

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535384 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200780041210. 3

B32B 27/32 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 11. 14

B65D 65/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 10/06 (2006. 01)

312233/2006 2006. 11. 17 JP

C08L 23/10 (2006. 01)

316026/2006 2006. 11. 22 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 05. 06

JP 特开 2003-147135 A, 2003. 05. 21, 说明书第 [0124]-[0130] 段.

(86) PCT申请的申请数据

US 6255425 B1, 2001. 07. 03, 说明书第 2 栏第 57 行 - 第 8 栏第 53 行.

PCT/JP2007/072123 2007. 11. 14

JP 特开 2006-56128 A, 2006. 03. 02, 说明书第 [0012]-[0056] 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/059895 JA 2008. 05. 22

JP 特开平 4-332740 A, 1992. 11. 19, 实施例部分.

(73) 专利权人 三井化学株式会社

US 5637367 A, 1997. 06. 10, 说明书第 2 栏第 22 行 - 第 5 栏第 32 行.

地址 日本东京都

(72) 发明人 冈本胜彦 森亮二 中川贵

审查员 时钢印

梶原孝之

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006. 01)

A61J 1/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 44 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚丙烯类树脂膜及其用途

(57) 摘要

本发明提供一种耐热性优异, 且透明性、柔软性和耐冲击性均优异的适合作为食品及医药品容器的单层和多层的聚丙烯类树脂膜。该厚度为 10 ~ 500 μm 的聚丙烯类树脂膜同时满足下述条件 (1) ~ (3)。(1) 根据 JIS K6781 测定的拉伸弹性模量为 10 ~ 500MPa ;(2) 在 0℃测定的拉伸冲击强度为 50 ~ 1000kJ/m² ;(3) 光线透过率为 85 ~ 99%, 并且在 120℃进行 30 分钟的热水处理后的光线透过率的减少率在 0 ~ 15% 范围内。

1. 一种聚丙烯类树脂膜,其特征在于,由含有下述(A)和(B)的丙烯类聚合物组合物构成,

(A) 满足下述条件(a)的间规聚丙烯聚合物 85 ~ 25 重量份;

(B) 满足下述条件(b)的丙烯- α -烯烃共聚物 15 ~ 75 重量份,其中,(A)和(B)合计为 100 重量份,

(a) 由 ^{13}C -NMR 测定的间规五单元组分率(rrrr 分率)为 90%以上,由差示扫描量热计(DSC)求得的熔点(T_m)为 145°C 以上,丙烯单元的含量超过 90 摩尔%,其中,来自丙烯的结构单元和来自可以任意含有的不包括丙烯的碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃的结构单元的合计为 100 摩尔%,

(b) 含有 55 ~ 90 摩尔%的丙烯单元,其中,该共聚物(B)中的结构单元的总量为 100 摩尔%;并且含有 10 ~ 45 摩尔%的不包括丙烯的选自碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃中的至少 1 种的 α -烯烃单元,其中,丙烯单元和不包括丙烯的碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃单元的合计为 100 摩尔%,根据 JIS K-6721,在 230°C、2.16kg 负荷下测定的 MFR 在 0.01 ~ 100g/10 分钟的范围内,并且满足下述条件(b-1)或(b-2)中的任意一个以上,

(b-1):由 ^{13}C -NMR 法测定的间规三单元组分率(rr 分率)为 60%以上,

(b-2) 在 135°C 十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 和所述 MFR 满足下述关系式,其中,所述 MFR 的单位是 g/10 分钟,在 230°C、2.16kg 负荷下测得,所述特性粘度 $[\eta]$ 的单位为 dL/g,

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)},$$

并且,所述聚丙烯类树脂膜同时满足下述条件(1) ~ (3),且其厚度为 10 ~ 500 μm ,

(1) 根据 JIS K6781 测定的拉伸弹性模量为 10 ~ 500MPa;

(2) 在 0°C 测定的拉伸冲击强度为 50 ~ 1000kJ/m²;

(3) 光线透过率为 85 ~ 99%,并且在 120°C 进行 30 分钟的热水处理前后的光线透过率的减少率在 0 ~ 15% 范围内。

2. 如权利要求 1 所述的聚丙烯类树脂膜,其特征在于:

还满足以下条件(4):

(4) 由差示扫描量热计(DSC)测定的熔点(T_m)为 145°C 以上。

3. 如权利要求 1 所述的聚丙烯类树脂膜,其特征在于:

所述丙烯类聚合物组合物还含有相对于(A)和(B)合计 100 重量份为 1 ~ 100 重量份的满足下述条件(c)的乙烯- α -烯烃共聚物(C),

(c) 含有 50 ~ 99 摩尔%的乙烯单元、1 ~ 50 摩尔%的碳原子数 3 ~ 20 的 α -烯烃单元,其中,该共聚物(C)中的结构单元的总量为 100 摩尔%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯类树脂膜,其特征在于:

该聚丙烯类树脂膜由聚丙烯类树脂构成,所述聚丙烯类树脂的丙烯单元浓度 S_p 为 40 ~ 95 摩尔%、乙烯单元浓度 S_e 为 60 ~ 5 摩尔%、以及碳原子数 4 ~ 10 的 α -烯烃单元浓度 S_α 为 0 ~ 15 摩尔%,其中, $S_p + S_e + S_\alpha = 100$ 摩尔%, $S_p/S_e > 1$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯类树脂膜,其特征在于:

室温可溶于正癸烷的成分 D_{sol} 的特性粘度为 1.5 ~ 4.0dl/g。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯类树脂膜,其特征在于:

采用吹塑法或挤出法成型而制得。

7. 一种多层膜,其特征在于:

以权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的聚丙烯类树脂膜为基材层,在基材层的至少一个表面叠层由聚烯烃类树脂构成的外层而制得。

8. 一种食品用容器,其特征在于:

由权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的聚丙烯类树脂膜构成。

9. 一种食品用容器,其特征在于:

由权利要求 7 所述的多层膜构成。

10. 一种医药用容器,其特征在于:

由权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的聚丙烯类树脂膜构成。

11. 一种医药用容器,其特征在于:

由权利要求 7 所述的多层膜构成。

聚丙烯类树脂膜及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及聚丙烯类树脂膜及其用途,进一步详细而言,涉及与现有公知的聚丙烯类膜相比,耐热性、透明性、柔软性和低温冲击性优异的聚丙烯类膜以及将该膜作为构成层的多层膜。

背景技术

[0002] 使用塑料的材料正在进入仅用现有的丙烯类树脂无法应对的很多个产业领域。在这些产业领域中,食品容器用和医药品容器用膜要求高耐热性、柔软性、低温冲击性和透明性的平衡非常优异的性质。

[0003] 近年来,蒸煮(retort)食品不仅在普通家庭中,在业务领域也开始迅速普及,为此,需求出现能够一次性包装大量食品的包装材料(蒸煮袋)。由于蒸煮食品通常用于长时间常温保存或冷藏/冷冻保存的用途,因此,需要用于该包装材料的膜具有不致使内容物从包装体的热封部破损的高热封强度和耐低温冲击强度。而且,蒸煮食品在填充该食品并密封后,使用100~140℃左右的高温/高压釜进行蒸煮杀菌处理,因此要求能够保持可以耐受上述处理的热封部的耐热性和热封强度,这在食品品质管理方面是必需的。另一方面,高温且短时间的杀菌不仅与作业效率的改善相关,而且还与提高内容物的品质和功能的保持率相关,因此,需求进一步提高蒸煮袋的密封层等所使用的丙烯类树脂的耐热温度(参照专利文献1)。

[0004] 另外,一直以来,作为医药品用容器,大多使用比较柔软的由软质氯乙烯树脂和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂构成的容器。由于这些医疗袋是在滴注时不需要使用通气针的密闭体系,所以具有不存在来自外界气体污染的优点,但是因为由软质氯乙烯树脂构成的容器含有增塑剂和稳定剂等添加剂,所以必须防止其溶出。另外,由于乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂的医药品袋的耐热性差,所以必须进行交联(参照专利文献2~3)。

[0005] 专利文献1:日本特开平09-216640号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2005-053131号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2004-244044号公报

发明内容

[0008] 本发明是鉴于上述那样的现有技术而完成的,其课题在于提供一种耐热性、透明性、柔软性和耐冲击性均优异的单层和多层的聚丙烯类树脂膜。

[0009] 即,本发明的聚丙烯类树脂膜的特征在于,同时满足下述条件(1)~(3),其厚度为10~500 μm ,

[0010] (1) 根据JIS K6781测定的拉伸弹性模量为10~500MPa;

[0011] (2) 在0℃测定的拉伸冲击强度为50~1000kJ/m²;

[0012] (3) 光线透过率为85~99%,并且在120℃进行30分钟的热水处理前后的光线透过率的减少率在0~15%范围内。

- [0013] 上述聚丙烯类树脂膜优选还满足下述条件 (4) :
- [0014] (4) 由 DSC 测定的熔点 T_m 为 145℃ 以上。
- [0015] 上述聚丙烯类树脂膜优选还满足下述条件 (5) :
- [0016] (5) 上述聚丙烯类树脂膜, 由含有下述 (A) 和 (B) 的丙烯类聚合物组合物构成,
- [0017] (A) 满足下述条件 (a) 的间规聚丙烯聚合物 85 重量份 ~ 25 重量份 ;
- [0018] (B) 满足下述条件 (b) 的丙烯 - α - 烯烃共聚物 15 重量份 ~ 75 重量份 (其中, (A) 和 (B) 合计为 100 重量份),
- [0019] (a) 由 ^{13}C -NMR 测定的间规五单元组分率 (rrrr 分率) 为 85% 以上, 由差示扫描量热计 (DSC) 求得的熔点 (T_m) 为 145℃ 以上, 丙烯单元的含量超过 90 摩尔% (其中, 该聚合物 (A) 中的结构单元的总量为 100 摩尔%),
- [0020] (b) 含有 55 ~ 90 摩尔% 的丙烯单元 (其中, 该共聚物 (B) 中的结构单元的总量为 100 摩尔%), 并且含有 10 ~ 45 摩尔% 的选自碳原子数 2 ~ 20 的 α - 烯烃 (不包括丙烯) 中的至少 1 种的 α - 烯烃单元 (其中, 丙烯单元和碳原子数 2 ~ 20 的 α - 烯烃 (不包括丙烯) 单元的合计为 100 摩尔%), 根据 JIS K-6721, 在 230℃、2.16kg 负荷下测定的 MFR 在 0.01 ~ 100g/10 分钟的范围内, 并且满足下述条件 (b-1) 或 (b-2) 中的任意一个以上,
- [0021] (b-1) : 由 ^{13}C -NMR 法测定的间规三单元组分率 (rr 分率) 为 60% 以上,
- [0022] (b-2) 在 135℃ 十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ (dL/g) 和上述 MFR (g/10 分钟, 230℃、2.16kg 负荷) 满足下述关系式,
- [0023] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$ 。
- [0024] 上述丙烯类聚合物组合物优选还含有相对于 (A) 和 (B) 合计 100 重量份为 1 ~ 100 重量份的满足下述条件 (c) 的乙烯 - α - 烯烃共聚物 (C),
- [0025] (c) 含有 50 ~ 99 摩尔% 的乙烯单元、1 ~ 50 摩尔% 的碳原子数 3 ~ 20 的 α - 烯烃单元 (其中, 该共聚物 (C) 中的结构单元的总量为 100 摩尔%)。
- [0026] 上述聚丙烯类树脂膜优选还满足下述条件 (6) :
- [0027] (6) 上述聚丙烯类树脂膜由聚丙烯类树脂构成, 该聚丙烯类树脂的丙烯单元浓度 (S_p) 为 40 ~ 95 摩尔%、乙烯单元浓度 (S_e) 为 60 ~ 5 摩尔%、以及碳原子数 4 ~ 10 的 α - 烯烃单元浓度 (S_a) 为 0 ~ 15 摩尔% (其中, $S_p + S_e + S_a = 100$ 摩尔%, $S_p/S_e > 1$)。
- [0028] 上述聚丙烯类树脂膜优选还满足下述条件 (7) :
- [0029] (7) 室温可溶于正癸烷的成分 (D_{sol}) 的特性粘度为 1.5 ~ 4.0 (dl/g)。
- [0030] 上述聚丙烯类树脂膜优选采用吹塑法或挤出法而成型。
- [0031] 本发明的多层膜以所述聚丙烯类树脂膜为基材层, 在基材层的至少一个表面叠层由聚烯烃类树脂构成的外层而制得。
- [0032] 本发明的食品用容器由上述聚丙烯类树脂膜或上述多层膜构成。
- [0033] 本发明的医药用容器由上述聚丙烯类树脂膜或上述多层膜构成。
- [0034] 发明效果
- [0035] 本发明的聚丙烯类树脂膜的耐热性、透明性、柔软性和低温耐冲击性优异。
- [0036] 如果使用本发明的聚丙烯类树脂膜, 能够得到即使进行高温杀菌 处理膜的透明性也不会下降、且低温耐冲击性和柔软性优异的单层和多层的聚丙烯类树脂膜。
- [0037] 附图说明

[0038] 图 1 是对于本发明的实施例和比较例中记载的间规丙烯聚合物,标绘特定的等温结晶温度 (T_{iso}) 和该温度下的半结晶时间 ($t_{1/2}$) 的关系的图。其中,用粗线围成的部分表示作为本发明的间规丙烯聚合物 (A) 优选性质的不等式 (Eq-1) 区域。另外,为了参考,对于在实施例中没有使用但进入 (A) 范围的聚合物 (AA-2) 也标绘表示。

[0039] 图 2 是对于相当于本发明优选方式的 (A) 成分或 (B) 成分的聚合物 (其中,AA-3、AA-6 不相当于 (A) 成分) 和等规丙烯类聚合物,标绘 MFR 和 $[\eta]$ 的关系的图。其中,用粗线围成的部分表示作为本发明的 (B) 成分的优选性质之一的 (b-2) 区域,虚线表示 (b-2) 的优选范围。

[0040] 具体实施方式

[0041] [聚丙烯类树脂膜]

[0042] 本发明的聚丙烯类树脂膜 (通常指聚丙烯类树脂单层膜,其中,“单层”的用语并不排除叠层该聚丙烯膜以外的层) 是同时满足以下详细描述的条件 (1) ~ (3) 的聚丙烯类树脂膜,优选除条件 (1) ~ (3) 外,还满足选自条件 (4) ~ (7) 中的一个以上的条件,进一步优选除条件 (1) ~ (3) 外,还满足全部条件 (4) ~ (7)。

[0043] 本发明的聚丙烯类树脂膜的厚度为 $10 \sim 500 \mu\text{m}$,优选为 $100 \sim 400 \mu\text{m}$,更优选为 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 。如果在上述范围内,就能够稳定地形成同时具备条件 (1) ~ (3) 的上述聚丙烯类树脂膜。

[0044] < 条件 (1) >

[0045] 本发明的聚丙烯类树脂膜的根据 JIS K6781 测定的拉伸弹性模量为 $10 \sim 500\text{MPa}$ 以下,优选为 $50 \sim 400\text{MPa}$ 。如果拉伸弹性模量偏离该范围,在蒸煮处理 (加压热水杀菌处理) 前后,有时不能维持柔软性。

[0046] < 条件 (2) >

[0047] 本发明的聚丙烯类树脂膜的在 0°C 测定的拉伸冲击强度为 $50 \sim 1000\text{kJ/m}^2$,优选为 $100 \sim 1000\text{kJ/m}^2$ 。拉伸冲击强度不足 50kJ/m^2 时,在由聚丙烯类树脂膜制成的容器中充填食品和医药品、低温保存后落下时,有时会发生内容物的漏液等。

[0048] < 条件 (3) >

[0049] 本发明的聚丙烯类树脂膜的光线透过率为 $85 \sim 99\%$,优选为 $85 \sim 95\%$,并且在 120°C 进行 30 分钟热水处理前后的光线透过率的减少率低于 15% ,优选低于 10% 。在光线透过率低于 80% 的情况下,根据内容物的不同,有时难以通过目测从容器外辨别内容物。另一方面,如果光线透过率超过 95% ,在实用中难以制造同时满足本条件以外的所有条件的本发明的聚丙烯类树脂膜。此外,在热水处理后的光线透过率的减少率为 15% 以上的情况下,由于 121°C 的高温杀菌处理而引起的透明度的下降显著。其中,“光线透过率”可以采用后述的实施例中记载的方法进行测定。另外,“光线透过率的减少率”是从下式算出的值。

[0050]

$$\text{光线透过率的减少率} = \frac{(\text{热水处理前的光线透过率}) - (\text{热水处理后的光线透过率})}{(\text{热水处理前的光线透过率})} \times 100$$

[0051] < 条件 (4) >

[0052] 本发明的聚丙烯类树脂膜的由差示扫描量热计 (DSC) 测定的 T_m 优选为 145°C 以上,更优选为 $145^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$,进一步优选为 $150^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$,特别优选为 154°C 以上 170°C 以

下。如果在上述范围内,耐热性就会优异。

[0053] <条件(5)>

[0054] 构成本发明的聚丙烯类树脂膜的聚丙烯类树脂优选为包括(A)间规聚丙烯聚合物、(B)丙烯- α -烯烃共聚物和根据需要的(C)乙烯- α -烯烃共聚物的聚丙烯类树脂组合物。以下详细说明各成分。

[0055] <(A)间规聚丙烯聚合物>

[0056] 本发明中所使用的间规聚丙烯聚合物(A),只要具有下述特性,可以是均聚聚丙烯,也可以是丙烯-碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)的无规共聚物,还可以是丙烯嵌段共聚物,但优选为均聚聚丙烯或丙烯-碳原子数2~20的 α -烯烃的无规共聚物。特别优选丙烯与乙烯或碳原子数4~10的 α -烯烃的共聚物、丙烯与乙烯及碳原子数4~10的 α -烯烃的共聚物,从耐热性的观点等出发,特别优选均聚聚丙烯。

