



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104379612 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201380031651. 0

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2013. 05. 30

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2012-134890 2012. 06. 14 JP

2012-247822 2012. 11. 09 JP

2012-247823 2012. 11. 09 JP

2012-247824 2012. 11. 09 JP

2012-247825 2012. 11. 09 JP

2012-247826 2012. 11. 09 JP

C08F 2/44(2006. 01)

C08J 3/22(2006. 01)

C08K 5/098(2006. 01)

C08K 5/527(2006. 01)

C08L 23/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 15

(56) 对比文件

CN 1478122 A, 2004. 02. 25,

CN 101796103 A, 2010. 08. 04,

CN 102482367 A, 2012. 05. 30,

JP 特开 2012-57101 A, 2012. 03. 22,

CN 102482386 A, 2012. 05. 30,

JP 特开 2004-115624 A, 2004. 04. 15,

JP 特开平 3-220208 A, 1991. 09. 27,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/065006 2013. 05. 30

审查员 李颀

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/187240 JA 2013. 12. 19

(73) 专利权人 株式会社 ADEKA

地址 日本东京都

(72) 发明人 川本尚史 绫部敬士 酒井敦史

濑口哲哉

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

权利要求书4页 说明书62页

(54) 发明名称

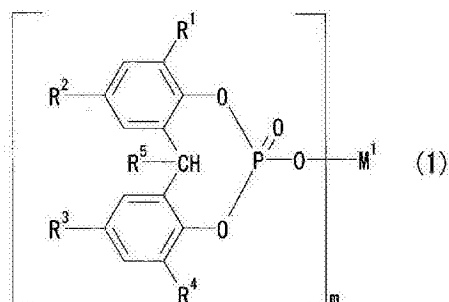
成核剂母料的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种成核剂母料的制造方法, 其可制造能够使烯烃树脂的透明性和物性提高的成核剂母料。一种成核剂母料的制造方法, 其特征在于, 其为使成核剂配混于烯烃聚合物而成的母料的制造方法, 具备如下工序: 将使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质以成核剂成分相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物 100 质量份达到 0. 05 ~ 20 质量份的方式在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行配混, 将烯烃单体进行聚合的工序。

1. 一种成核剂母料的制造方法, 其特征在于, 其为在烯烃聚合物中配混成核剂而成的母料的制造方法, 具备如下工序: 以成核剂成分相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到0.05~20质量份的方式, 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中配混使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质, 将烯烃单体进行聚合的工序。

2. 根据权利要求1所述的成核剂母料的制造方法, 其中, 所述成核剂为下述通式(1)所示的化合物,



式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示主族的二族元素、Al(OH)或Zn。

3. 根据权利要求1所述的成核剂母料的制造方法, 其中, 所述成核剂为酰胺化合物。

4. 根据权利要求1所述的成核剂母料的制造方法, 其中, 所述有机铝化合物为三烷基铝。

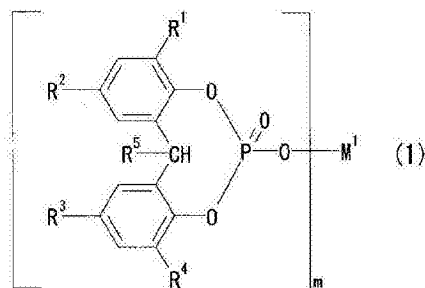
5. 根据权利要求1所述的成核剂母料的制造方法, 其中, 所述有机溶剂选自脂肪族烃化合物和芳香族烃化合物。

6. 一种成形品, 其特征在于, 其是将利用权利要求1所述的成核剂母料的制造方法得到的成核剂母料配混在烯烃树脂中并进行成形而成的。

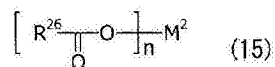
7. 一种烯烃系树脂组合物的制造方法, 其特征在于, 包括如下工序:

以成核剂成分相对于通过聚合而得到的聚合物100质量份达到0.001~10质量份的方式, 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中配混使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质的第一工序, 所述成核剂成分包含下述通式(1)所示的化合物中的1种以上; 以及

相对于将烯烃单体聚合而得到的聚合物100质量份, 添加0.001~10质量份的脂肪族羧酸金属盐或含碱金属的水滑石, 并进行熔融混炼的第二工序, 所述脂肪族羧酸金属盐包含下述通式(15)所示的脂肪族羧酸金属盐中的1种以上,



式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示主族的二族元素、Al(OH)或Zn,



式(15)中, R^{26} 表示任选具有支链、任选具有选自羟基和环烷基中的1种以上取代基的碳原子数1~30的脂肪族基; M^2 表示金属原子; n 为1~4的整数,表示 M^2 的金属原子的价数。

8.根据权利要求7所述的烯烃系树脂组合物的制造方法,其中,在使包含所述通式(1)所示的化合物中的1种以上的成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质中,成核剂成分与有机铝化合物的比率以成核剂成分与有机铝化合物的铝成分的摩尔比计在1/1000~1/0.3的范围内。

9.根据权利要求7所述的烯烃系树脂组合物的制造方法,其中,所述通式(15)所示的脂肪族羧酸金属盐选自硬脂酸锂盐、肉豆蔻酸锂盐、硬脂酸钠盐、肉豆蔻酸钠盐、以及、它们的羟基取代化合物组成的组。

10.根据权利要求7所述的烯烃系树脂组合物的制造方法,其中,所述含碱金属的水滑石中的碱金属为锂或钠。

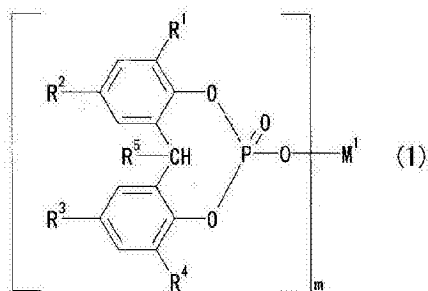
11.根据权利要求7所述的烯烃系树脂组合物的制造方法,其中,所述有机铝化合物为三烷基铝。

12.一种成形品,其是将利用权利要求7所述的烯烃系树脂组合物的制造方法得到的烯烃系树脂组合物进行成形而成的。

13.一种烯烃系树脂组合物的制造方法,其特征在于,具备使包含水或供质子性物质的氮气、或者蒸汽接触烯烃聚合物的工序,所述烯烃聚合物是在聚合前或聚合过程中配混溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂并将烯烃单体进行聚合而得到的。

14.一种烯烃系树脂组合物的制造方法,其特征在于,具备如下工序:相对于在聚合前或聚合过程中供给溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂并将烯烃单体进行聚合而成的烯烃聚合物,将包含水分或供质子性物质的氮气、或者蒸汽压入挤出机内,将烯烃聚合物进行熔融混炼的工序。

15.根据权利要求13或14所述的烯烃系树脂组合物的制造方法,其中,所述成核剂为下述通式(1)所示的化合物,



式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示主族的二族元素、Al(OH)或Zn。

16. 根据权利要求13或14所述的烯烃系树脂组合物的制造方法, 其中, 所述成核剂为酰胺化合物。

17. 根据权利要求13或14所述的烯烃系树脂组合物的制造方法, 其中, 所述有机铝化合物为三烷基铝。

18. 根据权利要求13或14所述的烯烃系树脂组合物的制造方法, 其中, 所述有机溶剂选自脂肪族烃化合物和芳香族烃化合物。

19. 根据权利要求13或14所述的烯烃系树脂组合物的制造方法, 其中, 所述供质子性物质选自甲醇和乙醇。

20. 根据权利要求13或14所述的烯烃系树脂组合物的制造方法, 其中, 所述烯烃聚合物为聚丙烯。

21. 一种烯烃系树脂组合物, 其特征在于, 其为利用权利要求13或14所述的烯烃系树脂组合物的制造方法得到的烯烃系树脂组合物, 所包含的水分量相对于烯烃聚合物100质量份在0.1~5质量份的范围内。

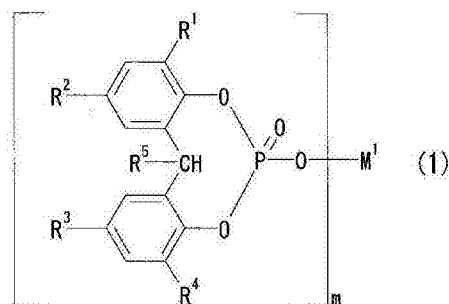
22. 一种成形品, 其特征在于, 其是将利用权利要求13或14所述的烯烃系树脂组合物的制造方法得到的烯烃系树脂组合物进行成形而成的。

23. 一种烯烃系树脂组合物的制造方法, 其特征在于, 具备如下工序: 以成核剂成分相对于利用烯烃单体的聚合得到的烯烃聚合物100质量份达到0.001~0.5质量份的方式, 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中配混使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质, 将烯烃单体进行聚合的工序。

24. 根据权利要求23所述的烯烃系树脂组合物的制造方法, 其能够制造在ISO-6452所规定的雾化试验中的加热温度100℃、加热时间5小时、冷却温度50℃的条件下不会雾化的烯烃系树脂组合物。

25. 根据权利要求23所述的烯烃系树脂组合物的制造方法, 其为制造能够获得按照ISO178测定的弯曲弹性模量为1600MPa以上的成形品的烯烃系树脂组合物的方法, 该制造方法具备如下工序: 以成核剂成分相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到0.001~0.5质量份的方式, 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中配混使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质, 将烯烃单体进行聚合的工序。

26. 根据权利要求23~25中任一项所述的烯烃系树脂组合物的制造方法, 其中, 所述成核剂为下述通式(1)所示的化合物,



式(1)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示主族的二族元素、Al

(OH)或Zn。

27.根据权利要求23~25中任一项所述的烯烴系树脂组合物的制造方法,其中,所述成核剂为酰胺化合物。

28.根据权利要求23~25中任一项所述的烯烴系树脂组合物的制造方法,其中,所述有机铝化合物为三烷基铝。

29.根据权利要求23~25中任一项所述的烯烴系树脂组合物的制造方法,其中,所述有机溶剂选自脂肪族烴化合物和芳香族烴化合物。

30.一种成形品,其特征在于,其是将利用权利要求23~25中任一项所述的烯烴系树脂组合物的制造方法制造的烯烴系树脂组合物进行成形而成的。

31.一种卫生材料,其特征在于,其是将利用权利要求23或24所述的烯烴系树脂组合物的制造方法制造的烯烴系树脂组合物进行成形而成的。

32.一种薄膜,其特征在于,其是将利用权利要求23所述的烯烴系树脂组合物的制造方法制造的烯烴系树脂组合物进行成形而成的。

33.一种纤维材料,其特征在于,其是将利用权利要求23所述的烯烴系树脂组合物的制造方法制造的烯烴系树脂组合物进行成形而成的。

成核剂母料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及成核剂母料的制造方法,详细而言,涉及能够提供在烯烃树脂中的分散性优异、可改善烯烃树脂的透明性和力学强度等物性等的成核剂母料的成核剂母料制造方法。

[0002] 另外,本发明涉及烯烃系树脂组合物的制造方法。详细而言,涉及能够获得结晶化温度优异、透明性良好的烯烃系树脂组合物的烯烃系树脂组合物制造方法。

[0003] 进而,本发明涉及烯烃树脂组合物的制造方法,详细而言,涉及通过在烯烃聚合物中工业上简便且有效地再生烯烃聚合物所包含的成核剂,从而制造透明性和加工性优异的烯烃树脂组合物的方法,所述烯烃聚合物是供给溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂并将烯烃单体进行聚合而得到的。

[0004] 另外,本发明涉及薄膜材料用和纤维材料用烯烃树脂组合物的制造方法,详细而言,涉及通过使成核剂高度地分散化从而成形性良好且透明性优异的薄膜材料用烯烃树脂组合物的制造方法、以及断裂少的纤维材料用烯烃树脂组合物的制造方法。

[0005] 另外,本发明涉及卫生材料用烯烃树脂组合物的制造方法,详细而言,涉及能够制造由于可获得成核剂成分向表面的移动受到抑制且物性得以改善的成形品,因此适合用于卫生材料用途的烯烃树脂组合物的卫生材料用烯烃树脂组合物的制造方法。

[0006] 另外,本发明涉及烯烃树脂组合物的制造方法,详细而言,涉及能够获得外观不良受到抑制、刚性优异的成形品的烯烃树脂组合物的制造方法。

背景技术

[0007] 第一,聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯-1等烯烃树脂具有其成形加工性、耐热性、力学特性以及低比重等优异的优点,因此被广泛用于薄膜、片以及各种成形品(结构部件等)。但是,烯烃树脂由于加热成形后的结晶化速度慢,因此具有加工时的成形周期长等问题,并且,有时由于结晶化在成形后也会推进,因此成形物会变形。另外,加热成形时生成大的晶体,因此存在成形物的强度不充分或透明性差之类的缺点。

[0008] 已知的是,这些缺点来源于烯烃树脂的结晶性,可以通过快速地生成微细的晶体来解决。为了快速地生成微细的晶体,使用了添加成核剂、结晶化促进剂等的方法。

[0009] 作为上述成核剂,一直以来,可以使用苯甲酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠和二钠双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酯等羧酸金属盐、钠双(4-叔丁基苯基)磷酸酯、钠-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯和锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、二苯亚甲基山梨糖醇、双(甲基苯亚甲基)山梨糖醇和双(二甲基苯亚甲基)山梨糖醇等具有缩醛骨架的化合物等。它们被例如专利文献1~8所公开。

[0010] 将上述成核剂直接添加在烯烃树脂中时,存在由粉末的添加导致的作业环境的问题、由成核剂的二次聚集导致的结块等操作性的问题。因此,实现了成核剂的母料化,例如专利文献9和10中报告了烯烃树脂用母料。另外,专利文献11中报告了对石油树脂与成核剂进行熔融混炼的母料。

[0011] 另外,专利文献12中提出了在丙烯的预聚合后添加铝-双(对叔丁基苯甲酸)羟基酯或苯甲酸钠盐作为成核剂来进行两阶段的聚合的方法。

[0012] 如上所述,关于烯烃树脂中使用的成核剂,截止至今进行了各种研究,但尚有改善的余地。例如,专利文献1~8中公开的成核剂存在与烯烃树脂的相容性或在烯烃树脂中的分散性不充分、即使制造以高浓度配混成核剂的母料也不会显示出期待的添加效果的问题。

[0013] 另外,专利文献9和10中公开的烯烃树脂用母料的改善烯烃树脂的透明性、力学强度等的效果无法令人满意。

[0014] 专利文献11中公开的石油树脂的与烯烃树脂的相容性良好,但有时会降低烯烃树脂本来的物性。

[0015] 另外,在烯烃单体的聚合时配混成核剂并将烯烃单体进行聚合的方法被指出了成核剂会降低聚合催化剂的催化活性或者由于与聚合催化剂的金属的相互作用而使烯烃着色的问题,存在聚合条件的选择、管理变得繁杂这样的问题。

