



[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91102949.4

[51] Int.Cl⁵

C08F 8/00

[43] 公开日 1991年11月27日

[22]申请日 91.4.13

[30]优先权

[32]90.4.13 [33]JP [31]96546/90

[32]90.5.30 [33]JP [31]138252/90

[32]90.11.29 [33]JP [31]325514/90

[71]申请人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 浅沼正

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 杨丽琴

C08F110/06

说明书页数: 10 附图页数: 2

[54]发明名称 提高间规聚丙烯分子量的方法

[57]摘要

本发明披露了一种提高基本上为间规结构的聚丙烯分子量的方法,它包括在无氧存在下用射线照射间规聚丙烯的步骤。在照射之后,最好对聚丙烯进行加热。可以用射线照射在熔融状态下基本上保持间规结构的聚丙烯。优选的基本上为间规结构的聚丙烯是一种在 X 射线衍射光谱中在大约 7.1Å 处未显著地观察到任何衍射线的聚丙烯。

<21>

权 利 要 求 书

1. 一种提高具有基本上为间规结构的聚丙烯分子量的方法, 它包括在无氧存在下用射线照射间规聚丙烯的步骤。

2. 根据权利要求1的方法, 其中, 基本上为间规结构的聚丙烯的固有粘度为0.1—5。

3. 根据权利要求1的方法, 其中, 基本上为间规结构的聚丙烯的间同立构五个一组的比率为0.6或更大。

4. 根据权利要求1的方法, 其中, 基本上为间规结构的聚丙烯是丙烯和除丙烯外的烯烃的共聚物, 在1, 2, 4-三氯代苯溶液中以四甲基硅烷为基准所测量的 ^{13}C -NMR吸收光谱中, 在大约20.2 ppm观察到的峰强度为丙烯单元中所有甲基基团所产生的峰强度的0.3或更大。

5. 根据权利要求1的方法, 其中射线的剂量为0.1—50毫拉德。

6. 根据权利要求1的方法, 其中射线的照射是在100℃或更低的温度下进行的。

7. 根据权利要求1的方法, 其中在射线照射之后, 聚丙烯在高于照射时的温度而低于聚丙烯熔点的温度下进行加热。

8. 根据权利要求7的方法, 其中加热温度在80—140℃范围内。

9. 根据权利要求1的方法, 其中, 基本上为间规结构的聚丙烯是一种在X射线衍射光谱中在大约7.1 Å处未显著地观察到任何衍射线的聚丙烯。

10. 根据权利要求9的方法, 其中, 射线的照射是在30℃或

更低的温度下进行的，紧接着对其进行加热。

1 1. 根据权利要求 1 的方法，其中，用射线照射在熔融状态下基本上保持间规结构的聚丙烯。

1 2. 根据权利要求 1 1 的方法，其中，聚丙烯熔融，然后在 60—300℃温度下用射线照射。

提高间规聚丙烯分子量的方法

本发明涉及一种提高具有间规结构的聚丙烯分子量的方法，尤其是涉及一种通过部分交联聚丙烯来提高基本上为间规结构的聚丙烯分子量的方法。

全同立构聚丙烯因其价廉和较为平衡的物理性能而被广泛应用。另一方面，间规聚丙烯在很长时间内已为人们所知。然而，在包含钒化合物、醚和有机铝化合物的传统催化剂存在下，经低温聚合制得的间规聚丙烯，其间同规正度很差，且具有类似弹性体的特性。因而，间规聚丙烯几乎被认为没有特有的性能。

相反地，间规聚丙烯具有很好的构形规正度，例如，间同立构五个一组的比率大于0.7的间规聚丙烯已被J. A. Ewen等人第一次发现，它是通过使用包含带偏位配位体的过渡金属化合物和铝噁烷的催化剂而获得的（J. Am. Chem. Soc., 110卷，6255—6256页，1988）。具有很好的立体规正度的这种间规聚丙烯具有优良的刚性和抗冲击性之间的平衡，因而，它也适用于传统的全同立构聚丙烯的应用领域。然而，上述催化剂存在的问题是它仅能提供分子量低和分子量分布窄的聚合物，而另一问题是其可模塑性差。

为了解决这些问题，扩大分子量的分布是很有用的，而这种分子量的扩大在一定程度上可通过使用含有不同过渡金属催化剂的混合物而获得。然而，这种情况下存在催化剂活性差的问题。

