 含量为 10% (重量)。

双轴向拉伸薄膜的制备

将含聚 (3-甲基丁烯-1) (1.0 重量分) 的生成聚合物, 0.1 重量分硬脂酸钙, 0.1 重量分 BHT 和作为稳定剂的 0.1 分 Irganox 1010 加至 100 重量分聚丙烯中, 该聚丙烯的 II (戊烷抽提剩余物) 为 97.2% 和 MFR 为 1.59 克/10 分。在与实施例 1

相同的条件下, 将混合物造粒并制成片材。在与实施例 1 相同的条件下, 将片材双轴向拉伸, 得到约 20 微米厚度的双轴向拉伸薄膜。

比较例 1

钛催化剂组分 (A) 的制备

用与实施例 1 中同样的方法制备钛催化剂组分 (A)。

预聚合

将纯的己烷 (420 毫升) 加入用氮气吹洗过容积为 2 升的高压釜中, 并冷却至 0℃, 随后, 向高压釜中加入 50 毫摩尔三乙基铝, 50 克 3-甲基丁烯-1, 10 毫摩尔三甲基甲氧基硅烷和 5 毫摩尔钛催化剂组分 (A) (以钛原子计)。待高压釜密封不漏气后, 在搅拌下将单体在 20℃ 聚合 6 小时, 聚合完毕后, 在氮气氛下取出反应混合物, 除去液体部分, 离析固体部分并在癸烷中制成淤浆。预聚单体的量对每克催化剂为 4.1 克。

聚合

将纯癸烷 (100 升) 加入 250 升的高压釜中, 并在室温丙烯气氛下加入 300 毫摩尔三乙基铝, 30 毫摩尔环己基甲基二甲氧基硅烷和 6 毫摩尔经过预聚合的催化剂组分 (A) (以钛原子计)。在通入 25NL 氢气后, 将温度升至 70℃, 将丙烯聚合 30 分钟。在聚合期间压力维持在 7 公斤/厘米²。

表压。

聚合完毕后, 过滤含生成聚合物的淤浆, 分离成白色粉末状聚合物的液体部分。干燥后生成的白色粉末状聚合物的量为 43.4 公斤。聚合物用沸腾正庚烷抽提剩余物为 98.8%, MFR 为 2.8 分克/分, 表观密度为 0.43 克/毫升。

鉴于这样的事实, 在预聚期间分离的部分 Ti 对每克催化剂可聚合 3.540 克丙烯。因此, 生成的聚合物的聚 (3-甲基丁烯-1) 的含量为 1200 重量 ppm。

双轴向拉伸薄膜的制备

将 100 重量分含聚 (3-甲基丁烯-1) 的生成的聚丙烯与 0.1 重量分硬脂酸钙, 0.1 重量分 BHT 和作为稳定剂的 0.1 重量分 Irganox 1010 混合, 随后, 在与实施例 1 相同的条件下进行造粒, 制成片材再双轴向拉伸, 给出具有 30 微米厚度的双轴向拉伸薄膜。

比较例 2

双轴向拉伸薄膜的制备

将 100 重量份聚丙烯粉末〔具有 II (戊烷抽提剩余物)为 97.2%，MFR 为 1.5 克/10 分〕与 0.1 重量分硬脂酸钙 0.1 重量分 BHT 和 0.1 重量分 Irganox 1010 混合，随后将混合物造粒，制成片材再双轴向拉伸，给出具有 30 微米厚度的双轴向拉伸薄膜。

在实施例 1、2 和比较例 1、2 得到的结果列于表 1。(表见文后)

表 1

实施例(EX.) 或比较例 (CEX.)	聚(3-甲基 丁烯-1)的 含 量	双轴向拉伸薄膜的性能				片材的球径 (微米)
		用目视观 察评价的 透明性能	LSI (%)	雾 度 (%)	杨氏模量 (公斤/厘米 ²)	
实施例 1	60	5	1.6	0.4	60000	5
实施例 2	100	5	1.7	0.4	60000	5
比较例 1	1200	2	2.4	0.8	60000	10
比较例 2	0	1	3.7	0.4	60000	30