



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310100799.3

[43] 公开日 2004年8月18日

[11] 公开号 CN 1521205A

[22] 申请日 2003.10.9

[21] 申请号 200310100799.3

[30] 优先权

[32] 2003.2.10 [33] JP [31] 032029/2003

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪市

[72] 发明人 矢田理子 谷村博之

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书1页 说明书14页

[54] 发明名称 聚丙烯树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供一种聚丙烯树脂组合物，其含有下面的成分(A)和(B)：(A)10-99重量%的丙烯均聚物，在金属茂催化剂的存在下聚合得到，该均聚物满足下面的要求(a1)和(a2)：(a1)根据差示扫描量热法(DSC)，其熔融峰在120℃和170℃之间，和(a2)其特性粘度 $[\eta]$ 为0.5-6dl/g，以及(B)90-1重量%的无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物，含有不低于20摩尔%的具有3-20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃单元，该 $\alpha$ -烯烃聚合物满足下面的要求(b1)至(b3)：(b1)根据差示扫描量热法(DSC)，其熔融峰实质上不存在，(b2)其特性粘度 $[\eta]$ 为0.1-10dl/g，和(b3)其分子量分布不超过4，其中成分(A)和(B)的总量为100重量%，并且无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物中所含的全部单元的总和为100摩尔%。

1. 一种聚丙烯树脂组合物，含有下面的成分（A）和（B）：

（A） 10-99 重量%的丙烯均聚物，在金属茂催化剂的存在下聚合得到，该均聚物满足下面的要求（a1）和（a2）：

（a1）根据差示扫描量热法（DSC），其熔融峰在 120℃和 170℃之间，和

（a2）其特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-6 dl/g，以及

（B） 90-1 重量%的无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物，含有不低于 20 摩尔%的具有 3-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃单元，该 $\alpha$ -烯烃聚合物满足下面的要求（b1）至（b3）：

（b1）根据差示扫描量热法（DSC），其熔融峰实质上不存在，

（b2）其特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1-10 dl/g，和

（b3）其分子量分布不超过 4，

其中成分（A）和（B）的总量为 100 重量%，并且无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物中所含的全部单元的总和为 100 摩尔%。

2. 权利要求 1 的聚丙烯树脂组合物，其中成分（A）的全同立构五价物分数不低于 0.95。

3. 权利要求 1 或 2 的聚丙烯树脂组合物，其中成分（B）中的 $\alpha$ -烯烃单元为丙烯单元，其含量不低于 30 摩尔%。

## 聚丙烯树脂组合物

## 5 技术领域

本发明涉及聚丙烯树脂组合物。

## 背景技术

10 结晶聚丙烯树脂制包装材料如膜和板，以及所述的树脂制容纳材料如吹塑瓶需要具有透明性以及耐热性。因此，象结晶丙烯-乙烯无规共聚物这样的结晶度比结晶丙烯均聚物低的共聚物，用于上述的材料。但是，所述的结晶丙烯-乙烯无规共聚物的耐热性不足够令人满意，原因是所述的无规共聚物的熔点比结晶丙烯均聚物低。

15 在这些情况下，提出了含有结晶聚丙烯树脂和无定形聚丙烯树脂的聚丙烯树脂组合物作为兼具耐热性和低结晶度的聚丙烯材料（例如，JP-A-9-309982）。

20 但是，含有所述聚丙烯树脂组合物的模制品的抗渗移性（bleeding resistance）不足够令人满意，原因是当所述的模制品长期保存或处于高温之下时，在其表面上具有渗移物（bleeding material），结果，其表面变粘，透明性变差。

## 发明内容

25 本发明的目的是提供具有优良的透明性、耐热性和抗渗移性的聚丙烯树脂组合物。

本发明为聚丙烯树脂组合物，含有下面的成分（A）和（B）：

30 （A） 10-99 重量%的丙烯均聚物，在金属茂催化剂的存在下聚合得到，该均聚物满足下面的要求（a1）和（a2）：

(a1)根据差示扫描量热法 (DSC), 其熔融峰在 120°C 和 170°C 之间, 和

(a2)其特性粘度 $[\eta]$ 为 0.5-6 dl/g, 和

(B) 90-1 重量%的无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物, 含有不低于 20 摩尔%  
5 具有 3-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃单元, 该 $\alpha$ -烯烃聚合物满足下面的要求