另外，当全同立构聚丙烯用射线辐射时，可以获得交联和支化的聚合物，其可模塑性优良（EP 190889和EP 351866）。

然而，当全同立构聚丙烯用射线辐射时，其分子量迅速降低。因此，人们并不认为用小剂量照射（如几毫拉德）可提高分子量〔例如应用聚合物科学杂志，11卷，705页，（1967）〕。

在这种情况下，本发明的目的在于提供一种通过小剂量照射就很容易地提高基本上为间规结构的聚丙烯分子量的方法。

本发明人对于提高基本上为间规结构的聚丙烯分子量的技术作了充分研究，因而达到了上述目的，从而完成了本发明。

本发明的目的在于提高基本上为间规结构的聚丙烯分子量的方法，它包括在无氧存在下用射线照射该间规丙烯的步骤。

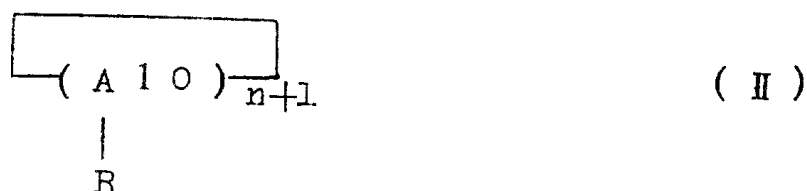
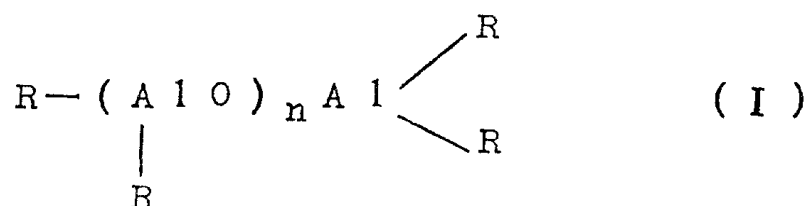
本发明中，基本上为间规结构的聚丙烯包括间规结构的丙烯均聚物和间规结构的丙烯和其它烯烃的共聚物。

图1表示实施例2中模塑的间规丙烯制品的X射线衍射光谱；

图2表示实施例3中模塑的间规丙烯制品的X射线衍射光谱。

作为制备间规聚丙烯的催化剂可举出的例子有包含偏位配位体的过渡金属化合物和铝噁烷的催化剂（如上述J. A. Ewen等人的文献中所述）。另外，也可使用具有不同结构的其它催化剂，只要它能提供间同立构五个一组的比率为0.7或更大的聚丙烯，作为丙烯单独聚合的结果。

带有偏位配位体的过渡金属化合物的例子包括异丙基（环戊二烯基—1—苄基）二氯化铪和异丙基（环戊二烯基—1—苄基）二氯化锆（已在上述文献中提到）。另外，铝噁烷的例子包括下列式（I）和（II）所示的化合物：



(其中R是1—3碳原子的烃残基，n为1—50的整数)。本发明中，特别适用的铝噁烷为其中的R是甲基铝噁烷和n为5或更大，优选的为10或更大的铝噁烷。

所使用的铝噁烷的量为过渡金属化合物的10—1000，000摩尔倍，通常为50—5000摩尔倍。

对聚合条件未作特别限制，可以应用各种各样的聚合工艺，例如，使用惰性溶剂的溶液聚合，在其中没有显著量惰性溶剂的本体聚合以及气相聚合。通常，聚合温度为 $-100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，聚合压力为大气压到 100 Kg/cm^2 。优选的温度为 $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，压力为大气压到 50 Kg/cm^2 。

本发明的用射线照射过的基本上为间规结构的聚丙烯的优选分子量，通常以其在1，2，3，4—四氢化萘溶液中在 135°C 测量的固有粘度表示，大约为0.1—5，特别优选的是2.0或更小。

在丙烯均聚物的情况下，其间同规正度以间同立构五个一组的比率计为0.6或更大，优选0.7或更大。当间同立构五个一组的比率小于0.6时，其结晶聚丙烯特性差，其物理性能也是不可取地差。

另外，在丙烯和其它烯烃的共聚物的情况下，共聚物的特征是在1，2，4-三氯代苯溶液中以四甲基硅烷为基准所测得的 ^{13}C -NMR吸收光谱中，在大约20.2 ppm的吸收峰强度为丙烯单元中所有甲基基团所产生的峰强度的0.3或更大，优选的为0.5或更大。当该值小于0.3时，其物理性能是不可取地差。

