

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/12

C08L 23/16

/(C08L23/12, 23 : 16,

23 : 02)



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98804233.9

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106425C

[22] 申请日 1998.4.16 [21] 申请号 98804233.9

[30] 优先权

[32] 1997. 4. 17 [33] JP [31] 115246/1997

[32] 1997. 4. 17 [33] JP [31] 115247/1997

[86] 国际申请 PCT/JP98/01751 1998.4.16

[87] 国际公布 WO98/46677 日 1998.10.22

[85] 进入国家阶段日期 1999.10.15

[71] 专利权人 智索股份有限公司

地址 日本大阪府

[72] 发明人 冈山千加志 中岛隆则 山内彰

斋藤纯 佐佐木通孝

[56] 参考文献

EP0455813 1991.11.13

EP0739940 1996.10.30

US4473687 1984.09.25

审查员 崔 震

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 聚丙烯组合物及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及含有特性粘度 15 ~ 100DL/G 的烯烃(共)聚合物(A)0.01 ~ 5 重量份,特性粘度 0.2 ~ 10dl/g 的聚丙烯均聚物(b)100 重量份及特性粘度 0.2 ~ 10dl/g 的乙烯—丙烯共聚物(c)28 ~ 300 重量份的聚丙烯组合物,聚丙烯均聚物(b)及乙烯—丙烯共聚物(c)的熔融指数比 MFR_{PP}/MFR_{RC} 为 0.3 ~ 4, 乙烯—丙烯共聚物(c)及聚丙烯均聚物(b)的特性粘度比 $[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$, 与聚丙烯均聚物(b)及乙烯—丙烯共聚物(c)的重量比 W_{PP}/W_{RC} 间的乘积在 0.2 ~ 3.0 的范围内的聚丙烯组合物及其制造法,本组合物具有高熔融张力及高结晶化温度,且热稳定性优异,所得的成型品在透明性、耐冲击不易白化性、成形收缩率及弯曲不易白化性方面优异。

1. 一种聚丙烯组合物, 该组合物含有下述烯烃(共)聚合物(a) 0.01~5 重量份, 丙烯均聚物(b) 100 重量份, 及乙烯-丙烯共聚物(c) 28~300 重量份, 其中乙烯-丙烯共聚物(c)及丙烯均聚物(b)的特性粘度比 $[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$, 与丙烯均聚物(b)和乙烯-丙烯共聚物(c)的重量比 W_{PP}/W_{RC} 间的乘积 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在 0.2~3.0 的范围内, 其中

- (a) 是在 135℃的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_E$ 为 15~100 dl/g 的烯烃(共)聚合物;
- 10 (b) 是在 135℃的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 为 0.2~15 dl/g 的丙烯均聚物;
- (c) 是在 135℃的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 为 0.2~10 dl/g 的乙烯-丙烯共聚物。

2. 按照权利要求 1 所述的聚丙烯组合物, 其中乙烯-丙烯共聚物(c)对丙烯均聚物(b) 100 重量份的比率在 50~300 重量份, 丙烯均聚物(b)及乙烯-丙烯共聚物(c)的熔融指数比 MFR_{PP}/MFR_{RC} 为 0.3~4, 且 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 为 0.2~2.0。

3. 按照权利要求 1 记载的聚丙烯组合物, 其中乙烯-丙烯共聚物(c)对丙烯均聚物(b) 100 重量份的比率在 28~160 重量份, $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP})$ 为 0.7~1.2, 且 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 为 1.0~3.0。

4. 一种聚丙烯组合物的制造方法, 其特征在于, 在由包含至少钛化合物的过渡金属化合物催化剂成分、选自属于第 1 族、第 2 族、第 12 族及第 13 族的金属的金属有机金属化合物, 及任选的电子给予体组合构成的聚烯烃制造用催化剂的存在下, 将乙烯或丙烯与其他烯烃的混合物进行(共)聚合生成在 135℃的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_E$ 为 15~100 dl/g 的烯烃(共)聚合物(a) 0.01~5 重量份, 再使丙烯进行均聚合生成在 135℃的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 为 0.2~15 dl/g 的丙烯均聚物(b) 100 重量份, 其后使丙烯及乙烯的混合物进行共聚合生成在 135℃的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 为 0.2~10 dl/g 的乙烯-丙烯共聚物(c) 28~300 重量份, 乙烯-丙烯共聚物(c)与丙烯均聚物(b)的特性粘度比 $[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$, 与丙烯均聚物(b)及乙烯-丙烯共聚物(c)的重量比 W_{PP}/W_{RC} 间的乘积 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在 0.2

~3.0 的范围内。

5. 根据权利要求4所述的聚丙烯组合物的制造方法，其特征在于，对过渡金属原子1摩尔使用有机金属化合物0.01~1,000摩尔，及任选地对过渡金属原子1摩尔使用电子给予体500摩尔以下。

5 6. 根据权利要求4或5的任一项所述的聚丙烯组合物的制造方法，其特征在于，将丙烯预聚合后，再使烯烃（共）聚合物（a）进行聚合并使催化剂预活性化之后，生成丙烯均聚物（b），其后使生成乙烯-丙烯共聚物（c）。

10 7. 根据权利要求6所述的聚丙烯组合物的制造方法，其特征在于，使烯烃（共）聚合物（a）进行聚合并使催化剂预活性化之后，再使丙烯加成聚合后，使生成丙烯均聚物（b）。

聚丙烯组合物及其制造方法

5 技术领域

本发明有关具有高熔融张力及高结晶化温度，且热稳定性优异，所得的成形品在透明性、耐冲击不易白化性、成形收缩率及弯曲不易白化性方面优良的聚丙烯组合物及其制造方法。

10 背景技术

聚丙烯具有机械性质、耐药品性等优良，且与经济成本性间的平衡而言，极其有用故被广泛使用于各成形领域。然而，因熔融张力小，且结晶化温度较低之故，不仅在中空成形、发泡成形、挤压成形等成形性方面低劣，而且，在其他各种成形法方面，欲高速制造成形品也受到限制。

又，结晶性丙烯均聚物具有较高的刚性，然而，在耐冲击性，尤其在低温下的耐冲击性仍有问题点存在。为改善这些问题点，现有先制造结晶性丙烯均聚物，其后再制出乙烯-丙烯共聚物的组合物（泛指嵌段共聚物）的提案被提出。但是此组合物，与结晶性丙烯均聚物相比，当对其施以耐冲击性优良者施加的冲击时，或弯曲时却有容易发生白化，且透明性较低、成形收缩率较大之类的残留问题点。

因此，本发明的目的，是提供改善上述问题点的、具有高熔融张力及高结晶化温度，且热稳定性优异，所得的成形品在透明性、耐冲击不易白化性、成形收缩率及弯曲不易白化性方面优异的聚丙烯组合物及其制造方法。

发明的公开

本发明人等，为解决上述问题经锐意研究，结果完成了本发明。

即，（1）本发明提供含有下述烯烃（共）聚合物（a）0.01~5重量份、丙烯均聚物（b）100重量分，及乙烯-丙烯共聚物（c）28~300重量份的聚丙烯组合物，并且乙烯-丙烯共聚物（c）及丙烯均聚物（b）的特性粘度比 $[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$ ，与丙烯均聚物（b）及乙烯-丙

烯共聚物 (c) 的重量比 W_{PP}/W_{RC} 间的乘积 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在 0.2 ~ 3.0 范围内的聚丙烯组合物:

- (a) 在 135 ℃ 的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_E$ 为 15 ~ 100 dl/g 的烯烃 (共) 聚合物;
 - 5 (b) 在 135 ℃ 的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 为 0.2 ~ 15 dl/g 的丙烯均聚物;
 - (c) 在 135 ℃ 的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 为 0.2 ~ 10 dl/g 的乙烯 - 丙烯共聚物。
- 10 (2) 本发明提供上述 (1) 项中所述的聚丙烯组合物, 其中乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 对丙烯均聚物 (b) 100 重量份的比率在 50 ~ 300 重量份, 丙烯均聚物 (b) 及乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 的熔融指数比 MFR_{PP}/MFR_{RC} 为 0.3 ~ 4、且 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在 0.2 ~ 2.0。
- 15 (3) 本发明提供上述 (1) 项中所述的聚丙烯组合物, 其中乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 对丙烯均聚物 (b) 100 重量份的比率在 28 ~ 67 重量份, $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP})$ 为 0.7 ~ 1.2, 且 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在 1.0 ~ 3.0。
- (4) 本发明, 提供一种聚丙烯组合物的制造方法, 其特征在于
- 20 由包含至少钛化合物的过渡金属化合物催化剂成分、从属于第 1 族、第 2 族、第 12 族及第 13 族的金属中选出的金属的有机金属化合物、及视需要时, 与电子给予体的组合而成的聚烯烃制造用催化剂的存在下, 将乙烯或丙烯与其他烯烃的混合物 (共) 聚合而生成的, 在 135 ℃ 的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_E$ 为 15 ~ 100 dl/g 的烯烃 (共) 聚
- 25 合物 (a) 0.01 ~ 5 重量份, 使丙烯进行均聚合制得在 135 ℃ 的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 为 0.2 ~ 15 dl/g 的丙烯均聚物 (b) 100 重量份, 其后使丙烯及乙烯的混合物进行共聚合, 生成在 135 ℃ 的四氢化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 为 0.2 ~ 10 dl/g 的乙烯 - 丙烯共聚物
- (c) 28-300 重量份、并且乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 与丙烯均聚物
- 30 (b) 的特性粘度比 $[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$, 与丙烯均聚物 (b) 及乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 的重量份 W_{PP}/W_{RC} 间的乘积 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在 0.2 ~ 3.0 的范围内。

(5) 本发明, 提供上述(4)项中所述的聚丙烯组合物的制造方法, 其特征在于, 相对于过渡金属原子1摩尔使用有机金属化合物0.01~1,000摩尔, 及视需要时对过渡金属原子1摩尔使用电子给予体500摩尔以下。

- 5 (6) 本发明, 提供(4)~(5)项中任一项所述的聚丙烯组合物的制造方法, 其特征在于, 将丙烯预聚合后, 聚合烯烃(共)聚合物(a)并使催化剂预活性化之后, 生成丙烯均聚物(b), 其后使生成乙烯-丙烯共聚物(c)。

- 10 (7) 本发明, 提供上述(6)项中所述的聚丙烯组合物的制造方法, 其特征在于, 聚合烯烃(共)聚合物(a)并使催化剂预活性化之后, 加成聚合丙烯后, 使生成丙烯均聚物(b)。

实施发明的最佳方案

以下说明本发明的实施方案。

- 15 首先, 说明本发明所使用的符号及构成聚丙烯组合物的各成分的关系。

- 本发明的聚丙烯组合物, 是由预聚合步骤(i)生成的少量聚丙烯(B)、催化剂的预活性化步骤(ii)生成的烯烃(共)聚合物(a)(烯烃(共)聚合物尤其聚乙烯的场合是指聚乙烯(A))、加成聚合步骤(iii)生成的少量聚丙烯(D)、主(共)聚合步骤之中, 丙烯均聚合步骤(iv)生成的聚丙烯(b), 及主(共)聚合步骤之中, 乙烯-丙烯共聚步骤(v)生成的乙烯-丙烯共聚物(c)而成。

- 25 W_1 : 聚丙烯(B)的生成重量。

W_{T2} : 预活性化处理后的聚合物生成重量。

$W_2(=W_{T2}-W_1)$: 聚乙烯(A)的生成重量。

$W_E(=W_2)$: 烯烃(共)聚合物(a)的生成重量。

W_3 : 聚丙烯(D)的生成重量。

- 30 W_{PP} : 丙烯均聚物(b)的生成重量。

W_{RC} : 乙烯-丙烯共聚物(c)的生成重量。

W_{WHOLE} : 丙烯组合物的生成重量。

- [η]_B: 聚丙烯 (B) 的特性粘度。
[η]_{T2}: 预活性化处理后的聚合物的特性粘度。
[η]_E: 烯烃 (共) 聚合物 (a) (= 聚乙烯 A)) 的特性粘度。
[η]_{T3}: 加成聚合后的聚合物的特性粘度。
5 [η]_D: 聚丙烯 (D) 的特性粘度。
 [η]_{PP}: 丙烯均聚物 (b) 的特性粘度。
 [η]_{E+PP}: 在烯烃 (共) 聚合物 (a) 及丙烯均聚物 (b) 生成的时间点上的组合物的特性粘度。
 [η]_{RC}: 乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 的特性粘度。
10 [η]_{WHOLE}: 聚丙烯组合物的特性粘度。
- MFR_E: 烯烃 (共) 聚合物 (a) 的熔融指数。
MFR_{PP}: 丙烯均聚物 (b) 的熔融指数。
MFR_{E+PP}: 烯烃 (共) 聚合物 (a) 及丙烯均聚物 (b) 生成的时间点上的组合物的熔融指数。
15 MFR_{RC}: 乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 的熔融指数。
 MFR_{WHOLE}: 聚丙烯组合物的熔融指数。

且, 特性粘度[η], 为了记载的简化, 未予以特别限定, 指在 135
20 °C 四氢化萘中测定的值。

本发明的聚丙烯组合物, 是包含烯烃 (共) 聚合物 (a) 0.01 ~ 5 重量份, 丙烯均聚物 (b) 100 重量份, 及乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 28 ~ 300 重量份的聚丙烯组合物。

如上所述, 尤其本发明的第 2 方案的聚丙烯组合物, 其中乙烯 - 丙烯
25 共聚物 (c) 对丙烯均聚物 (b) 100 重量份的比率为 50 ~ 300 重量份, 可得耐冲击白化性优异的产品。

如上所述, 尤其本发明的第 3 方案的聚丙烯组合物, 其中乙烯 - 丙烯
 共聚物 (c) 对丙烯均聚物 (b) 100 重量份的比率为 28 ~ 67 重量份, 可得弯曲白化性优异的产品。

30 以下依序说明构成聚丙烯组合物的各成分及由该各成分构成的聚丙烯组合物。

1. 烯烃（共）聚合物（a）

烯烃（共）聚合物（a），是碳原子数2~12的烯烃的均聚物，例如：乙烯均聚物或含有乙烯聚合单位50重量%以上（以下，也表示成乙烯含量50重量%以上）的乙烯-烯烃无规共聚物，优选乙烯均聚物或含有乙烯聚合单位70重量%以上的乙烯-烯烃无规共聚物，尤优选乙烯均聚物或含有乙烯聚合单位90重量%以上的乙烯-烯烃无规共聚物较适合，这些（共）聚合物不仅为1种亦可2种以上混合。

作为构成烯烃（共）聚合物（a）的烯烃，并未予以特别限定，但以碳原子数2~12的烯烃优选采用。可列举的具体例有：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等，这些烯烃不仅为1种，亦可为2种以上并用。

烯烃（共）聚合物（a）的特性粘度 $[\eta]_E$ 为15~100 dl/g，优选17~50 dl/g的范围。烯烃（共）聚合物（a），为使特性粘度 $[\eta]_E$ 有必要高分子量化至15 dl/g，又从高分子量化的效率方面考虑时，以乙烯聚合单位在50重量%以上为宜。

烯烃（共）聚合物（a）的特性粘度 $[\eta]_E$ 若未满足15 dl/g时，所得的聚丙烯组合物的熔融张力及结晶化温度不足够。而特性粘度 $[\eta]_E$ 的上限并未予以特别限制，但与聚丙烯（b）的特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 间的差异较大时，制成组合物之际，烯烃（共）聚合物（a）向聚丙烯（b）之中的分散会变差，结果熔融张力不再上升。也从制造效率上考虑其上限为约100 dl/g即可。

关于烯烃（共）聚合物（a）的密度，并未予以特别限制，但具体上以约880~980 g/l者较适合。

2. 丙烯均聚物（b）

本发明的第1方案中，构成聚丙烯组合物的丙烯均聚物（b）是结晶性丙烯均聚物，特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 为0.2~15 dl/g。

本发明的第2方案中，优选丙烯均聚物（b）特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 为0.2~10 dl/g的结晶性丙烯均聚物，更优选采用0.5~8 dl/g的，所得的聚丙烯组合物在耐冲击白化性方面优异。