[0016] 上述专利文献12所记载的方法是为了成核剂的均匀分散和由此改善聚合物的刚性,是基于两阶段聚合的聚合方法,是在丙烯的一阶段聚合后添加成核剂的方法。专利文献12中并未公开:成核剂可影响聚合活性、对成核剂进行掩蔽、以及通过掩蔽成核剂来防止对催化活性造成的不良影响中的任一项。另外,专利文献12所记载的方法中,使成核剂直接接触聚合催化剂的一阶段聚合无法获得效果。另外,专利文献12所记载的成核剂不会溶解于有机铝化合物和有机溶剂,会有损聚合活性。

[0017] 第二,烯烃系树脂存在其成形加工性、耐热性、力学特性以及低比重等优异的优点,被广泛用于薄膜、片以及各种成形品(结构部件等)。然而,烯烃系树脂由于成形时的结晶化速度慢,因此存在如下缺点:成形周期性低,另外,由于加热成形后的结晶化的推进而生成大的晶体、透明性或强度不足。

[0018] 已知的是,这些缺点全部源自烯烃系树脂的结晶性,如果能够提高烯烃系树脂的结晶化温度、快速地生成微细的晶体则可将其解决。

[0019] 为了该目的,已知的是添加成核剂或者结晶化促进剂,一直以来,使用了苯甲酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠以及二钠双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酯等羧酸金属盐、钠双(4-叔丁基苯基)磷酸酯、钠-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯以及锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、二苯亚甲基山梨糖醇、双(甲基苯亚甲基)山梨糖醇以及双(二甲基苯亚甲基)山梨糖醇等具有缩醛骨架的化合物等。

[0020] 添加这些成核剂的方法是广泛已知的,使用亨舍尔密炼机、轧辊、V型混合器、带式混合器、捏合机混合器、班伯里密炼机、超级混合器等,混合包含烯烃树脂和成核剂的添加剂,并投入至挤出机中进行造粒。

[0021] 另外,专利文献12中提出了在丙烯的聚合时添加铝-双(对叔丁基苯甲酸)羟基酯、苯甲酸钠盐作为成核剂的方法。

[0022] 然而,在聚合物的造粒时配混成核剂的方法中,有时会产生由成核剂的分散不良引起的制品物性的偏差。另外,由于成核剂为粉末,因此存在作业中粉尘飞舞等对作业环境的不良影响、污染的问题。另一方面,在烯烃的聚合时配混成核剂时,存在成核剂会阻碍聚合活性的问题。

[0023] 上述专利文献12所记载的方法是为了成核剂的均匀分散和由此改善聚合物的刚性,是基于两阶段聚合的聚合方法,是在丙烯的一阶段聚合后添加成核剂的方法。专利文献12中并未公开:成核剂可影响聚合活性、对成核剂进行掩蔽、通过掩蔽成核剂来防止对催化活性造成的不良影响、以及通过组合使用脂肪族羧酸金属盐或含碱金属的水滑石来提高成核剂效果的效果中的任一项。另外,专利文献12所记载的方法中,使成核剂直接接触聚合催化剂的一阶段聚合方法无法获得效果。另外,专利文献12所记载的成核剂不会溶解于有机铝化合物和有机溶剂,会有损聚合活性。

[0024] 第三,烯烃树脂由于廉价且透明性、耐热性、表面光泽性、耐油性、力学特性等各特性良好,因此被用于工业材料、汽车材料、家电材料、包装材料等广泛的领域中。由于是廉价的制品,因此正在研究用其代替其它树脂材料。

[0025] 烯烃树脂由于成形后的结晶化速度慢,因此存在如下缺点:成形周期低,另外,由于加热成形后的结晶化的推进情况而生成大的晶体、成形品的透明性或强度不足。已知的是,这些缺点全部源自烯烃树脂的结晶性,如果能够提高烯烃树脂的结晶化温度、快速地生成微细的晶体则可将其解决。

[0026] 作为在烯烃单体的聚合前或聚合过程中添加成核剂的方法,例如专利文献12中提出了在丙烯的预聚合后添加铝-双(对叔丁基苯甲酸)羟基酯或苯甲酸钠盐作为成核剂来进行两阶段聚合的方法。在聚合前或聚合过程中添加成核剂的方法能够获得可省略通过聚合后的挤出加工等熔融混炼来配混成核剂的工序的优点,但被指出了成核剂会降低聚合催化剂的催化活性或者由于与聚合催化剂的金属的相互作用而使聚合物着色的问题,存在聚合条件的选择、管理变得繁杂这样的问题。

[0027] 上述专利文献12所记载的方法是为了成核剂的均匀分散和由此改善聚合物的刚性,是基于两阶段聚合的聚合方法,是在丙烯的一阶段聚合后添加成核剂的方法。专利文献12中并未公开:成核剂可影响聚合活性、对成核剂进行掩蔽、以及通过掩蔽成核剂来防止对催化活性造成的不良影响中的任一项。另外,专利文献12所记载的方法中,使成核剂直接接触聚合催化剂的一阶段聚合无法获得效果。另外,专利文献12所记载的成核剂不会溶解于有机铝化合物和有机溶剂,会有损聚合活性。

[0028] 一般来说,成核剂单体缺乏流动性,需要用溶剂制成浆料,但缺乏溶液扩散性、成核剂会经时沉淀而导致浓度变得不均匀,因此存在利用间歇式的聚合方法进行了聚合的烯烃聚合物的成核作用效果产生不均的问题。

[0029] 第四,烯烃树脂存在其成形加工性、耐热性、力学特性以及低比重等优异的优点,被广泛用于薄膜、片以及各种成形品(结构部件等)。然而,烯烃树脂由于成形后的结晶化速度慢,因此存在如下缺点:成形周期性低,另外,由于加热成形后的结晶化的推进情况而生成大的晶体、透明性或强度不足。

[0030] 这些缺点全部源自烯烃树脂的结晶性,如果能够提高烯烃树脂的结晶化温度、快速地生成微细的晶体则可将其解决。

[0031] 为了该目的,已知的是添加成核剂,一直以来,使用了苯甲酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠以及二钠双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酯等羧酸金属盐、钠双(4-叔丁基苯基)磷酸酯、钠-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯以及锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、二苯亚甲基山梨糖醇、双(甲基苯亚甲基)山梨糖醇以

及双(二甲基苯亚甲基)山梨糖醇等具有缩醛骨架的化合物等,例如被专利文献1~8公开。

[0032] 添加这些成核剂的方法是广泛已知的,使用亨舍尔密炼机、轧辊、V型混合器、带式混合器、捏合机混合器、班伯里密炼机、超级混合器等,混合包含烯烃树脂和成核剂的添加剂,并投入至挤出机中进行造粒。

[0033] 另外,专利文献12中提出了在丙烯的预聚合后添加铝-双(对叔丁基苯甲酸)羟基酯或苯甲酸钠盐作为成核剂来进行两阶段聚合的方法。

[0034] 然而,在烯烃树脂中配混成核剂的方法中,不仅有时会产生由成核剂的分散不良引起的制品物性的偏差,而且有时还会混入大粒径产品,对于薄膜材料而言会导致成形品的表面粗糙等外观不良、对于纤维材料而言会导致成形时的断裂,因此在薄膜材料、纤维材料用途中可使用的成核剂有限。另外,在使用了粉末的成核剂的情况下,存在作业中粉尘飞舞等对作业环境的不良影响、污染的问题。

[0035] 另外,在烯烃单体的聚合时配混成核剂并将烯烃单体进行聚合的方法被指出了成核剂会降低聚合催化剂的催化活性或者由于与聚合催化剂的金属的相互作用而使烯烃着色的问题,存在聚合条件的选择、管理变得繁杂的问题。

[0036] 上述专利文献12所记载的方法是为了成核剂的均匀分散和由此改善聚合物的刚性,是基于两阶段聚合的聚合方法,是在丙烯的一阶段聚合后添加成核剂的方法。专利文献12中并未公开:成核剂可影响聚合活性、对成核剂进行掩蔽、以及、通过掩蔽成核剂来防止对催化活性造成的不良影响中的任一项。另外,专利文献12所记载的方法中,使成核剂直接接触聚合催化剂的一阶段聚合无法获得效果。另外,专利文献12所记载的成核剂不会溶解于有机铝化合物和有机溶剂,会有损聚合活性。

[0037] 第五,烯烃树脂由于廉价且透明性、耐热性、表面光泽性、耐油性、力学特性等各特性良好,因此被用于工业材料、汽车材料、家电材料、包装材料等广泛的领域中。由于是廉价的制品,因此正在研究用其代替其它树脂材料,卫生用途材料的研究也在推进。

[0038] 将烯烃树脂用于卫生用途时,所寻求的特性可列举出多种,尤其是,烯烃树脂有时作为容器、包装材料而与内容物直接接触,因此重要的是,向烯烃树脂中配混的添加剂是非移动性的、成形品确保卫生性。

[0039] 另一方面,烯烃树脂由于成形后的结晶化速度慢,因此存在如下缺点:成形周期低,另外,由于加热成形后的结晶化的推进情况而生成大的晶体、成形品的透明性或强度不足。已知的是,这些缺点全部源自烯烃树脂的结晶性,如果能够提高烯烃树脂的结晶化温度、快速地生成微细的晶体则可将其解决。

[0040] 为了该目的,已知的是添加成核剂,一直以来,使用了苯甲酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠以及二钠双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酯等羧酸金属盐、钠双(4-叔丁基苯基)磷酸酯、钠-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯以及锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、二苯亚甲基山梨糖醇、双(甲基苯亚甲基)山梨糖醇以及双(二甲基苯亚甲基)山梨糖醇等具有缩醛骨架的化合物等,例如被专利文献1~8公开。

[0041] 上述成核剂之中,山梨糖醇衍生物显示出优异的成核效果,但山梨糖醇衍生物会从树脂中渗透,在制膜时会污染辊或者加工时的臭味强,因此根据用途其使用会受限。另外,一般经常使用的芳香族羧酸的金属盐作为成核剂而起作用,但存在烯烃树脂的透明性显著降低或者在成形为薄膜时大量产生空隙的问题。

[0042] 向烯烃树脂中添加成核剂的方法使用亨舍尔密炼机、轧辊、V型混合器、带式混合器、捏合机混合器、班伯里密炼机、超级混合器等,混合包含烯烃树脂和成核剂或透明化剂的添加剂,并投入至挤出机中进行造粒。

[0043] 另外,专利文献12中提出了在丙烯的预聚合后添加铝-双(对叔丁基苯甲酸)羟基酯或苯甲酸钠盐作为成核剂来进行两阶段聚合的方法。

[0044] 然而,在将烯烃聚合物与成核剂混合并进行熔融混炼的方法中,存在如下问题:为了应对烯烃树脂中的成核剂的分散不良,必须添加必要量以上的成核剂,发生向成品表面的移动。另外,使用粉末的成核剂时存在作业中粉尘飞舞等对作业环境的不良影响、污染的问题。

[0045] 另外,在烯烃单体的聚合时配混成核剂的方法能够获得可省略通过聚合后的挤出加工等熔融混炼来配混成核剂的工序的优点,但被指出了成核剂会降低聚合催化剂的催化活性或者由于与聚合催化剂的金属的相互作用而使烯烃树脂着色的问题,存在聚合条件的选择、管理变得繁杂的问题。

[0046] 上述专利文献12所记载的方法是为了成核剂的均匀分散和由此改善聚合物的刚性,是基于两阶段聚合的聚合方法,是在丙烯的一阶段聚合后添加成核剂的方法。专利文献12中并未公开:成核剂可影响聚合活性、对成核剂进行掩蔽、以及、通过掩蔽成核剂来防止对催化活性造成的不良影响中的任一项。另外,专利文献12所记载的方法中,使成核剂直接接触聚合催化剂的一阶段聚合无法获得效果。另外,专利文献12所记载的成核剂不会溶解于有机铝化合物和有机溶剂,会有损聚合活性。

[0047] 第六,一直以来,烯烃树脂作为质量轻且力学物性、化学稳定性以及加工性优异的树脂是已知的,在集装箱、集装架等搬运资材或汽车用的内外装饰部件、工业化学药品或燃料用的罐、桶类等大型容器、液体清洗用、洗发水/护发素用、食用油用的各种瓶、家电材料等工业材料领域中被活用于广泛的用途。

[0048] 近年来,生产合理化和成本降低正在推进,在工业材料领域中,壁薄轻量化的要求提高,针对烯烃树脂要求极高度的性能提高。为了应对该要求而采用立构规整性高的高性能催化剂、进行树脂设计的最佳化,但单纯使用这些方法时,得不到充分的性能,要求具有更高刚性的工业材料。但是,对于烯烃制造商而言,存在如下状况:从重视成本的观点出发,大规模的设备改造、催化剂转换在核算性方面无法说是有利的。

[0049] 以往,作为复合材料开发,向烯烃树脂中添加填料、滑石等无机填充剂来尝试实现高刚性化。例如,在大型吹塑用途中,在要求耐热性、刚性的汽车部件等结构部件中进行。但是,出于提高刚性的目的而增加无机填充剂的添加量时,比重变大、无法实现原本的轻量化的目的。因此,可期待比重的增加少、刚性得以提高的材料。

[0050] 另外,烯烃树脂由于成形加工后的结晶化速度慢,因此存在如下缺点:成形周期低,另外,由于加热成形后的结晶化的推进情况而生成大的晶体、成形品的透明性或强度不足。已知的是,这些缺点全部源自烯烃树脂的结晶性,如果能够在烯烃树脂的成形加工时快速地生成微细的晶体则可将其解决。

[0051] 为了该目的,已知的是添加成核剂,一直以来,使用了苯甲酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠以及二钠双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酯等羧酸金属盐、钠双(4-叔丁基苯基)磷酸酯、钠-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯以及锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二

叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、二苯亚甲基山梨糖醇、双(甲基苯亚甲基)山梨糖醇以及双(二甲基苯亚甲基)山梨糖醇等具有缩醛骨架的化合物等,例如被专利文献1~8公开。

[0052] 向烯烃树脂中添加上述成核剂的方法使用亨舍尔密炼机、轧辊、V型混合器、带式混合器、捏合机混合器、班伯里密炼机、超级混合器等,混合包含烯烃树脂和成核剂的添加剂,并投入至挤出机中进行造粒。

[0053] 另外,专利文献12中提出了在丙烯的预聚合后添加铝-双(对叔丁基苯甲酸)羟基酯或苯甲酸钠盐作为成核剂来进行两阶段聚合的方法。

[0054] 然而,将烯烃树脂与成核剂通过熔融混炼进行配混的方法存在如下问题:为了应对成核剂的分散不良的问题,必须添加必要量以上的成核剂,不仅在经济方面是不利的,还会影响成核剂自身的着色、成型品发生着色等。另一方面,在烯烃单体的聚合前或聚合过程中添加成核剂的方法存在成核剂会阻碍烯烃单体的聚合的问题。