可用于与丙烯共聚合的除丙烯之外的烯烃的例子包括乙烯和4-20碳原子的 α -烯烃（可以是支化的）。特别优选的例子有丁烯-1，戊烯-1，己烯-1，辛烯-1和4-甲基戊烯-1。这些烯烃的量为丙烯重量的20%（重量）或更小，优选的为10%（重量）或更小。

在本发明中，间规聚丙烯可以在无氧情况下，例如在真空中或在诸如氮、氦或氩的惰性气体气氛中，用射线进行照射。在照射后还存在基团时，最好让经射线照射过的间规聚丙烯在无氧气氛中保留一段足够长的时间，以便使基团消失。

辐射线的例子包括 γ -射线，电子束，X-射线和加速的离子，尤其是具有高透射能力的 γ -射线和X-射线可优选使用。当使用电子束时，辐射阶段优先使用厚度小的间规聚丙烯。辐射剂量为0.1—50毫拉德，通常为1—10毫拉德。

γ -射线和电子束的辐射被应用于工业生产中。在使用 γ -射线的场合，由于 γ -射线的照射通常需要很长的时间周期，因而采用间断式系统；而在使用电子束的场合，可以将聚合物放在配置在电子束辐射装置中的输送带上，然后用电子束照射。

本发明中，聚合物在较低的温度下用射线照射，较好的为100℃或更低，最好为50℃或更低，在这样的条件下，经过辐射之后的聚

合物中还保留有基团，因而在辐射之后最好进行加热。

加热温度最好高于辐射温度，而低于间规聚丙烯的熔点，通常为 $80-140^{\circ}\text{C}$ 。

加热时间取决于上述加热温度，加热温度高所需的加热时间短。通常加热时间为约5分钟到5小时。加热温度和加热时间是这样决定的，它应足以让基团消失。例如，聚合物在 100°C 下加热1小时可达到这一目的。

在紧接着辐射之后的加热处理可以抑制聚丙烯分子量的降低，在氧气存在下，处理带有基团的间规聚丙烯常发生分子量降低的现象。

在本发明中，在无氧情况下，用射线照射过的间规聚丙烯具有低结晶度，这是可取的。这里，所谓“具有低结晶度的间规聚丙烯”是指这样的间规聚丙烯，它在经 X -射线衍射时，在大约 $7.1\text{ \AA}$ 处没有明显地观察到衍射线。还有，所谓“没有明显地观察到衍射线”是指在使用 $\text{Cu}-K\alpha$ 射线（它是 X 射线）在 2θ 范围为 $5-50^{\circ}$ 进行测量时，其衍射线为所观察到的衍射图象的最大峰强度的 $1/5$ 或更小。

在约 $7.1\text{ \AA}$ 处能观察到强衍射线的间规聚丙烯，其分子量增加的效果是不明显的。

在优选实施例中，上述具有低结晶度的间规聚丙烯，在辐射温度为 80°C 或更低，较好的为 50°C 或更低，最好为 30°C 或更低的情况下用射线进行照射，在这样的条件下，基团足以保留在经辐射后的间规聚丙烯中，接着进行热处理。热处理中，可以使用上述加热温度。应该注意的是即使是高结晶度的间规聚丙烯也可以通过辐射提高其分子量，如果是低结晶度的，则可有效地提高分子量。

在本发明中，间规聚丙烯在熔融状态下，在无氧情况下用射线照射，这也是优选的实施例。这里，“熔融状态”是指间规聚丙烯不是处在显著的结晶状态，即当用X—射线衍射光谱测量时没有观察到由结晶结构产生的尖锐波峰。

辐射阶段的温度是这样确定的，它足以延缓熔融间规聚丙烯的结晶速度，但是它没有必要将该温度保持在间规聚丙烯的熔点或更高的温度。适用的温度为300—60℃，最好为180—280℃。

当在熔融状态下进行辐射时，间规聚丙烯可在辐射之后未经加热或冷却进行模塑。在该实施过程中，存在于熔融间规聚丙烯中的基团不与氧发生反应，结果防止了分子量的降低。

本发明将参照实施例和对比例进行详细说明，然而，不应认为这些实施例限制本发明。

实施例1

在200升高压釜中，放入0.2克异丙基（环戊二烯基—1—莪基）二氯化锆，30克甲基铝噁烷（聚合度16.1，Tosok AKZO有限公司的产品）和丙烯。该异丙基（环戊二烯基—1—莪基）二氯化锆是通过将锂加入以通常方法合成的异丙基环戊二烯基—1—莪中，并使之与四氯化锆反应，然后将生成的反应产物进行重结晶而制得。然后，在20℃和聚合压力3 Kg/cm²—G下，丙烯进行聚合2小时。生成的聚合物混合物在30℃下加入甲醇和乙酰乙酸甲酯进行处理并用盐酸水溶液洗涤。过滤经洗涤过的混合物，得到5.6公斤间规聚丙烯。根据¹³C—NMR分析，该聚丙烯的间同立构五个一组的比率为0.935，在135℃，在1, 2, 3, 4—四氢