丙烯均聚物（b）的特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 若未满足0.2 dl/g的场合，所得的

聚丙烯组合物的机械特性会恶化, 又若超过 10 dl/g 时, 所得的聚丙烯组合物的成形性会恶化。

本发明的第 3 方案中, 丙烯均聚物 (b) 特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 为 0.2 ~ 15 dl/g 的结晶性丙烯均聚物为宜, 较宜为采用 0.5 ~ 8.0 dl/g 者, 所得的聚丙烯组合物在耐弯曲白化性方面优异。

关于丙烯均聚物 (b) 的立体规则性, 并未予以特别限定, 若为结晶性聚丙烯时, 能达成本发明的目的的任何聚丙烯均可。具体而言, 以 ^{13}C -NMR (核磁共振光谱) 测定的等规立构五元组 (isotactic pentad) 分率 (mmmm) 为 0.80 ~ 0.99, 优选采用 0.85 ~ 0.99, 更优选采用 0.90 ~ 0.99 的。

等规立构五元组分率 (mmmm) 是根据 A. Zambelli 等人所提出 (Macromolecules 6, 925 (1973)) 的 ^{13}C -NMR 分析法测定的聚丙烯分子链中以五个单体单元为单位的等规立构分率, 在光谱的测定中的峰的归属决定法是根据 A. Zambelli 等人所提出 (Macromolecules 8, 687 (1975)) 的归属予以决定。具体而言, 采用聚合物浓度 20 重量% 的邻-二氯苯/溴化苯 = 8/2 重量比的混合溶液, 通过在 67.20 MHz、130 °C 下测定而求得。测定装置是采用例如日本电子股份有限公司制造的 JEOL-GX270 NMR 测定装置。

20 3. 乙烯-丙烯共聚物 (c)

用于构成本发明聚丙烯组合物的乙烯-丙烯共聚物 (c), 为特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 0.2 ~ 10 dl/g 的乙烯-丙烯共聚物, 为得到耐冲击性优良的聚丙烯组合物, 优选含有 25 ~ 65 重量%, 较优选 30 ~ 65 重量%, 更优选 30 ~ 55 重量% 乙烯的聚合单位的乙烯-丙烯共聚物。

25 乙烯-丙烯共聚物 (c) 中的乙烯聚合单位的量, 对所得的成形品的刚性、柔软性、耐冲击性, 尤其在低温下的耐冲击性及不易白化性有影响, 越大越能提高耐冲击性, 但是, 过大时影响乙烯-丙烯共聚物对丙烯均聚物的分散性, 并且所得的成形品的光泽等会降低。

乙烯-丙烯共聚物 (c) 的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 为 0.2 ~ 10 dl/g, 优选 30 采用 0.5 dl/g ~ 8 dl/g 的。

乙烯-丙烯共聚物 (c) 的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 未满足 0.2 dl/g 时, 所得的聚丙烯组合物的机械特性会恶化, 又若超过 10 dl/g 时, 则所得的聚丙烯组合物的成形性会恶化。

4. 聚丙烯组合物

4.1 组成比

本发明中，聚丙烯组合物是，对前述的丙烯均聚物（b）100重量份，含有烯烃（共）聚合物（a）0.01重量份～5重量份，优选0.02重量份～2重量份，尤优选0.05重量份～1重量份，及含乙烯-丙烯共聚物（c）28～300重量份，优选28～200重量份的聚丙烯组合物。

烯烃（共）聚合物（a）的含有量若未满足0.01重量份时，则所得的聚丙烯组合物的熔融张力的提高效果较少，又若超过5重量份时除效果饱和外，所得的聚丙烯组合物的均质性有受损的现象，并不佳。

乙烯-丙烯共聚物（c）的含有量，在考虑低温下的耐冲击性的提高，连续聚合聚丙烯组合物的场合所生成的粉末的流动性降低时，以28～200重量份为优选。

乙烯-丙烯共聚物（c）的含有量在未满足28重量份时，有低温下的耐冲击性低劣的问题，而在超过300重量份时，连续聚合聚丙烯组合物场合的粉末的流动性也有问题。

用于本发明的第2方案的聚丙烯组合物，是对丙烯均聚物（b）100重量份，含有烯烃（共）聚合物（a）0.01重量份～5重量份，优选0.02重量份～2重量份，乙烯-丙烯共聚物（c）50～300重量份，优选60～200重量份的聚丙烯组合物。

本发明的第3方案中所用的聚丙烯组合物，是对丙烯均聚物（b）100重量份，含有烯烃（共）聚合物（a）0.01重量份～5重量份，优选0.02重量份～2重量份，乙烯-丙烯共聚物（c）28～160重量份，优选28～82重量份，较优选28～67重量份的聚丙烯组合物。

4.2 成分的特性粘度比及重量比

另外本发明的聚丙烯组合物的构成特征为，丙烯均聚物（b）及乙烯-丙烯共聚物（c）的含有量及特性粘度的关系式，即，重量比与特性粘度比的乘积 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在0.2～3.0的范围内。

两聚合物的重量比及特性粘度比间的乘积, 为表示聚丙烯组合物的成形收缩率的指标。其值若变小, 则成形收缩率及所得的成形品的撕裂强度及熔接强度予以改善, 而成形品的耐热性或刚性的降低变大, 另一方面, 若该值变大则不易白化性降低, 且作为目的的成形收缩率及撕裂强度与熔接强度未能获得改善的效果。

在本发明的第2方案中, 聚丙烯组合物的构成特征为, 上述重量比与特性粘度比的乘积 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在 0.2 ~ 2.0 的范围, 较优选在 0.3 ~ 1.9 的范围内, 丙烯均聚物 (b) 的熔融指数 MFR_{PP} 与 乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 的熔融指数 MFR_{RC} 之比 MFR_{PP}/MFR_{RC} 在 0.3 ~ 4 的范围内, 较优选在 0.3 ~ 3.5 的范围内, 乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 为 0.2 ~ 10 dl/g, 优选为 6.5 以下, 较优选 5.0 以下。

上述范围的聚丙烯组合物, 具有优异的透明性、成形收缩率、耐冲击不易白化性及耐弯曲不易白化性。

于本发明的第3方案中, 构成聚丙烯组合物的乙烯 - 丙烯共聚物 (c), 其特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 在 1.7 ~ 2.8 dl/g 的范围内, 且与丙烯均聚物的特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 间的特性粘度比 $[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$ 为 0.7 ~ 1.2, 优选为在 0.8 ~ 1.2 的范围内, 丙烯均聚物 (b) 成分与乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 成分的重量比 W_{PP}/W_{RC} 间的乘积 $([\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}) \times (W_{PP}/W_{RC})$ 在 1.0 ~ 3.0 的范围内。

所得的聚丙烯组合物在耐弯曲不易白化性方面是优异的。

于本发明中, 一般而言, 乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 会影响聚丙烯组合物的成形周期性, 制造薄膜时的制膜性及成形品的刚性、耐热性等机械特性、特性粘度比 $[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$ 会影响乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 向丙烯均聚物 (b) 内的分散性。乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 愈大则愈提高成形品的机械特性, 而聚丙烯组合物的成形周期性会降低, 不论与丙烯均聚物 (b) 间的特性粘度比 $[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$ 过大, 或过小, 所得的成形品的成形收缩率较大。再者于过小的场合、成形品的耐冲击性不足, 于过大的场合, 聚丙烯组合物的成形品的透明性的改善效果降低未能达成目的特性。

乙烯 - 丙烯共聚物 (c), 以乙烯 - 丙烯共聚物 (c) 重量为基准计, 含有 80 重量% 以上, 优选 85 重量% 的 20 °C 二甲苯中的可溶成分。

4.3 组合物的分子量分布 Q 值 (M_w/M_n)