(b1) 至 (b3):

(b1)根据差示扫描量热法 (DSC), 其熔融峰实质上不存在,

(b2)其特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1-10 dl/g, 和

(b3)其分子量分布不超过 4,

10 其中成分 (A) 和 (B) 的总量为 100 重量%, 并且无定形 $\alpha$ -烯烃  
聚合物中所含的全部单元的总和为 100 摩尔%。

在本发明中, 上述的 $\alpha$ -烯烃单元这样的单体单元是指一个聚合单  
体单元如一个聚合 $\alpha$ -烯烃单元。

15

### 具体实施方式

本发明的成分 (A) 为丙烯均聚物, 它可以通过在本领域已知的  
金属茂催化剂存在下使丙烯聚合来制造。金属茂催化剂的例子有 JP-  
A-58-19309、JP-A-60-35005、JP-A-60-35006、JP-A-60-35007、JP-A-  
20 60-35008、JP-A-61-130314、JP-A-3-163088、JP-A-4-268307、JP-A-9-  
12790、JP-A-9-87313、JP-A-10-508055、JP-A-11-80233 和 JP-W-10-  
508055 中公开的那些。其中, 优选金属茂络合物, 其中两个单取代、  
二取代或三取代的 $\eta^5$ -环戊二烯基交联, 特别优选 JP 专利 2587251 号、  
JP 专利 2627669 号和 JP 专利 2668732 号公开的金属茂络合物。

25

所述的丙烯均聚物可以通过液相聚合法如悬浮聚合法和溶液聚合法、或气相聚合法制得。

上述要求 (a1) 中提到的温度优选 150-170°C。当不满足所述的要求时, 得到的树脂组合物的耐热性和抗渗移性可能较差。

30

上述要求(a2)中提到的 135℃下在四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 优选 0.7-5 dl/g。当不满足所述的要求时,得到的树脂组合物的透明性可能较差。

5

所述丙烯均聚物的全同立构五价物(pentad)分数优选不低于 0.95,更优选 0.95-1,进一步优选 0.96-1,以改善所得树脂组合物的抗渗移性。所述的全同立构五价物分数是根据 A. Zambelli 等在  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱中的归属(Macromolecules, 8, 687(1975)),通过下式:全同立构五价物分数= $[\text{mmmm 峰强度}/\text{甲基区总峰强度}]$ 计算得到的。

10

丙烯均聚物的 20℃的甲苯可溶部分(CXS)优选不超过 0.9 重量%,更优选超过 0.5 重量%,以改善所得树脂组合物的抗渗移性,其中丙烯均聚物为 100 重量%。

15

上述成分(B)的无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物中所含的具有 3-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的含量不低于 20 摩尔%,优选不低于 30 摩尔%,其中所述的无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物中所含的全部单元的总和为 100 摩尔%。

20

成分(B)中 $\alpha$ -烯烃的例子有线性 $\alpha$ -烯烃如丙烯、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、1-十九碳烯和 1-二十碳烯及带支链的 $\alpha$ -烯烃如 3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2-乙基-1-己烯和 2,2,4-三甲基-1-戊烯;及它们的两种以上的组合物。

25

无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物可以含有 $\alpha$ -烯烃单元以外的其它单体单元。其它单体的例子有乙烯、多烯化合物、环烯化合物和乙烯基芳香族化合物。所述其它单体单元的含量优选不超过 70 摩尔%,其中无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物中所含的所有单元的总和为 100 摩尔%。

30

上述多烯化合物的例子有共轭多烯化合物和非共轭多烯化合物。  
所述的共轭多烯化合物的例子有脂肪族共轭多烯化合物和脂环族共轭  
多烯化合物。所述的非共轭多烯化合物的例子有脂肪族非共轭多烯化  
5 合物、脂环族芳香族非共轭多烯化合物和芳香族非共轭多烯化合物。  
多烯化合物可以含有烷氧基、芳基、芳氧基、芳烷基和芳烷氧基这样  
的基团。