化苯溶液中测得的固有粘度（在下文简称为 η ）为1.45。另外，在1, 2, 4-三氯代苯中测量的聚合物的重均分子量与数均分子量之比（下文简称为 MW/MN ）为2.2。

然后，将该聚丙烯装入一玻璃管中，同时进行脱气。该聚丙烯用3毫拉德 γ -射线以2毫拉德/小时的速度进行照射，随后在100℃加热1小时。加热后，生成的粉末的 η 和 MW/MN 分别为1.58和3.1。

在照射之前，聚丙烯在23℃下在剪切速率为100毫米/秒时的模口膨胀为1.19，而在230℃下，在剪切速率为6毫米/秒、取出速度为8.2毫米/秒时的熔融张力为12.5克。

在照射之后，聚丙烯在上述相同条件下的模口膨胀为1.60，熔融张力为16.5克。这些值比照射之前大很多，它表明经过照射的聚丙烯有了明显的改进。

对比例1

按实施例1相同的步骤进行操作，只是在照射之后不进行任何热处理，然后打破玻璃管并进行测量，其结果 η 为1.38， MW/MN 为2.12。

对比例2

按实施例1相同的步骤进行操作，只是在空气中进行 γ 射线的照射。这种情况下， η 为1.18， MW/MN 为2.1。

实施例2

将由实施例 1 制得的聚丙烯熔融，并在 200°C 下压制成厚度为 1 毫米的薄片，然后将该薄片投入 0°C 的水中进行骤冷。这时，温度下降速度用插入薄片中央的感温器测量，其值为 $250^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。模制品的 X—射线衍射光谱如图 1 所示。在 $7.1 \text{ \AA}$ ($2\theta = 12.5^{\circ}$) 处未观察到任何衍射线。然后，在脱气下将该薄片放入玻璃管中，再用 3 毫拉德的 γ —射线在 20°C 下以 2 毫拉德/小时的速度照射。接着从玻璃管中取出薄片并进行测量。其结果薄片的 η 和 MW/MN 分别为 1.53 和 2.9。然后，将一部分薄片在 100°C 下加热 1 小时。加热之后，聚丙烯的 η 和 MW/MN 分别为 1.64 和 3.5。在如实施例 1 相同的条件下，模口膨胀为 1.75，熔融张力为 17.6 克。

实施例 3

按实施例 1 相同的步骤进行操作，只是所用的薄片（其 X 射线衍射光谱如图 2 所示）是在模塑步骤之后，将聚丙烯冷却 30 分钟而制得。在辐射后进行热处理时，聚丙烯薄片的 η 为 1.47，在与实施例 1 相同的条件下，该薄片的模口膨胀为 1.50。

对比例 3

按实施例 1 相同的步骤进行操作，只是在空气中进行 γ 射线的照射。照射后，不进行任何热处理时，其 η 值为 1.27，进行热处理时，其 η 值为 1.29。

实施例 4

使用电子束辐射装置 (EPS-750, Nisshin High Voltage Co. Ltd. 制), 将实施例2制得的薄片在氮气流中用5毫拉德的电子束进行照射。在照射之后, 在100℃将该薄片加热1小时。

加热之后, η 为1.84。在如实施例1相同的条件下, 其模口膨胀为2.08, 熔融张力为18.2克。

实施例5

将实施例1制得的聚丙烯放入一玻璃管中, 在脱气条件下, 将该玻璃管加热至230℃, 然后在140℃下用6毫拉德的 γ 射线以2毫拉德/小时的速度照射。照射之后, 将该管冷却, 并取出聚丙烯。根据测量, η 为1.67, MW/MN 为4.2。另外, 根据如实施例1相同条件下模制得的聚丙烯制品的X射线衍射光谱, 没有观察到任何尖锐的波峰, 仅仅看到宽的衍射波谱。