[0057] 其中,作为丙烯以外的碳原子数2~20的 α -烯烃,可以列举乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、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。并且,通常相对于碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)单元的合计100摩尔%,丙烯单元的含量超过90摩尔%,优选为91摩尔%以上。换言之,本发明的间规聚丙烯聚合物(AA),通常含有超过90摩尔%、且100摩尔%以下的量的丙烯单元和0摩尔%以上、且低于10摩尔%的量的碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)单元(其中,丙烯单元和碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)单元的合计为100摩尔%),特别优选含有91摩尔%以上、100摩尔%以下的量的丙烯单元和0摩尔%以上、9摩尔%以下的量的碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)单元。

[0058] 在间规聚丙烯聚合物(A)是丙烯- α -烯烃无规共聚物的情况下,碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)单元的含量为0.3~7摩尔%,优选为0.3~6摩尔%,更优选为0.3~5摩尔%。

[0059] 本发明中所使用的间规聚丙烯聚合物(A),由NMR法测定的间规五单元组分率(rrrr分率、五单元组间规性)为85%以上,优选为90%以上,更优选为93%以上,进一步优选为94%以上,rrrr分率在该范围内的间规聚丙烯聚合物(A)的成型性、耐热性和透明性优异,作为结晶性聚丙烯的特性良好,因而优选。其中,rrrr分率的上限没有特别限定,但在100%以下,通常例如为99%以下。

[0060] 该间规五单元组分率(rrrr分率)如下所述进行测定。

[0061] rrrr分率由 ^{13}C -NMR谱中的Pr_{rrrr}(来自丙烯单元5个单元连续间规结合的部位中的第3单元的甲基的吸收强度)和P_w(来自丙烯单元的所有甲基的吸收强度)的吸收强度,根据下述式(1)求得。

[0062] $\text{rrrr分率}(\%) = 100 \times \text{Pr}_{\text{rrrr}} / \text{P}_{\text{w}} \cdots \cdots (1)$

[0063] NMR测定例如如下所述进行。即,将0.35g试样加热溶解在2.0ml六氯丁二烯中。用玻璃过滤器(G2)对该溶液进行过滤,然后添加氘化苯0.5ml,装入内径为10mm的NMR管中。然后,使用日本电子制GX-500型NMR测定装置,在120℃进行 ^{13}C -NMR测定。累计次数为10000次以上。

[0064] 在135℃十氢化萘中测定间规聚丙烯聚合物(A)的特性粘度 $[\eta]$,希望为0.1~10dL/g,优选为0.5~10dL/g。更优选在0.50~8.00dL/g的范围内,进一步优选在0.95~

8.00dL/g 的范围内,特别优选在 1.00 ~ 8.00 的范围内,更进一步优选在 1.40 ~ 8.00dL/g 的范围内,其中优选在 1.40 ~ 5.00dL/g 的范围内。这样的特性粘度 $[\eta]$ 值的间规丙烯聚合物 (A) 显示良好的流动性,容易与其它成分配合,并且具有能够由所得组合物得到机械强度优异的成型品的趋势。

[0065] 并且,间规丙烯聚合物 (A) 的由差示扫描量热计 (DSC) 测定得到的熔点 (T_m) 为 145℃ 以上,优选为 147℃ 以上,更优选为 150℃ 以上,进一步优选为 155℃ 以上,特别优选为 156℃ 以上。并且, T_m 的上限没有特别限定,通常例如为 170℃ 以下。

[0066] 此外,间规丙烯聚合物 (A) 的熔化热 (ΔH) 为 40mJ/mg 以上,优选为 45mJ/mg 以上,更优选为 50mJ/mg 以上,进一步优选为 52mJ/mg 以上,特别优选为 55mJ/mg 以上。

[0067] 利用差示扫描量热计的测定例如如下所述进行。将 5.00mg 左右的试样填装在专用铝盘中,使用 PerkinElmer 公司生产的 DSCPyris1 或 DSC7,根据以 320℃ /min 由 30℃ 升温到 200℃、在 200℃ 保持 5 分钟后、以 10℃ /min 由 200℃ 降温到 30℃、再在 30℃ 保持 5 分钟后、接着以 10℃ /min 进行升温时的吸热曲线,求得熔点 (T_m) 和熔化热 (ΔH)。此外,在 DSC 测定时检测出多个峰的情况下,将最高温侧检测出的峰定义为熔点 (T_m)。

[0068] 熔点 (T_m) 在该范围内的间规丙烯聚合物 (A) 的成型性、耐热性和机械特性优异,作为结晶性的聚丙烯的特性良好,因而优选。通过使用如后所述的催化剂体系,设定如后所述的聚合条件,能够制造熔点 (T_m) 在该范围内的间规丙烯聚合物 (A)。

[0069] 间规丙烯聚合物 (A),在以通过差示扫描量热计 (DSC) 测定求得的等温结晶温度为 T_{iso} 、等温结晶温度 T_{iso} 下的半结晶时间为 $t_{1/2}$ 的情况下,在 $110 \leq T_{iso} \leq 150$ (℃) 的范围内,满足下述式 (Eq-1),

$$[0070] \quad 1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \dots \dots (Eq-1)$$

[0071] 优选满足下式 (Eq-2),

$$[0072] \quad 1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 3.71 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \dots \dots (Eq-2)$$

[0073] 更优选满足下述式 (Eq-3),

$$[0074] \quad 1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 2.23 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \dots \dots (Eq-3)$$

[0075] 通过等温结晶测定求得的半结晶时间 ($t_{1/2}$) 是在以等温结晶过程中的 DSC 热量曲线与基线之间的面积为总热量的情况下,达到 50% 热量的时间 [参照新高分子实验讲座 8 高分子的物性 (共立出版株式会社)]。

[0076] 半结晶时间 ($t_{1/2}$) 的测定如下所述进行。将 5mg 左右的试样填装在专用铝盘中,使用 PerkinElmer 公司生产的 DSCPyris1 或 DSC7,根据以 320℃ /min 由 30℃ 升温到 200℃、在 200℃ 保持 5 分钟后、以 320℃ /min 由该温度 (200℃) 降温到各等温结晶温度、并保持在等温结晶温度而得到的 DSC 曲线求得半结晶时间 ($t_{1/2}$)。此处,半结晶时间 ($t_{1/2}$) 以等温结晶过程开始的时间 (由 200℃ 达到等温结晶温度的时刻) 为 $t = 0$ 而求得。对于本发明所使用的间规丙烯聚合物 (A),可以如上所述求得 $t_{1/2}$,但在某等温结晶温度、例如 110℃ 不发生结晶的情况下,简便地在 110℃ 以下的等温结晶温度取多点进行测定,由其外推值求取半结晶时间 ($t_{1/2}$)。

[0077] 满足上述 (Eq-1) 的间规丙烯聚合物 (A) 与现有的间规丙烯聚合物相比,成型性特别优异。其中,成型性优异是表示在实施注射、吹塑 (inflation)、吹胀 (blow)、挤出或压制等成型的情况下,从熔融状态到固化所需的时间短。另外,这种间规丙烯聚合物 (A) 的成型

周期性、形状稳定性、长期生产性等优异。

[0078] 通过使用如后所述的催化剂体系,设定如后所述的聚合条件,能够制造满足上述条件 (Eq-1) 的间规丙烯聚合物 (A)。

[0079] 作为本发明的间规丙烯聚合物 (A) 的优选形态,除上述优选形态 (满足 $\Delta H \geq 40 \text{mJ/mg}$ 并且满足上述 (Eq-1)) 以外,还可以列举同时满足下述条件 (可溶于正癸烷的部分的量) 的形态。

[0080] 间规丙烯聚合物 (A) 的可溶于正癸烷的部分的量希望为 1(wt%) 以下,优选为 0.8(wt%) 以下,更优选为 0.6(wt%) 以下。该可溶于正癸烷的部分的量是与间规丙烯聚合物 (A) 以及由其得到的成型体的粘连特性密切相关的指标,通常可溶于正癸烷的部分的量少意味着低结晶性成分量少。即,还满足本条件 (可溶于正癸烷的部分的量) 的间规丙烯聚合物 (A) 具备极好的抗粘连特性。

[0081] 因此, (A) 成分最优选的形态之一为下述间规丙烯聚合物,其含有超过 90 摩尔%的量的源自丙烯的结构单元,由 ^{13}C -NMR 测定的间规五单元组分率 (rrrr 分率) 为 85% 以上,并且由 DSC 求出的熔点 (T_m) 为 145°C 以上,熔化热 (ΔH) 为 40mJ/mg 以上,还满足上述 (Eq-1),并且可溶于正癸烷的部分的量为 1wt% 以下。

[0082] 在制造本发明所使用的间规丙烯聚合物 (A) 时,适合使用聚合用催化剂 (cat-1) 或将该催化剂 (cat-1) 载持于颗粒状载体上而形成的聚合用催化剂 (cat-2),但是只要生成的聚合物满足作为间规丙烯聚合物 (A) 的条件,间规丙烯聚合物 (A) 的制造中所使用的催化剂,对该催化剂没有任何限定。上述聚合用催化剂 (cat-1) 包括:

[0083] (I) 下述通式 [1] 所示的交联茂金属化合物,和

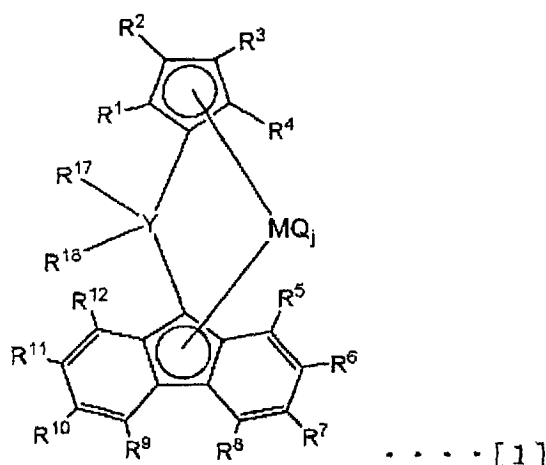
[0084] (II) 选自 (II-1) 有机铝氧化合物、

[0085] (II-2) 与上述交联茂金属化合物 (A) 反应形成离子对的化合物、和

[0086] (II-3) 有机铝化合物

[0087] 中的至少一种以上的化合物。

[0088]



[0089] 在上述通式 [1] 中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 选自氢原子、烷基和含硅基, R^2 与 R^3 可以相互结合形成环, R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 选自氢、烷基和含硅基, R^7 和 R^{10} 这两个基不是氢原子, 选自烷基和含硅基, 各自可以相同也可以不同, 在选自 R^5 与 R^6 、 R^7 与 R^8 、 R^8 与 R^9 、 R^9 与 R^{10} 、和 R^{11} 与 R^{12} 中的一个以上的相邻基组合中, 该相邻基可以相互结合形成环。 R^{17} 和 R^{18} 为氢原

子、碳原子数 1 ~ 20 的烃基或含有硅原子的基,彼此可以相同也可以不同,取代基可以相互结合形成环。M 为 Ti、Zr 或 Hf, Y 为碳, Q 可以从卤素、烃基、阴离子配位基和能够以孤对电子配位的中性配位基中选择相同或不同的组合, j 为 1 ~ 4 的整数。

[0090] (I) 交联茂金属化合物

[0091] 以下表示上述通式 [I] 所示的交联茂金属化合物 (I) (在本说明书中也称为“成分 (I)”) 的具体例子。可以列举：

[0092] 亚环丙基（环戊二烯基）（3,6-二叔苄基）二氯化锆、亚环丁基（环戊二烯基）（3,6-二叔苄基）二氯化锆、亚环戊基（环戊二烯基）（3,6-二叔苄基）二氯化锆、亚环己基（环戊二烯基）（3,6-二叔苄基）二氯化锆、亚环庚基（环戊二烯基）（3,6-二叔苄基）二氯化锆、二苄基亚甲基（环戊二烯基）（3,6-二叔苄基）二氯化锆、二苄基亚甲基（环戊二烯基）（八甲基八氢二苯并苄基）二氯化锆、二正丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二正丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二（2,4,6-三甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二正丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二正丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二（3,5-二甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二正丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,3,6,7-四叔丁基苄基）二氯化锆、二正丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二（4-甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二正丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二萘基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二正丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二（4-叔丁基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二异丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二异丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二（2,4,6-三甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二异丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二异丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二（3,5-二甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二异丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,3,6,7-四叔丁基苄基）二氯化锆、二异丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二（4-甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二异丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二萘基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二异丁基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二（4-叔丁基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、

[0093] 二苄基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆〔此外，也称为1,3-二苄基异丙基（环戊二烯基）(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆，以下省略别名〕、二苄基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二(2,4,6-三甲基苯基)-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二苄基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二苄基-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二苄基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二(3,5-二甲基苯基)-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二苄基亚甲基（环戊二烯基）(2,3,6,7-四叔丁基茚基)二氯化锆、二苄基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二(4-甲基苯基)-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二苄基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二萘基-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二苄基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二(4-叔丁基苯基)-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二苄乙基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二苄乙基亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二苄基-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二(二苄甲基)亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二(二苄甲基)亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二苄基-3,6-二叔丁基茚基)二氯化锆、二(异丙苯基)亚甲基（环戊二烯基）(2,7-二甲基-3,6-二叔丁

基苄基)二氯化锆、二(异丙苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(1-苯基-乙基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(1-苯基-乙基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(环己基甲基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(环己基甲基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(环戊基甲基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(环戊基甲基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、

[0094] 二(萘基甲基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(萘基甲基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(联苯基甲基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(联苯基甲基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(苄基)(正丁基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(苄基)(正丁基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(苄基)(异丙苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(苄基)(异丙苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环丙基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环丙基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环丁基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环丁基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环戊基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环戊基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环己基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环己基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环庚基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、亚环庚基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、

[0095] 二苄基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二甲基-丁基苄基)二氯化锆、二正丁基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二甲基-丁基苄基)二氯化锆、二苄基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二异丙苯基-丁基苄基)二氯化锆、二正丁基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二异丙苯基-丁基苄基)二氯化锆、二苄基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二(三甲基甲硅烷基)-丁基苄基)二氯化锆、二正丁基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二(三甲基甲硅烷基)-丁基苄基)二氯化锆、二苄基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二苯基-丁基苄基)二氯化锆、二正丁基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二苯基-丁基苄基)二氯化锆、二苄基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二苄基-丁基苄基)二氯化锆、二正丁基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二苄基-丁基苄基)二氯化锆、二苄基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二甲基-丁基苄基)二氯化锆、二正丁基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二甲基-丁基苄基)二氯化锆、二苄基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二苄基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二

氯化锆、二（对氯苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对氯苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（间氯苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（间氯苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、

[0096] 二（间三氟甲基-苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（间三氟甲基-苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对三氟甲基-苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对三氟甲基-苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对叔丁基-苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对叔丁基-苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对正丁基-苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对正丁基-苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对联苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对联苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、

[0097] 二（1-萘基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（1-萘基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（2-萘基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（2-萘基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（萘基甲基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（萘基甲基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对异丙基苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（对异丙基苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（联苯基甲基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二（联苯基甲基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二苯基亚硅烷基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆、二苯基亚硅烷基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茚基）二氯化锆等。

[0098] 此外,还可以举出上述记载化合物的“锆”替换为“钪”或“钛”的化合物、或“二氯化物”替换为“二氟化物”、“二溴化物”、“二碘化物”,或“二氯化物”替换为“二甲基”或“甲基乙基”的茂金属化合物等。

[0099] 交联茂金属化合物(I)能够根据公知的方法制造,其制造方法没有特别限定。作为公知的制造方法,可以举出例如本申请人在W02001/27124号和W02004/087775号小册子中记载的制造方法。

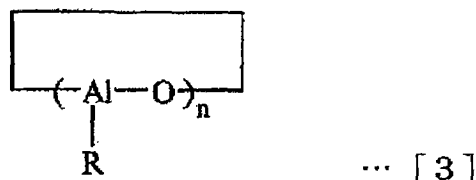
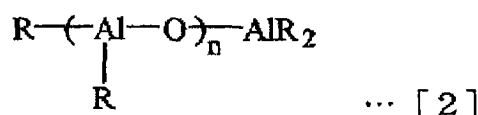
[0100] 上述那样的交联茂金属化合物(I)可以单独使用或组合两种以上使用。

[0101] (II-1) 有机铝氧化合物

[0102] 作为制造间规丙烯聚合物(A)所使用的(II-1)有机铝氧化合物(在本说明书中也称为“成分(II-1)”),可以直接原样使用现有公知的铝氧烷。具体可以举出下述通式[2]

和 / 或通式 [3] 所示的化合物,

[0103]



[0104] 在上述式 [2] 中, R 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的烃基, n 表示 2 以上的整数,

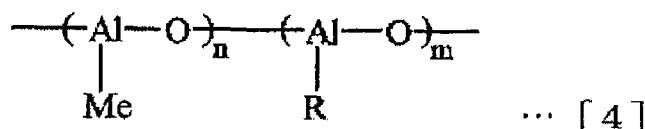
[0105] 在上述式 [3] 中, R 表示碳原子数 1 ~ 10 的烃基, n 表示 2 以上的整数,

[0106] 特别优选利用 R 为甲基、n 为 3 以上、优选为 10 以上的甲基铝氧烷。这些铝氧烷类中, 也可以混入一些有机铝化合物。

[0107] 在本发明中, 可以使用日本特开平 2-78687 号公报例示的苯不溶性的有机铝氧化合物。并且, 还适于利用日本特开平 2-167305 号公报所记载的有机铝氧化合物、日本特开平 2-24701 号公报和日本特开平 3-103407 号公报所记载的具有两种以上烷基的铝氧烷等。其中, “苯不溶性的”有机铝氧化合物是指溶解在 60℃ 的苯中的 Al 成分换算为 Al 原子通常为 10% 以下, 优选为 5% 以下, 特别优选为 2% 以下, 相对于苯为不溶性或难溶性。