聚丙烯组合物为具有 Q 值 5 以下, 优选 4.5 以下的共分散性分子量分布。若分子量分布变大时, 则所得的成形品的光泽会降低。

5 4.4 组合物的各成分的重量, 特性粘度及熔融指数

于连续制造本发明的聚丙烯组合物的场合, 首先烯烃(共)聚合物(a)会生成, 其特性粘度 $[\eta]_E$ 及熔融指数 MFR_E 可直接测定。其次所生成的丙烯均聚物(b)的特性粘度 $[\eta]_{PP}$ 及熔融指数 MFR_{PP} 与乙烯-丙烯共聚物(c)的特性粘度 $[\eta]_{RC}$ 及熔融指数 MFR_{RC} 则不能直接测定。

因此, 丙烯均聚物(b)的特性粘度 $[\eta]_{PP}$, 是由测定烯烃(共)聚合物(a)及丙烯均聚物(b)生成时刻的组合物的特性粘度 $[\eta]_{E+PP}$ 、该组合物中的烯烃(共)聚合物(a)生成量的 W_E 、该组合物中的丙烯均聚物的生成量 W_{PP} , 再依下式而求得。

$$[\eta]_{PP} = \frac{[\eta]_{E+PP} - (1 - W_{PP}/(W_E + W_{PP})) [\eta]_E}{W_{PP}/(W_E + W_{PP})}$$

另外丙烯均聚物(b)的熔融指数 MFR_{PP} , 是测定烯烃(共)聚合物(a)及丙烯均聚物(b)生成时刻的组合物的熔融指数 MFR_{E+PP} , 依下式而求得。

$$\log(MFR_{PP}) = \frac{\log(MFR_{E+PP}) - (1 - W_{PP}/(W_E + W_{PP})) \log(MFR_E)}{W_{PP}/(W_E + W_{PP})}$$

烯烃(共)聚合物(a)的生成量, 丙烯均聚物(b)的生成量, 可按以往已知的红外线分析法等求得。

其次, 乙烯-丙烯共聚物(c)的特性粘度 $[\eta]_{RC}$, 是由测定本发明聚丙烯组合物的特性粘度 $[\eta]_{WHOLE}$ 、该组合物中的乙烯-丙烯共聚物(c)的生成量 W_{RC} 、该聚丙烯组合物的生成量 W_{WHOLE} , 再依下式而求得。

$$[\eta]_{RC} = \frac{[\eta]_{WHOLE} - (1 - W_{RC}/(W_{WHOLE})) [\eta]_{PP}}{W_{RC}/(W_{WHOLE})}$$

5

另外乙烯-丙烯共聚物 (c) 熔融指数 MFR_{RC} , 是由测定聚丙烯组合物的熔融指数 MFR_{WHOLE} , 再依下式而求得。

$$\log(MFR_{RC}) = \frac{\log(MFR_{WHOLE}) - (1 - W_{RC}/(W_{WHOLE})) \log(MFR_{WHOLE})}{W_{RC}/(W_{WHOLE})}$$

10

5. 聚丙烯组合物的制造方法

作为本发明的聚丙烯组合物的制造方法, 若各种成分的性状及它们的组成比例能进入前述范围内时, 则可采用多种制造方法, 但是可例示的方法是将下述的聚烯烃制造用催化剂以烯烃预活性化了的催化剂的存在下, 使丙烯或丙烯与乙烯和其他的烯烃进行主(共)聚合的方法。

15

5.1 聚合方法的概略

该方法, 是在后述的聚烯烃制造用催化剂存在下, 将少量的丙烯或丙烯与其他烯烃的混合物进行预聚合的步骤 (i), 其次将乙烯或丙烯与其他烯烃的混合物进行 (共) 聚合而生成烯烃 (共) 聚合物 (a) 0.01 ~ 5 重量份的步骤 (ii), 使残余烯烃与少量的丙烯进行聚合的加成聚合步骤 (iii), 于如此而得的预活性化催化剂的存在下使丙烯进行均聚合而生成丙烯均聚物 (b) 100 重量份的步骤 (iv), 其后, 使丙烯及碳数 2 ~ 12 的烯烃进行 (共) 聚合而生成乙烯-丙烯共聚物 (c) 28 ~ 300 重量份的步骤 (v) 构成的制造方法。

20

上述 (i) 称作预聚合步骤, (ii) 称作以催化剂的预活性化步骤进行的烯烃 (共) 聚合步骤, (iii) 称作加成步骤, (iv) 称作丙烯均聚合步骤及 (v) 称作乙烯-丙烯共聚合步骤, 而 (iv) 及 (v) 称作主(共)聚合步骤。

25

30

以下进一步详细说明

5.2 催化剂

本发明使用的催化剂,是由包含至少钛化合物的过渡金属化合物催化剂成分,对过渡金属原子1摩尔,为0.01~1,000摩尔的从属于周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族和第13族的金属组成的群体中选出的金属的有机金属化合物(AL1),及视需要时,与对过渡金属原子1摩尔,为0~500摩尔的电子给予体(EI)的组合而成的聚烯烃制造用催化剂。

5.2.1 过渡金属化合物催化剂

10 作为过渡金属化合物催化剂成分,可使用被提议作为聚烯烃制造用的、含有至少钛化合物的过渡金属化合物催化剂成分为主成分的公知的催化剂成分的任何一种,其中在工业制造上以含有钛固体催化剂成分较适宜使用。

作为含钛固体催化剂成分,被提出的有,以三氯化钛组合物为主成分的含钛固体催化剂成分(日本特公昭56-3356号公报,特公昭59-28573号公报,特公昭63-66323号公报等),以使四氯化钛负载于镁化合物上的钛、镁,卤及电子供予体为必须成分的含钛的负载型催化剂成分(日本特开昭62-104810号公报,特开昭62-104811号公报,特开昭62-104812号公报,日本特开昭57-63310号公报,特开昭57-63311号公报,特开昭58-83006号公报,日本特开昭58-138712号公报,特开平3-119003号公报,特开平4-103604号公报等)等,这些中的任何一种均可使用。

5.2.2 有机金属化合物(AL1)

25 作为有机金属化合物(AL1),是指属于周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族和第13族的金属组成的群体中选出的金属的有机基金属化合物,例如有机锂化合物、有机钠化合物、有机镁化合物、有机锌化合物、有机铝化合物等,与前述过渡金属化合物催化剂成分可合并使用。

30 尤其以一般式 $\text{AlR}_p^1\text{R}_q^2\text{X}_{3-(p+q)}$ (式内, R^1 , R^2 表示烷基、环烷基、芳香基等的烃基及烷氧基的同种或不同种, X 表示卤原子, p 及 q 表示 $0 < p + q \leq 3$ 的正数)表示的有机铝化合物可较适合使用。

作为有机铝化合物的具体例，可列举的有：三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三异己基铝、三正辛基铝等三烷基铝、氯化二乙基铝、氯化二正丙基铝、氯化二异丁基铝、溴化二乙基铝、碘化二乙基铝等的卤化二烷基铝、氢化二乙基铝等的氢化二烷基铝、倍半氯化乙基铝等倍半卤烷基铝、二氯化乙基铝等的二卤化单烷基铝等，其他的有二乙氧基单乙基铝等烷氧基烷基铝，优选使用三烷基铝及单卤化二烷基铝。这些有机铝化合物，不仅可采用 1 种，亦可二种以上混合使用。

10 5.2.3 电子供予体 (E1)

在制造本发明所用的聚丙烯组合物时，电子供予体 (E1)，以控制聚烯烃的生成速度及/或立体规则性为目的下，视必要予以使用。

作为电子供予体 (E1) 可列举的有：例如，醚类、醇类、酯类、醛类、羧酸类、酮类、腈类、胺类、酰胺类、尿素或硫脲类、异氰酸酯类、偶氮化合物、腈类、磷酸酯类、亚磷酸酯类、硫化氢及硫醚类、硫醇类等分子中具有氧、氮、硫、磷的任一种原子的有机化合物及硅烷醇类及分子中有 Si-O-C 键合的有机硅化合物等。

作为醚类，可举出有：二甲基醚、二乙基醚、二正丙基醚、二正丁基醚、二异戊基醚、二正戊基醚、二正己基醚、二异己基醚、三正辛基醚、二异辛基醚、二正十二烷基醚、二苯基醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲基醚、四氢呋喃等，而醇类，可举出有：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、2-乙基己醇、烯丙基醇、苄基醇、乙二醇、丙三醇等、而酚类，可举出有：酚、甲酚、二甲酚、乙基酚、萘酚等。