对比例4

按实施例1相同的步骤进行操作, 只是在空气中进行 γ 射线的照射。这时 η 为0.85。

实施例6

按照实施例1相同的步骤进行操作, 只是在160℃(高于该聚合物的熔点)下进行 γ 射线的照射。这时 η 为1.69, MW/MN 为4.6

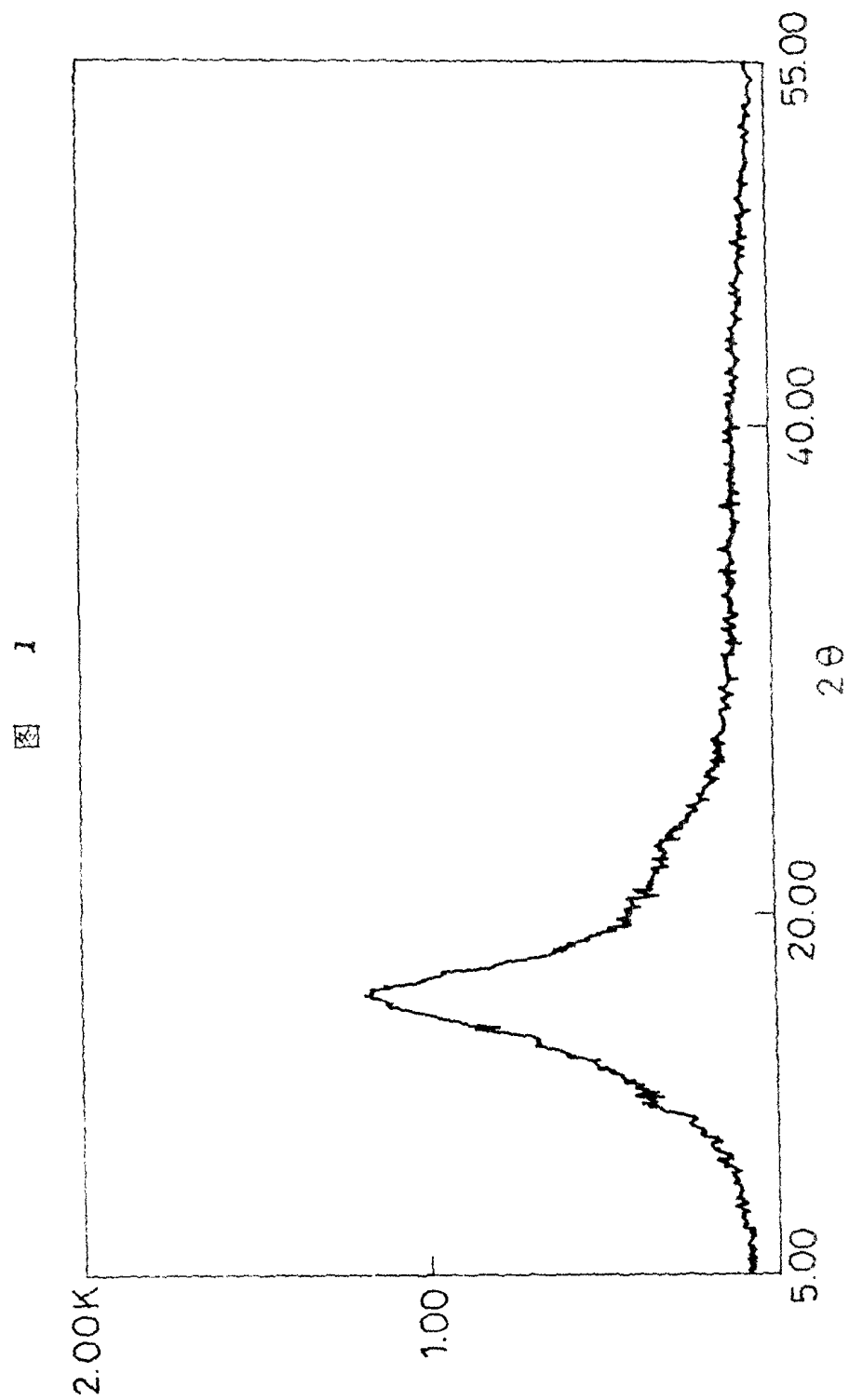
对比例 5

将市售的全同立构聚丙烯（其全同立构五个一组的比率为 0.940， η 为 1.43 和 MW/MN 为 5.8），按照实施例 1 相同的步骤进行 γ 射线的照射。这时 η 为 1.08。

对比例 6

除了用 1, 2-亚乙基-二（四氢化茛基）二氯化锆来代替过渡金属催化剂组分中的异丙基（环戊二烯基-1-苄基）二氯化锆之外，按实施例 1 相同的方法在 0℃ 进行聚合，按实施例 1 相同的步骤，用 γ 射线对全同立构聚丙烯（其全同立构五个一组的比率为 0.895， η 为 1.23 和 MW/MN 为 2.2）进行照射。这种情况下 η 为 0.98。