[0108] 此外, 作为有机铝氧化合物, 也可以列举下述式 [4] 那样的改性甲基铝氧烷等。

[0109]

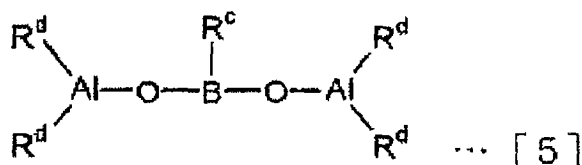


[0110] 在式 [4] 中, R 表示碳原子数 1 ~ 10 的烃基, m、n 分别独立地表示 2 以上的整数。

[0111] 该改性甲基铝氧烷可以使用三甲基铝和除三甲基铝以外的烷基铝进行调制。这样的改性甲基铝氧烷 [4] 通常被称为 MMAO。这样的 MMAO 可以采用 US4960878 和 US5041584 所举出的方法进行调制。另外, 来自 Tosoh Fine Chem 公司等的使用三甲基铝和三异丁基铝调制的 R 为异丁基的制品也以 MMAO、TMAO 的名称进行商业生产。这样的 MMAO 是对各种溶剂的溶解性和保存稳定性得到改善的铝氧烷, 具体而言, 与上述式 [2]、[3] 所示的化合物那样的对苯为不溶性或难溶性的铝氧烷不同, 可以溶于脂肪族烃或脂环族烃。

[0112] 此外, 作为有机铝氧化合物, 还可以列举下述通式 [5] 所示的含硼的有机铝氧化合物。

[0113]

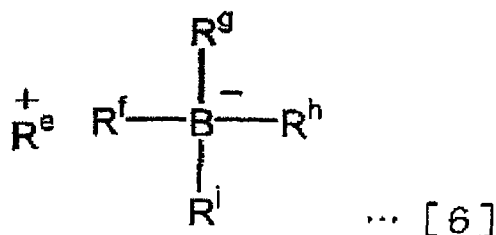


[0114] 式 [5] 中, R^c 表示碳原子数 1 ~ 10 的烃基, R^d 彼此可以相同也可以不同, 表示氢原子、卤原子或碳原子数 1 ~ 10 的烃基。

[0115] (II-2) 与交联茂金属化合物 (a) 反应形成离子对的化合物

[0116] 作为制造间规丙烯聚合物 (A) 所使用的与交联茂金属化合物 (I) 反应形成离子对的化合物 (II-2) (以下有时称为“离子型化合物”或“成分 (II-2)”), 可以举出日本特开平 1-501950 号公报、日本特开平 1-502036 号公报、日本特开平 3-179005 号公报、日本特开平 3-179006 号公报、日本特开平 3-207703 号公报、日本特开平 3-207704 号公报、USP5321106 号等中所记载的路易斯酸、离子型化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物等。另外, 还可以举出杂多化合物和同多化合物。优选采用的离子型化合物是下述通式 [6] 所示的化合物。

[0117]



[0118] 式 [6] 中, 作为 R^{e+} , 可以举出 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、鎓阳离子、环庚三烯基阳离子、具有过渡金属的二茂铁阳离子 (ferrocenium cation) 等。 $R^f \sim R^i$ 彼此可以相同也可以不同, 为有机基, 优选为芳基。

[0119] 作为上述碳鎓阳离子, 具体可以举出三苯基碳鎓阳离子、三 (甲基苯基) 碳鎓阳离子、三 (二甲基苯基) 碳鎓阳离子等三取代碳鎓阳离子等。

[0120] 作为上述铵阳离子, 具体可以举出三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三正丙基铵阳离子、三异丙基铵阳离子、三正丁基铵阳离子、三异丁基铵阳离子等三烷基铵阳离子, N, N-二甲基苯胺阳离子、N, N-二乙基苯胺阳离子、N, N-2,4,6-五甲基苯胺阳离子等 N, N-二烷基苯胺阳离子, 二异丙基铵阳离子、二环己基铵阳离子等二烷基铵阳离子等。

[0121] 作为上述鎓阳离子, 具体可以举出三苯基鎓阳离子、三 (甲基苯基) 鎓阳离子、三 (二甲基苯基) 鎓阳离子等三芳基鎓阳离子等。

[0122] 在上述中, 作为 R^{e+} , 优选为碳鎓离子、铵阳离子等, 特别优选为三苯基碳鎓阳离子、N, N-二甲基苯胺阳离子、N, N-二乙基苯胺阳离子。

[0123] 作为碳鎓盐, 具体可以举出三苯基碳鎓四苯基硼酸盐、三苯基碳鎓四 (五氟苯基) 硼酸盐、三苯基碳鎓四 (3,5-二氟甲基苯基) 硼酸盐、三 (4-甲基苯基) 碳鎓四 (五氟苯基) 硼酸盐、三 (3,5-二甲基苯基) 碳鎓四 (五氟苯基) 硼酸盐等。

[0124] 作为铵盐, 可以举出三烷基取代铵盐、N, N-二烷基苯铵盐、二烷基铵盐等。

[0125] 作为三烷基取代铵盐, 具体可以举出例如三乙基铵四苯基硼酸盐、三丙基铵四苯基硼酸盐、三正丁基铵四苯基硼酸盐、三甲基铵四对甲苯基硼酸盐、三甲基铵四邻甲苯基硼酸盐、三正丁基铵四 (五氟苯基) 硼酸盐、三乙基铵四 (五氟苯基) 硼酸盐、三丙基铵四 (五氟苯基) 硼酸盐、三丙基铵四 (2,4-二甲基苯基) 硼酸盐、三正丁基铵四 (3,5-二甲基苯基) 硼酸盐、三正丁基铵四 (4-三氟甲基苯基) 硼酸盐、三正丁基铵四 (3,5-二氟甲基苯基) 硼酸盐、三正丁基铵四邻甲苯基硼酸盐、二 (十八烷基) 甲基铵四苯基硼酸盐、二 (十八烷基) 甲基铵四对甲苯基硼酸盐、二 (十八烷基) 甲基铵四邻甲苯基硼酸盐、二 (十八烷基) 甲基铵四 (五氟苯基) 硼酸盐、二 (十八烷基) 甲基铵四 (2,4-二甲基苯基) 硼酸盐、二 (十八烷基) 甲基铵四 (3,5-二甲基苯基) 硼酸盐、二 (十八烷基) 甲基铵四 (4-三氟甲基

苯基)硼酸盐、二(十八烷基)甲基铵四(3,5-二三氟甲基苯基)硼酸盐、二(十八烷基)甲基铵等。

[0126] 作为 N, N-二烷基苯胺盐,具体可以举出例如 N, N-二甲基苯胺四苯基硼酸盐、N, N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N, N-二甲基苯胺四(3,5-二三氟甲基苯基)硼酸盐、N, N-二乙基苯胺四苯基硼酸盐、N, N-二乙基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N, N-二乙基苯胺四(3,5-二三氟甲基苯基)硼酸盐、N, N-2,4,6-五甲基苯胺四苯基硼酸盐、N, N-2,4,6-五甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0127] 作为二烷基铵盐,具体可以举出例如二(1-丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、二(环己基)铵四苯基硼酸盐等。

[0128] 此外,也可以无限制地使用本申请人所公开(日本特开 2004-51676 号公报)的离子型化合物。

[0129] 其中,上述那样的离子型化合物(II-2)可以混合两种以上使用。

[0130] (II-3) 有机铝化合物

[0131] 制造间规丙烯聚合物(A)所使用的(II-3)有机铝化合物(在本说明书中也称为“成分(II-3)”),例如可以列举下述通式[7]所示的有机铝化合物、下述通式[8]所示的 IA 族金属与铝的配位烷基化物等。

[0132] $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q, \dots [7]$

[0133] 式[7]中, R^a 和 R^b 彼此可以相同也可以不同,表示碳原子数 1~15、优选为 1~4 的烃基,X 表示卤原子,m 为 $0 < m \leq 3$ 的数、n 为 $0 \leq n < 3$ 的数、p 为 $0 \leq p < 3$ 的数、q 为 $0 \leq q < 3$ 的数,且 $m+n+p+q = 3$ 。

[0134] 作为这样的化合物的具体例,可以举出三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三己基铝、三辛基铝等三正烷基铝,

[0135] 三异丙基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三(2-甲基 丁基)铝、三(3-甲基己基)铝、三(2-乙基己基)铝等三支链烷基铝,

[0136] 三环己基铝、三环辛基铝等三环烷基铝,

[0137] 三苯基铝、三甲苯基铝等三芳基铝,

[0138] 二异丙基氢化铝、二异丁基氢化铝等二烷基氢化铝,

[0139] 通式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中,x、y、z 为正数, $z \leq 2x$) 等所示的异戊二烯基铝等烯基铝,

[0140] 异丁基甲氧基铝、异丁基乙氧基铝等烷基烷氧基铝(alkylaluminium alkoxide),

[0141] 二甲基甲氧基铝、二乙基乙氧基铝、二丁基丁氧基铝等二烷基烷氧基铝,

[0142] 乙基倍半乙氧基铝、丁基倍半丁氧基铝等烷基倍半烷氧基铝(alkylaluminium sesquialkoxide),

[0143] 具有通式 $Ra_{2.5} Al(ORb)_{0.5}$ 等所示的平均组成的被部分烷氧基化的烷基铝,

[0144] 二乙基酚基铝、二乙基(2,6-二叔丁基-4-甲基酚基)铝等烷基芳氧基铝,

[0145] 二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二丁基氯化铝、二乙基溴化铝、二异丁基氯化铝等二烷基卤化铝,

[0146] 乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝、乙基倍半溴化铝等烷基倍半卤化铝,

[0147] 乙基二氯化铝等烷基二卤化铝等被部分卤化的烷基铝,

[0148] 二乙基氢化铝、二丁基氢化铝等二烷基氢化铝，

[0149] 乙基二氢化铝、丙基二氢化铝等烷基二氢化铝等其它被部分氢化的烷基铝，

[0150] 乙基乙氧基氯化铝、丁基丁氧基氯化铝、乙基乙氧基溴化铝等被部分烷氧基化和卤化的烷基铝等。

[0151] $M^2AlR^a_4$ [8]

[0152] 式 [8] 中， M^2 表示 Li、Na 或 K， R^a 表示碳原子数 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烷基。

[0153] 作为这样的化合物，可以例示 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 等。

[0154] 此外，还可以使用与上述通式 [8] 所示的化合物类似的化合物，例如，可以举出利用氮原子使两个以上的铝化合物结合的有机铝化合物。作为这样的化合物，具体可以举出 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 等。

[0155] 从易于得到的角度考虑，作为 (II-3) 有机铝化合物，优选使用三甲基铝、三异丁基铝。

[0156] 并且，上述各成分也可以载持在颗粒状载体上使用。

[0157] (III) 载体

[0158] 根据需要使用的载体 (III) (在本说明书中也称为“成分 (III)”) 是无机或有机化合物，为颗粒状或微粒状的固体。

[0159] 其中，作为无机化合物，优选多孔氧化物、无机卤化物、粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物。

[0160] 作为多孔氧化物，具体可以使用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等，或含有它们的复合物或混合物，例如，可以使用天然或合成沸石、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO 等。其中，优选以 SiO_2 和 / 或 Al_2O_3 为主要成分的物质。

[0161] 此外，上述无机氧化物还可以含有少量的 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氧化物成分。

[0162] 这类多孔氧化物根据种类和制法，其性状也有所不同，希望优选使用的载体的粒径为 3 ~ 300 μm 、优选为 10 ~ 300 μm 、更优选为 20 ~ 200 μm ，比表面积在 50 ~ 1000 m^2/g 的范围内、优选在 100 ~ 700 m^2/g 的范围内，孔隙容积在 0.3 ~ 3.0 cm^3/g 的范围内。这样的载体根据需要可以在 100 ~ 1000 $^{\circ}C$ 、优选在 150 ~ 700 $^{\circ}C$ 进行烧制使用。

[0163] 作为无机卤化物，可以使用 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnBr_2$ 等。无机卤化物可以直接原样使用，也可以用球磨机、振动研磨机粉碎后使用。此外，还可以使用使无机卤化物溶于醇等溶剂中，然后利用析出剂析出为微粒状的析出物。

[0164] 粘土通常以粘土矿物为主要成分而构成。此外，上述离子交换性层状化合物是具有通过离子键等构成的面之间以微弱的结合力平行叠层的结晶结构的化合物，是所含的离子能够交换的化合物。大部分的粘土矿物是离子交换性层状化合物。此外，作为这些粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物，不限于天然产物，也可以使用人工合成物。

[0165] 此外，作为粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物，可以举出粘土、粘土矿物、或六方密堆积型、铋型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型等具有层状结晶结构的离子结晶性化合物等。

[0166] 作为这样的粘土、粘土矿物，可以举出高岭土、膨润土、木节粘土、蛙目粘土、水铝

英石、硅铁石、叶蜡石、云母群、蒙脱石群、蛭石、绿泥石群、坡缕石、高岭石、珍珠陶土、地开石、埃洛石等。作为离子交换性层状化合物,可以举出 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等多价金属的结晶性酸性盐等。

[0167] 这样的粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物,优选为用水银压入法测定的半径 20 Å 以上的孔隙容积为 0.1cc/g 以上、特别优选为 0.3 ~ 5cc/g 的物质。其中,孔隙容积通过使用水银孔隙率计的水银压入法,对孔隙半径 20 ~ 3×10^4 Å 的范围进行测定。在使用半径 20 Å 以上的孔隙容积小于 0.1cc/g 的物质作为载体的情况下,存在难以得到高聚合活性的趋势。

[0168] 优选对粘土、粘土矿物实施化学处理。

[0169] 作为化学处理,可以使用去除表面附着的杂质的表面处理、对粘土的结晶结构产生影响的处理等任何处理。作为化学处理,具体可以举出酸处理、碱处理、盐类处理、有机物处理等。酸处理除了除去表面的杂质以外,还可以通过使结晶结构中的 Al、Fe、Mg 等阳离子溶解析出,从而增大表面积。在碱处理中,粘土的结晶结构受到破坏,使粘土结构发生变化。另外,在盐类处理、有机物处理中,形成离子复合体、分子复合体、有机衍生物等,能够改变表面积和层间距离等。

[0170] 上述离子交换性层状化合物也可以是利用离子交换性,使层间的交换性离子与其它的大体积的离子交换,层间被扩大的状态的层状化合物。这类大体积离子担负着支撑层状结构的支柱的作用,通常被称作“柱 (pillar)”。此外,这种向层状化合物的层间导入其它物质的情况被称作“插入 (intercalation)”。作为插入的客体 (guest) 化合物,可以举出 TiCl_4 、 ZrCl_4 等阳离子性无机化合物, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 等金属醇盐 (R 为烃基等), $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ 等金属氢氧化物离子等。这些化合物可以单独使用或组合两种以上使用。此外,在插入这些化合物时,还可以使 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ 等金属醇盐 (R 为烃基等) 等水解而得的聚合物、 SiO_2 等胶态无机化合物等与之共存。此外,作为“柱”,可以举出将上述金属氢氧化物离子插入层间后,通过加热脱水而生成的氧化物等。其中,优选粘土和粘土矿物,特别优选蒙脱石、蛭石、针钠钙石、带云母和合成云母。

[0171] 粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物可以直接原样使用,也可以在实施球磨、筛分等处理后使用。此外,还可以在重新加水吸附或进行加热脱水处理后使用。并且,可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0172] 在使用离子交换性层状硅酸盐的情况下,除了作为载体的功能之外,还可以利用该离子交换性的性质和层状结构,能够减少烷基铝氧烷这种有机铝氧化合物的使用量。离子交换性层状硅酸盐在自然界中主要作为粘土矿物的主要成分产出,但不特别限于天然产物,也可以是人工合成物。作为粘土、粘土矿物、离子交换性层状硅酸盐的具体例,可以举出高岭石、蒙脱石 (montmorillonite)、锂蒙脱石、膨润土、蒙脱石 (smectite)、蛭石、带云母、合成云母、合成锂蒙脱石等。

[0173] 作为有机化合物,可以举出粒径在 3 ~ 300 μm 范围内、优选在 10 ~ 300 μm 范围内的颗粒状或微粒状固体。具体可以举出以乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数 2 ~ 14 的 α-烯烃为主要成分生成的 (共) 聚合物或以乙烯基环己烷、苯乙烯为主要成

分生成的(共)聚合物,或共聚物,或者使丙烯酸、丙烯酸酯、马来酸酐等极性单体与这些聚合物共聚或接枝聚合而得到的具有极性官能基的聚合物或改性体。这些颗粒状载体可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0174] 另外,制造上述间规丙烯聚合物(A)所使用的烯烃聚合用催化剂,也可以在含有上述各成分的同时,还含有根据需要的后述那样的特定的有机化合物成分(IV)。

[0175] (IV) 有机化合物成分

[0176] 在本发明中,(IV)有机化合物成分(在本说明书中也称为“成分(IV)”)是根据需要为了提高聚合性能和生成聚合物的物性而使用的。作为这样的有机化合物,可以举出醇类、酚性化合物、羧酸、磷化合物和磺酸盐等,但并不限于此。

[0177] 间规丙烯聚合物(A)的制造方法

[0178] 聚合时可以任意选择各成分的使用方法、添加顺序,可以例示如下所述的方法。

[0179] (1) 将成分(I)单独添加到聚合器中的方法。

[0180] (2) 以任意顺序将成分(I)和成分(II)添加到聚合器中的方法。

[0181] (3) 将成分(I)载持于载体(III)上得到催化剂成分,以任意顺序将该催化剂成分和成分(II)添加到聚合器中的方法。

[0182] (4) 将成分(II)载持于载体(III)上得到催化剂成分,以任意顺序将该催化剂成分和成分(I)添加到聚合器中的方法。

[0183] (5) 将成分(I)和成分(II)载持于载体(III)上而得的催化剂成分添加到聚合器中的方法。

[0184] 在上述(2)~(5)的各方法中,可以使各催化剂成分的至少两个以上预先接触。

[0185] 在载持有成分(II)的上述(4)、(5)的各方法中,还可以根据需要以任意顺序添加未被载持的成分(II)。在这种情况下,成分(II)可以相同也可以不同。