作为酯类，可举出有：甲基丙烯酸甲酯、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸乙烯酯、醋酸正丙酯、醋酸异丙酯、甲酸丁酯、醋酸戊酯、醋酸正丁酯、醋酸辛酯、醋酸苯基酯、丙酸乙酯、安息香酸甲酯、安息香酸乙酯、安息香酸丙酯、安息香酸丁酯、安息香酸辛酯、安息香酸 2-乙基己酯、甲苯酸甲酯、甲苯酸乙酯、茴香酸甲酯、茴香酸乙酯、茴香酸丙酯、茴香酸苯酯、桂皮酸乙酯、萘甲酸甲酯、萘甲酸乙酯、萘甲酸丙酯、萘甲酸丁酯、萘甲酸 2-乙基己酯、苯基醋酸乙酯等的单羧酸酯类、琥珀酸二乙酯、甲基苹果酸二乙酯、丁基苹果酸二乙

酯、顺丁烯二酸二丁酯、丁基顺丁烯二酸二乙酯等脂肪族多元羧酸酯类、苯二甲酸单甲酯、苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二正丙酯、苯二甲酸单正丁酯、苯二甲酸二正丁酯、苯二甲酸二异丁酯、苯二甲酸二正庚酯、苯二甲酸二2-乙基己酯、苯二甲酸二正辛酯、间
5 苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二丙酯、间苯二甲酸二丁酯、间苯二甲酸二2-乙基己酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二丙酯、对苯二甲酸二丁酯、萘二羧酸二异丁酯等芳香族多元羧酸酯类。

作为醛类，可举出有：乙醛、丙醛、苯甲醛等，而羧酸类，可举出有：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、草酸、琥珀酸、丙烯酸、顺丁烯二
10 酸、戊酸、安息香酸等单羧酸类及安息香酸酐、苯二甲酸酐、四氢苯二甲酸酐等酸酐、而酮类，可例示有：丙酮、甲乙酮、甲异丁酮、二苯甲酮等。

作为含氮化合物，可例示有：乙腈、苄腈等腈类、甲基胺、二乙胺、三丁胺、三乙醇胺、 β (N, N - 二甲基氨基) 乙醇、吡啶、喹啉、 α
15 - 甲基吡啶、2, 4, 6 - 三甲基吡啶、2, 2, 5, 6 - 四甲基六氢吡啶、2, 2, 5, 5 - 四甲基四氢吡咯烷、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、苯胺、二甲基苯胺等胺类、甲酰胺、六甲基磷酸三酰胺、N, N, N', N', N'' - 五甲基 - N' - β - 二甲基氨基甲基磷酸三酰胺、八甲基焦磷酸酰胺等酰胺类、N, N, N', N' - 四甲基尿素等尿素类、苯基异氰酸酯、甲苯基异氰酸酯等的
20 异氰酸酯类、偶氮苯等的偶氮化合物。

作为含磷化合物、可例示有：乙基膦、三乙基膦、二正辛基膦、三正辛基膦、三苯基膦、三苯基膦氧化物等的膦类、二甲基磷酸酯、二正辛基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三正丁基磷酸酯、三苯基磷酸酯等磷酸酯类、甲基 二甲基膦酸酯、甲基二乙基膦酸酯等膦酸酯类。

25 作为含硫化合物、可举出有：二乙基硫醚、二苯基硫醚、甲基苯基硫醚等硫醚类、乙基硫醇、正丙基硫醇、硫酚等硫醇类，再者作为有机硅化合物，可举出有：三甲基硅烷醇、三乙基硅烷醇、三苯基硅烷醇等的硅烷醇类、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙烯
30 基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、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、丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧

基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、环戊基甲基二甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、2-降冰片基甲基二甲氧基硅烷等的具有 Si-O-C 键结的有机硅化合物等。

5 这些电子供予体，可单独或混合 2 种以上使用。

5.3 催化剂的预活性化

预活性化，是在实施丙烯均聚合和丙烯及乙烯共聚合之前，为将聚烯烃制造用催化剂的高分子量化活性予以活性化，通过在聚烯烃制造用催化剂的存在下使烯烃预（共）聚合进行的。

亦即，预活性化催化剂，是前述的包含至少钛化合物的过渡金属化合物催化剂成分，有机金属化合物（AL1）及根据需要而使用的电供予体（E1）的组合而成的聚烯烃制造用催化剂的存在下，使与主（共）聚合目的相同的聚丙烯或丙烯及其他烯烃预（共）聚合而生成聚丙烯（B），其次使乙烯或丙烯及其他烯烃预活性化（共）聚合而生成聚乙烯（A），以此使聚丙烯（B）及聚乙烯（A）负载于过渡金属化合物催化剂成分上的预活性化处理而制造。

在上述预活性化处理中，作为聚烯烃制造用催化剂使用含有钛化合物的过渡金属化合物催化剂成分、对催化剂成分中的过渡金属 1 摩尔为 0.01 ~ 1,000 摩尔，优选 0.05 ~ 500 摩尔的有机金属化合物（AL1）、及视所需要，对催化剂成分中的过渡金属 1 摩尔，为 0 ~ 500 摩尔，优选 0 ~ 100 摩尔的电子供予体（E1）。

此聚烯烃制造用催化剂的使用量，换算成催化剂成分中的过渡金属原子，对乙烯或丙烯及其他烯烃的（共）聚合容积每 1 升为 0.001 ~ 5,000 毫摩尔优选 0.01 ~ 1000 毫摩尔，在该催化剂的存在下，溶剂的不存在下或对该过渡金属化合物催化剂成分 1g，在达到 100 升的溶剂中，供给主（共）聚合目的的丙烯或丙烯及其他烯烃的混合物 0.01 ~ 500 g，使预（共）聚合，并对过渡金属化合物催化剂成分 1g，使生成 0.01 ~ 100 g 的聚丙烯（B），其次供给乙烯或丙烯及其他烯烃的混合物 0.01 ~ 10,000g 使预活性化（共）聚合并相对于过渡金属化合物催化剂成分 1g 使生成 0.01 ~ 5,000 g 的聚乙烯（A），由此使聚丙烯（B）及聚乙烯（A）被覆负载于过渡金属化合物催化剂成分上。

5.3.1 预聚合而得的聚丙烯 (B)

聚丙烯 (B), 是赋予聚乙烯 (A) 向最终所得的聚丙烯组合物中的分散性的成分, 从这个意义上讲其特性粘度 $[\eta]_B$ 比聚乙烯 (A) 的特性粘度 $[\eta]_E$ 为小, 比最终所得的聚丙烯组合物的特性粘度 $[\eta]_{WHOLE}$ 大为优选。

亦即, 特性粘度 $[\eta]_B$ 比 15 dl/g 为小, 与主聚合目的的聚丙烯均聚物 (b) 组成相同, 作为最后本发明的聚丙烯组合物的成分的丙烯均聚物 (b) 的一部分并入。

10 对于每 1 g 过渡金属化合物催化剂成分聚丙烯 (B) 的负载量为 0.01 ~ 100 g, 换言之, 以最终所得的聚丙烯组合物为基准在 0.001 ~ 1 重量% 的范围较为合适。若聚丙烯 (B) 的负载量小时, 则聚乙烯 (A) 向目的聚丙烯组合物中的分散性不足, 又若过大时则聚乙烯 (A) 对于聚丙烯组合物的分散性不仅饱和, 且会招致预活性化催化剂的制造效率降低。

5.3.2 以预活性化聚合而得的聚乙烯 (A)

上述负载的聚乙烯 (A) [亦即, 烯烃 (共) 聚合物 (a)], 对每 1g 过渡金属化合物催化剂成分为 0.01 ~ 5,000 g, 优选 0.05 ~ 2,000 g, 20 更优选 0.1 ~ 1,000 g 左右的负载量, 其特性粘度 $[\eta]_E$ 为 15 ~ 100 dl/g, 优选 17 ~ 50 dl/g 的范围的乙烯均聚物或乙烯聚合单位在 50 重量% 以上, 优选 70 重量% 以上, 更优选 90 重量% 以上的乙烯与碳原子数 3 ~ 12 的烯烃的共聚物。