由上述结果可以看出，基本上为间规结构的聚丙烯，在无氧存在下用射线照射并紧接着进行加热（如果需要的话），可以很容易地提高其分子量。另外，所获得的聚合物具有高模口膨胀和熔融张力，同时，在模塑薄片、薄膜等成型中改善了吹塑模塑性能及加工性能等普通特性。



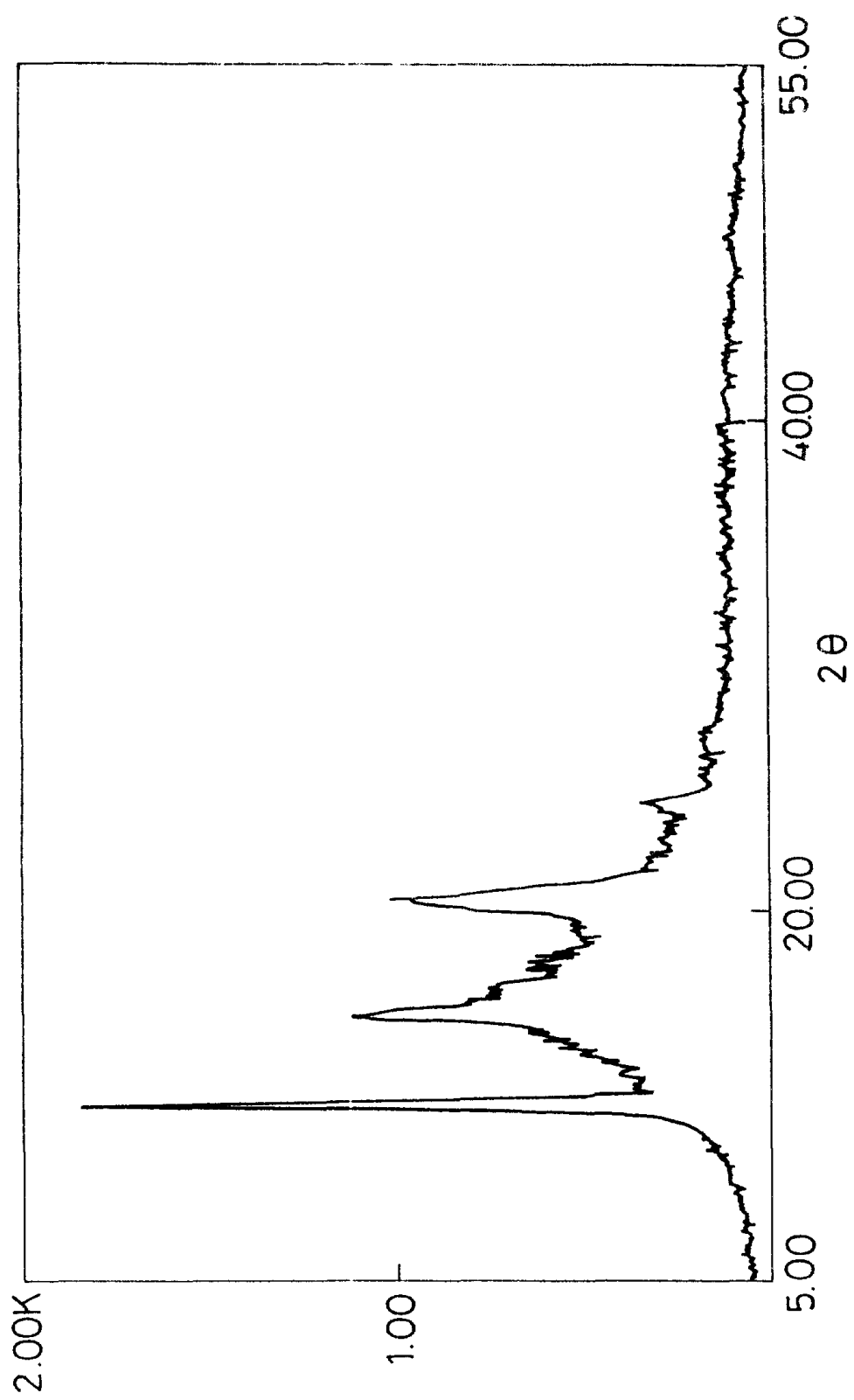


图 2