[0186] 另外,在上述成分(III)上载持有成分(I)的固体催化剂成分、在成分(III)上载持有成分(I)和成分(II)的固体催化剂成分,可以使烯烃预聚合,也可以在已预聚合的固体催化剂成分上进一步载持催化剂成分。

[0187] 间规丙烯聚合物(A)可以通过在上述那样的烯烃聚合用催化剂的存在下,使丙烯和选自碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)中的至少1种烯烃聚合或共聚而得到。

[0188] 聚合可以采用溶液聚合、悬浮聚合等液相聚合法或气相聚合法中的任一种实施。作为液相聚合法中使用的不活泼烃介质,具体可以举出丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二碳烷、煤油等脂肪族烃,环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环族烃,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃,氯化乙烯、氯苯、二氯甲烷等卤代烃或它们的混合物等,也可以将烯烃本身用作溶剂。

[0189] 使用上述那样的烯烃聚合用催化剂,进行丙烯和选自碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)中的至少1种烯烃的聚合时,成分(I)的用量为,每1升反应容积通常为 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 摩尔,优选为 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 摩尔。

[0190] 成分(II-1)的用量为,成分(II-1)与成分(I)中所有过渡金属原子(M)的摩尔比[(II-1)/M]通常为0.01~5000,优选为0.05~2000。成分(II-2)的用量为,成分(II-2)与成分(I)中所有过渡金属原子(M)的摩尔比[(II-2)/M]通常为1~10,优选为1~5。成分(II-3)的用量为,成分(II-3)中的铝原子与成分(I)中所有过渡金属原子(M)的摩

尔比 [(II-3)/M] 通常为 10 ~ 5000, 优选为 20 ~ 2000。

[0191] 成分 (IV) 的用量为, 在成分 (II) 是成分 (II-1) 的情况下, 摩尔比 [(IV)/(II-1)] 通常为 0.01 ~ 10, 优选为 0.1 ~ 5; 在成分 (II) 是成分 (II-2) 的情况下, 摩尔比 [(IV)/(II-2)] 通常为 0.01 ~ 10, 优选为 0.1 ~ 5; 在成分 (II) 是成分 (II-3) 的情况下, 摩尔比 [(IV)/(II-3)] 通常为 0.01 ~ 2, 优选为 0.005 ~ 1。

[0192] 此外, 使用上述那样的烯烃聚合催化剂的烯烃的聚合温度通常为 -50 ~ +200℃ 的范围、优选为 0 ~ 170℃ 的范围。聚合压力通常为常压 ~ 10MPa 表压, 优选为常压 ~ 5MPa 表压的条件, 聚合反应可以采用间歇式、半连续式、连续式中的任一种方法进行。还可以将聚合分成反应条件不同的两阶段以上进行。得到的烯烃聚合物的分子量可以通过是否使聚合体系中存在氢或改变聚合温度进行调节。此外, 也可以通过使用的成分 (II) 的量进行调节。在添加氢的情况下, 其量为每 1kg 烯烃为 0.001 ~ 100NL 左右比较适当。

[0193] 供给于聚合反应的烯烃是丙烯和选自碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃 (不包括丙烯) 中的 1 种以上的烯烃。作为碳原子数 4 ~ 20 的 α -烯烃, 为碳原子数 4 ~ 20、优选为 4 ~ 10 的直链状或支链状的 α -烯烃, 例如, 为 1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、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。

[0194] <(B) 丙烯- α -烯烃共聚物>

[0195] 丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 是含有丙烯单元的量 55 ~ 90 摩尔%、含有选自碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃 (不包括丙烯) 中的至少一种的烯烃单元的量 10 ~ 45 摩尔%的丙烯- α -烯烃共聚物, 其特征在于, 按照 JIS K-6721, 在 230℃、2.16kg 负荷下测定的 MFR 在 0.01 ~ 100g/分钟 的范围内, 并且满足下述条件 (b-1) 和 (b-2) 中的任一个以上。

[0196] (b-1): 由 ^{13}C -NMR 法测定的间规三单元组分率 (rr) 为 60% 以上。

[0197] (b-2): 在 135℃ 十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ (dL/g) 和根据 JIS K-6721 在 230℃、2.16kg 负荷下测定的 MFR (g/10 分钟) 满足下述关系式:

[0198] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$ 。

[0199] 丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 含有 55 ~ 90 摩尔%量的丙烯单元, 含有 10 ~ 45 摩尔%量的碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃 (不包括丙烯) 单元。

[0200] 其中, 源自丙烯的结构单元、碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃 (不包括丙烯) 单元的合计为 100 摩尔%。

[0201] 此外, 作为碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃 (不包括丙烯), 可以举出乙烯、3-甲基-1-丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、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。特别优选乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯。

[0202] 此外, 如上所述的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 中, 丙烯-乙烯共聚物是优选形态之一。

[0203] 在丙烯-乙烯共聚物的情况下, 来自丙烯的结构单元优选为 10 ~ 35 摩尔%, 更优选为 10 ~ 25 摩尔%。

[0204] 另外, 在上述那样的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 中, 包括丙烯单元、乙烯单元和 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或 1-辛烯的任一种 (有时也称为 HAO 共聚单体) 的结

构单元, 乙烯单元的比例(摩尔%)多于 HAO 共聚单体单元的比例(摩尔%)的丙烯-乙烯-HAO 共聚物是优选形态之一。

[0205] 并且, 作为这些优选范围的聚合物的丙烯-乙烯共聚物或丙烯-乙烯-HAO 共聚物中, 优选上述 (b-1) 和 (b-2) 均得到满足。

[0206] 本发明中使用的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 的根据 JIS K-6721 在 230℃、2.16kg 负荷下测定的 MFR 优选在 0.01 ~ 100g/10 分钟的范围内, 更优选在 0.02 ~ 100g/10 分钟的范围内。

[0207] 本发明中使用的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 优选满足以下 (b-1) 和 (b-2) 中的至少一个。

[0208] (b-1): 由 ^{13}C -NMR 法测定的间规三单元组分率 (rr 分率, 三单元组间规立构性) 为 60% 以上。

[0209] (b-2): 在 135℃ 十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ (dL/g) 和上述 MFR (g/10 分钟, 230℃、2.16kg 负荷) 满足下述关系式:

$$[0210] \quad 1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

[0211] 首先说明条件 (b-1)

[0212] (b-1): 丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 的由 ^{13}C -NMR 法测定的间规三单元组分率 (rr 分率, 三单元组间规立构性) 为 60% 以上, 优选为 70% 以上, 更优选为 75% 以上。rr 分率在该范围内的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 与间规丙烯聚合物 (A) 的相容性良好, 因而优选。

[0213] 满足 (b-1) 的聚合物例如可以使用能够制造间规聚丙烯的催化剂使丙烯与 α -烯烃共聚而得到, 此外, 也可以例如使用如后所述的催化剂制造。

[0214] rr 分率由 ^{13}C -NMR 谱中的 Prr (来自丙烯单元 3 个单元连续间规结合的部位中的第 2 单元的甲基的吸收强度) 和 Pw (来自丙烯单元的所有甲基的吸收强度) 的吸收强度, 根据下述式 (2) 求得。

$$[0215] \quad \text{rr 分率}(\%) = 100 \times \text{Prr} / \text{Pw} \dots \dots (2)$$

[0216] 其中, 在来自 mr 的吸收 (来自丙烯单元的 3 个单元内、至少是间规结合与等规结合两者的吸收, 用于决定 Pmr (吸收强度))、来自 rr 的吸收 (来自丙烯单元 3 个单元连续间规结合的部位中的第 2 单元的甲基的吸收, 用于决定 Prr (吸收强度))、或来自 mm 的吸收 (来自丙烯单元 3 个单元连续等规结合的部位中的第 2 单元的甲基的吸收, 用于决定 Pmm (吸收强度)) 与来自共聚单体的吸收叠加的情况下, 不减去共聚单体成分的贡献而直接计算得出。

[0217] 具体而言, 在日本特开 2002-097325 号公报的 [0018] ~ [0031] 段所记载的“间规立构参数 (SP 值)”的求取方法的说明中, 进行 [0018] ~ [0023] 段, 由第一区域、第二区域、第三区域的信号的积分强度, 根据上述式 (2) 计算求得。

[0218] 并且, 在本发明中, 尤其是 rr_1 值, 具体而言按照日本特开 2002-097325 号公报的 [0018] ~ [0031] 段所记载的“间规立构参数 (SP 值)”的求取方法求得的值优选为 60% 以上, 更优选为 65% 以上, 进一步优选为 70% 以上。 rr_1 值, 换言之是在上述 rr 值的计算中, 在来自 mr 的吸收 (来自丙烯单元的 3 个单元内、至少是间规结合与等规结合两者的吸收, 用于决定 Pmr (吸收强度))、来自 rr 的吸收 (来自丙烯单元 3 个单元连续间规结合的部位中的第 2 单元的甲基的吸收, 用于决定 Prr (吸收强度))、或来自 mm 的吸收 (来自丙烯单元

3 个单元连续等规结合的部位中的第 2 单元的甲基的吸收,用于决定 P_{mm} (吸收强度) 的强度) 与来自共聚单体的吸收叠加的情况下,减去共聚单体成分的贡献的值。

[0219] 在 rr 值和 rr_1 值的测定中, NMR 测定例如如下所述进行。即, 将 0.35g 试样加热溶解在 2.0ml 六氯丁二烯中。用玻璃过滤器 (G2) 对该溶液进行过滤, 然后添加 0.5ml 氘化苯, 装入内径 10mm 的 NMR 管。然后使用日本电子制 GX-400 型 NMR 测定装置, 在 120℃ 进行 ^{13}C -NMR 测定。累积次数为 8000 次以上。

[0220] 下面说明条件 (b-2)。

[0221] (b-2): 本发明中使用的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 的在 135℃ 十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ (dL/g) 和根据 JIS K-6721 在 230℃、2.16kg 负荷下测定的 MFR (g/10 分钟) 满足下述关系式:

$$[0222] \quad 1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

[0223] 更优选满足:

$$[0224] \quad 1.80 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.50 \times \text{MFR}^{(-0.19)}。$$

[0225] 满足该关系式的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 与间规丙烯聚合物 (A) 的相容性良好, 因而优选。

[0226] 满足上述式的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 例如可以使用能够制造间规丙烯的催化剂使丙烯与 α -烯烃共聚而得到, 此外, 也可以例如使用如后所述的催化剂制造。这样的材料与间规丙烯聚合物 (A) 的相容性良好, 因而优选。

[0227] 满足 (b-2) 的丙烯- α -烯烃共聚物与现有的等规丙烯类共聚物相比, $[\eta]$ 相同时显示出较大的 MFR。

[0228] 这在 *Macromolecules* 31, 1335-1340 (1998) 中也有记载, 可以认为这归因于等规聚丙烯的结合点间分子量 (论文中指出为 $M_e = 6900$ (g/mol)) 与间规聚丙烯的结合点间分子量 (论文中指出为 $M_e = 2170$ (g/mol)) 的差异。即可以认为, $[\eta]$ 相同时, 由于具有间规结构, 相对于具有等规结构的材料, 结合点增多, 因此 MFR 增大。

[0229] 如上所述, 满足 (b-1) 和 (b-2) 中任一个以上的 (B) 丙烯- α -烯烃共聚物是具有与具有等规结构的丙烯- α -烯烃共聚物不同的有规立构性的聚合物, 可以认为是具有间规结构的聚合物。因此, 可以认为丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 是与 (A) 成分相容性良好的聚合物。

[0230] 希望丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 在 135℃ 十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1 ~ 10 dL/g, 优选为 0.5 ~ 8.0 dL/g, 更优选为 1.0 ~ 7.0 dL/g, 进一步优选为 1.0 ~ 5.0 dL/g。

[0231] 该丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 采用 X 射线衍射测定的结晶度优选为 20% 以下, 更优选为 0 ~ 15%。

[0232] 该丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 具有单一的玻璃化转变温度, 优选由差示扫描量热计 (DSC) 测定得到的玻璃化转变温度 (T_g) 通常在 0℃ 以下。如果丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 的玻璃化转变温度 (T_g) 在上述范围内, 则耐寒性、低温特性优异。

[0233] 差示扫描量热计例如如下所述进行。将 10.00mg 左右的试样填装在专用铝盘中, 使用 Seiko Instrument 公司生产的 DSC RDC220, 根据以 200℃/min 由 30℃ 升温到 200℃、在 200℃ 保持 5 分钟后、以 10℃/min 从 200℃ 降温到 -100℃、再在 -100℃ 保持 5 分钟后、接着以 10℃/min 进行升温时的吸热曲线, 求得上述玻璃化转变温度 (T_g)。

[0234] 此外,该丙烯- α -烯烃共聚物(B)的利用GPC测定的分子量分布(M_w/M_n ,以聚苯乙烯换算, M_w :重均分子量, M_n :数均分子量)优选为3.5以下,更优选为3.0以下,进一步优选为2.5以下。

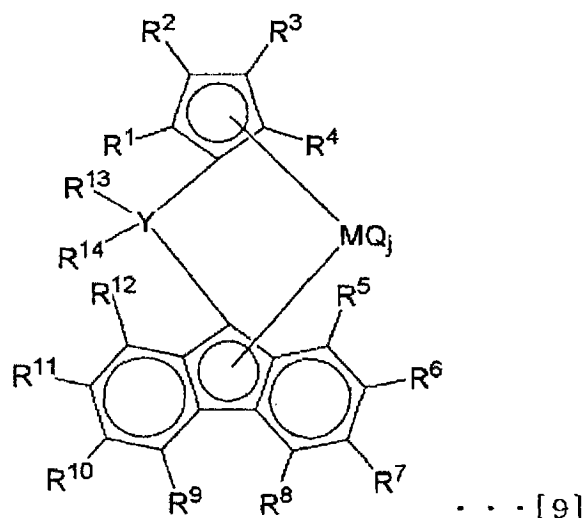
[0235] 本发明中使用的丙烯- α -烯烃共聚物(B)可以通过在烯烃聚合用催化剂的存在下,使丙烯与选自碳原子数2~20的 α -烯烃(不包括丙烯)中的至少一种烯烃聚合而制造,上述烯烃聚合用催化剂包括:

[0236] (I') 下述通式[9]所示的交联茂金属化合物,和

[0237] (II) 选自(II-1)有机铝氧化合物、(II-2)与上述交联茂金属化合物(I')反应形成离子对的化合物、和(II-3)有机铝化合物中的至少1种以上的化合物,

[0238] 但只要满足作为丙烯- α -烯烃共聚物(B)的条件,制造方法也不限于此。

[0239]



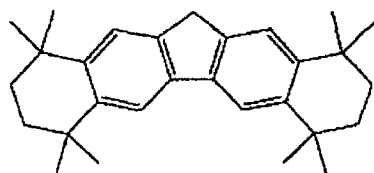
[0240] 式[9]中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 和 R^{12} 为选自氢原子、烷基和含硅基中的原子或基,各自可以相同也可以不同; R^6 和 R^{11} 为选自氢原子、烷基和含硅基中的相同的原子或相同的基团; R^7 和 R^{10} 为选自氢原子、烷基和含硅基中的相同的原子或相同的基团; R^6 、 R^7 、 R^{10} 和 R^{11} 不全部同时为氢原子(即, R^6 、 R^7 、 R^{10} 和 R^{11} 的全部不同时为氢原子); R^2 和 R^3 可以相互结合形成环; $R^5 \sim R^{12}$ 中相邻基之间可以相互结合形成环。

[0241] R^{13} 和 R^{14} 选自碳原子数6~18的芳基、碳原子数1~40的烷基、碳原子数6~40的烷基芳基、碳原子数6~20的氟芳基、碳原子数7~40的氟烷基芳基、碳原子数6~20的氯芳基、碳原子数7~40的氯烷基芳基、碳原子数6~20的溴芳基、碳原子数7~40的溴烷基芳基、碳原子数6~20的碘芳基和碳原子数7~40的碘烷基芳基,各自可以相同也可以不同, R^{13} 和 R^{14} 中的至少一个选自碳原子数7~18的芳基、碳原子数6~20的氯芳基、碳原子数7~40的氯烷基芳基、碳原子数6~20的溴芳基、碳原子数7~40的溴烷基芳基、碳原子数6~20的碘芳基、碳原子数7~40的碘烷基芳基和碳原子数7~40的氟烷基芳基; M 为Ti、Zr或Hf; Y 为碳或硅; Q 为选自卤素、烷基、碳原子数10以下的中性、共轭或非共轭二烯、阴离子配位基和能够以孤对电子配位的中性配位基中的相同或不同的组合; j 为1~4的整数。

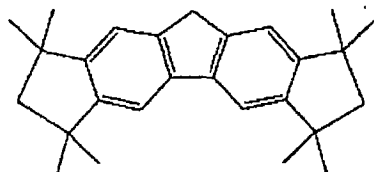
[0242] 下面,列举上述通式[9]所示的交联茂金属化合物(在本说明书中也称为“成分(I')”)的具体例,但并非由此特别限定本发明的范围。其中,这里的八甲基八氢二苯并芴

指的是式 [10] 所示的结构,八甲基四氢二环戊二烯并芴指的是式 [11] 所示的结构,二苯并芴指的是式 [12] 所示的结构。

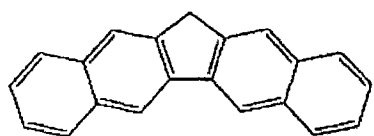
[0243]