对于每 1g 过渡金属化合物催化剂成分而言其负载量未满足 0.01 g, 主 25 (共) 聚合最终所得的聚丙烯组合物的熔融张力的提高效果不足, 而若超过 5,000 g 时各种效果的提高不仅变成不显著, 而且最终所得的聚丙烯组合物的均质性有恶化的情形所以不佳。

5.3.3 预活性化聚合

30 在本说明书中, “聚合容积”的用语, 意指液相聚合的场合为聚合器的液相部分的容积, 气相聚合的场合为聚合器内的气相部分的容积。

过渡金属化合物催化剂成分的使用量, 在从维持丙烯的聚合效率和有控制的 (共) 聚合反应速度上看, 以在前述范围内为宜。又, 有机金

属化合物 (AL1) 的使用量若过少时, (共) 聚合反应速度会变成过于迟缓, 又即使过大时, 不仅未能期待有与使用量相匹配的 (共) 聚合反应速度的上升, 反而使最终所得的聚丙烯组合物中的有机金属化合物 (AL1) 的残渣变多, 并不适合。再者, 若电子供予体 (E1) 的使用量过大时, 使 (共) 聚合反应速度下降。溶剂使用量过大时, 不仅需要大的反应容器, 欲有效率地控制及维持 (共) 聚合反应速度则成为困难。

预活性化处理, 例如可于丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、癸烷、十二烷等脂肪族烃, 环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂环族烃、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃, 其他汽油馏分或氢化柴油馏分等惰性溶剂, 烯烃本身为溶剂的液相中进行, 另外也可不用溶剂而在气相中进行。

预活性化处理, 在氢气的存在下亦可实施, 但是为使生成特性粘度 $[\eta]_E$ 为 15 ~ 100 dl/g 的高分子量聚乙烯 (A), 以不采用氢气者较适合。

于预活性化处理中, 主 (共) 聚合目的的丙烯或丙烯与其他烯烃间的混合物的预 (共) 聚合条件, 只要对每 1g 过渡金属化合物催化剂成分生成聚丙烯 (B) 0.01 ~ 100 g 的条件均可, 通常在 -40 ~ 100 °C 的温度下, 0.1 ~ 5 MPa 的压力下实施 1 分钟 - 24 小时。

另外, 乙烯或乙烯及其他烯烃的混合物的预活性化 (共) 聚合条件, 只要对每 1g 过渡金属化合物催化剂成分生成聚乙烯 (A) 0.01 g ~ 5,000 g, 优选 0.05 ~ 2,000 g, 更优选 0.1 ~ 1,000 g 的量的条件均可, 并无特别的限制, 通常 -40 ~ 40 °C, 优选 -40 ~ 30 °C, 更优选 -40 ~ 20 °C 左右的比较低温下, 在 0.1 ~ 5 MPa, 优选 0.2 ~ 5 MPa, 更优选 0.3 ~ 5 MPa 的压力下, 1 分钟 ~ 24 小时, 优选 5 分钟 ~ 18 小时, 更优选 10 分钟 ~ 12 小时。

25

5.3.4 预活性化聚合后的加成聚合

于前述预活性化处理后, 为抑制由于预活性化处理引起的降低主 (共) 聚合活性的目的, 对于每 1g 过渡金属化合物催化剂成分, 以 0.01 ~ 100g 的聚丙烯 (D) 的反应量进行主 (共) 聚合目的的丙烯或丙烯及其他烯烃的混合物的加成聚合即可。

30

此场合, 有机金属化合物 (AL1)、电子供予体 (E1)、溶剂及丙烯或丙烯及其他烯烃的混合物的使用量可以在与由乙烯或乙烯与其他烯烃的混合物进行的预活性化聚合相同的范围进行, 但是以对每 1 摩

尔过渡金属原子在 0.005 ~ 10 摩尔, 优选 0.01 ~ 5 摩尔的电子供予体的存在下进行较宜。又, 反应条件以 -40 °C ~ 100 °C 的温度下, 0.1 ~ 5 MPa 的压力下, 实施 1 分钟 ~ 24 小时。

关于加成聚合所使用的有机金属化合物 (AL1)、电子供予体 (E1)、溶剂的种类, 可使用与乙烯或丙烯及其他烯烃的混合物的预活化聚合相同的, 关于丙烯或其他烯烃的混合物, 则使用与主 (共) 聚合的相同组成的。加成聚合生成的聚丙烯 (D) 的特性粘度 $[\eta]_D$, 在比聚乙烯 (A) 的特性粘度 $[\eta]_E$ 小的范围, 作为最后被并入成主 (共) 聚合后的 (b) 成分的聚丙烯的一部分。

10

5.4 主聚合

如前述而得的预活化催化剂, 为制得目的聚丙烯组合物, 可以保持原状直接地作为, 或再含有追加的有机金属化合物 (AL2) 及电子供予体 (E2) 后作为主 (共) 聚合催化剂, 使用于丙烯的均聚合和丙烯及乙烯的共聚合。

烯烃主 (共) 聚合用催化剂, 由前述预活化催化剂、有机金属化合物 (AL2) 与活化催化剂中的有机金属化合物 (AL1) 的合计 (AL1+AL2), 相对于预活化催化剂中的过渡金属原子 1 摩尔, 为 0.05 ~ 3,000 摩尔, 优选 0.1 ~ 1,000 摩尔及相对于活化催化剂中的过渡金属原子 1 摩尔, 电子供予体 (E2) 及预活化催化剂中的电子供予体 (E1) 的合计 (E1+E2) 为 0 ~ 5,000 摩尔, 优选 0 ~ 3,000 摩尔构成。

有机金属化合物的含有量 (AL1+AL2) 若过小时, 则丙烯或其他烯烃的主 (共) 聚合中的 (共) 聚合反应速度过于缓慢, 另一方面即使过剩地大时, 也并未发现 (共) 聚合反应速度有如所期待般的上升, 不仅不具效率, 而且最终所得的聚丙烯组合物中残存的有机金属化合物残渣变多, 并不适合。再者, 电子供予体的含有量 (E1+E2) 若过大时, 则 (共) 聚合反应速度会显著降低。

关于根据需要在烯烃主 (共) 聚合催化剂中被追加使用的有机金属化合物 (AL2) 及电子供予体 (E2) 的种类, 可使用与已述的有机金属化合物 (AL1) 及电子供予体 (E1) 相同的。又, 可以一种单独使用也可以两种以上混合使用。还有预活化处理时所使用的可以是同种的, 亦可为不同种的。

烯烃主(共)聚合催化剂,可采用如下步骤:将前述预活性化催化剂中存在的溶剂,未反应的烯烃,有机金属化合物(AL1),及电子供予体(E1)等过滤或倾析去除获得粉粒体,或于此粉粒体内添加溶剂的悬浮液,与追加的有机化合物(AL2)及根据需要亦可与电子供予体(E2)的组合物,还有,通过减压蒸馏或惰性气体流等使存在的溶剂及未反应的烯烃蒸发去除获得粉粒体或于此粉粒体内添加溶剂的悬浮液,和根据需要组合有机金属化合物(AL2)及电子供予体(E2)进行制造的。

于该方法中,前述预活性化催化剂或主(共)聚合用催化剂的使用量,对每1升聚合容积,换算成预活性化催化剂中的过渡金属原子,使用0.001~1,000毫摩尔,优选0.005~500毫摩尔。通过使过渡金属化合物催化剂成分的使用量在上述范围内,可维持丙烯的均聚合或丙烯及乙烯的混合物的效率且有控制的(共)聚合反应速度。

于本发明中的丙烯均聚合步骤(iv),与丙烯及乙烯的共聚合步骤(v),可使用公知的烯烃(共)聚合方法作为其聚合方法,具体而言,于丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、癸烷、十二烷等的脂肪族烃、环戊烷、环己烷、甲基环己烷等的脂环族烃、甲苯、二甲苯、乙基苯等的芳香族烃,其他汽油馏分或氢化柴油馏分等的情性溶剂中,实施烯烃的(共)聚合的淤浆聚合法,以采用烯烃本身为溶剂的
20 本体聚合法,于气相中实施烯烃的(共)聚合的气相聚合法,再者(共)聚合而生成的聚烯烃为液状的溶液聚合法,或组合这些方法的2种以上的聚合方法。