上述环烯化合物的例子有降冰片烯、5-甲基降冰片烯、5-乙基降  
10 冰片烯、5-丙基降冰片烯、5,6-二甲基降冰片烯、1-甲基降冰片烯、7-  
甲基降冰片烯、5,5,6-三甲基降冰片烯、5-苯基降冰片烯、5-苄基降冰  
片烯、5-亚乙基降冰片烯、5-乙烯基降冰片烯、1,4,5,8-二甲桥-  
1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘、2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八  
氢化萘、2-乙基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘、2,3-二甲基  
15 -1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘、2-己基-1,4,5,8-二甲桥-  
1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘、2-亚乙基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-  
八氢化萘、2-氟-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘、1,5-二甲基  
-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘、2-环己基-1,4,5,8-二甲桥-  
1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘、2,3-二氯-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-  
20 八氢化萘、2-异丁基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘、1,2-二  
氢双环戊二烯、5-氯降冰片烯、5,5-二氯降冰片烯、5-氟降冰片烯、5,5,6-  
三氟-6-三氟甲基降冰片烯、5-氯甲基降冰片烯、5-甲氧基降冰片烯、5,6-  
二羧基降冰片烯酐、5-二甲基氨基降冰片烯、5-氰基降冰片烯、环戊  
烯、3-甲基环戊烯、4-甲基环戊烯、3,4-二甲基环戊烯、3,5-二甲基环  
25 戊烯、3-氯环戊烯、环己烯、3-甲基环己烯、4-甲基环己烯、3,4-二甲  
基环己烯、3-氯环己烯和环庚烯。

上述乙烯基芳香族化合物的例子有苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲  
基苯乙烯、乙烯基二甲苯、一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、一溴苯乙烯、  
30 二溴苯乙烯、氟苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、乙基苯乙烯和乙烯基萘。

无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物优选为丙烯均聚物、丙烯乙烯共聚物、丙烯与丙烯以外的 $\alpha$ -烯烃的共聚物、或乙烯、丙烯与丙烯以外的 $\alpha$ -烯烃的共聚物；更优选丙烯均聚物、丙烯乙烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、  
5 丙烯-1-己烯共聚物、丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物、或丙烯-乙烯-1-己烯共聚物；进一步优选丙烯-1-丁烯共聚物或丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物；最优选丙烯-1-丁烯共聚物。这些聚合物可以单独使用或组合使用。

10 当不满足要求 (b1) 时, 所得的树脂组合物的透明性可能较差。

要求 (b2) 中提到的 135°C 下在四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 优选 0.3-7 dl/g。当不满足所述的要求时, 所得的树脂组合物的透明性可能较差。

15 要求 (b3) 中提到的分子量分布不超过 4, 优选 1-4, 更优选 1-3。当所述的分子量分布超过 4 时, 所得的树脂组合物的抗渗移性可能较差。所述的分子量分布是指重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 的比, 即 Mw/Mn, 这通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定, 其中标准聚苯乙烯用作分子量标准参考材料。

20 无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物可通过悬浮聚合法、溶液聚合法、本体聚合法或气相聚合法, 在本领域公知的金属茂催化剂存在下来制备。金属茂催化剂的例子有上述专利文献中公开的那些。使用金属茂催化剂制备无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物的特别优选的方法在 EP-A-1211287 中揭示。

25 为改善所得树脂组合物的透明性和耐热性, 无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物中所含的丙烯单元的含量优选不低于 30 摩尔%, 更优选不低于 50 摩尔%, 并且进一步优选不低于 80 摩尔%, 其中所述的 $\alpha$ -烯烃聚合物中所含的所有单元的总和为 100 摩尔%。