... [10]



... [11]



... [12]

[0244] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、

[0245] 二(对溴苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对溴苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对溴苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对溴苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、二(对溴苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、二(对溴苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对溴苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、

化锆、二（对溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-（三甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二（对溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-（二甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二（对溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,3,6,7-四叔丁基苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二叔丁基苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（八甲基八氢二苯并苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（八甲基四氢二环戊二烯并苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（二苯并苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-（三甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,7-（二甲基苯基）-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆、二（间溴苯基）亚甲基（环戊二烯基）（2,3,6,7-四叔丁基苄基）二氯化锆、

[0246] 二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对碘苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基苄基)二氯化锆、

[0247] 二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)

基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基苄基)二氯化锆、

[0248] 二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基苄基)二氯化锆、

[0249] 二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并苄基)二氯化锆、二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并苄基)二氯化锆、二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(对联苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,

7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二(3,5-二(三氟甲基)-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基苄基)二氯化锆、

[illegible]

化锆、二(5-氯萘基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、

[0251] 苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、

[0252] 苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、苯基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(对氯苯基)亚甲基

(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、

[0253] 萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、萘基(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基芴基)二氯化锆、

[0254] (对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、

化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基四氢二环戊二烯并苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(二苯并苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(三甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-(二甲基苯基)-3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、(对甲苯基)(间三氟甲基-苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,3,6,7-四叔丁基苄基)二氯化锆等。

[0255] 此外,将上述记载化合物的“锆”替换为“钪”或“钛”的化合物、或“二氯化物”替换为“二氟化物”、“二溴化物”、“二碘化物”,或“二氯化物”替换为“二甲基”或“甲基乙基”的茂金属化合物等也同样是通式 [9] 所示的茂金属化合物。

[0256] 上述交联茂金属化合物(I')可以通过参考公知的方法进行制造。作为公知的制造方法,可以举出例如本申请人在 W004/029062 号小册子中记载的制造方法。

[0257] 上述那样的茂金属化合物可以单独使用或组合两种以上使用。

[0258] 作为制造丙烯- α -烯烃共聚物(B)所使用的(II-1)有机铝氧化合物,可以使用与制造上述间规丙烯聚合物(A)所使用的(II-1)有机铝氧化合物同样的有机铝氧化合物。

[0259] 作为制造丙烯- α -烯烃共聚物(B)所使用的(II-2)与交联茂金属化合物(I')反应形成离子对的化合物,可以使用与制造上述间规丙烯聚合物(A)所使用的(II-2)与交联茂金属化合物(I)反应形成离子对的化合物同样的化合物。

[0260] 作为制造丙烯- α -烯烃共聚物(B)所使用的(II-3)有机铝化合物,可以使用与制造上述间规丙烯聚合物(A)所使用的(II-3)有机铝化合物同样的有机铝化合物。

[0261] 并且,上述各成分也可以载持在颗粒状载体上使用。根据需要使用的载体,可以使用与制造上述间规丙烯聚合物(A)所使用的载体同样的载体。

[0262] 丙烯- α -烯烃共聚物(B)的制造方法

[0263] 在聚合时,可以任意选择各成分的使用方法、添加顺序,可以例示下述方法。

[0264] 以任意顺序将成分(I')和成分(II)添加到聚合器中的方法。

[0265] 在上述方法中,也可以使各催化剂成分中的至少两个以上预先接触。

[0266] 使用如上所述的烯烃聚合用催化剂进行烯烃聚合时,成分(I')的用量为,每1升反应容积通常为 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 摩尔,优选为 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 摩尔。

[0267] 成分(II-1)的用量为,成分(II-1)与成分(I')中所有过渡金属原子(M)的摩尔比[(II-1)/M]通常为 $0.01 \sim 5000$,优选为 $0.05 \sim 2000$ 。成分(II-2)的用量为,成分(II-2)中的铝原子与成分(I')中所有过渡金属(M)的摩尔比[(II-2)/M]通常为 $1 \sim 1000$,优选为 $1 \sim 500$ 。成分(II-3)的用量为,成分(II-3)与成分(a)中过渡金属(M)的

摩尔比 [(II-3)/M] 通常为 1 ~ 10000, 优选为 1 ~ 5000。

[0268] 丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 是在如上所述的烯烃聚合用催化剂的存在下, 使丙烯与选自碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃 (不包括丙烯) 中的至少一种烯烃在通常液相下共聚。此时, 一般使用烃溶剂, 但也可以将 α -烯烃用作溶剂。作为烃溶剂, 具体可以举出与上述相同的烃溶剂。共聚可以采用分批法或连续法中的任一种方法实施。

[0269] 作为能够在聚合中使用的 α -烯烃, 可以举出例如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、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。 α -烯烃可以一种单独使用或者两种以上组合使用。

[0270] 在使用烯烃聚合用催化剂、采用分批法实施共聚的情况下, 聚合体系内的茂金属化合物的浓度为, 每 1 升的聚合容积, 用量通常为 0.00005 ~ 1 毫摩尔, 优选为 0.0001 ~ 0.50 毫摩尔。

[0271] 而反应时间 (共聚采用连续法实施的情况下的平均滞留时间) 因催化剂浓度、聚合温度等条件而有所不用, 通常为 5 分钟 ~ 3 小时, 优选为 10 分钟 ~ 1.5 小时。

[0272] 上述丙烯与选自碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃 (不包括丙烯) 中的至少一种烯烃分别以能够得到如上所述的特定组成的丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 的量向聚合体系供给。另外, 在共聚时, 也可以使用氢等分子量调节剂。

[0273] 如果如上操作使丙烯与选自碳原子数 2 ~ 20 的 α -烯烃 (不包括丙烯) 中的至少一种烯烃共聚, 则丙烯- α -烯烃共聚物 (B) 通常作为含有其的聚合溶液而得到。用常规方法对该聚合溶液进行处理, 得到丙烯- α -烯烃共聚物 (B)。

[0274] 共聚反应通常在温度为 40 ~ 200℃、优选为 40℃ ~ 180℃、更优选为 50℃ ~ 150℃ 的范围内, 压力为大于 0 ~ 10Mpa、优选为 0.5 ~ 10Mpa、更优选为 0.5 ~ 7Mpa 的范围内条件下进行。

[0275] < 乙烯- α -烯烃无规共聚物 (C) >

[0276] 作为本发明中使用的乙烯- α -烯烃无规共聚物 (C), 希望乙烯- α -烯烃共聚物含有 50 ~ 99 摩尔% 量的乙烯单元, 含有 1 ~ 50 摩尔% 量的乙烯以外的碳原子数 3 ~ 20 的 α -烯烃单元 (乙烯与 α -烯烃的合计为 100 摩尔%)。

[0277] 优选含有 60 ~ 95 摩尔% 量的乙烯单元, 含有 5 ~ 40 摩尔% 量的乙烯以外的碳原子数 3 ~ 20 的 α -烯烃单元 (乙烯与 α -烯烃的合计为 100 摩尔%), 密度为 910 ~ 850kg/m³, 根据 JIS K-6721 在 190℃、2.16kg 负荷下测定的 MFR 在 0.01 ~ 100g/10 分钟的范围内。

[0278] 更优选含有 80 ~ 95 摩尔% 量的乙烯单元, 含有 5 ~ 20 摩尔% 量的乙烯以外的碳原子数 3 ~ 20 的 α -烯烃单元 (乙烯与 α -烯烃的合计为 100 摩尔%), 密度为 900 ~ 860kg/m³, 根据 JIS K-6721 在 190℃、2.16kg 负荷下测定的 MFR 在 0.05 ~ 10g/10 分钟的范围内。

[0279] 与乙烯共聚的 α -烯烃是碳原子数 3 ~ 20 的 α -烯烃, 具体可以举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、4-甲基-1-戊烯等。其中, 优选碳原子数 3 ~ 10 的 α -烯烃。特别优选丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯。这些 α -烯烃

可以单独使用或组合两种以上使用。

[0280] 并且,在不损害本发明目的的范围内,乙烯- α -烯烃无规共聚物(C),除这些单元外,还可以含有其它的聚合性单体单元。

[0281] 作为这种其它的聚合性单体,可以举出例如苯乙烯、乙烯基环戊烯、乙烯基环己烷、乙烯基降冰片烷等乙烯基化合物类,乙酸乙烯酯等乙烯基酯类,马来酸酐等不饱和有机酸或其衍生物,丁二烯、异戊二烯、戊二烯、2,3-二甲基丁二烯等共轭二烯类,1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、二环戊二烯、环己二烯、二环辛二烯、亚甲基降冰片烯、5-乙烯基降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、6-氯甲基-5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,3-二异亚丙基-5-降冰片烯、2-亚乙基-3-异亚丙基-5-降冰片烯、2-丙烯基-2,2-降冰片二烯等非共轭多烯类等。其中,不含非共轭二烯、非共轭多烯的聚合性单体也是优选的形态之一。

[0282] 乙烯- α -烯烃无规共聚物(C),可以含有10摩尔%以下、优选5摩尔%以下、更优选3摩尔%以下的量的这样的其它的聚合性单体单元。

[0283] 作为乙烯- α -烯烃无规共聚物(C),具体可以举出乙烯-丙烯无规共聚物、乙烯-1-丁烯无规共聚物、乙烯-丙烯-1-丁烯无规共聚物、乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯无规共聚物、乙烯-1-丁烯-1-辛烯无规共聚物、乙烯-4-甲基-1-戊烯无规共聚物、乙烯-1-己烯无规共聚物、乙烯-1-辛烯无规共聚物等。其中,特别优选使用乙烯-丙烯无规共聚物、乙烯-1-丁烯无规共聚物、乙烯-1-丁烯-1-辛烯无规共聚物、乙烯-1-己烯无规共聚物、乙烯-1-辛烯无规共聚物等。这些共聚物也可以两种以上并用。

[0284] 另外,本发明中使用的乙烯- α -烯烃无规共聚物(C)的采用X射线衍射法测定的结晶度通常为40%以下,优选为0~39%,更优选为0~35%。并且,本发明中使用的乙烯- α -烯烃无规共聚物(C)的在135℃十氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 通常为0.1~10dL/g,更优选为0.5~5dL/g。

[0285] 在本发明中,通过使用(C)成分,特别是耐冲击性和透明性的平衡得以提高。

[0286] 如上所述的乙烯- α -烯烃无规共聚物可以使用钒类催化剂、钛类催化剂或茂金属类催化剂等,采用现有公知的方法制造。作为乙烯- α -烯烃无规共聚物(C),可以使用例如市售品,可以使用三井化学株式会社生产的商品名为“TAFMER™”等。

[0287] [聚丙烯类树脂组合物]

[0288] 含有上述间规丙烯聚合物(A)、丙烯- α -烯烃共聚物(B)和根据需要使用的乙烯- α -烯烃无规共聚物(C)的聚丙烯类树脂组合物,可以在根据需要配合抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、成核剂、润滑剂、阻燃剂、抗粘连剂、着色剂、无机和有机填充剂以及各种合成树脂等各种添加剂后,进行熔融混炼,进一步进行造粒,制成粒料。

[0289] 作为本发明中能够使用的聚丙烯树脂,优选含有:

[0290] (A) 上述间规丙烯聚合物 85~25 重量份;

[0291] (B) 上述丙烯- α -烯烃共聚物 15~75 重量份(其中,(A)和(B)的合计为100重量份);和

[0292] 根据需要的(C)上述乙烯- α -烯烃共聚物,相对于上述(A)和(B)合计100重量份,含有(C)1~100重量份。

[0293] 如果各成分的含量在该范围内,能够得到特别是耐热性(膜的 T_m) 优异,并且透明性、柔软性和低温耐冲击性优异的膜,因而优选。

[0294] 另外,在需要制得柔软性良好、低温耐冲击性优异的聚丙烯类树脂膜的情况下,优选含有下述成分的聚丙烯树脂:

[0295] (A) 上述间规丙烯聚合物 80 ~ 25 重量份;

[0296] (B) 上述丙烯- α -烯烃共聚物 20 ~ 75 重量份(其中,(A)和(B)的合计为 100 重量份);和

[0297] 相对于(A)和(B)的合计 100 重量份为 1 ~ 100 重量份的(C)上述乙烯- α -烯烃共聚物。

[0298] 更优选间规丙烯聚合物(A)为 75 ~ 25 重量份,进一步优选为 75 ~ 35 重量份,优选丙烯- α -烯烃共聚物(B)为 25 ~ 75 重量份,更优选为 25 ~ 65 重量份。上述那样的聚丙烯树脂可以采用挤出成型法、吹塑成型法,成型为本发明的聚丙烯类树脂膜。

[0299] <条件(6)>

[0300] 构成本发明的聚丙烯类树脂膜的聚丙烯类树脂的丙烯单元的浓度(S_p)为 40 ~ 95 摩尔%,优选为 45 ~ 90 摩尔%;乙烯单元的浓度(S_e)为 60 ~ 5 摩尔%,优选为 55 ~ 8 摩尔%;碳原子数 4 ~ 10 的 α -烯烃单元的浓度(S_a)为 0 ~ 15 摩尔%,优选为 2 ~ 13 摩尔%(其中, $S_p + S_e + S_a = 100$ 摩尔%, $S_p/S_e > 1$)。其中,这些值是由后述实施例中的测定方法测定的值。如果以这样的浓度范围含有丙烯单元、乙烯单元和碳原子数 4 ~ 10 的 α -烯烃单元,就存在聚丙烯类树脂膜发挥充分的透明性、柔软性、机械强度、耐热性和耐冲击性的趋势。

[0301] <条件(7)>

[0302] 本发明的聚丙烯类树脂膜的室温可溶于正癸烷的成分(D_{sol})的特性粘度 $[\eta]$ 满足 1.5 ~ 4.0dl/g,优选满足 1.5 ~ 3.5dl/g,更优选满足 1.7 ~ 3.2dl/g。如果室温可溶于正癸烷的成分(D_{sol})的特性粘度 $[\eta]$ 在该范围内,就能够得到尤其是耐热性、透明性、低温冲击强度、柔软性和流动性优异,特别是低温冲击性和透明性的平衡优异的聚丙烯类树脂膜。

[0303] [聚丙烯类树脂膜的制造方法]

[0304] 构成本发明的聚丙烯类树脂膜的聚丙烯类树脂,只要是具有丙烯单元的树脂即可,也可以是例如结晶性丙烯聚合物与弹性体的组合物。本发明的聚丙烯类树脂膜,只要满足上述特性,聚丙烯类树脂的制造方法、聚丙烯类树脂的构成及其成型方法等没有特别限定。

[0305] 如果考虑卫生方面和经济方面,作为成型方法,优选使用吹塑法和(共)挤出T模法。即,采用使用挤出机和圆形模具将上述粒料熔融挤出,通过螺旋或狭缝模挤出,通过规定的空气流使其膨胀的吹塑法进行膜的制作。另外,作为冷却方法,有水冷法或空气冷却法。

[0306] 其中,水冷吹塑成型法的条件没有特别限定,成型温度优选为 190 ~ 280℃,水冷温度优选为 10 ~ 60℃。

[0307] 另外,采用使用挤出机和圆形模具将上述粒料熔融挤出,使用衣架形模具和T模具挤出,进行冷却并成型的挤出成型进行膜的制作。在制成多层的情况下,可以使用多层T

模法、干式叠层法、挤出叠层法等。成型条件没有特别限定,成型温度优选为 190 ~ 280℃,冷却辊的冷却温度优选为 10 ~ 80℃。

[0308] [多层膜]

[0309] 本发明的聚丙烯类树脂单层膜,不限于以单层使用,还可以适用于采用共挤出制膜法制造多层膜。本发明涉及以这样的采用共挤出制膜法得到的、以聚丙烯类树脂单层膜为基材层、在基材层的至少一个 表面叠层由聚丙烯类树脂构成的外层而得到的多层膜。

[0310] 从耐热性和层间的熔合性的观点出发,多层膜的优选形态为,在上述本发明的聚丙烯类树脂单层膜的两个外层上叠层厚度 10 ~ 50 μm 、优选 15 ~ 40 μm 的丙烯类树脂(无规、均聚、间规、合金型组合物等)。另外,从阻隔性的观点出发,优选在 2 层上述本发明的聚丙烯单层膜之间叠层有厚度 10 ~ 50 μm 、优选 15 ~ 40 μm 的丙烯类树脂(无规、均聚、间规、合金型组合物等)。

[0311] 此外,关于多层膜的层结构,有时具有 4 层以上的层。没有特别规定,但在厚度为 250 μm 的多层膜的情况下,本发明的聚丙烯类树脂单层膜的厚度优选为 150 μm 以上。如果厚度在该范围内,则柔软性、透明性和耐冲击性的平衡优异。另外,作为层结构,可以具有阻气层和粘合层等,作为阻气层,例如可以列举 PET 层、EVOH 层、环状烯烃聚合物层和铝蒸镀膜,而作为粘合层,可以列举导入有极性基的烯烃聚合物(ADMER)层。

[0312] [食品用和医药用容器的制造方法]

[0313] 由本发明的单层和多层膜构成的食品用和医药品用容器,可以通过采用通常方法将由上述成型方法得到的管状或片状膜裁断,然后进行热封,再采用热封等方法安装口部件等,以制成规定的形状和尺寸而制造。作为膜的热封条件,根据膜的厚度而定,通常优选为 120 ~ 250℃左右的条件。

[0314] [实施例]

[0315] 下面,基于实施例进一步具体地说明本发明,但本发明完全不限于这些实施例。

[0316] 本发明中使用的分析方法如下所述。

[0317] [1] 室温可溶于正癸烷的成分(D_{sol})量

[0318] 在本发明的单层膜 20cm×20cm 上添加正癸烷 200ml,在 145℃下加热 30 分钟使其溶解。经过约 3 小时,冷却至 20℃,原样放置 30 分钟。然后,过滤分离析出物(以下称为“不溶于正癸烷的成分: D_{insol} ”)。将滤液加入约 3 倍量的丙酮中,使溶解在正癸烷中的成分析出(将其称为“析出物(A)”)。过滤分离析出物(A)和丙酮,对析出物(A)进行干燥。并且,即使对滤液侧进行浓缩干燥固化,也未发现残渣。可溶于正癸烷的成分的量根据下式求得。