[0055] 另外,在烯烃单体的聚合时配混成核剂的方法能够获得可省略通过聚合后的挤出加工等熔融混炼来配混成核剂的工序的优点,但被指出了成核剂会降低聚合催化剂的催化活性或者由于与聚合催化剂的金属的相互作用而使烯烃树脂着色的问题,存在聚合条件的选择、管理变得繁杂的问题。

[0056] 上述专利文献12所记载的方法是为了成核剂的均匀分散和由此改善聚合物的刚性,是基于两阶段聚合的聚合方法,是在丙烯的一阶段聚合后添加成核剂的方法。专利文献12中并未公开:成核剂可影响聚合活性、对成核剂进行掩蔽、以及、通过掩蔽成核剂来防止对催化活性造成的不良影响中的任一项。另外,专利文献12所记载的方法中,使成核剂直接接触聚合催化剂的一阶段聚合无法获得效果。另外,专利文献12所记载的成核剂不会溶解于有机铝化合物和有机溶剂,会有损聚合活性。

[0057] 现有技术文献

[0058] 专利文献

[0059] 专利文献1:日本特开昭58-1736号公报

[0060] 专利文献2:日本特开昭59-184252号公报

[0061] 专利文献3:日本特开平6-340786号公报

[0062] 专利文献4:日本特开平7-11075号公报

[0063] 专利文献5:日本特开平7-48473号公报

[0064] 专利文献6:日本特开平8-3364号公报

[0065] 专利文献7:日本特开平9-118776号公报

[0066] 专利文献8:日本特开平10-25295号

[0067] 专利文献9:日本特开平9-157437号公报

[0068] 专利文献10:日本特开2000-3658号公报

[0069] 专利文献11:日本特开2009-62417号公报

[0070] 专利文献12:日本特许3044259号

发明内容

[0071] 发明要解决的问题

[0072] 本发明的第一目的在于,提供可制造能够提高烯烃树脂的透明性和物性的成核剂

母料的成核剂母料制造方法。

[0073] 本发明的第二目的在于,提供可制造无损烯烃的聚合活性且结晶化温度优异、透明性优异的烯烃系树脂组合物的烯烃系树脂组合物制造方法。

[0074] 本发明的第三目的在于,提供可制造透明性和加工性优异的烯烃树脂组合物的烯烃树脂组合物制造方法。

[0075] 本发明的第四目的在于,提供薄膜材料用和纤维材料用烯烃树脂组合物的制造方法,其通过使成核剂成分在烯烃树脂中高分散化,从而改善成形性和透明性,并且能够实现薄膜材料和纤维材料的稳定生产。

[0076] 本发明的第五目的在于,提供卫生材料用烯烃树脂组合物的制造方法,其能够制造由于可得到成核剂成分向表面的移动受到抑制、且物性得以改善的成形品,因此适合用于卫生材料用途的烯烃树脂组合物。

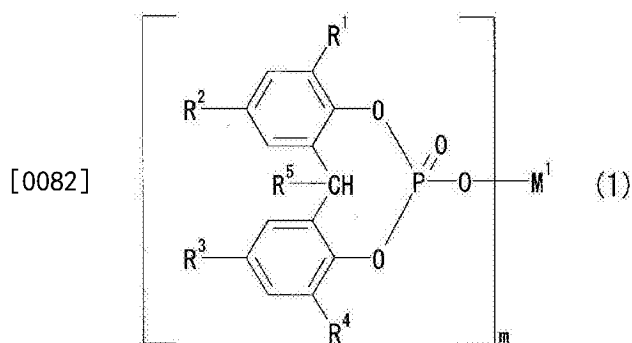
[0077] 本发明的第六目的在于,提供能够获得外观不良受到抑制、刚性优异的成形品的烯烃树脂组合物的制造方法。

[0078] 用于解决问题的方案

[0079] 本发明人等为了解决上述第一课题而重复进行了深入研究,结果发现,通过使用使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,将烯烃单体进行聚合,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0080] 即,本发明的第一方式的成核剂母料的制造方法的特征在于,具备如下工序:将使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质以成核剂成分相对于利用烯烃单体的聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到0.05~20质量份的方式在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行配混,将烯烃单体进行聚合的工序。

[0081] 本发明的第一方式的成核剂母料的制造方法中,上述成核剂优选为下述通式(1)所示的化合物。



[0083] (式中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示二族元素、Al(OH)或Zn。)

[0084] 本发明的第一方式的成核剂母料的制造方法中,上述成核剂优选为酰胺化合物。

[0085] 另外,本发明的第一方式的成核剂母料的制造方法中,上述有机铝化合物优选为三烷基铝。

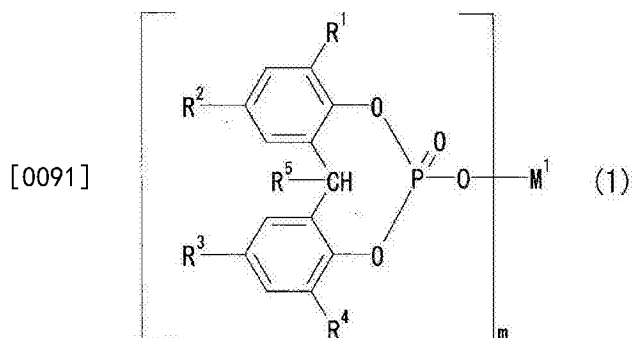
[0086] 另外,本发明的第一方式的成核剂母料的制造方法中,优选的是,上述有机溶剂选自脂肪族烃化合物和芳香族烃化合物。

[0087] 本发明的第一方式的成形品的特征在于,其是将利用上述任一成核剂母料的制造方法得到的成核剂母料配混在烯烃树脂中并进行成形而成的。

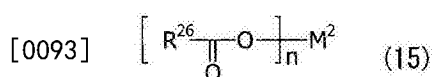
[0088] 另外,本发明人等为了解决上述第二课题而重复进行了深入研究,结果发现,通过包括如下工序的制造方法,能够解决上述课题,从而完成了本发明。所述工序为:在烯烃单体的聚合时,添加使用有机铝化合物来溶解成核剂成分而成的物质并进行聚合的第一工序;以及,相对于第一工序的聚合中得到的聚合物配混脂肪族羧酸金属盐或含碱金属的水滑石并进行熔融混炼的第二工序。

[0089] 即,本发明的第二方式的烯烃系树脂的制造方法的特征在于,包括如下工序:将使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质以成核剂成分相对于通过聚合而得到的聚合物100质量份达到0.001~10质量份的方式在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行配混的第一工序,所述成核剂成分包含下述通式(1)所示的化合物的1种以上;以及

[0090] 相对于将烯烃单体聚合而得到的聚合物100质量份,添加0.001~10质量份的脂肪族羧酸金属盐或含碱金属的水滑石,并进行熔融混炼的第二工序,所述脂肪族羧酸金属盐包含下述通式(15)所示的脂肪族羧酸金属盐中的1种以上,



[0092] (式中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示二族元素、Al(OH)或Zn。)



[0094] (式中, R^{26} 表示任选具有支链、任选具有选自羟基和环烷基中的1种以上取代基的碳原子数1~30的脂肪族基; M^2 表示金属原子; n 为1~4的整数,表示 M^2 的金属原子的价数。)

[0095] 本发明的第二方式的烯烃系树脂组合物的制造方法优选的是,在使包含前述通式(1)所示的化合物中的1种以上的成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质中,成核剂成分与有机铝化合物的比率以成核剂成分与有机铝化合物的铝成分的摩尔比计在1/1000~1/0.3的范围内。

[0096] 本发明的第二方式的烯烃系树脂组合物的制造方法中,优选的是,前述通式(15)所示的脂肪族羧酸金属盐使用选自由硬脂酸锂盐、肉豆蔻酸锂盐、硬脂酸钠盐、肉豆蔻酸钠盐、以及它们的羟基取代化合物组成的组中的物质。

[0097] 本发明的第二方式的烯烃系树脂组合物的制造方法中,前述含碱金属的水滑石中的碱金属优选使用钠或锂。

[0098] 本发明的第二方式的烯烃系树脂组合物的制造方法中,前述有机铝化合物优选使用三烷基铝。

[0099] 本发明的第二方式的成形品的特征在于,其是将利用上述任一烯烃系树脂组合物的制造方法得到的烯烃系树脂组合物进行成形而成的。

[0100] 进而,本发明人等为了解决上述第三课题而进行了深入研究,结果想到了供给将成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质并将烯烃单体进行聚合的方法。

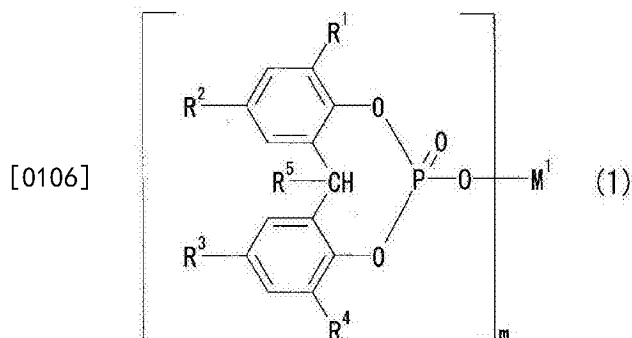
[0101] 进而,本发明人等发现:将被掩蔽的成核剂配混至烯烃聚合物的状态下,有时无法充分地发挥成核剂的作用效果、将烯烃聚合物进行成形而得到的成形品的透明性受损。针对这一点重复进行了研究,结果发现:通过适用包含水分或供质子性物质的氮气、或者蒸汽,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0102] 根据本发明人等的研究,溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂的再生可以通过接触水分、供质子性物质来进行。采用在水处理工序中使聚合催化剂分解的方法时,也可以期待利用水处理来进行成核剂的再生,但处理水的量增加时,烯烃聚合物中的水分量也增加。将水分量多的烯烃聚合物进行成形时,存在成形品的透明性降低或者成形品产生气泡等问题。进而,水处理工序增大时,水与烯烃聚合物的分离或干燥工序所需的能量也增大,在工业上是不利的。因此,通过适用包含水分或供质子性物质的氮气、或者蒸汽,能够利用工业上有利的方法来制造透明性和加工性优异的烯烃树脂组合物。

[0103] 即,本发明的第三方式的烯烃树脂组合物的制造方法的特征在于,具备使包含水或供质子性物质的氮气、或者蒸汽接触烯烃聚合物的工序,所述烯烃聚合物是在聚合前或聚合过程中配混溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂并将烯烃单体进行聚合而得到的。

[0104] 另外,本发明的第三方式的烯烃树脂组合物的制造方法的特征在于,具备如下工序:相对于在聚合前或聚合过程中配混溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂并将烯烃单体进行聚合而成的烯烃聚合物,将包含水分或供质子性物质的氮气、或者蒸汽压入挤出机内,将烯烃聚合物进行熔融混炼的工序。

[0105] 本发明的第三方式中,上述成核剂优选为下述通式(1)所示的化合物。



[0107] (式中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示二族元素、Al(OH)或Zn。)

[0108] 本发明的第三方式中,上述成核剂优选为酰胺化合物。

[0109] 另外,本发明的第三方式的制造方法中,上述有机铝化合物优选为三烷基铝。

[0110] 另外,本发明的第三方式的制造方法中,上述有机溶剂优选选自脂肪族烃化合物和芳香族烃化合物。

[0111] 本发明的第三方式中,上述供质子性物质优选选自甲醇和乙醇。

[0112] 另外,本发明的第三方式中,烯烃聚合物优选为聚丙烯。

[0113] 本发明的第三方式的烯烃树脂组合物的特征在于,其为利用上述本发明的烯烃树脂组合物的制造方法制造的,所包含的水分量相对于烯烃聚合物100质量份在0.1~5质量份的范围内。

[0114] 另外,本发明的第三方式的成形品的特征在于,其是将上述烯烃树脂组合物进行成形而成的。

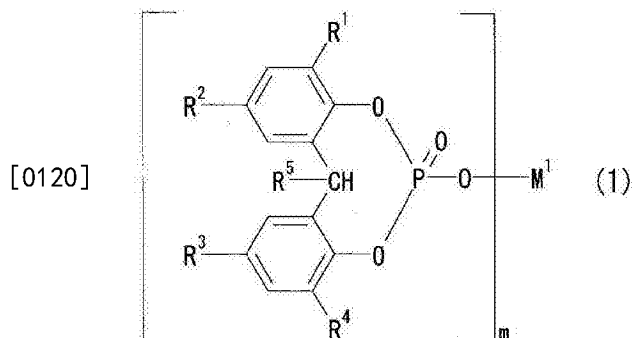
[0115] 另外,本发明人等为了解决上述第四、第五、第六课题而重复进行了深入研究,结果发现,通过使用使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物与有机溶剂而成的物质,并将烯烃单体进行聚合,从而能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0116] 即,本发明的第四方式的烯烃树脂组合物的制造方法的特征在于,具备如下工序:将使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质以成核剂成分相对于利用烯烃单体的聚合得到的烯烃聚合物100质量份达到0.001~0.5质量份的方式在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行配混,将烯烃单体进行聚合的工序。

[0117] 本发明的第四方式的烯烃树脂组合物的制造方法适合的是,其能够制造在ISO-6452所规定的雾化试验中的加热温度100℃、加热时间5小时、冷却温度50℃的条件下制造不会雾化的烯烃树脂组合物。

[0118] 本发明的第四方式的烯烃树脂组合物的制造方法适合的是,其为制造能够获得按照ISO178测定的弯曲弹性模量为1600MPa以上的成形品的烯烃树脂组合物的制造方法,该制造方法具备如下工序:将使成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质以成核剂成分相对于利用烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到0.001~0.5质量份的方式在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行配混,将烯烃单体进行聚合的工序。

[0119] 本发明的第四方式的烯烃树脂组合物的制造方法中,上述成核剂优选为下述通式(1)所示的化合物。



[0121] (式中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示二族元素、Al(OH)

或Zn。)

[0122] 本发明的第四方式的烯烴树脂组合物的制造方法中,上述成核剂优选为酰胺化合物。

[0123] 另外,本发明的第四方式的烯烴树脂组合物的制造方法中,上述有机铝化合物优选为三烷基铝。

[0124] 另外,本发明的第四方式的烯烴树脂组合物的制造方法中,上述有机溶剂优选选自脂肪族烴化合物和芳香族烴化合物。

[0125] 本发明的第四方式的成形品的特征在于,其是将利用上述任一烯烴树脂组合物的制造方法制造的烯烴树脂组合物进行成形而成的。

[0126] 本发明的卫生材料的特征在于,其是将利用上述本发明的第四方式的烯烴树脂组合物的制造方法制造的烯烴树脂组合物进行成形而成的。

[0127] 本发明的薄膜的特征在于,其是将利用上述本发明的第四方式的烯烴树脂组合物的制造方法制造的烯烴树脂组合物进行成形而成的。

[0128] 本发明的纤维材料的特征在于,其是将利用上述本发明的第四方式的烯烴树脂组合物的制造方法制造的烯烴树脂组合物进行成形而成的。

[0129] 发明的效果

[0130] 根据本发明的第一方式,可制造能够对烯烴聚合物赋予优异的透明性、高结晶化温度的成核剂母料。可以认为这是通过成核剂被均匀地分散从而烯烴聚合物的结晶化会均匀发生的结果。