30

本发明的聚丙烯树脂组合物中所含的成分(A)的含量为 10-99 重量%，优选 20-95 重量%；其中的成分(B)的含量为 90-1 重量%，优选 80-5 重量%，其中成分(A)和(B)的总和为 100 重量%。当所述的成分(A)含量低于 10 重量%时，所得的树脂组合物的耐热性和抗渗移性可能较差。当所述的含量超过 99 重量%时，所得的树脂组合物的透明性可能较差。

本发明中使用的各成分可以与其它成分组合使用，其它成分例如，本领域公知的稳定剂如晶体成核剂(crystal nucleating agent)、透明剂(transparency agent)、热稳定剂、紫外线稳定剂、紫外线吸收剂、抗臭氧剂、耐候稳定剂、发泡剂、防雾剂、防锈剂、离子捕获剂、阻燃剂、助阻燃剂(fire co-retardant)、无机填料、抗老化剂和光稳定剂；添加剂如抗静电剂、滑动剂、内部剥离剂、着色剂、分散剂、防粘连剂、润滑剂、抗菌剂、石油树脂、发泡剂、发泡助剂(foaming co-agent)、高频处理剂、有机颜料和无机颜料。

本发明的树脂组合物可以通过本领域公知的方法制备。例子有(1)将各成分在诸如亨舍尔(Henschel)混合机、V型混合机、螺带式混合机和滚筒混合器的装置中共混的方法；和(2)包括下面步骤的方法：(i)将上述各成分共混得到共混物，(ii)将共混物在诸如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机和班伯里混合机的装置中熔融捏合，得到捏合物，然后(iii)将捏合物造粒或粉碎。

本发明的树脂组合物可以通过本领域公知的各种成型法成型为具有各种形状如膜状、板状和容器状的制品。成型法的例子有注塑法、压塑法、注射压缩成型法、T形模成膜法、拉伸成膜法、吹胀成膜法、片材成型法、堆积成型法(bank molding method)、压延成型法、压力成型法、真空成型法、管材成型法(pipe forming method)、异型挤出法、吹塑法、注坯吹塑法、注坯拉伸吹塑法和层压成型法(lamination molding method)。

所述的模制品可应用于，例如汽车部件、自行车部件、电气电子设备部件、电线、建筑材料、农业、水产业或园艺业用品、化学工业用品、工程用材料、商业或工业用材料、家具、文具、日用或杂货用品、衣服、容器和包装用品、工具、休闲用品和医疗用品。

上述车辆部件包括，例如汽车内部面板如仪表板、门、柱 (pillar) 和气囊罩；汽车外部部件如挡泥板(over fenders)、遮阳板 (clouding panels)、车顶纵梁和侧槌 (side mauls)；软管；管；垫圈；包装；挡风雨条；各种密封海绵；洗液放出管；燃料箱缓冲材料；和自行车部件。

上述的电气电子设备部件包括，例如电机部件、电子部件、弱电部件、家电部件、冰箱用品；照明装置；和电气用罩。

上述的电线包括，例如塑料电缆、绝缘电线和电线保护材料。

上述的建筑材料包括，例如墙壁和天花板用材料如加强筋、踢脚板、镶板和防水布；屋顶用材料如波纹板、排水管和屋顶基础材料；地板用材料如门槛用材料和地砖；防水用材料如勾缝、勾缝棒和防水板，住所和装置部件用材料如导管、电缆管、预制房屋材料和化粪池；建筑物和固定设备用材料如建筑用棱 (building edge)、建筑用垫片、地毯支架、角材和百叶窗；工业材料用材料如连接件和养生板。

上述的农业、水产业或园艺业用品包括，例如，农用管用品。

上述的商业或工业用材料包括，例如，机盖、机器部件、包装材料、垫片、法兰、皮制帆布、螺栓、螺母、阀门、金属保护膜和凹凸软管。

上述的家具包括，例如，橱柜、凳子、沙发、垫子、窗帘和桌布。

5 上述的文具包括，例如，卡片盒、铅笔盒、配件、钥匙盒、取款卡盒、不干胶贴纸、标签、书皮、笔记本封面、粘合剂、笔记本、封面、文件、卡片、月票、便笺簿、夹具、杂志支架、集邮簿、卡板和绘图笔架。