[0319] 可溶于正癸烷的成分的量(重量%) = [析出物(A)重量 / 样品重量] × 100

[0320] M_w/M_n 测定(M_w :重均分子量、 M_n :数均分子量)

[0321] 分子量分布(M_w/M_n)使用 Waters 公司生产的凝胶渗透色谱 Alliance GPC-2000 型,如下所述进行测定。分离柱使用两根 TSKgelGNH6-HT 和两根 TSKgel GNH6-HTL,柱尺寸均为直径 7.5mm、长 300mm,柱温为 140℃,移动相使用邻二氯苯(和光纯药工业),抗氧化剂使用 BHT(武田药品)0.025 重量%,以 1.0ml/分钟使其移动,试样浓度为 15mg/10mL,试样注入量为 500 微升,检测仪使用差示衍射仪。标准聚苯乙烯,对于分子量为 $M_w < 1000$ 和 $M_w > 4 \times 10^6$ 的产品使用东曹公司生产的产品,对于 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ 的产品使用 Pressure

Chemical 公司生产的产品。

[0322] 熔点 (T_m)

[0323] 使用 PerkinElmer 公司生产的 DSCPyris1 或 DSC7, 在氮气环境下 (20ml/min), 将约 5mg 试样升温到 200℃, 保持 10 分钟后, 以 10℃ / 分钟冷却到 30℃。根据在 30℃ 保持 5 分钟后, 以 10℃ / 分钟升温到 200℃ 时的结晶熔融峰的峰顶点计算出熔点, 由峰的积分值计算出熔化热。

[0324] 其中, 本发明实施例中记载的丙烯类组合物中, 在观测到多个峰的情况下, 将最高温侧的峰作为 T_m 。

[0325] 特性粘度 $[\eta]$

[0326] 特性粘度是使用十氢化萘溶剂在 135℃ 测定的值。即, 将约 20mg 的聚合粉末、粒料或树脂块溶于 15ml 十氢化萘中, 在 135℃ 的油浴中测定比粘度 η_{sp} 。向该十氢化萘溶液中追加 5ml 十氢化萘溶剂稀释, 然后同样操作测定比粘度 η_{sp} 。再重复两次该稀释操作, 求出将浓度 (C) 外推到 0 时的 η_{sp}/C 的值, 作为特性粘度 (参照下式)。

[0327] $[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C) (C \rightarrow 0)$

[0328] [5] 丙烯单元浓度 (S_p)、乙烯单元浓度 (S_E) 和碳原子数 4 ~ 10 的 α -烯烃单元浓度 (S_α)

[0329] 乙烯、丙烯、 α -烯烃含量的定量化使用日本电子株式会社生产的 JNM GX-500 型 NMR 测定装置, 如下所述进行测定。将试样 0.35g 加热溶解在六氯丁二烯 2.0ml 中。将该溶液用玻璃过滤器 (G2) 过滤后, 添加氘化苯 0.5ml, 装入内径 10mm 的 NMR 管中, 在 120℃ 进行 ^{13}C -NMR 测定。累积次数为 10000 次以上。根据所得 ^{13}C -NMR 谱, 对乙烯、丙烯、 α -烯烃的组成进行定量。

[0330] MFR (熔体流动速率)

[0331] 根据 JIS K-6721, 在 230℃、2.16kgf 负荷下进行测定。

[0332] 膜的拉伸弹性模量 (= 拉伸弹性模量)

[0333] 根据 JIS K6301, 用 JIS3 号哑铃用进行冲压, 用于评价试样。试样以跨度 (span) 间距: 30mm 和拉伸速度 30mm/分钟在 23℃ 的条件下进行测定。

[0334] 膜的拉伸冲击强度

[0335] 使用 TESTER 产业株式会社生产的热封试验机 TP-701-B, 以温度 (上限 / 下限) 210℃ / 190℃、压力 0.2MPa、时间 5 秒、密封宽度 150mm × 20mm 对成型后的膜进行热封, 得到测定用试样。

[0336] 根据 JIS K7160, 将上述试样切取为 10mm 的长方形, 得到试验片。使用株式会社安田制作所生产的 258 万能冲击试验机, 以锤 2J、锤抬起角 149.2°、打击速度 3.0(m/秒) 进行拉伸冲击试验。

[0337] 膜的光线透过率

[0338] 根据 JIS K7136, 将苯甲醇作为溶剂进行测定。进一步在耐压釜中用热水以 120℃ 对该膜进行 30 分钟退火处理, 然后进行同样的测定, 求出光线透过率的减少率。

[0339] 下面详细表示实施例。

[0340] < 催化剂合成例 >

[0341] < 合成例 1 >

[0342] 二苄基亚甲基（环戊二烯基）（3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆采用日本特开 2004-189666 号的合成例 3 中记载的方法制造。

[0343] <合成例 2>

[0344] 二苄基亚甲基（环戊二烯基）（2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基）二氯化锆如下操作制造。

[0345] （步骤 1）2,7-二溴-3,6-二叔丁基苄基的合成

[0346] 在氮气环境下,在 15.22g(54.7mmol)3,6-二叔丁基苄基中加入 170mL 碳酸丙烯酯,进行搅拌。在该溶液中添加 20.52g(115mmol)N-溴代琥珀酰亚胺。在 80℃进行 5 小时加热搅拌。自然放冷后,在 800mL 水中加入反应溶液。在室温搅拌 15 分钟,使用桐山(kiriyama)漏斗进行过滤。用 10mL 乙醇对得到的白黄色粉末清洗 5 次。在该白黄色粉末中加入己烷和少量二氯甲烷的混合溶液,加热到 60℃使之全部溶解。在 -20℃静置一晚。用 5mL 己烷对析出的结晶清洗 3 次,得到作为白黄色粉末的目的物（收量 21.16g、收率 76%）。

[0347] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3) : δ 1.60(s, tBu(Flu), 18H), 3.75(s, Flu-9H, 2H), 7.73(s, Flu, 2H), 7.81(s, Flu, 2H)。

[0348] MS(FD) :M/z 436 (M^+)。

[0349] （步骤 2）3,6-二叔丁基-2,7-二苯基苄基的合成

[0350] 在氮气环境下,在 8.15g(18.7mmol)2,7-二溴-3,6-二叔丁基苄基、1.08g(0.93mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ 中加入 120mL 无水 DME,在室温搅拌 20 分钟。在该溶液中添加 5.01g(41.1mmol)硼酸苯酯的乙醇溶液 20mL。用 4mL 乙醇对加入硼酸苯酯的烧瓶清洗 2 次,也将其加入。在室温搅拌 20 分钟后,添加 37.4mL(74.8mmol)的 2.0mol/L 的碳酸钠水溶液。进行 18 小时加热回流。自然放冷后,在冰浴下用 1N 盐酸使反应结束。添加乙醚进行分液,用二乙醚提取水层 2 次,与先前的有机层合并。用饱和碳酸氢钠水溶液清洗 2 次、用水清洗 2 次、用饱和食盐水清洗 1 次,用硫酸镁进行干燥。蒸馏除去溶剂,采用硅胶色谱进行分离。在得到的白黄色粉末中加入己烷和少量二氯甲烷的混合溶液,加热到 60℃使之全部溶解。在室温静置 1 小时后,在 -20℃静置 13 小时。对析出的结晶用 10mL 己烷清洗 3 次,得到作为白色粉末的目的物（收量 4.36g、收率 54%）。

[0351] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3) : δ 1.29(s, tBu(Flu), 18H), 3.78(s, Flu-9H, 2H), 7.16(s, Flu, 2H), 7.34(br, PhFlu, 10H), 7.97(s, Flu, 2H)。

[0352] MS(FD) :M/z 430 (M^+)。

[0353] （步骤 3）6,6-二苄基亚甲基环戊二烯的合成

[0354] 在氮气环境下,在 500mL 的 3 口烧瓶中加入 8.0g(121.0mmol)环戊二烯、100mL 无水 THF,进行搅拌。用冰浴对该混合溶液进行冷却,加入浓度 1.57mol/L 的正丁基锂的己烷溶液 80mL(125.6mmol)。然后,在室温搅拌 3 小时,用冰浴对得到的白色浆料进行冷却,然后加入在 50mL 无水 THF 中溶解有 25.0g(118.0mmol)1,3-二苯基-2-丙酮的溶液。然后,在室温搅拌 12 小时,用饱和 NH_4Cl 水溶液对得到的黄色溶液进行急冷。加入 100mL 己烷提取可溶成分,用水、饱和食盐水对该有机相进行清洗,然后用硫酸镁进行干燥。蒸馏除去溶剂,用柱色谱精制残留物,由此得到黄色固体的目的物（收量 3.7g、收率 12%）。

[0355] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3) : δ 3.69(s, PhCH_2 , 4H), 6.60-6.72(m, Cp, 4H), 7.13-7.32(m, PhCH_2 , 10H)。

[0356] (步骤4) $(\text{PhCH}_2)_2\text{C}(\text{Cp})(3,6\text{-tBu}_2\text{-2,7-Ph}_2\text{-Flu})$ 的合成

[0357] 在氮气环境下,在 40mL 无水 THF 中加入 1.60g(3.71mmol)3,6-二叔丁基-2,7-二苯基芴,进行搅拌。用冰浴对该溶液进行冷却,加入 1.56M 的正丁基锂的己烷溶液 2.65mL(4.13mmol)。在室温搅拌 2 小时。用干冰-甲醇浴将得到的红色溶液冷却到 -78°C ,用 20 分钟滴加 1.06g(4.10mmol)6,6-二苄基亚甲基环戊二烯的 THF 溶液 20mL。然后,一边慢慢升温到室温,一边搅拌 18 小时。在得到的红黑色溶液中添加 60mL 的 1N 盐酸,使反应终止。添加 80mL 乙醚进行分液,提取可溶成分。对该有机层用饱和碳酸氢钠水溶液清洗 2 次、用水清洗 2 次、用饱和食盐水洗净 1 次,用硫酸镁进行干燥。蒸馏除去溶剂,采用硅胶色谱进行精制,得到作为白黄色粉末的目的物(收量 0.59g、收率 23%)。

[0358] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3): δ 1.25(s, tBu(Flu), 18H), 2.66(br, CpH, 1H), 3.22(br, CH_2Ph , 4H), 4.41(br, Flu-9H, 1H), 5.85-6.51(m, Cp, 4H), 6.82-7.40(m, Ph(Flu) and CH_2Ph and Flu, 22H), 7.67(s, Flu, 2H)。

[0359] MS(FD): M/z 688(M^+)。

[0360] (步骤5) $(\text{PhCH}_2)_2\text{C}(\text{Cp})(3,6\text{-tBu}_2\text{-2,7-Ph}_2\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 的合成

[0361] 在氮气环境下,在 100mL 的 schlenk 管中加入 0.59g(0.855mmol) $(\text{PhCH}_2)_2\text{C}(\text{Cp})(3,6\text{-tBu}_2\text{-2,7-Ph}_2\text{-Flu})$ 、40mL 无水二乙醚,进行搅拌。用冰浴对该混合浆料溶液进行冷却,加入浓度 1.56mol/L 的正丁基锂的己烷溶液 1.21mL(1.88mmol),一边慢慢升温到室温,一边搅拌 45 小时。用干冰/甲醇浴对该红色反应液进行冷却(-78°C),然后加入 0.200g(0.858mmol)四氯化锆。然后,一边慢慢升温到室温,一边搅拌 42 小时,得到橙红色悬浊液。

[0362] 对溶剂进行减压干燥后,在手套箱内使之溶解在己烷中,通过填充有硅藻土的玻璃过滤器,用己烷清洗,用二氯甲烷提取未在己烷中溶解的橙色粉末。蒸馏除去二氯甲烷溶解部分的溶剂,用二乙醚/冷戊烷清洗、干燥,得到作为橙色粉末的目的生成物(收量 515mg、收率 71%)。

[0363] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3): δ 1.30(s, tBu(Flu), 18H), 3.82(d, $J = 15.5\text{Hz}$, CH_2Ph , 2H), 3.93(d, $J = 15.5\text{Hz}$, CH_2Ph , 2H), 5.80(t, $J = 2.6\text{Hz}$, Cp, 2H), 6.25(t, $J = 2.6\text{Hz}$, Cp, 2H), 6.97-7.34(m, Ph(Flu) and CH_2Ph , 20H), 7.37(s, Flu, 2H), 8.32(s, Flu, 2H)。

[0364] MS(FD): M/z 848(M^+)。

[0365] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆采用下述方法制造。

[0366] <合成例 3>

[0367] 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆的合成

[0368] (i)6,6-二(对氯苯基)亚甲基环戊二烯的合成

[0369] 在氮气环境下,在安装有滴加漏斗的反应容器中加入 40ml 无水四氢呋喃和 2.15ml(25.9mmol)环戊二烯,一边该溶液冷却到 0°C ,一边慢慢滴加 1.58mol/L 的正丁基锂的己烷溶液 18.0ml(28.5mmol),进行搅拌。然后,在滴加漏斗中加入在 30ml 无水四氢呋喃中溶解有 5.00g(19.9mmol)4,4'-二氯二苯甲酮的溶液,一边冷却到 0°C ,一边慢慢滴加,原样地恢复到室温,搅拌 1 天。用二乙醚提取该反应液,用 1N 盐酸、饱和碳酸氢钠水溶液、

饱和食盐水对有机层进行清洗,用无水硫酸镁对分离得到的有机相进行干燥后,过滤分离硫酸镁,用旋转蒸发器减压蒸馏除去滤液的溶剂,用硅胶柱进行精制,得到目的生成物(收量 3.37g、收率 57%)。目的物鉴定利用 $^1\text{H-NMR}$ 进行。

[0370] ^1H NMR 谱 (270MHz, CDCl_3 , TMS) : δ 6.21-6.24(m, 2H), 6.60-6.63(m, 2H), 7.23(d, 2H, $J = 8.1\text{Hz}$), 7.37(d, 2H, $J = 8.6\text{Hz}$)。

[0371] (ii) 八甲基八氢二苯并芴的合成

[0372] 在充分进行氮置换后的具备三通旋栓和滴加漏斗、磁力搅拌子的 500ml 三口烧瓶中,在室温添加 9.72g(58.6mmol) 芴和 19.6g(134mmol) 2,5-二甲基-2,5-己二醇。添加 85ml 无水二氯甲烷,用磁力搅拌子搅拌后,用冰浴冷却到 -8°C 。用 70 分钟向其中添加 38.9g(292mmol) 粉碎后的无水氯化铝,然后在 0°C 搅拌 2 小时,再撤去冰浴,在室温搅拌 19 小时。以 G.C. 确认芴消失后,在 150ml 冰水中注入黑褐色溶液进行急冷。用 500ml 二乙醚提取可溶成分后,用饱和碳酸氢钠水溶液中和有机层,进行水洗。用无水硫酸镁对分离得到的有机相进行干燥后,过滤分离硫酸镁,用旋转蒸发器减压蒸馏除去滤液的溶剂。将残留物移到桐山漏斗上,用 10ml 己烷 $\times 6$ 次清洗后,进行减压干燥,就会得到目的物(收量 12.0g、收率 53%)。目的物鉴定利用 $^1\text{H-NMR}$ 、FD-MS 谱进行。

[0373] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.3(s, 12H), 1.4(s, 12H), 1.7(s, 8H), 3.8(s, 2H), 7.4(s, 2H), 7.6(s, 2H)。

[0374] MS (FD) : M/z 386 (M^+)。

[0375] (iii) 二(对氯苯基)环戊二烯基(八甲基八氢二苯并芴基)甲烷的合成

[0376] 在氮气环境下,在安装有滴加漏斗的反应容器中加入 40ml 无水四氢呋喃和 2.35g(6.08mmol) 上述八甲基八氢二苯并芴,一边将该溶液冷却到 0°C ,一边慢慢滴加 1.58mol/L 正丁基锂的己烷溶液 4.62ml(7.30mmol),进行搅拌。然后,在该溶液中添加 0.86ml(7.90mmol) 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮,搅拌 30 分钟后,在滴加漏斗中加入在 30ml 无水四氢呋喃中溶解有 2.00g(6.68mmol) 6,6-二(对氯苯基)亚甲基环戊二烯的溶液,一边冷却到 -78°C ,一边慢慢滴加,原样地慢慢恢复到室温,同时搅拌 1 天。用二乙醚提取该反应液,用 1N 盐酸、饱和碳酸氢钠水溶液、饱和食盐水对有机层进行清洗,用无水硫酸镁对分离得到的有机相进行干燥后,过滤除去硫酸镁,用旋转蒸发器减压蒸馏除去滤液的溶剂。用硅胶柱进行精制后,用甲苯进行重结晶,得到目的生成物(收量 0.714g、收率 17%)。目的物鉴定利用 $^1\text{H-NMR}$ 、FD-MS 谱进行。

[0377] ^1H NMR 谱 (270MHz, CDCl_3 , TMS) : δ 0.94(s, 6H), 1.14(s, 6H), 1.27(s, 12H), 1.62(s, 8H), 3.06(b, 2H), 5.30(s, 1H), 6.38-6.50(b, 3H), 7.00-7.29(m, 8H)。