于本发明的丙烯的均聚合中,可采用淤浆聚合法或本体聚合法,但是在这些方法中连续进行的丙烯及乙烯的共聚合以气相聚合法较
25 宜,故丙烯均聚合亦以采用气相聚合法为宜。

使用上述任一种聚合方法时,作为聚合条件:以聚合温度在20~120℃,优选30~100℃,特别优选40~100℃的范围内,聚合压力在0.1~5 MPa,优选0.3~5 MPa的范围内,以连续的、半连续的或批次的方式,聚合的时间约在5分钟~24小时的范围内作为聚合条件予以实施。
30 通过采用上述聚合条件,可以高效率且有控制的反应速度生成(b)成分的丙烯均聚物及(c)成分的乙烯-丙烯共聚物。

5.4 主聚合后的后处理

主（共）聚合结束后，视必要时经由公知的催化剂失活处理步骤，催化剂残渣去除步骤，干燥步骤等的后处理步骤，得到目的的具有高熔融张力的聚丙烯组合物。

5

6. 聚丙烯组合物的制造方法的归纳

于本发明所用的聚丙烯组合物的制造方法的较优选方案是，选定其聚合条件为：使主（共）聚合中生成的（b）成分的丙烯均聚物，（c）成分的乙烯-丙烯共聚物及最终所得的聚丙烯组合物的特性粘度
10 $[\eta]_{\text{WHOLE}}$ 为 0.2 ~ 10 dl/g，优选 0.7 ~ 5 dl/g 的范围，且所得的聚丙烯组合物中，来自于所使用的预活性化催化剂中的聚乙烯（A）为 0.01 ~ 5 重量% 的范围内。又，与公知的烯烃的聚合方法相同，通过在聚合时采用氢气可调整所得的（共）聚合物的分子量。

于本发明所用的聚丙烯组合物的制造方法中，采用预活性化步骤使
15 生成高分子量的聚乙烯（A），并使其均匀分散于最终所得的聚丙烯组合物中的方法，故可汇总预活性化催化剂的必要量并予调整，而另一方面，在丙烯或其他烯烃的主（共）聚合中采用已有的方法实施一般的烯烃（共）聚合即可，故与一般的聚烯烃制造相比，可维持同等的生产性。

20 在主（共）聚合中生成的（b）成分的丙烯均聚物及（c）成分的乙烯-丙烯共聚物的具体制造方法，可例示有日本特开平 8-27238 号公报记载的方法。

实施例

25 以下以实施例进一步具体地说明本发明，但是，本发明并非受此等实施例所限定，实施例及比较例中所用的用语的定义及测定方法如下所示。

含有钛的固体催化剂成分的平均粒径（ μm ）：从采用（MALVERN 公司制造）的分粒器测定的粒度分布计算而得。

30 每单位重量催化剂的聚合物生成量：利用感应结合等离子体光电分析（ICP 法）测定试料单位重量中的 Mg 的重量。

乙烯单位含有量（重量%）：利用红外线吸收光谱法测定。

熔融指数 MFR（g/10 分钟）：根据 JIS K6760 测得。

分子量分布 (Q 值) Mn/Mw: 对已溶解于 135 °C 的邻二氯苯中的试样, 采用 GPC 装置 (凝胶渗透层析仪, 150 C 型, Water 公司制造, 使用柱子: TSK GEL GMH6 - HT) WP 测定。20 °C 二甲苯可溶成分

5 量 (重量%): 根据 ISO/JIS 1873-1 测定。

特性粘度 $[\eta]$ (dl/g): 利用 Ostwald 式自动粘度测定装置 (三井东压化学股份有限公司制造) 测定在 135 °C 的四氢化萘中的特性粘度。

熔融张力 MS (cN): 利用熔融张力试验机 (Melt tension tester) - 2 型 (东洋精机制作所股份有限公司制造) 测定。

10

实施例 1~6

(1). 过渡金属化合物催化剂成分的制备

于氮气置换的 SUS 制高压釜内, 加入无水 MgCl_2 95.3 g 干燥 EtOH (乙醇) 352 ml, 在搅拌下加热此混合物至 105 °C 使其溶解。搅拌 1

15 小时后用已加热至 105 °C 的加压氮气 (1.1 MPa) 以二流体喷嘴将此溶液送入喷淋塔内。氮气的流量为 38 升/分钟。于喷淋塔中导入冷却用的液态氮, 保持塔内温度于 -15 °C。生成物则被收集于已导入塔内底部的冷却己烷中, 获得 256 g。由生成物的分析结果, 得知此载体的组成为与出发溶液同为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$ 。

20 为供载体用, 对上述生成物进行筛分, 得到 45 - 212 μm 的粒径的球状载体 205 g。将所得的载体在室温下, 用 3 升/分钟的流量的氮气通气干燥 181 小时, 得到组成为 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.7\text{EtOH}$ 的干燥载体。

于玻璃烧瓶中, 混合干燥载体 20 g, 四氯化钛 160 ml 精制 1, 2 - 二氯乙烷 240 ml, 在搅拌下加热至 100 °C 后, 加入邻苯二甲酸二异丁

25 酯 6.8 ml, 再于 100 °C 加热 2 小时后, 利用倾析去除液相部分, 再加入四氯化钛 160 ml, 精制 1, 2 - 二氯乙烷 320 ml。在 100 °C 加热保持 1 小时后, 利用倾析去除液相部分, 以精制己烷清洗后, 干燥而得含钛的固体催化剂成分, 所得的含钛的固体催化剂成分: A-1 的平均粒径为 115 μm , 其分析值为 Mg: 19.5 重量%, Ti: 1.6 重量%, Cl: 59.0

30 重量%, 邻苯二甲酸二异丁酯: 4.5 重量%。

(2). 预聚合

以氮气置换内容积 5 升的附带倾斜叶片的不锈钢制反应器后, 加入正己烷 2.8 升, 三乙基铝 (有机金属化合物 (AL1)) 4 毫摩尔及前项

制备的含钛的负载型催化剂成分 9.0 g (以钛原子换算 5.26 毫摩尔)后, 供给丙烯 20g, 在-2 ℃进行预聚合 10 分钟。

另一方面, 分析以相同条件进行预聚合后生成的聚合物, 对每 1 g 含钛负载型催化剂成分, 丙烯 2g 成为聚丙烯 (B), 聚丙烯 (B) 于 135 ℃的四氯化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_B$ 为 2.8 dl/g。

(3) 催化剂的预活性化

预聚合反应时间结束后, 将未反应的丙烯排放到反应器外, 以氮气置换反应器的气相部分 1 次以后, 保持反应器内的温度在 -1 ℃, 并使反应器内的压力维持在 0.59 MPa 地, 连续向反应器内供给乙烯 2 小时, 进行预活性化聚合。

另一方面, 分析以相同条件进行的预活性化聚合后生成的聚合物的结果表明, 对每 1g 含钛负载型催化剂成分, 存在聚合物 24 g, 且聚合物在 135 ℃的四氯化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{T2}$ 为 31.4 dl/g。

每 1g 由乙烯的预活性化聚合生成的含钛负载型催化剂成分而得的聚乙烯 (A) 的重量 (W_2), 是每 1 g 预活性化处理后的含钛负载型催化剂成分而得的聚合物的生成量 (W_{T2}), 与每 1 g 预聚合后的含钛负载型催化剂成分而得的聚丙烯 (B) 的生成量 (W_1) 之差, 由下式求得。

$$W_2 = W_{T2} - W_1$$

又, 由乙烯的预活性化而生成的聚乙烯 (A) 的特性粘度 $[\eta]_E$, 由以预聚合生成的聚丙烯 (B) 的特性粘度 $[\eta]_B$ 及以预活性化处理生成的聚合物的特性粘度 $[\eta]_{T2}$, 依下式而求得。

$$[\eta]_E = ([\eta]_{T2} \times W_{T2} - [\eta]_B \times W_1) / (W_{T2} - W_1)$$