[0131] 根据本发明的第二方式,能够制造透明性优异、结晶化温度高的烯烴系树脂组合物。

[0132] 根据本发明的第三方式,可提供能够制造透明性和加工性优异的烯烴树脂组合物的烯烴树脂组合物制造方法、由此制造的烯烴树脂组合物和成形品。

[0133] 根据本发明的第四方式,能够获得透明性和成形性得到改善的成形品,尤其是能够实现薄膜材料、纤维材料的稳定生产。

[0134] 另外,根据本发明的第四方式,能够提供卫生材料用烯烴树脂组合物的制造方法,其能够制造由于可获得成核剂成分向表面的移动受到抑制且物性得以改善的成形品因此适合用于卫生材料用途的烯烴树脂组合物。

[0135] 进而,根据本发明的第四方式,可提供能够获得外观不良受到抑制而聚合活性不会降低、刚性优异的成形品的烯烴树脂组合物的制造方法,能够实现成形品的轻量壁薄化。

具体实施方式

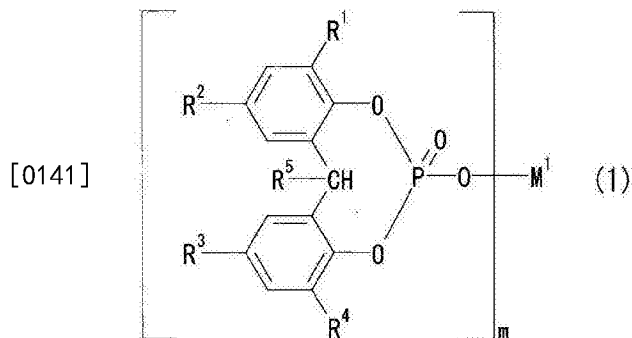
[0136] [本发明的第一方式的实施方式]

[0137] 关于本发明的第一方式的成核剂母料的制造方法,如下详述。

[0138] 作为本发明中可使用的成核剂(结晶成核剂)成分,可列举出溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物与有机溶剂的成核剂。不会溶解的成核剂在树脂中的分散性差,有时无法获得本发明的效果。关于成核剂成分的溶解性,需要在实施本发明的制造方法之前预先进行确认。是否会溶解可以通过使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂中,利用目视来确认是否会产生残留物从而进行判断。

[0139] 作为具体的化合物,例如可列举出下述通式(1)所示的化合物、锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、酰胺化合物等,因有机铝化合物而分解的成核剂有时会使聚合物着色或者抑制聚合活性,因此无法在本发明的制造方法中采用。

[0140] 本发明中,上述成核剂优选使用下述通式(1)所示的化合物。



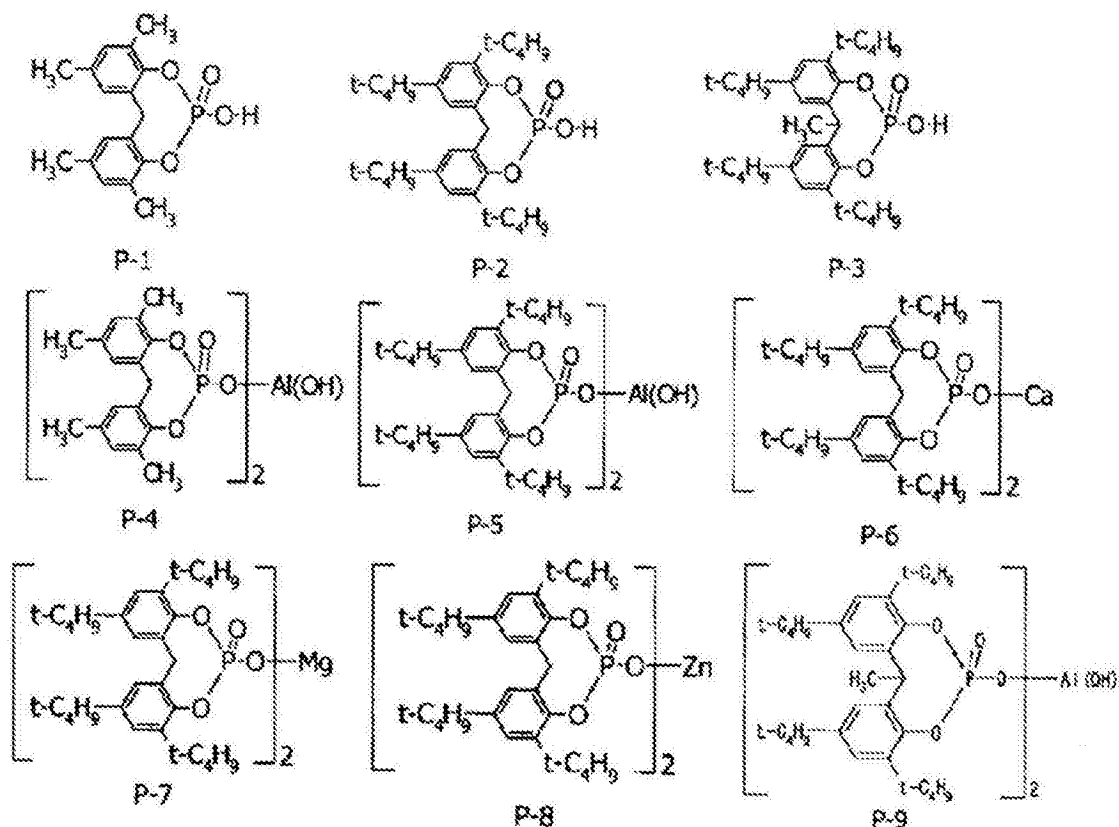
[0142] (式中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子或者任选具有支链的碳原子数1~9的烷基; R^5 表示氢原子或甲基; m 表示1或2, m 为1时, M^1 表示氢原子, m 为2时, M^1 表示二族元素、Al(OH)或Zn。)

[0143] 作为上述通式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所示的碳原子数1~9的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、环己基、庚基、异庚基、叔庚基,这些之中,特别优选为甲基、叔丁基、叔庚基。

[0144] 作为上述通式(1)中的 M^1 所示的第二族元素,可列举出铍、镁、钙、锶、钡、镭,这些之中,镁、钙的成核剂成分的成核剂效果显著,故而优选。

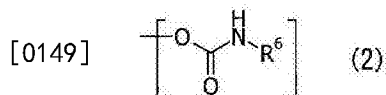
[0145] 作为本发明中可使用的成核剂成分,例如可列举出下述所示的化合物。其中,本发明不限于下述化合物。

[0146]



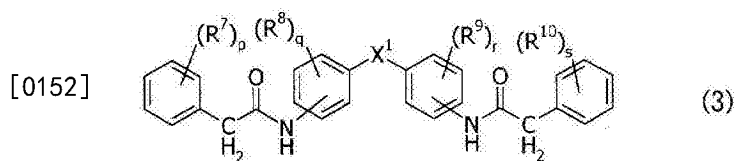
[0147] 作为本发明中的上述酰胺化合物,例如可列举出:

[0148] 具有由下述通式(2)所示的氨基甲酸酯结构介由碳原子数1~10的烃基连结至少4个以上而成的结构的化合物,



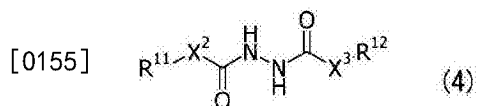
[0150] (式中, R^6 表示氢原子、任选具有支链、任选具有取代基的碳原子数1~12的烷基、任选具有取代基的碳数3~12的环烷基、任选具有取代基的碳原子数6~20的芳基,多个存在的 R^6 也可以彼此不同);

[0151] 下述通式(3)所示的化合物,



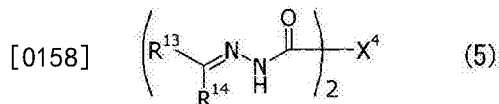
[0153] (式中, X^1 为任选具有支链的碳原子数1~5的亚烷基, $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ 各自独立地表示选自由卤素原子、任选具有取代基且任选具有支链的碳原子数1~4的烷基、以及任选被取代且任选具有支链的碳原子数1~4的烷氧基组成的组中的基团, p, q, r, s 各自独立地表示0~3的整数(其中, p 和 s 不是0));

[0154] 下述通式(4)所示的化合物,



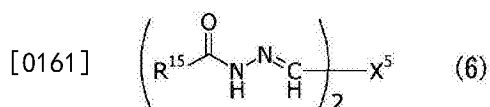
[0156] (式中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示任选具有支链和/或取代基的碳原子数1~10的烷基、任选具有取代基的碳原子数3~12的环烷基、或者任选具有取代基的碳原子数6~20的芳基, X^2 和 X^3 各自独立地表示单键或者任选具有支链的碳原子数1~5的亚烷基。其中, 上述取代基不包括羟基);

[0157] 下述通式(5)所示的化合物,



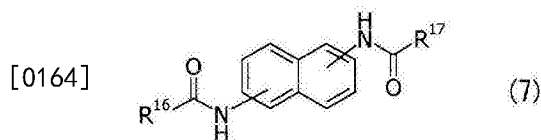
[0159] (式中, R^{13} 和 R^{14} 各自独立地表示氢原子、任选具有支链和/或取代基的碳原子数1~12的烷基、任选具有取代基的碳原子数3~12的环烷基、或者任选具有取代基的碳原子数6~20的芳基, X^4 表示任选具有支链和/或取代基的碳原子数1~10的亚烷基、任选具有取代基的碳原子数3~12的环亚烷基、或者任选具有取代基的碳原子数6~20的亚芳基。需要说明的是, R^{13} 和 R^{14} 可以彼此键合而形成缩合环结构);

[0160] 下述通式(6)所示的化合物,



[0162] (式中, R^{15} 表示氢原子、任选具有支链和/或取代基的碳原子数1~12的烷基、任选具有取代基的碳原子数3~12的环烷基、或者任选具有取代基的碳原子数6~20的芳基, X^5 表示任选具有支链和/或取代基的碳原子数1~10的亚烷基、任选具有取代基的碳原子数3~12的环亚烷基、或者任选具有取代基的碳原子数6~20的亚芳基);

[0163] 下述通式(7)所示的化合物,



[0165] (式中, R^{16} 和 R^{17} 各自独立地表示任选具有支链的碳原子数1~6的烷基)、脂肪酸酰胺化合物等。

[0166] 上述通式(2)所示的氨基甲酸酯结构要键合的碳原子数1~10的烃基是指由碳原子和氢原子构成的官能团, 其分子结构可列举出烷烃、烯烃、环烷烃、芳香族烃等, 表示所述烃基中的至少4个氢原子被氨基甲酸酯结构取代。上述烃基可以被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基、亚氨基或者芳基中断, 烃基中的氢原子也可以被下述取代基所取代。这些中断或取代也可以进行组合。

[0167] 作为上述通式(2)中的 R^6 所示的任选具有支链的碳原子数1~12的烷基, 例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、2-己基、3-己基、庚基、2-庚基、3-庚基、异庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。其中, 优选为己基、辛基。

[0168] 这些烷基可以被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基、亚氨基、或者下述芳基中断, 烷基中的氢原子也可以被下述取代基所取代, 这些中断或取代也可以进行组合。

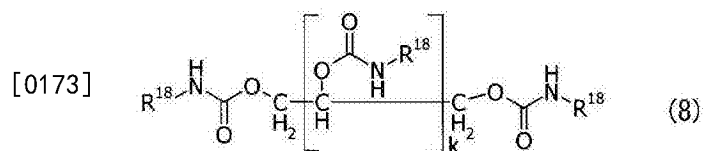
[0169] 作为上述通式(2)中的烷基可以具有的取代基, 可列举出羟基、卤素原子、氨基、硝

基、氰基、链烯基、链烯基氧基、烷酰基氧基、烷氧基羰基等链状脂肪族基；吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、哌啶、吗啉、2H-吡喃、4H-吡喃、苯基、联苯基、三联苯基、萘、蒽、吡咯烷、氮茛、吡啶啉、吡啶、异吡啶、吡啶、嘌呤、喹啉、喹啉、异喹啉、或者环烷基等环状脂肪族基。

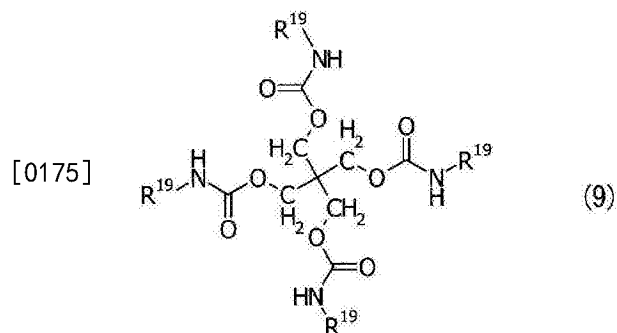
[0170] 作为上述通式(2)中的 R^6 所示的、任选具有取代基的碳数3~12的环烷基，可列举出环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等，优选为环己基。环烷基中的氢原子任选被羟基、卤素原子、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰基氧基、烷氧基羰基、腈基、或者氰基取代。

[0171] 作为上述通式(2)中的 R^6 所示的、任选具有取代基的碳原子数6~20的芳基，芳基中的氢原子任选被卤素原子、硝基、氰基、烷基、烷氧基、链烯基、链烯基氧基、烷氧基烷基、烷酰基氧基、或者烷氧基羰基取代，作为这些芳基，例如可列举出苯基、3,4,5-三甲氧基苯基、4-叔丁基苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、菲基等，优选为苯基。