[0378] FD-MS 谱 : m/z 684 (M^+)。

[0379] (iv) 二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆的合成

[0380] 在氮气环境下,在 15ml 无水二乙醚中加入 428mg(0.62mmol) 二(对氯苯基)环戊二烯基(八甲基八氢二苯并芴基)甲烷,一边将该溶液冷却到 0°C ,一边慢慢滴加 1.58mol/L 正丁基锂的己烷溶液 0.87ml(1.37mmol),搅拌一晚。然后,一边冷却到 -78°C ,一边加入 224mg(0.59mmol) 四氯化锆-四氢呋喃配合物(1 : 2),搅拌一晚。减压蒸馏除去该浆料的挥发成分,然后用 40ml 无水己烷对残渣进行清洗,过滤分离清洗液。对滤液的己烷溶解部

分进行浓缩,在出现的固体中加入无水己烷,进行重结晶,得到目的生成物(收量 90mg、收率 18%)。目的物鉴定利用 $^1\text{H-NMR}$ 、FD-MS 谱进行。

[0381] $^1\text{H NMR}$ (谱 270MHz, CDCl_3): δ 0.87(s, 6H), 0.99(s, 6H), 1.42(s, 6H), 1.49(s, 6H), 1.64-1.71(m, 8H), 5.51-5.53(m, 2H), 6.17(s, 2H), 6.29-6.31(m, 2H), 7.33(dd, 2H, $J = 2.16\text{Hz}, 8.37\text{Hz}$), 7.46(dd, 2H, $J = 1.89\text{Hz}, 8.64\text{Hz}$), 7.74(dd, 2H, $J = 2.43\text{Hz}, 8.1\text{Hz}$), 7.88(dd, 2H, $J = 2.16\text{Hz}, 8.37\text{Hz}$), 8.08(s, 2H)。

[0382] FD-MS 谱: m/z 844(M^+)。

[0383] <合成例 4>

[0384] 二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆的合成

[0385] (i) 1-乙基-3-叔丁基环戊二烯的合成

[0386] 在氮气环境下,在具备磁力搅拌子和三通旋栓的 300ml 三口烧瓶中加入 200ml 无水二乙醚、3.0M 的乙基溴化镁的二乙醚溶液 52ml (154mmol)。在冰水浴下,用 1 小时滴加 17.8g (129mmol) 3-叔丁基环戊烯酮。在室温搅拌 20 小时后,将反应溶液注入 100ml 的 2N 盐酸中。分离有机层,用 50ml 乙醚提取水层 2 次。合并得到的有机层,用饱和碳酸氢钠水溶液清洗 2 次、用水清洗 2 次、用饱和食盐水清洗 2 次,用硫酸镁进行干燥,蒸馏除去溶剂。然后,用柱色谱进行精制,得到 20.2g (GC 纯度 75%) 的淡黄色透明液体。收率为 78%。鉴定利用 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行。以下表示其测定结果。

[0387] $^1\text{H-NMR}$ 谱 (270MHz, CDCl_3 , TMS 基准): δ /ppm 6.19+6.05+5.81+5.77(m+m+m+m, 2H), 2.91+2.85(m+m, 2H), 2.48-2.27(m, 2H), 1.15-1.08(s+s+m, 12H)。

[0388] (ii) 3-叔丁基-1-乙基-6,6-二苯基亚甲基环戊二烯的合成

[0389] 在氮气环境下,在具备磁力搅拌子和三通旋栓的 300ml 三口烧瓶中加入 5.11g (23.9mmol) 1-乙基-3-叔丁基环戊二烯 (GC 纯度 75%)、150ml THF。在干冰/甲醇浴下,慢慢滴加 1.56M 正丁基锂己烷溶液 16ml (25.2mmol),然后,在室温搅拌 20 小时。在得到的反应液中添加 3.1ml (28.8mmol) 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮,接着装入 5.3g (28.8mmol) 二苯甲酮,在回流下搅拌 48 小时。将反应溶液注入 100ml 的 2N 的盐酸中。分离有机层,用 50ml 己烷提取水层 2 次。与先前的有机层合并,用饱和碳酸氢钠水溶液、水、饱和氯化钠水溶液进行清洗。用硫酸镁进行干燥后,蒸馏除去溶剂。然后,用柱色谱进行精制,得到 4.2g 橙色固体。收率为 56%。鉴定利用 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行。以下表示其测定结果。

[0390] $^1\text{H-NMR}$ 谱 (270MHz, CDCl_3 , TMS 基准): δ /ppm 7.2-7.4(m, 10H), 6.3(m, 1H), 5.7(m, 1H), 1.70+1.85(q, 2H), 1.15(s, 9H), 0.85(t, 3H)。

[0391] (iii) 二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)的合成

[0392] 对具备磁力搅拌子和三通旋栓的 200ml 三口烧瓶充分地进行氮置换,在氮气环境下,将 3.8g (13.7mmol) 2,7-二叔丁基芴溶解在 80ml 的无水二乙醚中。在冰水浴下,在该溶液中慢慢滴加 9.2ml 的正丁基锂/己烷溶液 (1.56M; 14.3mmol) 后,在室温搅拌 100 小时。在该反应溶液中加入 4.5g (14.3mmol) 的 3-叔丁基-1-乙基-6,6-二苯基亚甲基环戊二烯,在回流下搅拌 30 小时。在冰浴中,将反应溶液注入 100ml 的 2N 盐酸水溶液中,然后加入二乙醚,分离有机层,用 50ml 二乙醚提取水层 2 次。与先前的有机层合并,用饱和碳酸氢钠水

溶液、水、饱和氯化钠水溶液进行清洗。用硫酸镁进行干燥后，蒸馏除去溶剂。然后，用柱色谱进行精制，得到 4.2g 白色固体。收率为 53%。鉴定利用 FD- 质谱 (FD-MS) 进行。以下表示其测定结果。

[0393] FD-MS : $m/z = 592 (M^+)$ 。

[0394] (iv) 二苄基亚甲基 (3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基) (2,7-二叔丁基芴基) 二氯化锆的合成

[0395] 对具备磁力搅拌子和三通旋栓的 100ml 的 schlenk 烧瓶充分地进行氮置换，在氮气环境下，将 1.0g (1.68mmol) 二苄基亚甲基 (3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基) (2,7-二叔丁基芴基) 溶解在 40ml 的无水二乙醚中。在冰浴中，在该溶液中慢慢滴加 1.56M 的正丁基锂己烷溶液 2.2ml (3.4mmol) 后，在室温搅拌 28 小时。用干冰 / 甲醇浴充分冷却该反应溶液后，添加 0.39g (1.68mmol) 的四氯化锆。一边慢慢恢复到室温，一边搅拌 48 小时，然后减压蒸馏除去溶剂。用己烷浆料化，用充填有硅藻土的玻璃过滤器进行过滤。用少量二氯甲烷提取过滤器上的茶色固体，过滤分离。对得到的己烷溶液和二氯甲烷溶液，分别减压蒸馏除去溶剂。分别用少量戊烷和二乙醚清洗暗橙色固体，进行减压干燥，由此得到 140mg (0.186mmol) 作为橙色固体的目的化合物。鉴定利用 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 FD- 质谱进行。以下表示其测定结果。

[0396] < 聚合例 A-1 >

[0397] 间规丙烯聚合物 (A-1) 的合成

[0398] 在充分进行氮置换后的内容积 3m^3 反应槽中装入 1000 升正庚烷，在常温滴加 610ml (0.93mol) 甲基铝氧烷的甲苯溶液 ($A1 = 1.53\text{mol/l}$)。另一方面，在充分进行氮置换后的内容积 5 升的蒸馏烧瓶中装入磁力搅拌子，在其中加入 610ml (0.93mol) 甲基铝氧烷的甲苯溶液 ($A1 = 1.53\text{mol/l}$)，接着加入 1.30g (1.86mmol) 二苄基亚甲基 (环戊二烯基) (3,6-二叔丁基芴基) 二氯化锆的甲苯溶液，搅拌 20 分钟。将该溶液加入反应槽中，然后，用 10 分钟以 $19\text{Nm}^3/\text{h}$ 供给 3200NL 氢。然后，以 $65\text{kg}/\text{小时}$ 供给丙烯，使得氢在反应槽内的气相浓度为 53mol%，同时开始聚合。保持氢在反应槽内的气相浓度为 53mol% 的同时，以 $65\text{kg}/\text{小时}$ 的量连续供给丙烯，在 25°C 进行 4 小时聚合，然后添加少量的二乙二醇单异丙基醚，停止聚合。用 1.8m^3 庚烷清洗得到的聚合物，在 80°C 进行 15 小时减压干燥，结果，得到 100kg 聚合物。聚合活性为 $13.4\text{kg-PP}/\text{mmol-Zr} \cdot \text{hr}$ ，得到的聚合物的 $[\eta]$ 为 1.90dl/g ， $T_{m1} = 152^\circ\text{C}$ ， $T_{m2} = 159^\circ\text{C}$ ，rrrr 分率 = 94%。在表 1 中表示物性。

[0399] < 聚合例 A-2 >

[0400] 作为间规丙烯聚合物 (A-2)，使用 Total 公司生产的间规聚丙烯 (商品名：Finaplas1471、MFR = $5.0\text{g}/10\text{分钟}$)。在表 1 中表示物性。

[0401] < 聚合例 AA-1 >

[0402] 间规丙烯聚合物 (AA-1) 的合成

[0403] 在充分进行氮置换后的内容积 500ml 的玻璃制高压釜中装入 250ml 甲苯，使丙烯以 150 升 / 小时的量流通，在 25°C 保持 20 分钟。另一方面，在充分进行氮置换后的内容积 30ml 的蒸馏烧瓶中装入磁力搅拌子，在其中加入 5.00mol 甲基铝氧烷的甲苯溶液 ($A1 = 1.53\text{mol/l}$)，接着加入 $5.0\mu\text{mol}$ 二苄基亚甲基 (环戊二烯基) (3,6-二叔丁基芴基) 二氯化锆的甲苯溶液，搅拌 20 分钟。将该溶液加入丙烯流通的玻璃制高压釜的甲苯中，开始聚

合。以 150 升 / 小时的量连续供给丙烯气体,常压下以 25℃进行 45 分钟聚合,然后添加少量甲醇,停止聚合。在大过量的甲醇中加入聚合物溶液,使聚合物析出,在 80℃进行 12 小时减压干燥,结果,得到 2.38g 聚合物。聚合活性为 0.63kg-PP/mmol-Zr • hr,得到的聚合物的 $[\eta]$ 为 1.9dl/g, $T_m = 158^\circ\text{C}$ ($T_{m1} = 152^\circ\text{C}$ 、 $T_{m2} = 158^\circ\text{C}$), rrrr 分率 = 93.5%, $M_w/M_n = 2.0$ 。在表 3 中表示物性。

[0404] < 聚合例 AA-2>

[0405] 间规丙烯聚合物 (AA-2) 的合成

[0406] 在充分进行氮置换后的内容积 500ml 的玻璃制高压釜中装入 250ml 甲苯,使丙烯以 150 升 / 小时的量流通,在 25℃保持 20 分钟。另一方面,在充分进行氮置换后的内容积 30ml 的蒸馏烧瓶中装入磁力搅拌子,在其中加入 5.00mol 甲基铝氧烷的甲苯溶液 ($A1 = 1.53\text{mol/l}$),接着加入 $5.0 \mu\text{mol}$ 二苄基亚甲基 (环戊二烯基) (2,7-二苄基-3,6-二叔丁基芴基) 二氯化锆的甲苯溶液,搅拌 20 分钟。将该溶液加入丙烯流通的玻璃制高压釜的甲苯中,开始聚合。以 150 升 / 小时的量连续供给丙烯气体,常压下以 25℃进行 10 分钟聚合,然后添加少量甲醇,停止聚合。在大过量的甲醇中加入聚合物溶液,使聚合物析出,在 80℃进行 12 小时减压干燥,结果,得到 6.95g 聚合物。聚合活性为 7.58kg-PP/mmol-Zr • hr,得到的聚合物的 $[\eta]$ 为 2.9dl/g, $T_m = 162.0^\circ\text{C}$, rrrr 分率 = 95.3%。在表 3 中表示物性。

[0407] < 间规聚丙烯 (AA-3)>

[0408] 作为间规聚丙烯 (AA-3),使用与间规丙烯聚合物 (A-2) 相同的物质。

[0409] 在表 2 中表示物性。

[0410] < 聚合例 AA-4>

[0411] 间规丙烯聚合物 (AA-4) 的合成

[0412] 除了导入氢以外 (即,除了进一步向聚合体系供给氢以外),按照聚合例 A-1 的制造方法,制造与上述聚合物 (A-1) 具有相同的 rrrr 分率、 M_w/M_n ,且 $[\eta] = 1.4\text{dl/g}$ 的间规丙烯聚合物 (AA-4) (丙烯均聚物)。在表 3 中表示聚合物 (AA-4) 的物性。

[0413] < 聚合例 AA-5>

[0414] 间规丙烯聚合物 (AA-5) 的合成

[0415] 除了导入氢以外 (即,除了进一步向聚合体系供给氢以外),按照聚合例 A-1 的制造方法,制造与上述聚合物 (A-1) 具有相同的 rrrr 分率、 M_w/M_n ,且 $[\eta] = 1.2\text{dl/g}$ 的间规丙烯聚合物 (AA-5) (丙烯均聚物)。在表 3 中表示聚合物 (AA-5) 的物性。

[0416] < 间规聚丙烯 (AA-6)>

[0417] 作为间规聚丙烯 (AA-6),使用 Total 公司生产的间规聚丙烯 (商品名: Finaplas1571、MFR = 9.1g/10 分钟)。在表 3 中表示物性。

[0418] < 聚合例 B-1>

[0419] 丙烯- α -烯烃共聚物 (B-1) 的合成

[0420] 在常温下在充分进行氮置换后的 4000ml 的聚合装置中加入 1834ml 干燥己烷和三异丁基铝 (1.0mmol),然后将聚合装置内部温度升温到 70℃,用丙烯进行加压使体系内压力为 0.66MPa 后,用乙烯将体系内压力调整为 1.36MPa。接着,向聚合器内添加使二 (对氯苄基) 亚甲基 (环戊二烯基) (八甲基八氢二苯并芴基) 二氯化锆 0.001mmol 和换算成铝为 0.3mmol 的甲基铝氧烷 (Tosoh Fine Chem 公司生产) 接触而得的甲苯溶液,在内部温度

70℃、用乙烯将体系内压力保持在 1.36MPa 的同时,进行 15 分钟聚合,添加 20ml 甲醇,停止聚合。解压后,在 4L 甲醇中从聚合溶液析出聚合物,在真空下 130℃干燥 12 小时。得到的聚合物为 105g, MFR 为 0.7(g/10min),在 135℃十氢化萘中测定的 $[\eta] = 2.5(\text{dL/g})$ 。在表 1 中表示对得到的聚合物测定的物性。另外, rr_1 值为 78%。反复进行该操作,得到必须量的聚合物,将其熔融混炼,在后述的实施例中使用。

[0421] < 聚合例 B-2>

[0422] 丙烯- α -烯烃共聚物(B-2)

[0423] 在常温下在充分进行氮置换后的 4000ml 的聚合装置中加入 1834ml 干燥己烷和三异丁基铝(1.0mmol),然后将聚合装置内部温度升温到 70℃,用丙烯进行加压使体系内压力为 0.67MPa 后,用乙烯将体系内压力调整为 1.37MPa。接着,向聚合器内添加使二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并茚基)二氯化锆 0.001mmol 和换算成铝为 0.3mmol 的甲基铝氧烷(Tosoh Fine Chem 公司生产)接触而得的甲苯溶液,在内部温度 70℃、用乙烯将体系内压力保持在 1.37MPa 的同时,进行 10 分钟聚合,添加 20ml 甲醇,停止聚合。解压后,在 4L 甲醇中从聚合溶液析出聚合物,在真空下 130℃干燥 12 小时。得到的聚合物为 90g, MFR 为 1.0(g/10min),在 135℃十氢化萘中测定的 $[\eta] = 2.3(\text{dL/g})$ 。另外, rr_1 值为 75%。在表 1 中表示对得到的聚合物测定的物性。反复进行该操作,得到必须量的聚合物,将其熔融混炼,在后述的实施例中使用。

[0424] < 聚合例 B-3>

[0425] 丙烯- α -烯烃共聚物(B-3)的合成

[0426] 在常温下在充分进行氮置换后的 4000ml 的聚合装置中加入 1834ml 干燥己烷、20g1-丁烯和三异丁基铝(1.0mmol),然后将聚合装置内部温度升温到 70℃,用丙烯进行加压使体系内压力为 0.63MPa 后,用乙烯将体系内压力调整为 1.33MPa。接着,向聚合器内添加使二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并茚基)二氯化锆 0.001mmol 和换算成铝为 0.3mmol 的甲基铝氧烷(Tosoh Fine Chem 公司生产)接触而得的甲苯溶液,在内部温度 70℃、用乙烯将体系内压力保持在 1.30MPa 的同时,进行 10 分钟聚合,添加 20ml 甲醇,停止聚合。解压后,在 4L 甲醇中从聚合溶液析出聚合物,在真空下 130℃干燥 12 小时。得到的聚合物为 107g, MFR 为 0.8(g/10 分钟),在 135℃十氢化萘中测定的 $[\eta] = 2.4(\text{dL/g})$ 。在表 4-1 中表示对得到的聚合物测定的物性。另外, rr_1 值为 79%。反复进行该操作,得到必须量的聚合物,将其熔融混炼,在后述的实施例中使用。

[0427] < 聚合例 BB-1>

[0428] 采用与聚合例 B-1 同样的方法合成。

[0429] < 聚合例 BB-2>

[0430] 丙烯- α -烯烃共聚物(BB-2)

[0431] 在常温下在充分进行氮置换后的 4000ml 的聚合装置中加入 1834ml 干燥己烷和三异丁基铝(1.0mmol),然后将聚合装置内部温度升温到 70℃,用丙烯进行加压使体系内压力为 0.64MPa 后,用乙烯将体系内压力调整为 1.34MPa。接着,向聚合器内添加使二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并茚基)二氯化锆 0.001mmol 和换算成铝为 0.3mmol 的甲基铝氧烷(Tosoh Fine Chem 公司生产)接触而得的甲苯溶液,在内部温度 70℃、用乙烯将体系内压力保持在 1.34MPa 的同时,进行 15 分钟聚合,添加 20ml 甲醇,停止