依上式, 由乙烯的预活性化聚合生成的聚乙烯 (A) 的重量, 对每 1 g 含钛负载型催化剂成分为 22 g 特性粘度 $[\eta]_E$ 为 34.0 dl/g。

反应时间结束后, 将未反应的乙烯排放到反应器外面, 以氮气置换反应器的气相部分 1 次后, 于反应器内加入二异丙基二甲氧基硅烷 (电子供予体 (E1)) 1.6 毫摩尔后, 供给丙烯 20 g, 在 1 ℃保持 10 分钟, 进行预活性化处理后的加成聚合。

另一方面,分析以相同条件进行加成聚合生成的聚合物的结果,对每1g含钛负载型催化剂成分,存在聚合物26g且聚合物且于135℃的四氯化萘中测定的特性粘度 $[\eta]_{T3}$ 为29.2 dl/g。

该结果,由与上述同法算出的加成聚合生成的聚丙烯(D)的生成量(W_3),对每1g含钛负载型催化剂成分有2g,特性粘度 $[\eta]_D$ 为2.8 dl/g。

反应时间结束后,将未反应的丙烯向反应器外放出,以氮气置换反应器的气相部分1次,作成主聚合用的预活性化催化剂。

(4) 丙烯均聚物(b)的制造

于气相多段聚合装置的第1段聚合器内连续供给上述而得的预活性化催化剂,三乙基铝(有机金属化合物(AL_2)),二异丙基二甲氧基硅烷(电子供予体(E_2))。连续供给丙烯以保持反应温度70℃,反应压力2.5 MPa,搅拌速度40 rpm的条件,另外为调整所生成的丙烯均聚物的分子量再连续地供给氢气,以聚合器的气相中氢气浓度控制生成丙烯均聚物的特性粘度,及熔融指数。此时,间歇的取出已生成的丙烯均聚物,并进行各种测定。如此使指定量的丙烯进行均聚合。

(5) 乙烯-丙烯共聚物的制造

其次于第2段聚合器内,连续的供给已生成的丙烯均聚物及乙烯-丙烯混合气体,进行乙烯及丙烯的共聚合。反应条件为反应温度60℃,反应压力2.1 Mpa,搅拌速度40 rpm,对气相的气体组成乙烯/丙烯摩尔比及氢气/乙烯摩尔比进行调整。为调整生成乙烯-丙烯共聚物的聚合量,供给一氧化碳作为聚合活性抑制剂,或为调整生成乙烯-丙烯共聚物的分子量,再供给氢气。如此聚合出指定量的乙烯-丙烯共聚物。

25 比较例 1

除不进行预活性化及加成聚合反应外,其余与实施例1同法聚合丙烯均聚物,聚合乙烯-丙烯共聚物。

所得的各种聚丙烯组合物示于表1。

于表1所示的各丙烯组合物的粉末4 kg内加入抗氧化剂1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷0.004 kg,硬脂酸钙0.004 kg,用高速搅拌式混合机(亨舍尔混合机,商品名)在室温下混合10分钟,采用螺杆口径40 mm的挤压造粒机对该混合物造粒。

其次，以射出成形机在熔融树脂温度 230 ℃，模具温度 50 ℃对该造粒物制作 JIS K7713、K6758 所示的测试片，对该测试片在湿度 50%，室温 23 ℃的室内进行 72 小时状态调整，供评估用。

按以下的试验法评估，结果示于表 1。

- 5 冲击白化试验：就上述经调整的 50×50×2 mm 的平板状试样，采用杜邦冲击试验机（东洋精机股份有限公司制造），以下述条件落下荷重，测定由该冲击而于平板上生成的白点的直径。

击芯前端：0.635 cm R

承受台内径：3.81Φ

- 10 荷重：500 g

荷重落下高度：1 m

- 耐弯曲不易白化性：将上述造粒物通过采用具有 T 模及研磨轮的板片成形机的 T 模法，以挤压温度 230 ℃，冷却辊温度 50 ℃，成形速度 2 mm/分钟成形厚度 0.6 mm 的板片，将此板片切成宽度 10 mm（TD 方向），长度 120 mm（MD 方向）的大小，以此作为耐弯曲不易白化性的试片。一边徐徐接近此试片的两端一边予以弯曲，弯曲至弯曲部分开始生成白化为止。求取开始生成白化时的弯曲部分的曲率，以对应于此曲率的曲率圆的直径值，作为不易白化性的指标。此值愈小即表示弯曲耐白化性愈优异。

- 20 悬臂梁（Izod）冲击值：根据 JIS K6758 测定。

成形收缩率：由成形机的模具的全长扣去以上述条件调整的拉伸试片（JIS K7113 拉伸试片）的全长度而得的长度与模具长度的比乘以 100 倍，以下式求得。

- 25 [图示 5]

$$\text{成形收缩率} = \frac{\text{模具的全长} - \text{试片的全长}}{\text{模具的全长}} \times 100$$

- 30

雾度（haze）：采用 25 mm × 50 mm × 1 mm 的平板状试样，根据 ASTM D1003 测定。

利用电子显微镜观察上述试片及板片时，发现丙烯均聚物的基质（matrix，海）中分散有乙烯-丙烯共聚物的区域（domain，岛），并于丙烯均聚物的基质中分散有很多高分子量的乙烯。因此，可确认获得了高熔融张力的聚丙烯组合物。

- 5 乙烯-丙烯共聚物的区域的量，于本发明的第2方案的聚丙烯组合物中较多，而于本发明的第3方案的聚丙烯组合物中较少。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1
预聚合							
聚丙烯(B)							
特性粘度(dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
生成量(g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
组成比(wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
预活性化							
聚乙烯(A)							
特性粘度(dl/g)	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	—
生成量(g/g)	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	0
组成比(wt%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0
加成聚合							
聚丙烯(D)							
特性粘度(dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
生成量(g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0
组成比(wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0
主聚合							
丙烯均聚物(b)							
特性粘度(dl/g)	2.5	2.5	2.0	2.5	2.3	1.8	1.9
组成比(wt%)	59.83	49.86	57.33	71.29	70.79	71.09	78.88
熔融指数	0.8	0.8	3.0	0.8	1.5	6.0	5.0
乙烯-丙烯共聚物(c)							
乙烯含有量(wt%)	41	34	40	35	35	35	58
组成比(wt%)	39.88	49.85	42.38	28.41	28.92	28.62	21.1
特性粘度(dl/g)	2.5	2.5	2.0	2.5	2.3	1.8	2.6
熔融指数(g/10min)	0.8	0.8	3.0	0.8	1.5	6.0	0.7
丙烯组合物							
MFR _{WHOLE} (g/10 min)	0.8	0.8	3.0	0.8	1.5	6.0	3.3
$[\eta]_{WHOLE}$ (dl/g)	2.5	2.5	2.0	2.58	2.38	1.88	1.9
PP/RC 重量比(W_{PP}/W_{RC})	1.5	1.0	1.35	2.51	2.45	2.48	3.74
MFR _{PP} /MFR _{RC}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	7.1
$[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP}$	1.1	1.0	1.05	1.0	1.0	1.0	1.37
$[\eta]_{RC}/[\eta]_{PP} \times W_{PP}/W_{RC}$	1.65	1.0	1.4	2.51	2.45	2.48	5.1
物性							
成形收缩率(%)	1.1	0.7	1.0	0.96	0.98	0.99	1.39
耐冲击白化直径(mm)	0	0	0	6.7	7.3	7.2	17.9
耐弯曲白化(mm Φ)	<3	<3	<3	<3	<3	<3	18
悬臂梁(Izod)冲击强度 (Kj/m ²)	>60	>60	60	14.5	14.0	12.5	7.5
雾度(%)	55	63	50	48	45	44	90
熔融张力(MS)(cN)	4.0	3.8	1.9	4.0	2.49	0.92	0.75

产业上的利用价值

- 如上所述，本发明的聚丙烯组合物具有高熔融张力及高结晶化温度，且热稳定性优异，所得的成形品在透明性，耐冲击不易白化性，成形收缩率及耐弯曲不易白化性方面优异，所以在中空成形，发泡成形，
- 5 挤压成形等成形性也均优异，在其他各种成形法，成形体的高速生产性亦高，可用作各种成形体的材料。