[0172] 上述通式(2)所示的化合物之中，可优选使用下述通式(8)所示的化合物或下述通式(9)所示的化合物。



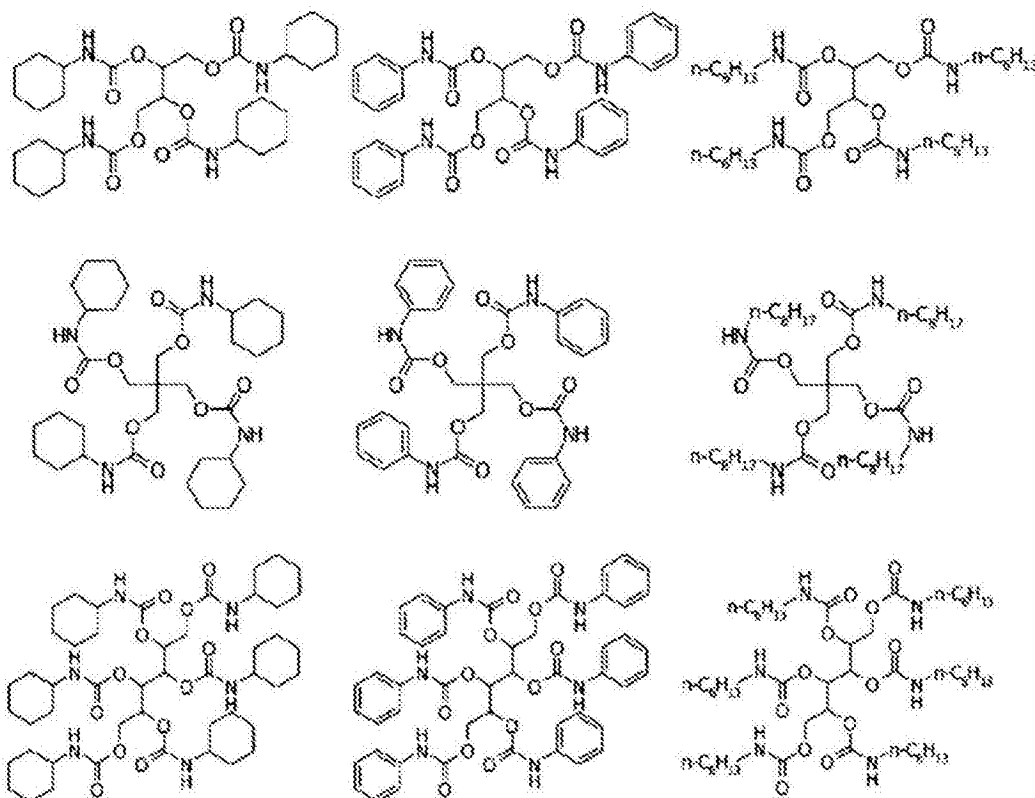
[0174] (式中, R^{18} 表示与上述通式(2)中的 R^6 相同的基团, k 表示2~10的整数,多个存在的 R^{18} 也可以彼此不同);



[0176] (式中, R^{19} 表示与上述通式(2)中的 R^6 相同的基团,多个存在的 R^{19} 也可以彼此不同)。

[0177] 作为本发明中的上述通式(2)所示的化合物的具体结构,可列举出下述化合物。其中,本发明不限于以下的化合物。

[0178]

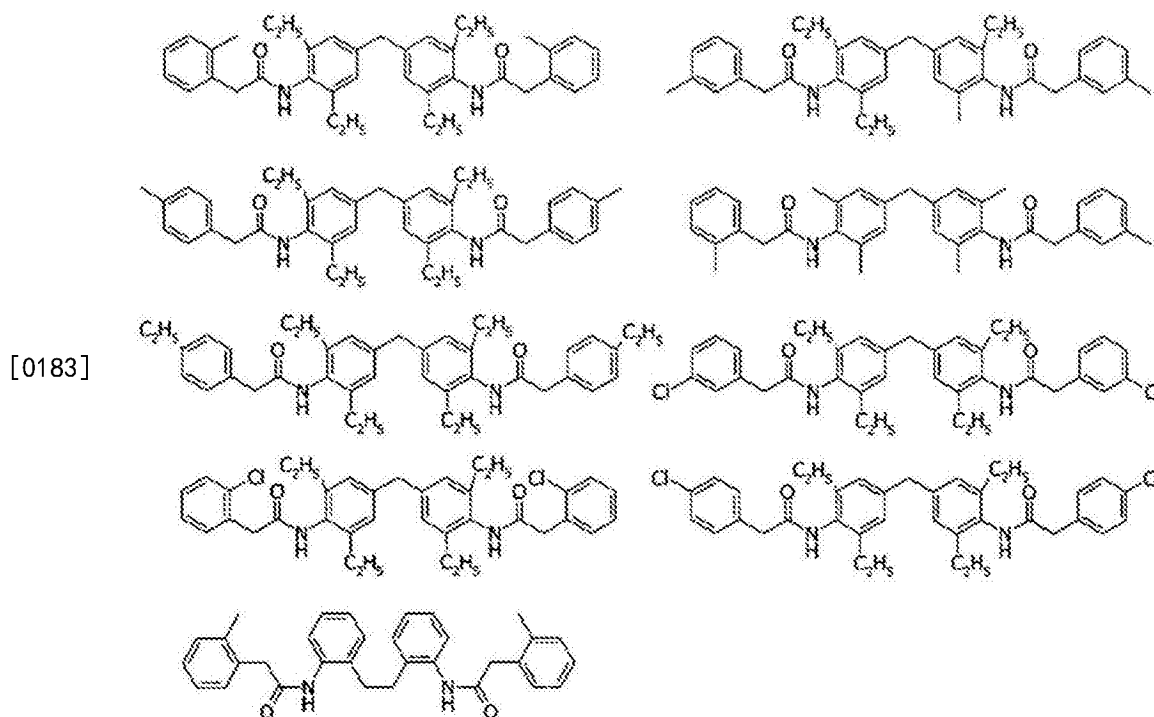


[0179] 作为上述通式(3)中的 X^1 的任选具有支链的碳原子数1~5的亚烷基,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、异亚丁基、亚戊基等,这些亚烷基中的 $-CH_2-$ 任选被 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 取代,另外,亚烷基中的氢原子任选被卤素原子、链烯基、链烯基氧基、烷酰基氧基、烷氧基羰基、硝基、氰基、芳基、或者饱和脂肪族环取代。

[0180] 作为上述通式(3)中的 $R^7 \sim R^{10}$ 的任选具有取代基且任选具有支链的碳原子数1~4的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基等,这些烷基任选被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基、亚氨基、或者上述芳基中断,烷基中的氢原子任选被上述取代基取代,这些中断或取代也可以进行组合。

[0181] 作为上述通式(3)中的 $R^7 \sim R^{10}$ 的任选被取代且任选具有支链的碳原子数1~4的烷氧基,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等。这些烷氧基任选被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基、亚氨基或上述的芳基中断,烷氧基中的氢原子任选被上述取代基取代,这些中断或取代也可以进行组合。

[0182] 作为本发明中的上述通式(3)所示的化合物的具体结构,可列举出下述化合物。其中,本发明不限于以下的化合物。



[0184] 上述通式(3)所示的化合物之中,优选使用通式(3)中的 R^7 和 R^{10} 位于苯环的邻位的化合物。

[0185] 另外,优选使用上述通式(3)中的 p 和 s 为1且 q 和 r 为2的化合物。

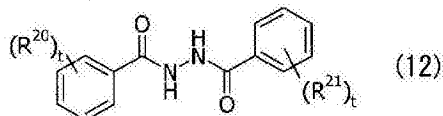
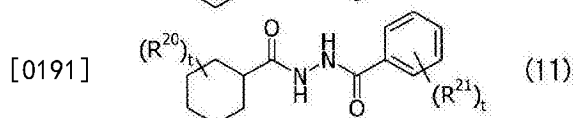
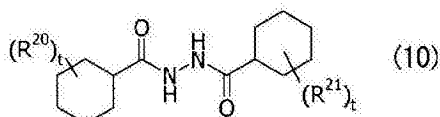
[0186] 作为上述通式(4)中的 R^{11} 或 R^{12} 所示的、任选具有支链和/或取代基的碳原子数1~10的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、2-己基、3-己基、庚基、2-庚基、3-庚基、异庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基等,这些烷基任选被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基、亚氨基、或者上述芳基中断,烷基中的氢原子任选被上述取代基取代,这些中断或取代也可以进行组合。

[0187] 作为上述通式(4)中的 R^{11} 或 R^{12} 所示的、任选具有取代基的碳原子数3~12的环烷基,可列举出与上述通式(2)中的 R^6 相同的基团。

[0188] 作为上述通式(4)中的 R^{11} 或 R^{12} 所示的、任选具有取代基的碳原子数6~20的芳基,可列举出与上述通式(2)中的 R^6 相同的基团。

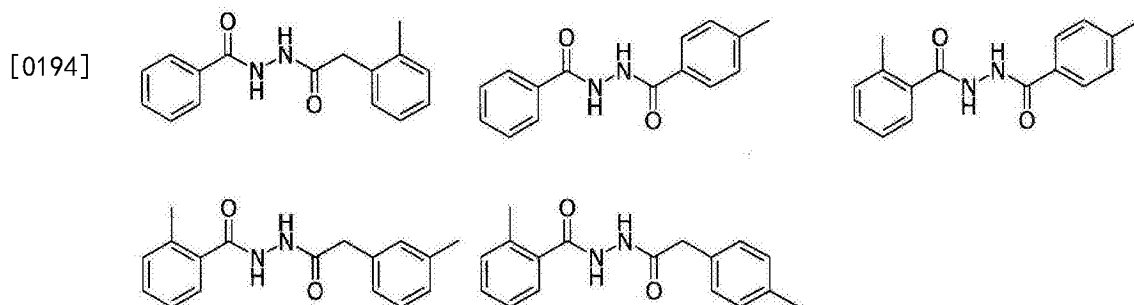
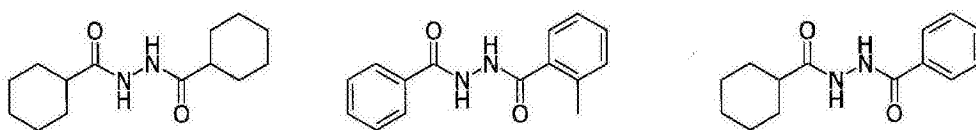
[0189] 上述通式(4)中的 X^2 或 X^3 所示的、任选具有支链的碳原子数1~5的亚烷基可列举出与上述通式(3)中的 X^1 相同的基团。

[0190] 上述通式(4)所示的化合物之中,可优选地使用下述通式(10)~(12)中任一项所示的化合物。



[0192] (式中, R^{20} 表示与上述通式(4)中的 R^{11} 相同的基团, R^{21} 表示与上述通式(4)中的 R^{12} 相同的基团, t 表示0或1)。

[0193] 作为本发明中的上述通式(4)所示的化合物的具体结构,可列举出下述化合物。其中,本发明不限于以下的化合物。



[0195] 作为上述通式(5)中的 R^{13} 和 R^{14} 或上述通式(6)中的 R^{15} 所示的、任选具有支链的碳原子数1~12的烷基,可列举出与上述通式(2)中的 R^6 相同的基团。

[0196] 作为上述通式(5)中的 R^{13} 和 R^{14} 或上述通式(6)中的 R^{15} 所示的、任选具有取代基的碳原子数3~12的环烷基,可列举出与上述通式(2)中的 R^6 相同的基团。

[0197] 作为上述通式(5)中的 R^{13} 和 R^{14} 或上述通式(6)中的 R^{15} 所示的、任选具有取代基的碳原子数6~20的芳基,可列举出与上述通式(2)中的 R^6 相同的基团。

[0198] 作为上述通式(5)或(6)中的 X^4 和 X^5 所示的、任选具有支链且任选具有取代基的碳原子数1~10的亚烷基,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、甲基亚乙基、亚丁基、1-甲基亚丙基、2-甲基亚丙基、1,2-二甲基亚丙基、1,3-二甲基亚丙基、1-甲基亚丁基、2-甲基亚丁基、3-甲基亚丁基、1,3-二甲基亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基等。这些亚烷基任选被氧原子、硫原子、羰基、酯基、酰胺基、亚氨基、或上述芳基中断,亚烷基中的氢原子任选被上述取代基取代,这些中断或取代也可以进行组合。

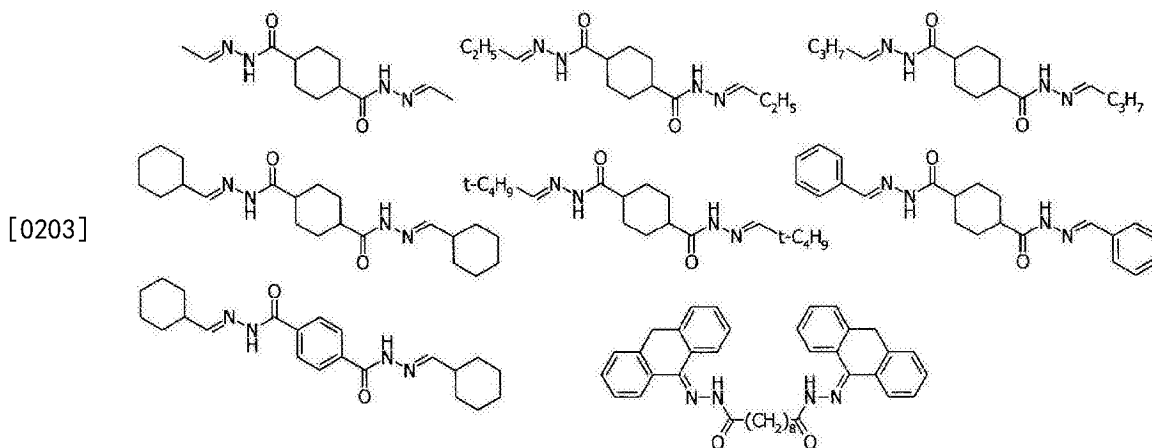
[0199] 作为上述通式(5)或(6)中的 X^4 和 X^5 所示的、任选具有取代基的碳原子数3~12的环亚烷基,可列举出1,2-环亚丙基、1,3-环亚庚基、反式-1,4-环亚己基等。这些环亚烷基中的氢原子任选被上述取代基取代。

[0200] 作为上述通式(5)或(6)中的 X^4 和 X^5 所示的、任选具有取代基的碳原子数6~20的亚

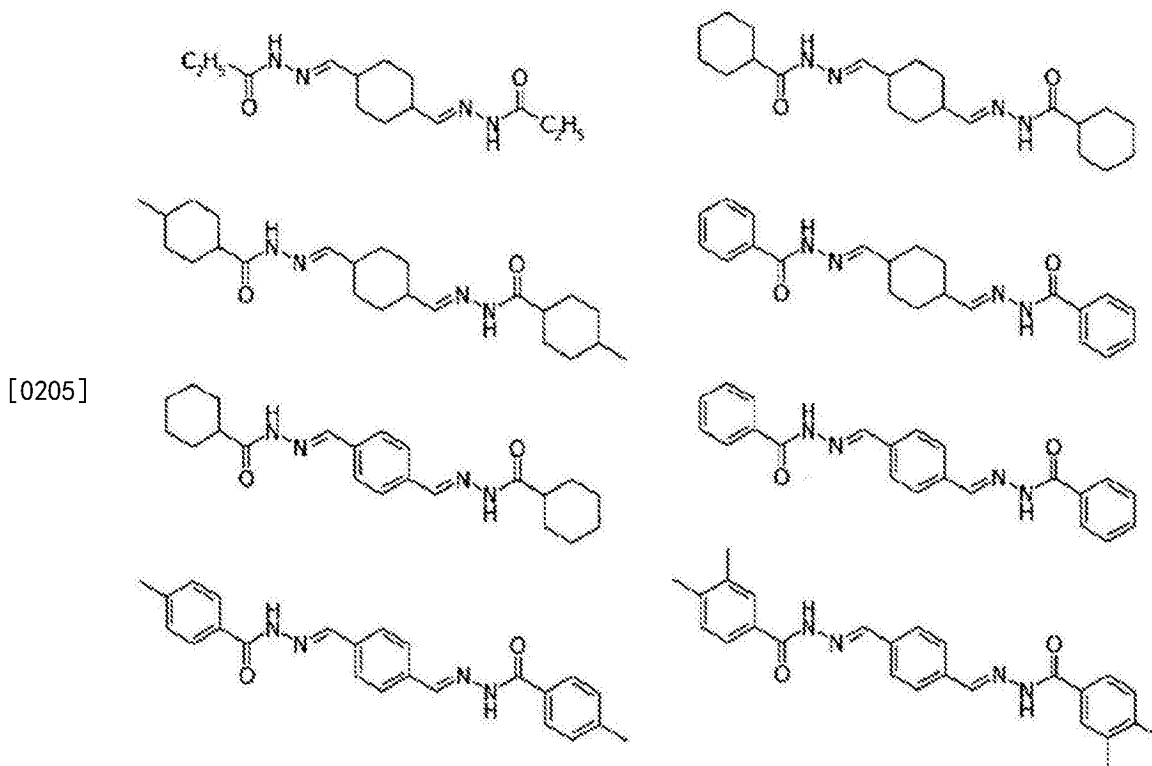
芳基,例如可列举出1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,5-亚萘基、2,6-亚萘基、2,6-非那烯基、1,6-亚菲基、2,7-亚菲基、2,6-亚蒽基等。这些亚芳基的氢原子任选被上述取代基取代。