聚合。解压后,在 4L 甲醇中从聚合溶液析出聚合物,在真空下 130℃干燥 12 小时。得到的聚合物为 109g,在 135℃十氢化萘中测定的 $[\eta] = 2.6(\text{dL/g})$, MFR 为 0.6(g/10min)。在表 1 中表示对得到的聚合物测定的物性。另外,rr1 值为 76%。反复进行该操作,得到必须量的聚合物,在实施例中使用。另外,评价膜的成型性时,使用按照上述制造条件按比例放大制造的与上述聚合物具有同样的乙烯含量、rr 分率、 $[\eta]$ 、Mw/Mn 的聚合物。

[0432] < 聚合例 BB-3>

[0433] 采用与聚合例 B-2 同样的方法合成。

[0434] < 聚合例 BB-4>

[0435] 丙烯- α -烯烃共聚物(BB-4)的合成

[0436] 在常温下在充分进行氮置换后的 4000ml 的聚合装置中加入 1834ml 干燥己烷、20g1-丁烯和三异丁基铝(1.0mmol),然后将聚合装置内部温度升温到 70℃,用丙烯进行加压使体系内压力为 0.63MPa 后,用乙烯将体系内压力调整为 1.33MPa。接着,向聚合器内添加使二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆 0.001mmol 和换算成铝为 0.3mmol 的甲基铝氧烷(Tosoh Fine Chem 公司生产)接触而得的甲苯溶液,在内部温度 70℃、用乙烯将体系内压力保持在 1.33MPa 的同时,进行 10 分钟聚合,添加 20ml 甲醇,停止聚合。解压后,在 4L 甲醇中从聚合溶液析出聚合物,在真空下 130℃干燥 12 小时。得到的聚合物为 102g,在 135℃十氢化萘中测定的 $[\eta] = 2.3(\text{dL/g})$, MFR 为 1.0(g/10min)。在表 1 中表示对得到的聚合物测定的物性。另外,rr₁ 值为 75%。在表 3 中表示物性。

[0437] < 聚合例 BB-5>

[0438] 丙烯- α -烯烃共聚物(B-5)的合成

[0439] 在常温下在充分进行氮置换后的 4000ml 的聚合装置中加入 1834ml 干燥己烷和三异丁基铝(1.0mmol),然后将聚合装置内部温度升温到 50℃,用丙烯进行加压使体系内压力为 0.67MPa 后,用乙烯将体系内压力调整为 1.37MPa。接着,向聚合器内添加使二(对氯苯基)亚甲基(环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆 0.001mmol 和换算成铝为 0.3mmol 的甲基铝氧烷(Tosoh Fine Chem 公司生产)接触而得的甲苯溶液,在内部温度 50℃、用乙烯将体系内压力保持在 1.37MPa 的同时,进行 10 分钟聚合,添加 20ml 甲醇,停止聚合。解压后,在 4L 甲醇中从聚合溶液析出聚合物,在真空下 130℃干燥 12 小时。得到的聚合物为 78g,在 135℃十氢化萘中测定的 $[\eta] = 3.5(\text{dL/g})$,由 ¹³C-NMR 测定的乙烯含量为 18mol%。在表 4 中表示对得到的聚合物测定的物性。

[0440] < 丙烯聚合物(D-1)~(D-8)>

[0441] 丙烯聚合物(D-1)

[0442] Prime Polymer 公司生产的 PP(商品名 F102W、MFR = 2.1g/10 分钟)

[0443] 丙烯聚合物(D-2)

[0444] Prime Polymer 公司生产的 PP(商品名 J104W、MFR = 5.2g/10 分钟)

[0445] 丙烯聚合物(D-3)

[0446] Prime Polymer 公司生产的 PP(商品名 B 101、MFR = 0.7g/10 分钟)

[0447] 丙烯聚合物(D-4)

[0448] Prime Polymer 公司生产的 PP(商品名 J106G、MFR = 15.0g/10 分钟)

[0449] 丙烯聚合物 (D-5)

[0450] Prime Polymer 公司生产的 PP (商品名 J107G、MFR = 30.0g/10 分钟)

[0451] 丙烯聚合物 (D-6)

[0452] Prime Polymer 公司生产的 PP (商品名 J108M、MFR = 45.0g/10 分钟)

[0453] 丙烯聚合物 (D-7)

[0454] (丙烯-乙烯-丁烯共聚物的合成)

[0455] 在常温下在充分进行氮置换后的 4000ml 的聚合装置中加入 1834ml 干燥己烷、110g 的 1-丁烯和三异丁基铝 (1.0mmol), 然后将聚合装置内部温度升温到 55℃, 用丙烯进行加压使体系内压力为 0.58MPa 后, 用乙烯将体系内压力调整为 0.75MPa。接着, 向聚合器内添加在合成例 2 中合成的使二苯基亚甲基 (3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基) (2,7-二叔丁基芴基) 二氯化锆 0.001mmol 和换算成铝为 0.3mmol 的甲基铝氧烷 (Tosoh Fine Chem 公司生产) 接触而得的甲苯溶液, 在内部温度 55℃、用乙烯将体系内压力保持在 0.75MPa 的同时, 进行 25 分钟聚合, 添加 20ml 甲醇, 停止聚合。解压后, 在 4L 甲醇中从聚合溶液析出聚合物, 在真空下 130℃干燥 12 小时。得到的聚合物为 120.2g, MFR 为 0.7(g/10min)。在表 4 中表示对得到的聚合物测定的物性。

[0456] 丙烯聚合物 (D-8)

[0457] 除了使聚合温度为 40℃以外, 制造按照上述丙烯聚合物 (D-7) 的制造条件制造的具有与上述聚合物 (D-7) 同样的乙烯含量、丁烯含量、具有 $[\eta] = 4.0$ 、 $M_w/M_n = 2.1$ 的聚合物 (D-8)。在表 4 中表示得到的聚合物的性质。

[0458] 在图 1 中表示标绘等规丙烯类聚合物 (D-1) ~ (D-8)、和 (BB-1) ~ (BB-5)、(AA-1)、(AA-3)、(AA-4)、(AA-5)、(AA-6) 的 MFR 与 $[\eta]$ 的图。可知等规丙烯类聚合物 (D-1) ~ (D-8) 和以本发明的优选方式使用的聚合物 (B) 由式 (B-2) 区别。

[0459] [实施例 1]

[0460] 配合 71 重量份在〈聚合例 (A-1)〉中得到的间规聚丙烯 (A-1)、29 重量份在〈聚合例 (B-2)〉中得到的丙烯-乙烯共聚物 (B-2)、43 重量份乙烯- α -烯烃共聚物 (C)、相对于该组合物为 0.1 重量份的作为二次抗氧化剂的三 (2,4-二叔丁基苯基) 磷酸酯、和 0.1 重量份作为耐热稳定剂的正十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基) 丙酸酯。使用 Pravo (プラボ) 公司生产的双螺杆挤出机, 以设定温度 230℃、树脂挤出量 40g/10 分钟和 200rpm 的条件进行造粒, 得到测定用粒料。

[0461] 再使用得到的粒料, 在 THERMO 公司生产的 20mm Φ · L/D = 28 的单螺杆挤出机上安装 25mm Φ 、突出部宽 250mm $\times$ 0.8mm 的 T 模, 在挤出机设定温度 = 210℃的条件下, 以辊温度 40℃和卷绕速度 0.5m/min 的条件挤出形成厚度 250 μ m 的膜。在表 2 中表示结果。

[0462] [实施例 2]

[0463] 配合 40 重量份在〈聚合例 (A-1)〉中得到的间规聚丙烯 (A-1)、60 重量份在〈聚合例 (B-3)〉中得到的丙烯-乙烯共聚物 (B-3)、和相对于该组合物为与实施例 1 相同量的二次抗氧化剂、耐热稳定剂。使用 Pravo 公司生产的双螺杆挤出机, 以与实施例 1 同样的挤出条件和成型条件, 进行粒料化和膜化。在表 2 中表示结果。

[0464] [实施例 3]

[0465] 配合 67 重量份在〈聚合例 (A-1)〉中得到的间规聚丙烯 (A-1)、33 重量份在〈聚

合例 (B-1) 中得到的丙烯-乙烯共聚物 (B-1)、67 重量份乙烯- α -烯烃共聚物 (C)、和相对于该组合物为与实施例 1 相同量的二次抗氧化剂、耐热稳定剂。使用 Pravo 公司生产的双螺杆挤出机, 以与实施例 1 同样的挤出条件和成型条件, 进行粒料化和膜化。在表 2 中表示结果。

[0466] [实施例 4]

[0467] 配合 50 重量份在 < 聚合例 (A-1) > 中得到的间规聚丙烯 (A-1)、50 重量份在 < 聚合例 (B-2) > 中得到的丙烯-乙烯共聚物 (B-2)、67 重量份乙烯- α -烯烃共聚物 (C)、和相对于该组合物为与实施例 1 相同量的二次抗氧化剂、耐热稳定剂。使用 Pravo 公司生产的双螺杆挤出机, 以与实施例 1 同样的挤出条件和成型条件, 进行粒料化和膜化。在表 2 中表示结果。

[0468] [比较例 1]

[0469] 配合 71 重量份 Total 公司生产的间规聚丙烯 (A-2) (商品名 : Finaplas1471、MFR = 5.0g/10 分钟)、29 重量份在 < 聚合例 (B-2) > 中得到的丙烯-乙烯共聚物 (B-2)、和 43 重量份乙烯- α -烯烃共聚物 (C)、和相对于该组合物为与实施例 1 相同量的二次抗氧化剂、耐热稳定剂。使用 Pravo 公司生产的双螺杆挤出机, 以与实施例 1 同样的挤出条件和成型条件, 进行粒料化和膜化。在表 2 中表示结果。

[0470] [表 1]

[0471]

			间规丙烯聚合物 (A)		丙烯- α -烯烃共聚物 (B)		
			(A-1)	(A-2)	(B-1)	(B-2)	(B-3)
組成	(a) 丙烯含量	(mol%)	100	100	77	82	90
	(b) 乙烯含量	(mol%)	0	0	23	18	10
	(c) α -烯烃含量	(mol%)	0	0	0	0	0
熔点 (T _m)		(°C)	152/159	113/125	-	-	-
r.r.r.		(%)	94	69	-	-	-
r.i.		(%)	-	-	78	75	79
MFR		(g/10min)	2.4	5.0	0.7	1.0	0.8
[η]		(dL/g)	1.9	1.6	2.5	2.3	2.4
密度		(g/cm ³)	0.882	0.877	0.852	0.852	0.860
ΔH		(mJ/mg)	62	33	-	-	-
Mw/Mn			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
t _{1/2} (110°C)		(sec)	138	22730			
可溶于癸烷的部分的量		(%)	<0.5	25			

[0472] [表 2]

[0473]

			实施例				比较例
			1	2	3	4	1
丙烯聚合物 (A)			A-1	A-1	A-1	A-1	A-2
丙烯- α -烯烃共聚物 (B)			B-2	B-3	B-1	B-2	B-2
乙烯- α -烯烃共聚物 (C)			C	-	C	C	C
(A)/(B)/(C) 组成比 (重量份)			71/29/43	40/60/0	67/33/67	50/50/67	71/29/43
Tm	(°C)		155	154	156	155	125
拉伸弹性模量	(MPa)		214	92	187	91	120
拉伸冲击强度	(kJ/m ²)		181	146	527	334	70
光线透过率	(%)		90	94	88	90	88
加热处理后的光线透过率	(%)		90	90	91	89	72
减少率	(%)		0	4	3	1	18
室温可溶于癸烷的部分的量	(wt%)		49	60	58	78	59
可溶于癸烷的部分的[η]			2.1	2.4	2.1	2.1	2.0
组成	(a) 丙烯含量	(mol%)	67.5	94.0	49.1	48.6	67.5
	(b) 乙烯含量	(mol%)	26.1	6.0	45.3	45.8	26.1
	(c) α -烯烃含量	(mol%)	6.4	0.0	5.6	5.6	6.4

[0474]

[表 3]

		同规内烯聚合物 (AA)						丙烯-α-烯烃共聚物 (BB)				
		(AA-1)	(AA-2)	(AA-3)	(AA-4)	(AA-5)	(AA-6)	(BB-1)	(BB-2)	(BB-3)	(BB-4)	(BB-5)
r.f.	(%)	-	-	-	-	-	-	82.9	84.6	83.5	82.1	75
MFR	(g/10min)	2.4	-	5.0	16.8	20.3	8.1	0.7	0.6	1.0	1.0	0.1
[η]	(dl/g)	1.9	2.9	1.8	1.4	1.2	1.3	2.5	2.6	2.3	2.3	2.5

[0475] [表 4]
[0476]

		丙烯聚合物 (D)							
		(D-1)	(D-2)	(D-3)	(D-4)	(D-5)	(D-6)	(D-7)	(D-8)
MFR	(g/10min)	2.1	5.2	0.7	15.0	30.0	45.0	0.7	0.2
$[\eta]$	(dL/g)	2.7	2.4	3.2	1.9	1.7	1.4	2.9	4.0
mmm	(%)	—	—	—	96	—	96	—	—

[0477] 产业上的可利用性

[0478] 即使高温杀菌处理膜透明性也不会下降,且低温耐冲击性和柔软性优异的聚丙烯类膜作为食品用容器和医药用容器是有用的。

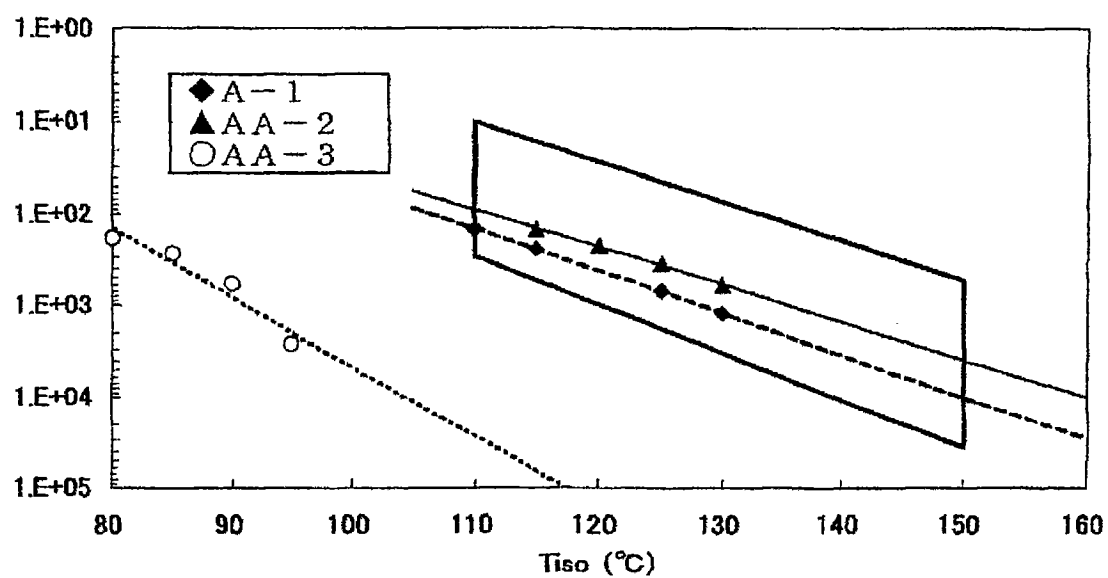


图 1

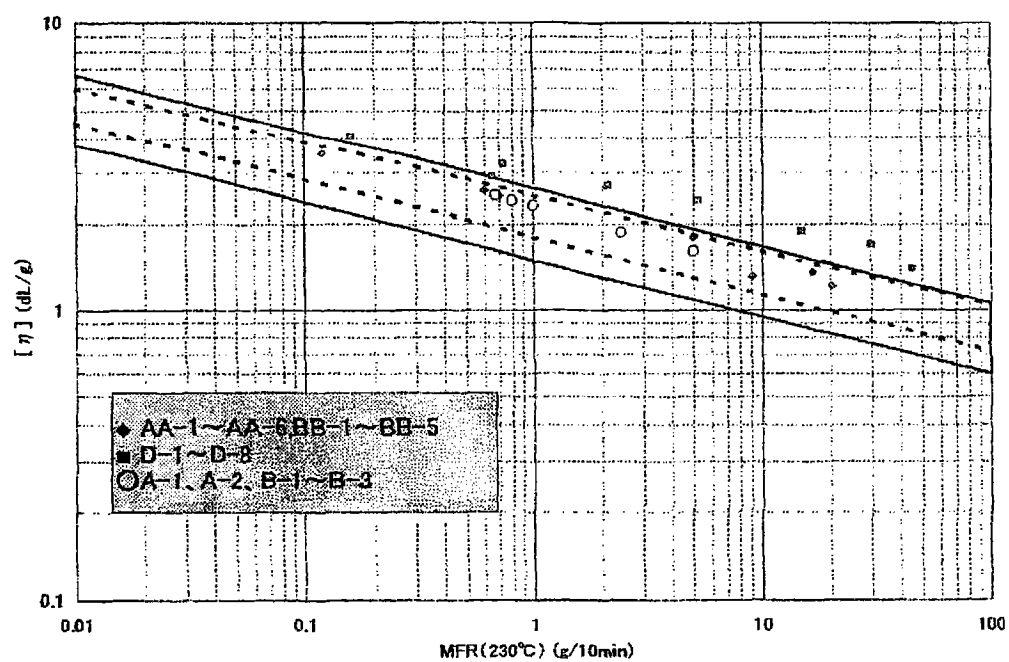


图 2