10 上述的日用和杂货用品包括，例如，浴缸盖、滴水板、水桶、衣服罩、被褥罩、伞、伞罩、芦苇屏（reed screens）、缝纫用品、架板、架托、标牌、围裙、浅盘、带子、绳索、腰带和袋子。

15 上述的衣服包括，例如，雨衣、胶布雨衣、雨具板（rain gear sheets）、儿童皮衣、鞋、鞋罩、鞋袜、地球仪、滑雪服装、帽子和帽用辅助材料。

20 上述的容器和包装用品包括，例如，食品容器、衣物包装用品、包装和填充材料、化妆品用瓶、化妆品用容器、药用小瓶、食品用瓶、物理和化学用瓶、洗涤剂用瓶、容器、罩、头巾包裹物、层合薄膜、工业皱缩膜、和商用包装膜。

上述的医疗用品包括，例如，液体运输袋、腹膜透析用连续移动袋和血袋。

### 实施例

25 通过下面的实施例说明本发明，它们不构成对本发明的限制。

根据下面的方法测定各性质。

1. 20℃二甲苯可溶部分（CXS（重量%））

30 通过包括下列步骤的方法测定：

- (1) 将 1g 样品溶于 100ml 沸腾二甲苯中，得到溶液，
- (2) 将溶液冷却到 20℃，
- (3) 将溶液在 20℃放置 4 小时，使物质沉淀，
- (4) 过滤除去沉淀物，得到滤液，
- 5 (5) 干燥滤液，
- (6) 进一步在 70℃真空干燥，得到聚合物，
- (7) 称量聚合物(W g)，和
- (8) 根据式  $CXS = 100 \times W/W_0$  计算，得到 CXS (重量%)，其中  $W_0$  是开始使用的聚合物重量 (g)。

10

## 2. 无定形 $\alpha$ -烯烃聚合物中所含的各单体单元含量

丙烯单元与 1-丁烯单元的比由  $^{13}\text{C-NMR}$  光谱中丙烯单元中所含的甲基碳的光谱强度与 1-丁烯单元中所含的甲基碳的光谱强度的比计算得到，该光谱使用 Bruker 制 NMR 设备 (商品名 AC-250) 得到。

15

## 3. 熔点 ( $T_m$ (°C))

通过包括下列步骤的方法测定：

- (1) 以 30℃/分的升温速度将试样从室温加热到 200℃，
- (2) 将试样在 200℃保温 5 分钟，
- 20 (3) 以 10℃/分的降温速度将试样从 200℃冷却到-100℃，
- (4) 将试样在-100℃保温 5 分钟，和
- (5) 以 10℃/分的升温速度从-100℃升温到 200℃，使用差示扫描量热计 (DSC)，根据 JIS K7121 测定吸热曲线，其中在存在多个熔融峰时，最高温度的熔点定为熔点 ( $T_m$ )。

25

## 4. 特性粘度 $[\eta]$ (dl/g)

通过包括下列步骤的方法测定：

- (1) 准备聚合物的三种四氢化萘溶液，浓度分别为 0.6、1.0 和 1.5mg 聚合物/ml 四氢化萘，
- 30 (2) 使用 Ubbelohde 粘度计，测定各所述溶液 135℃下的比粘度

( $\eta_{sp}$ ) 三次,

(3) 分别对得到的三个比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) 值取平均,

(4) 绘制浓度与平均比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) 关系图, 和

(5) 将  $C=0$  时的粘度定为特性粘度 $[\eta]$ 。

5

#### 5. 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

使用约 5mg 样品在 5ml 邻二氯苯中形成的溶液, 按照下述条件的凝胶渗透色谱法测定:

(i) Waters 公司制商标为 150C/GPC 的设备用作 GPC 设备,

10

(ii) 柱子使用 Showa Denko K.K.制商标为 SODEX PACKED COLUMN A-80M 的柱子,

(iii) 注射 400 微升上述溶液,

(iv) 洗脱温度调至 140°C,

(v) 洗脱液的流率控制在 1.0ml/min,

15

(vi) 检测器使用折射率检测器,

(vii) Tosoh 公司制分子量在 68-8,400,000 之间的聚苯乙烯用作分子量标准物质, 和

(viii) 根据试样的重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 计算分子量分布 ( $M_w/M_n$ ), 各平均分子量是通过转换成上述聚苯乙烯的分子量得到的。

20

#### 6. 全同立构五价物分数

根据 A. Zambelli 等人在  $^{13}C$ -NMR 光谱中的归属 (Macromolecules, 8, 687(1975)), 由式: 全同立构五价物分数=[m m m m 峰强度/甲基区的总峰强度]计算得到。

25

#### 7. 耐热性

根据下面的标准, 由根据 JIS K7121 测定的熔点评价:

(1) ×表示熔点低于 150°C,

30

(2) △表示熔点从不低于 150°C至低于 160°C, 和

(3) ○表示熔点不低于 160℃。

## 8. 透明性

通过包括下列步骤的方法测定：

5 (1) 根据 JIS K7151, 通过在 230℃将试样加压成型准备 1mm 厚度的板, 和

(2) 根据 JIS K7105 测定板的雾度 (雾度-1)。

## 9. 抗渗移性

10 通过包括下列步骤的方法测定：

(1) 将上述透明性评价后的板在 60℃热处理 24 小时,

(2) 根据 JIS K7105 测定热处理的板的雾度 (雾度-2), 和

(3) 计算雾度-1 与雾度-2 的差 ( $\Delta$ 雾度), 即,  $\Delta$ 雾度= 雾度-2-雾度-1, 其中该差值 ( $\Delta$ 雾度) 越小, 抗渗移性越好。

15

另外, 热处理板的表面感觉根据下面的标准进行了评价, 其中粘性越小, 抗渗移性越好:

(1) ○表示完全观察不到粘性,

(2)  $\Delta$ 表示轻微观察到粘性, 和

20 (3)  $\times$ 表示观察到较多粘性。

## 实施例 1

### 1. 制备丙烯均聚物

25 将 1.3 毫升浓度 1mmol/ml 的三异丁基铝的甲苯溶液与 0.65 毫升浓度 2 $\mu$ mol/ml 的二甲基甲硅烷基双(2-甲基-1-茛基)二氯化锆的甲苯溶液接触, 然后将所得的接触后的产物加到高压釜中。

30 接下来, 在其中加入 1.2mg 四(五氟苯基)硼酸三苯基甲酯在 0.58 毫升甲苯中形成的溶液。然后, 连续喂入丙烯, 在保持总压为 0.6Mpa 的条件下在 40℃进行聚合。

从开始加入上述丙烯 60 分钟后，在其中加入 20ml 异丁醇终止聚合，并清除未聚合的丙烯。

5           60℃下真空干燥产物粉末 5 小时，得到 140g 丙烯均聚物（以下称为“聚合物 A①”）。其熔点、特性粘度 $[\eta]$ 、分子量分布（Mw/Mn）、全同立构五价物分数、和 20℃二甲苯可溶部分（CXS）分别为 161℃、1.9dl/g、2.2、0.964 和 0.1 重量%。聚合物 A①的性质如表 1 所示。

## 10           2. 制备无定形 $\alpha$ -烯炔聚合物

在一个装有搅拌器的 100L SUS 制聚合容器中，使用氢气作为分子量调节剂，按照下面的方法连续共聚丙烯和 1-丁烯，得到相当于本发明的成分（B）的丙烯-1-丁烯共聚物（以下称为“聚合物 B①”）。

15           作为聚合溶剂的己烷、丙烯和 1-丁烯分别以 100L/小时、24.00kg/小时和 1.81kg/小时的速度连续加入聚合容器的下部。

保持聚合容器中存在的反应混合物量为 100L 的同时，从聚合容器的上部连续抽出反应混合物。

20           分别以 0.005g/小时、0.298g/小时和 2.315g/小时的速度从聚合容器的下部连续加入二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基) (3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基) 二氧化钛、四(五氟苯基)硼酸三苯甲酯和三异丁基铝作为聚合催化剂成分。