[0201] 另外,上述通式(5)中的 R^{13} 和 R^{14} 或者上述通式(6)中的 R^{15} 为烷基时,若烷基的碳数变长,则显示出作为烯烃聚合物的成核剂的作用效果,但有时化合物自身的耐热性会降低,在烯烃聚合物的成形加工时分解而对成形品造成不良影响,因此,在本发明中, R^{13} 、 R^{14} 或者 R^{15} 所表示的烷基的碳原子数优选在1~8的范围内、特别优选在1~5的范围内。

[0202] 作为本发明中的上述通式(5)所示的化合物的具体结构,可列举出下述化合物。其中,本发明不限于以下的化合物。

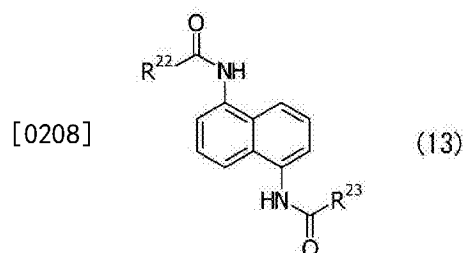


[0204] 作为本发明中的上述通式(6)所示的化合物的具体结构,可列举出下述化合物。其中,本发明不限于以下的化合物。

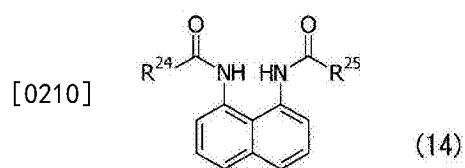


[0206] 作为上述通式(7)中的 R^{16} 和 R^{17} 所示的、任选具有支链的碳原子数1~6的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基、异己基等。

[0207] 上述通式(7)所示的化合物之中,可优选地使用下述通式(13)或下述通式(14)所示的化合物。

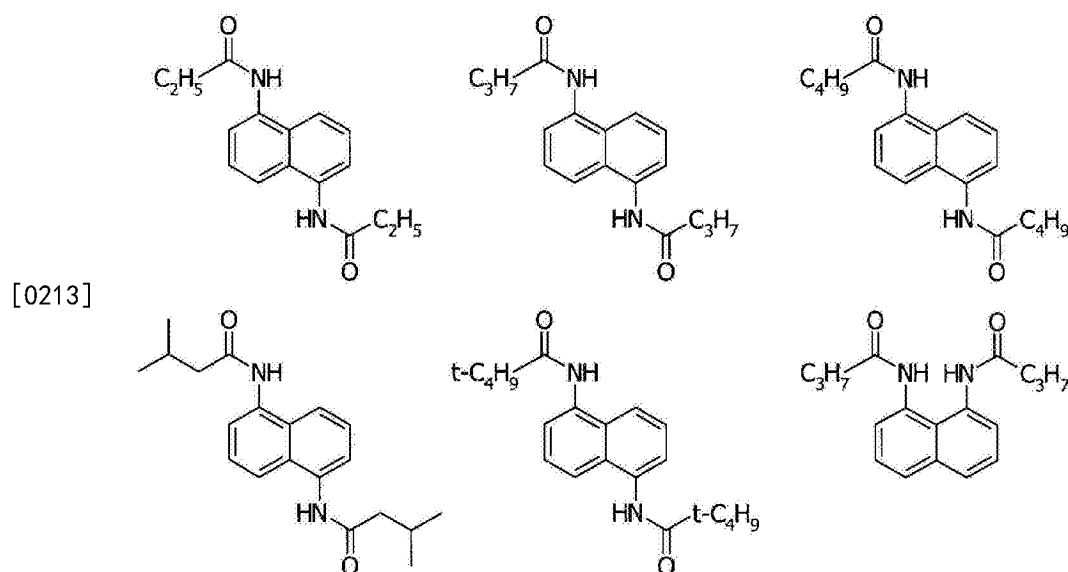


[0209] (式中, R^{22} 表示与通式(7)中的 R^{16} 相同的基团, R^{23} 表示与通式(7)中的 R^{17} 相同的基团);



[0211] (式中, R^{24} 表示与通式(7)中的 R^{16} 相同的基团, R^{25} 表示与通式(7)中的 R^{17} 相同的基团)。

[0212] 作为本发明中的上述通式(7)所示的化合物的具体结构,可列举出下述化合物。其中,本发明不限于以下的化合物。



[0214] 作为上述脂肪酸酰胺化合物,例如可列举出乙烯基双硬脂酰胺、乙烯基双(12-羟基硬脂酰胺)、硬脂酸酰胺等。

[0215] 另外,作为除了上述之外的酰胺化合物,例如可列举出1,2,3-丙烷三羧酸三环己基酰胺、1,2,3-丙烷三羧酸三(2-甲基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(3-甲基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(4-甲基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(2,3-二甲基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(2-乙基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(3-乙基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(4-乙基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(2-正丙基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(3-正丙基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(4-正丙基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(2-异丙基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(3-异丙基环己基酰胺)。

基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(4-异丙基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(2-正丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(3-正丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(4-正丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(2-异丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(3-异丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(4-异丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(2-仲丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(3-仲丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(4-仲丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(2-叔丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(3-叔丁基环己基酰胺)、1,2,3-丙烷三羧酸三(4-叔丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四环己基酰胺、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2-甲基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(3-甲基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(4-甲基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2-乙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(3-乙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(4-乙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2-正丙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(3-正丙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(4-正丙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2-异丙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(3-异丙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(4-异丙基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2-正丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(3-正丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(4-正丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2-异丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(3-异丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(4-异丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2-仲丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(3-仲丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(4-仲丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2-叔丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(3-叔丁基环己基酰胺)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(4-叔丁基环己基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(苄基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(环庚基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(3-甲基环己基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(3,4-二甲基苯基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(环十二烷基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(叔辛基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(S(+)-1-环己基乙基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(R(-)-1-环己基乙基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(环辛基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(2,3-二甲基环己基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(环辛基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(正丁基酰胺)、1,3,5-苯三羧酸三(1,1,3,3-四甲基丁基酰胺)、1,3,5-三(2,2-二甲基丙酰胺)苯等。

[0216] 上述成核剂成分相对于利用本发明的制造方法得到的烯烃聚合物100质量份的用量优选为0.05~20质量份的范围、更优选为0.1~5质量份的范围。少于0.05质量份时,母料中的成核剂的比例少,为了对烯烃树脂赋予期望的性能而必须大量添加由本发明得到的成核剂母料,是不经济的。可以配混20质量份以上,但多于20质量份时,为了使成核剂成分溶解而必须大量添加有机铝化合物,是不经济的,烯烃聚合物中有时残留有机铝化合物。

[0217] 在本发明的制造方法中,将使上述成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝和有机溶剂而成的物质在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行添加,但作为添加部位没有特别限定,例如可以添加至聚合体系、催化剂体系、配混管中的任一者。

[0218] 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中添加上述成核剂成分时,可以将成核剂成分和有机铝化合物进行混合,也可以使上述成核剂分散在有机溶剂中,再添加有机铝化合物,使成核剂成分溶解。由此,可以认为成核剂成分被有机铝化合物所掩蔽。

[0219] 作为上述有机铝化合物,例如可以使用烷基铝、烷基铝氢化物等,优选为烷基铝、特别优选为三烷基铝,具体而言,可列举出三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丁基铝、

三正己基铝、三正辛基铝等。上述有机铝化合物均可以以混合物的形式使用。另外,通过烷基铝或烷基铝氢化物与水的反应得到的铝氢烷也可以同样地使用。

[0220] 本发明的成核剂母料的制造方法中,可优选地使用通过利用水、醇、酸等供氢性化合物来处理用有机铝化合物进行了掩蔽处理的物质从而能够将该物质再生的有机铝化合物。

[0221] 作为上述成核剂成分与有机铝化合物的混合比,成核剂成分与有机铝化合物的铝成分的摩尔比优选为 $1/1000 \sim 1/0.3$ 。成核剂成分多于 $1/0.3$ 时,有时过量的成核剂成分会对烯烃的聚合活性造成不良影响,成核剂成分少于 $1/1000$ 时,有时在聚合后有机铝化合物会残留于烯烃聚合物,烯烃聚合物的物性降低或者影响催化剂金属的成分而无法进行期望的聚合。

[0222] 作为上述有机溶剂,可列举出脂肪族和芳香族烃化合物。作为脂肪族烃化合物,例如可列举出正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、以及精制灯油等饱和烃化合物;环戊烷、环己烷、环庚烷等环状饱和烃化合物等,作为芳香族烃化合物,例如可列举出苯、甲苯、乙苯、以及二甲苯等化合物。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0223] 上述有机溶剂之中,可优选地使用正己烷或正庚烷。有机溶剂中的有机铝化合物的浓度优选为 $0.001\sim 0.5\text{mol/l}$ 的范围、特别优选为 $0.01\sim 0.1\text{mol/l}$ 。

[0224] 作为本发明中可使用的烯烃单体,例如可列举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基环烷烃、苯乙烯或者它们的衍生物等。

[0225] 本发明的成核剂母料的制造方法的特征在于,其具备如下工序:在上述烯烃单体的聚合前或聚合过程中,供给使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,将烯烃单体进行聚合的工序。作为烯烃单体与成核剂成分的比率,以成核剂成分相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到0.05~20质量份的方式进行调整。

[0226] 作为将成核剂成分调整至相对于烯烃聚合物为上述配混量的方法,可以采用如下方法:求出不添加成核剂成分地进行聚合时的聚合活性,以成核剂成分相对于所得聚合物达到期望配混量的方式添加使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,利用与未添加成核剂成分的情况相同的条件进行聚合的方法。另外,也可以将用于调整各成分添加量的机器导入至聚合设备,以成核剂成分达到上述配混量的方式进行调整并聚合。

[0227] 本发明中的烯烃聚合物是指通过上述烯烃单体的均聚或者包含烯烃单体的共聚而得到的聚合物,例如可列举出丙烯均聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物等丙烯与除丙烯以外的 α -烯烃的共聚物等聚丙烯;高密度聚乙烯等聚乙烯;环烯烃等。

[0228] 烯烃单体的聚合可以在聚合催化剂的存在下在氮气等非活性气体气氛中进行,也可以在上述有机溶剂中进行。另外,可以在不损害聚合的范围内添加活性氢化合物、微粒状载体、有机铝化合物、离子交换性层状化合物、无机硅酸盐。

[0229] 本发明中,上述聚合催化剂没有特别限定,可以利用公知的聚合催化剂,例如可列举出元素周期表第3~11族的过渡金属(例如,钛、锆、钪、钒、铁、镍、钴、钨、钼、钨、钨、钨等)的化合物,作为代表例,可以使用齐格勒催化剂、由含钛固体状过渡金属成分与有机金属成分制成的齐格勒·纳塔催化剂、由具有至少一个环戊二烯骨架的元素周期表第4族~第6族过渡金

属化合物与助催化剂成分制成的茂金属催化剂、铬系催化剂等。

[0230] 本发明中,烯烃单体的聚合方法没有特别限定,可以采用公知的方法,例如可列举出如下的聚合方法:丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷等脂肪族烃、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、汽油馏分、氢化柴油馏分等在非活性溶剂中的聚合即浆料聚合法;在气相中实施聚合的气相聚合法;将烯烃单体自身用作溶剂的本体聚合法;使聚合物以液状来生成的溶液聚合法;或者将它们进行组合的聚合法;通过一段聚合法或多段聚合法将烯烃单体进行聚合来制造烯烃均聚物的方法;将丙烯与选自碳原子数为2~12的烯烃单元组成的组中的至少1种烯烃(不包括丙烯)单元进行共聚而制造共聚物的方法,另外,可以无区别地采用间歇式、连续式的生产方式。

[0231] 作为上述聚合法中可使用的聚合槽,直接使用现有聚合设备中的连续反应槽即可,关于大小、形状、材质等,可以无特别限定地使用现有聚合设备。

[0232] 本发明中,在不对聚合造成不良影响的范围内,根据需要还可以在烯烃单体的聚合时添加通常用于烯烃树脂的其它添加剂。在烯烃单体的聚合时进行添加时,也可以使用将其它添加剂、成核剂以及有机铝化合物进行混合/搅拌而成的物质。在基于该方法的反应中,在所副产的化合物不影响聚合物的情况下可以直接使用,在所副产的化合物对聚合物造成不良影响的情况下,优选将该化合物通过减压蒸馏去除等去除后使用。另外,还可以在烯烃的聚合后进行配混。

[0233] 另外,关于其它添加剂,即使是直接添加时对聚合具有不良影响的添加剂,在通过用有机铝化合物进行掩蔽能够抑制对聚合的影响的情况下,就能够用于本发明的成核剂母料的制造方法。

[0234] 作为上述其它添加剂,例如可列举出酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫醚系抗氧化剂、紫外线吸收剂、受阻胺化合物、重金属非活性化剂、成核剂、阻燃剂、金属皂(脂肪族羧酸金属盐)、水滑石、填充剂、润滑剂、抗静电剂、颜料、染料、增塑剂等。

[0235] 作为上述酚系抗氧化剂,例如可列举出2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、苯乙烯化苯酚、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双-(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2-甲基-4,6-双(辛基硫基(sulfanyl)甲基)苯酚、2,2'-异亚丁基双(4,6-二甲基苯酚)、异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、2,2'-草酰胺-双[乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2-乙基己基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-苯丙烷酸以及C13-15烷基的酯、2,5-二叔戊基对苯二酚、受阻酚的聚合物(Adeka-Palmarole公司制造的商品名A0.0H998)、2,2'-亚甲基双[6-(1-甲基环己基)对甲酚]、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苄基丙烯酸酯、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基苯并[d,f][1,3,2]-二氧杂磷杂庚环、六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、双[单乙基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)膦酸钙盐]、5,7-双(1,1-二甲基乙基)-3-羟基-2(3H)-苯并呋喃酮与邻二甲苯的反应产物、2,6-二叔丁基-4-(4,6-双(辛基硫代)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚、DL- α -生育酚(维生素E)、2,6-双(α -甲基苄基)-4-甲基苯酚、双[3,3-双-(4'-羟基-3'-叔丁基-苄基)丁烷酸]

乙二醇酯、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、二硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)膦酸、十三烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基硫代醋酸酯、硫代二亚乙基双[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、2-辛基硫代-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)均三嗪、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、4,4'-亚丁基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)苯基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苯基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基乙基]异氰脲酸酯、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰氧基-3-叔丁基-5-甲基苯基)苯酚、3,9-双[2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基氢肉桂酰氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、三乙二醇双[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、硬脂基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺、棕榈基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺、肉豆蔻基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺、月桂基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺等3-(3,5-二烷基-4-羟基苯基)丙酸衍生物等。

[0236] 作为上述磷系抗氧化剂,例如可列举出三苯基亚磷酸酯、二异辛基亚磷酸酯、七亚磷酸酯、三异癸基亚磷酸酯、二苯基异辛基亚磷酸酯、二异辛基苯基亚磷酸酯、二苯基十三烷基亚磷酸酯、三异辛基亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、二苯基亚磷酸酯、三(二丙二醇)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二油基氢亚磷酸酯、三月桂基三硫代亚磷酸酯、双(十三烷基)亚磷酸酯、三(异癸基)亚磷酸酯、三(十三烷基)亚磷酸酯、二苯基癸基亚磷酸酯、二壬基苯基双(壬基苯基)亚磷酸酯、聚(二丙二醇)苯基亚磷酸酯、四苯基二丙基乙二醇二亚磷酸酯、三壬基苯基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基-5-甲基苯基)亚磷酸酯、三(2-叔丁基-4-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基硫代)-5-甲基苯基)亚磷酸酯、十三烷基亚磷酸酯、辛基二苯基亚磷酸酯、二(癸基)单苯基亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇与硬脂酸钙盐的混合物、烷基(C10)双酚A亚磷酸酯、二(十三烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、四苯基四(十三烷基)季戊四醇四亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、四(十三烷基)异亚丙基二酚二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-正亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)联苯基二膦酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、(1-甲基-1-丙烯基-3-亚基)三(2-1,1-二甲基乙基)-5-甲基-4,1-次苯基)六(十三烷基)亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)-十八烷基亚磷酸酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯基)氟代亚磷酸酯、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基二(十三烷基))亚磷酸酯、三(2-((2,4,8,10-四-叔丁基二苯并(d,f)(1,3,2)二氧杂phosphepine-6-基)氧基)乙基)胺、3,9-双(4-壬基苯氧基)-

2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷酰基螺[5,5]十一烷、2,4,6-三-叔丁基苯基-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亚磷酸酯、聚-4,4'-异亚丙基二酚C12-15醇亚磷酸酯、2-乙基-2-丁基丙二醇与2,4,6-三-叔丁基苯酚的亚磷酸酯等。

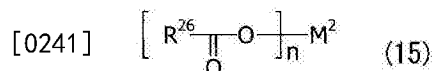
[0237] 作为上述硫醚系抗氧化剂,例如可列举出四[亚甲基-3-(月桂基硫基)丙酸酯]甲烷、双(甲基-4-[3-正烷基(C12/C14)硫代丙酰氧基]5-叔丁基苯基)硫化物、二(十三烷基)-3,3'-硫代二丙酸酯、二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、月桂基/硬脂基硫代二丙酸酯、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、2,2'-硫代双(6-叔丁基对甲酚)、二硬脂基二硫化物。

[0238] 作为上述紫外线吸收剂,例如可列举出2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、5,5'-亚甲基双(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)等2-羟基二苯甲酮类;2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二枯基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑基酚)、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-羧基苯基)苯并三唑的聚乙二醇酯、2-(2-羟基-3-(2-丙烯酰氧基乙基)-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔戊基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-4-(2-甲基丙烯酰氧基甲基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基)苯并三唑等2-(2-羟基苯基)苯并三唑类;2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-(3-C12~13混合烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基-3-烯丙基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(2-羟基-3-甲基-4-己氧基苯基)-1,3,5-三嗪等2-(2-羟基苯基)-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪类;苯基水杨酸酯、间苯二酚单苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、辛基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十二烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十四烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十六烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十八烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、山嵛基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯等苯甲酸酯类;2-乙基-2'-乙氧基草酰替苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草酰替苯胺等取代草酰替苯胺类;乙基- α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯类;各种金属盐或金属螯合物,尤其是镍、铬的盐或者螯合物类等。

[0239] 作为上述阻燃剂,例如可列举出三苯基磷酸酯、三甲酚基磷酸酯、三(二甲苯基)磷酸酯、甲酚基二苯基磷酸酯、甲酚基-2,6-二甲苯基磷酸酯以及间苯二酚双(二苯基磷酸酯)等芳香族磷酸酯;苯基膦酸二乙烯酯、苯基膦酸二烯丙酯以及苯基膦酸(1-丁烯基)等膦酸酯;二苯基膦酸苯酯、二苯基膦酸甲酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物等

膦酸酯;双(2-烯丙基苯氧基)磷腈、二甲酚基磷腈等磷腈化合物;磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸蜜白胺、聚磷酸铵、含磷乙烯基苄基化合物以及红磷等磷系阻燃剂;氢氧化镁、氢氧化铝等金属氢氧化物;溴化双酚A型环氧树脂、溴化苯酚酚醛清漆型环氧树脂、六溴苯、五溴甲苯、亚乙基双(五溴苯基)、亚乙基双四溴苯二甲酰亚胺、1,2-二溴-4-(1,2-二溴乙基)环己烷、四溴环辛烷、六溴环十二烷、双(三溴苯氧基)乙烷、溴化聚苯醚、溴化聚苯乙烯以及2,4,6-三(三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪、三溴苯基马来酰亚胺、三溴苯基丙烯酸酯、三溴苯基甲基丙烯酸酯、四溴双酚A型二甲基丙烯酸酯、五溴苯基丙烯酸酯、以及溴化苯乙烯等溴系阻燃剂等。

[0240] 作为上述脂肪族羧酸金属盐,例如可列举出下述通式(15)所示的化合物,

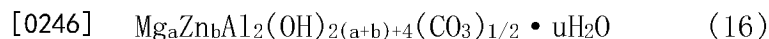


[0242] (式中, R^{26} 表示任选具有支链、任选具有选自羟基和环烷基中的1种以上取代基的碳原子数1~30的脂肪族基, M^2 表示金属原子, n 为1~4的整数,表示 M^2 的金属原子的价数)。

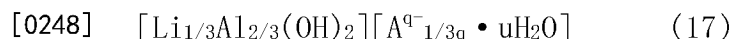
[0243] 上述通式(15)中, R^{26} 为碳原子数1~30的脂肪族基,可以具有羟基,也可以具有环烷基,可以具有支链。作为脂肪族基,可列举出烷基、链烯基、导入了两个以上不饱和键的烷基等烃基。作为上述通式(15)所示的脂肪族羧酸的具体例,可列举出醋酸、丙酸、乳酸、丁酸、戊酸、己酸、2-乙基己酸、庚酸、壬酸、辛酸、新癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、十七酸、硬脂酸、十九酸、花生酸、山嵛酸、二十四酸、二十六酸、褐煤酸、蜂花酸、癸烯酸(obtusilic acid)、十二碳-5-烯酸(linderic acid)、粗粗酸、棕榈油酸、肉豆蔻烯酸、岩芹酸、油酸、反油酸、异油酸、亚油酸、反式亚油酸、 γ -亚麻酸、亚麻酸、蓖麻酸、环烷酸、松香酸、羟基醋酸、乳酸、 β -羟基丙酸、2-甲基- β -羟基丙酸、 α -羟基丁酸、 β -羟基丁酸、 γ -羟基丁酸、单羟甲基丙酸、二羟甲基丙酸、12-羟基硬脂酸等。这些之中,碳原子数为12~22的脂肪族基的物质因改善烯烃系树脂的物性的效果变高而优选,特别优选为肉豆蔻酸、硬脂酸、12-羟基硬脂酸等。

[0244] 上述通式(15)中, M^2 所示的金属原子可列举出碱金属、镁、钙、锶、钡、钛、锰、铁、锌、硅、锆、钇、钽或者铪等。这些之中,优选为钠、锂、钾等碱金属,尤其是,在钠和锂的情况下,烯烃聚合物的结晶化温度变得良好,故而优选使用。

[0245] 上述水滑石是指作为天然物、合成物而已知的由镁、铝、羟基、碳酸基以及任意的结晶水构成的复合盐化合物。具体而言,例如可列举出下述式(16)所示的水滑石。另外,也可以使用式(17)所示的Al-Li系水滑石。



[0247] (式中, a 和 b 表示各自满足下述式所示的条件的数, u 表示0或正数。 $0 \leq b/a < 10$ 、 $2 \leq a+b \leq 20$ 。)



[0249] (式中, A^{q-} 表示 q 价的阴离子、 u 表示0或正数。)

[0250] 上述水滑石可以是脱除了结晶水的物质,也可以用硬脂酸等高级脂肪酸、油酸碱金属盐等高级脂肪酸金属盐、十二烷基苯磺酸碱金属盐等有机磺酸金属盐、高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸酯或蜡等进行覆盖。

[0251] 上述水滑石可以是天然物,也可以是合成品。作为该化合物的合成方法,可列举出

日本特公昭46-2280号公报、日本特公昭50-30039号公报、日本特公昭51-29129号公报、日本特公平3-36839号公报、日本特开昭61-174270号公报、日本特开平5-179052号公报等中记载的公知方法。另外，上述水滑石可不限于其晶体结构、结晶颗粒等地使用。

[0252] 使用水滑石的金属盐时，锂盐、钠盐因能够获得成形品的透明性良好的物质而优选使用。

[0253] 作为上述填充剂，例如优选为滑石、云母、碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、碳酸镁、氢氧化镁、氧化镁、硫酸镁、氢氧化铝、硫酸钡、玻璃粉末、玻璃纤维、粘土、白云石、云母、二氧化硅、氧化铝、钛酸钾晶须、钙硅石、纤维状硫酸氧化镁等。这些填充剂之中，平均粒径(球状～平板状)或平均纤维直径(针状～纤维状)优选为5 μ m以下。

[0254] 上述润滑剂是为了对成形体表面赋予润滑性、提高抗划伤效果而添加的。作为润滑剂，例如可列举出油酸酰胺、芥酸酰胺等不饱和脂肪酸酰胺；山嵛酸酰胺、硬脂酸酰胺等饱和脂肪酸酰胺等。它们可以单独使用1种，也可以组合使用两种以上来使用。

[0255] 上述抗静电剂是为了降低成形品的带电性、防止由带电而附着尘埃而添加的。作为抗静电剂，可列举出阳离子系、阴离子系、非离子系等。作为优选的例子，可列举出聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺。它们可以单独使用1种，也可以组合使用两种以上。

[0256] 利用本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物中使用的添加剂的优选用量范围为可表现出效果的量～不再观察到添加效果的提高的范围。关于各添加剂相对于烯烃聚合物100质量份的用量：增塑剂优选为0.1～20质量份、填充剂优选为1～50质量份、表面处理剂优选为0.001～1质量份、酚系抗氧化剂优选为0.001～10质量份、磷系抗氧化剂优选为0.001～10质量份、硫醚系抗氧化剂优选为0.001～10质量份、紫外线吸收剂优选为0.001～5质量份、受阻胺化合物优选为0.01～1质量份、阻燃剂优选为1～50质量份、脂肪族羧酸金属盐优选为0.001～10质量份、水滑石优选为0.001～5质量份、润滑剂优选为0.03～2质量份、抗静电剂优选为0.03～2质量份。另外，上述示出的用量表示使用由本发明的制造方法制作的母料成形的成形品中的各添加剂的用量。

[0257] 将利用本发明的制造方法得到的成核剂母料适用于烯烃树脂时，烯烃树脂与母料的混炼可以使用捏合机、辊磨机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机等，从操作性的方面出发，优选为单螺杆挤出机、双螺杆挤出机。使用双螺杆挤出机时，螺杆旋转方向可以无区别地使用相同方向、不同方向。另外，为了改善品质、作业环境，优选用非活性气体进行取代、用一段排气口和多段排气口进行脱气。

[0258] 另外，上述其它添加剂可以与利用本发明的制造方法得到的母料一起配混在烯烃树脂中进行熔融混炼。

[0259] 利用本发明的制造方法得到的母料可以与烯烃树脂混合而利用各种成形方法来得到成形品。作为上述成形方法，可以利用挤出成形、注射成形、中空成形、吹塑成形、压缩成形等公知的成形方法来成形，可容易地获得食品用容器、化妆品/医疗品容器、食品用瓶、饮料用瓶、食用油瓶、调味料瓶等瓶；食品用包装材料、包装材料、运输用包装材料等包装材料；片/薄膜、纤维、日用杂货、玩具、汽车材料、家电材料等成形品。另外，也可以配混玻璃纤维、碳纤维等而制成纤维强化塑料。

[0260] [本发明的第二方式的实施方式]

[0261] 本发明的第二方式的成核剂成分包含前述通式(1)所示的1种或两种以上。

[0262] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出与前述相同的成分。

[0263] 上述成核剂成分的用量范围是可表现出效果的量~不再观察到添加效果的提高的范围。相对于利用本发明的制造方法得到的聚合物(以下也简称为“聚合物”)100质量份的用量优选为0.001~10质量份的范围、更优选为0.005~1质量份的范围、特别优选为0.01~0.5质量份的范围。

[0264] 在本发明的制造方法中,将使上述成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝与有机溶剂而成的物质在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行添加,作为添加部位没有特别限定,例如,可以添加至聚合体系、催化剂体系、配混管中的任一者。

[0265] 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中添加上述成核剂成分时,可以是成核剂成分和有机铝混合而成的物质,也可以是使上述成核剂成分分散于有机溶剂后,添加有机铝化合物使成核剂成分溶解而成的物质。可以认为由此成核剂成分被有机铝所掩蔽。

[0266] 作为上述有机铝化合物,可列举出与前述相同的有机铝化合物。

[0267] 本发明的聚烯烃系树脂组合物的制造方法中,可优选使用通过利用水、醇、酸等供氢性化合物来处理用有机铝化合物进行了掩蔽处理的物质从而能够将该物质再生的有机铝化合物。