25           在聚合容器的外侧装配的夹套中循环冷水的同时，所述的共聚在 45℃进行。

30           在从聚合容器的上部连续抽出的反应混合物中加入少量乙醇终止聚合反应。然后，清除未聚合的单体；进行水洗；通过在大量水中汽

蒸除去聚合溶剂，从而以 7.10kg/小时的速度得到聚合物 B①，在 80℃ 将其真空干燥过夜。

5 聚合物 B①含有 94.5 重量%丙烯单元，5.5 重量%1-丁烯单元。其特性粘度 $[\eta]$ 和分子量分布 (Mw/Mn) 分别为 2.3dl/g 和 2.2。根据差示扫描量热法 (DSC) 得知其实质上不存在熔点 (Tm)。

### 3. 制备树脂组合物

10 将 48g 聚合物 A①、12g 聚合物 B①、0.12g 受阻酚抗氧剂 (IRGANOX 1010, Ciba Specialty Chemicals 制) 和 0.12g 芳香族亚磷酸酯抗氧剂 (IRGAFOS 168, Ciba Specialty Chemicals 制) 的共混物在螺杆转速为 100rpm 的双螺杆分批式捏炼设备 Brabender Plasti-Corder (Brabender OGH 制) 中，在 220℃下捏炼 5 分钟，得到树脂组合物。其性质评价结果如表 2 所示。

15

#### 比较例 1

除聚合物 A①变为由齐格勒-纳塔催化剂作为催化剂聚合的丙烯均聚物 (以下称为“聚合物 C①”，Tm=160℃， $[\eta]$ =1.9dl/g，商标名 NOBLEN H501N, Sumitomo Chemical Co., Ltd.制) 以外，重复实施例 20 1 的步骤。聚合物 C①的性质评价结果如表 2 所示。

#### 比较例 2

25 除聚合物 A①变为由齐格勒-纳塔催化剂作为催化剂聚合的丙烯-乙烯共聚物 (以下称为“聚合物 C②”，Tm=155℃， $[\eta]$ =1.9dl/g，乙烯单元含量=1.5 重量%，CXS=1.0 重量%，商标名 NOBLEN H501, Sumitomo Chemical Co., Ltd.制) 以外，重复实施例 1 的步骤。聚合物 C②的性质评价结果如表 2 所示。

#### 比较例 3

30 除聚合物 A①变为由齐格勒-纳塔催化剂作为催化剂聚合的丙烯-

乙烯共聚物（以下称为“聚合物 C③”， $T_m=138^{\circ}\text{C}$ ， $[\eta]=1.6\text{dl/g}$ ，乙烯单元含量=4.6 重量%，CXs=4.7 重量%，商标名 NOBLEN W151，Sumitomo Chemical Co., Ltd.制）以外，重复实施例 1 的步骤。聚合物 C③的性质评价结果如表 2 所示。

5

表 1

丙烯聚合物	A①	C①	C②	C③
催化剂	金属茂	齐格勒-纳塔		
熔点( $^{\circ}\text{C}$ )	161	160	155	138
特性粘度( $\text{dl/g}$ )	1.9	1.9	1.9	1.6
全同立构五价物分数	0.964	0.970	-	-
分子量分布	2.2	5.3	5.2	5.3
CXS(重量%)	0.1	1.0	1.0	4.7

表 2

	实施例 1	比较例		
		1	2	3
混合比(重量%)				
A①	80			
B①	20	20	20	20
C①		80		
C②			80	
C③				80
性质				
耐热性	○	○	△	×
透明性：雾度(%)	6.3	8.8	9.1	4.9
抗渗移性				
△雾度(%)	1.7	5.0	5.9	7.3
(热处理后的雾度-2(%))	(8.0)	(13.8)	(15.0)	(12.3)
表面感觉	○	×	×	×

10

如上所述，本发明的聚丙烯树脂组合物具有优良的透明性、耐热性和抗渗移性。