[0268] 作为前述成核剂成分与有机铝化合物的混合比,成核剂成分与有机铝化合物的铝成分的摩尔比优选为1/1000~1/0.3。成核剂成分多于1/0.3时,存在过量的成核剂成分会对烯烃的聚合活性造成不良影响的问题,成核剂成分少于1/1000时,有时在聚合后有机铝化合物会残留于聚合物,聚合物的物性降低或者影响催化剂金属的成分而无法进行期望的聚合。

[0269] 作为上述有机溶剂,可列举出与前述相同的有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0270] 上述有机溶剂之中,可优选地使用正己烷或正庚烷。有机溶剂中的有机铝化合物的浓度优选为0.001~0.5mol/L的范围、特别优选为0.01~0.1mol/L。

[0271] 作为本发明中可使用的烯烃单体,可列举出与前述相同的烯烃单体。

[0272] 本发明中的聚合物可列举出与前述烯烃聚合物相同的聚合物。

[0273] 烯烃单体的聚合需要在聚合催化剂的存在下在氮气等非活性气体气氛中进行,也可以在上述非活性的溶剂中进行。另外,在不损害聚合的范围内,也可以添加活性氢化合物、微粒状载体、有机铝化合物、离子交换性层状化合物、无机硅酸盐。

[0274] 本发明中,上述聚合催化剂没有特别限定,可以利用公知的聚合催化剂,可以使用与前述相同的聚合催化剂。

[0275] 本发明中,烯烃单体的聚合方法没有特别限定,公知的方法均可以使用,例如可列举出如下的聚合方法:丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷等脂肪族烃、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、汽油馏分、氢化柴油馏分等非活性溶剂中的聚合即浆料聚合法;在气相中实施聚合的气相聚合法;将烯烃单体自身用作溶剂的本体聚合法;使聚合物以液状来生成的溶液聚合法;或者将它们进行组合的聚合法;一段聚合法或多段聚合法;将丙烯与选自由碳原子数2~12的烯烃单位组成的组中的至少1种烯烃(不包括丙烯)单元进行共聚而制造共聚物的方法,另外可以无区别地采用间歇式、连续式的生产方式。

[0276] 作为上述聚合法中可使用的聚合槽,直接使用现有聚合设备中的连续反应槽即可,关于大小、形状、材质等,可以无特别限定地使用现有聚合设备。

[0277] 本发明的制造方法的第二工序中可使用的脂肪族羧酸金属盐为前述通式(15)所示的1种或两种以上。

[0278] 上述脂肪族羧酸金属盐的用量的范围为可表现出效果的量~不再观察到添加效果的提高的范围。脂肪族羧酸金属盐相对于聚合物100质量份的用量优选为0.001~10质量份的范围、更优选为0.005~1质量份的范围、特别优选为0.01~0.5质量份的范围。

[0279] 上述含碱金属的水滑石是指作为天然物、合成物而已知的由镁、铝、羟基、碳酸基以及任意的结晶水构成的复合盐化合物,可列举出将镁或铝的一部分用碱金属、锌等其它金属取代而成的物质;将羟基、碳酸基用其它阴离子基取代而成的物质,具体而言,例如可列举出将前述式(16)所示的水滑石的金属置换为碱金属而成的物质。另外,作为Al-Li系的水滑石,也可以使用前述式(17)所示的化合物。

[0280] 另外,上述水滑石中的碳酸阴离子也可以是部分被其它阴离子取代。

[0281] 上述水滑石可以是脱除了结晶水的物质,也可以用硬脂酸等高级脂肪酸、油酸碱金属盐等高级脂肪酸金属盐、十二烷基苯磺酸碱金属盐等有机磺酸金属盐、高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸酯或蜡等进行覆盖。

[0282] 上述水滑石可以是天然物,也可以是合成品。作为该化合物的合成方法,可列举出前述公报等中记载的公知方法。另外,上述水滑石可不限定于其晶体结构、结晶颗粒等地使用。

[0283] 作为含碱金属的水滑石中的碱金属,锂、钠因能够获得成形品的透明性和结晶化温度良好的物质而优选使用。

[0284] 本发明中,在不对聚合造成不良影响的范围内,根据需要还可以在烯烃单体的聚合时添加通常用于烯烃树脂的其它添加剂。在烯烃单体的聚合时进行添加时,也可以使用将其它添加剂、成核剂成分以及有机铝化合物进行混合/搅拌而成的物质。在基于该方法的反应中,在所副产的化合物不影响聚合物的情况下,可以直接使用,在所副产的化合物对聚合物造成不良影响的情况下,优选将该化合物通过减压蒸馏去除等去除后使用。

[0285] 另外,关于其它添加剂,即使是直接添加时对聚合具有不良影响的物质,在通过用有机铝化合物进行掩蔽能够抑制对聚合的影响的情况下,就能够用于本发明的聚烯烃系树脂组合物的制造方法。

[0286] 另外,可以相对于第一工序中得到的聚合物,添加通式(15)所示的脂肪族羧酸金属盐或含碱金属的水滑石并配混其它添加剂,用挤出机等成形加工机进行熔融混炼,并进行造粒、成形。

[0287] 作为上述的其它添加剂,例如可列举出酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫醚系抗氧化剂、紫外线吸收剂、重金属非活性化剂、阻燃剂、金属皂、水滑石、填充剂、润滑剂、抗静电剂、颜料、染料、增塑剂等。

[0288] 作为上述酚系抗氧化剂,可列举出与前述相同的酚系抗氧化剂。

[0289] 作为上述磷系抗氧化剂,可列举出与前述相同的磷系抗氧化剂。

[0290] 作为上述硫醚系抗氧化剂,可列举出与前述相同的硫醚系抗氧化剂。

[0291] 作为上述紫外线吸收剂,可列举出与前述相同的硫醚系抗氧化剂。

[0292] 作为上述阻燃剂,可列举出与前述相同的阻燃剂。

[0293] 作为上述填充剂,可列举出与前述相同的填充剂。这些填充剂之中,平均粒径(球状~平板状)或平均纤维直径(针状~纤维状)优选为5 μ m以下。

[0294] 上述润滑剂是为了对成形体表面赋予润滑性、提高抗划伤效果而添加的。作为润滑剂,可列举出与前述相同的润滑剂。它们可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0295] 上述抗静电剂是为了降低成形品的带电性、防止由带电而附着尘埃而添加的。作为抗静电剂,可列举出与前述相同的抗静电剂。它们可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0296] 树脂中使用的、本发明中使用的添加剂的优选用量的范围为可表现出效果的量~不再观察到添加效果的提高的范围。关于各添加剂相对于聚合物100质量份的用量:增塑剂优选为0.1~20质量份、填充剂优选为1~50质量份、表面处理剂优选为0.001~1质量份、酚系抗氧化剂优选为0.001~10质量份、磷系抗氧化剂优选为0.001~10质量份、硫醚系抗氧化剂优选为0.001~10质量份、紫外线吸收剂优选为0.001~5质量份、受阻胺化合物优选为0.01~1质量份、阻燃剂优选为1~50质量份、润滑剂优选为0.03~2质量份、抗静电剂优选为0.03~2质量份。另外,上述示出的用量表示使用由本发明的制造方法制造的聚合物进行成形的成形品中的各添加剂的最终用量。

[0297] 利用本发明的制造方法得到的聚合物可以利用挤出成形、注射成形、中空成形、吹塑成形、压缩成形等公知的成形方法进行成形,可容易地获得食品用容器、化妆品/衣料用容器、食品用瓶、饮料用瓶、食用油瓶、调味料瓶等瓶、食品用包装材料、包装材料、运输用包装材料等包装材料、片/薄膜、纤维、日用杂货、玩具等成形品。另外,也可以配混玻璃纤维、碳纤维等而制成纤维强化塑料。

[0298] [本发明的第三方式的实施方式]

[0299] 关于本发明的第三方式的烯烃树脂组合物的制造方法,以下进行详述。

[0300] 本发明的烯烃树脂组合物的制造方法使用如下的烯烃聚合物:其是在聚合前或聚合过程中配混溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂,并将烯烃单体聚合而得到的。

[0301] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出会溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂。不会溶解的成核剂在树脂中的分散性差,有时无法获得本发明的效果。关于成核剂成分的溶解性,需要在实施本发明的制造方法之前预先进行确认。是否会溶解可以通过使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂中,并利用目视来确认是否会产生残留物从而进行判断。

[0302] 作为具体的化合物,例如可列举出下述通式(I)所示的化合物、锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、酰胺化合物等,因有机铝化合物而分解的成核剂有时会使聚合物着色或者阻碍聚合活性,因此无法在本发明的制造方法中采用。

[0303] 本发明中,上述成核剂可优选地使用前述通式(1)所示的化合物。

[0304] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出与前述相同的成核剂成分。

[0305] 作为本发明中的上述酰胺化合物,可列举出与前述相同的酰胺化合物。

[0306] 另外,作为除了上述之外的酰胺化合物,可列举出与前述相同的酰胺化合物。

[0307] 上述成核剂成分的用量范围相对于通过聚合得到的烯烃聚合物100质量份,优选

为0.001~0.5质量份的范围、更优选为0.005~0.3质量份的范围。少于0.001质量份时,有时无法获得成核剂的作用效果,配混0.5质量份以上时,在由本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物单独进行成形加工的情况下,有时无法获得添加效果,是不经济的。

[0308] 在将本发明的制造方法中可使用的烯烃聚合物进行聚合时,将使上述成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝与有机溶剂而成的物质在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行添加,作为添加部位没有特别限定,例如可以添加至聚合体系、催化剂体系、配混管中的任一者。

[0309] 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中添加上述成核剂成分时,可以是成核剂成分与有机铝化合物混合而成的物质,也可以是使上述成核剂分散于有机溶剂后,添加有机铝化合物而溶解成核剂成分而成的物质。可以认为由此成核剂成分被有机铝化合物掩蔽。

[0310] 作为上述有机铝化合物,可以同样地使用与前述相同的有机铝化合物。

[0311] 在获得上述烯烃聚合物时,优选使用的是:通过利用水、醇、酸等供氢性化合物来处理有机铝化合物进行了掩蔽处理的物质从而能够将该物质再生的有机铝化合物。

[0312] 作为上述成核剂成分与有机铝化合物的混合比,成核剂成分与有机铝化合物的铝成分的摩尔比优选为1/1000~1/0.3。成核剂成分多于1/0.3时,存在过量的成核剂成分会对烯烃单体的聚合活性造成不良影响的问题,成核剂成分少于1/1000时,有时在聚合后有机铝化合物会残留于烯烃聚合物,烯烃聚合物的物性降低或者影响催化剂金属的成分而无法进行期望的聚合。

[0313] 作为上述有机溶剂,可列举出与前述相同的有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0314] 上述有机溶剂之中,可优选地使用正己烷或正庚烷。有机溶剂中的有机铝化合物的浓度优选为0.001~0.5mol/l的范围、特别优选为0.01~0.1mol/l。

[0315] 作为用于获得烯烃聚合物的烯烃单体,可列举出与前述相同的烯烃单体。

[0316] 本发明中的烯烃聚合物是指通过上述烯烃单体的均聚或者包含烯烃单体的共聚而得到的聚合物,可列举出与前述相同的聚合物。

[0317] 本发明的制造方法中使用如下的烯烃聚合物:在上述烯烃单体的聚合前或聚合过程中,配混使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物。作为烯烃单体与成核剂成分的比率,以成核剂成分相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到0.001~0.5质量份的方式调整来进行。

[0318] 作为将成核剂成分调整至相对于烯烃聚合物为上述配混量的方法,可以采用如下方法:求出不添加成核剂成分地进行聚合时的聚合活性,以成核剂成分相对于所得聚合物达到期望配混量的方式添加使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,利用与未添加成核剂成分的情况相同的条件进行聚合的方法。另外,也可以将用于调整各成分的添加量的机器导入至聚合设备,以成核剂成分达到上述配混量的方式进行调整并聚合。

[0319] 烯烃单体的聚合可以在聚合催化剂的存在下在氮气等非活性气体气氛中进行,也可以在上述有机溶剂中进行。另外,可以在不损害聚合的范围内添加活性氢化合物、微粒状载体、有机铝化合物、离子交换性层状化合物、无机硅酸盐。

[0320] 上述聚合催化剂没有特别限定,可以利用公知的聚合催化剂,可以使用与前述相同的聚合催化剂。

[0321] 作为烯烃单体的聚合方法,例如可列举出如下的聚合方法:丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷等脂肪族烃、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、汽油馏分、氢化柴油馏分等在非活性溶剂中的聚合即浆料聚合法;在气相中实施聚合的气相聚合法;将烯烃单体自体用作溶剂的本体聚合法;使聚合物以液状来生成的溶液聚合法;或者将它们进行组合的聚合法;通过一段聚合法或多段聚合法将烯烃单体进行聚合而制造烯烃均聚物的方法;将丙烯与选自碳原子数为2~12的烯烃单位组成的组中的至少1种烯烃(不包括丙烯)单元进行共聚而制造共聚物的方法,另外,有间歇式、连续式的生产方式。

[0322] 本发明中,在具有本体聚合法、气相聚合法或者它们的组合的聚合设备中,以往的聚合设备可以直接适用于本发明,因此优选使用,连续式的聚合方式在工业上是有利的,故而优选。另外,浆料聚合法、溶液聚合法等均能够利用本发明,但这些聚合法需要烯烃聚合物的干燥工序,因此从省力化的观点出发是不优选的。

[0323] 本发明的制造方法的特征在于,具备使包含水或供质子性物质的氮气、或者蒸汽接触上述那样操作而得到的烯烃聚合物的工序。

[0324] 另外,本发明的其它制造方法的特征在于,具备如下工序:相对于上述那样操作而得到的烯烃聚合物,将包含水分或供质子性物质的氮气、或者蒸汽压入挤出机内,将烯烃聚合物进行熔融混炼的工序。

[0325] 可以认为:由此能够使溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂再生。

[0326] 在本发明的制造方法中,使用包含水或供质子性物质的氮气时,优选为相对于1份氮包含容积比 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ 、更优选 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$ 的水的氮气。相对于1份氮的容积比少于 1.0×10^{-6} 时,使成核剂再生会耗时,多于 2.5×10^{-2} 时,有时所得烯烃聚合物的水分含量变高、在成形加工时会发泡。

[0327] 使包含水或供质子性物质的氮气、或者蒸汽接触上述那样操作而得到的烯烃聚合物的工序在应对连续式生产方式的情况下,可以使用能够在间歇或连续地供给烯烃聚合物的槽中使上述氮气或蒸汽接触烯烃聚合物的设备。例如可以是:在圆筒状的柱中间歇或连续地从柱的上方供给烯烃聚合物、并从柱的底部供给氮气或蒸汽的类型;或者从槽的上方供给烯烃聚合物、并从下方供给上述氮气的类型等能够将含有经再生的成核剂的烯烃聚合物排出的类型。作为具体的槽,可列举出吹扫柱(purge column)、蒸化机(streamer)等。

[0328] 作为上述供质子性物质,例如可列举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙二醇、甘油等醇;酚性物质、盐酸、硫酸等无机酸,在本发明中可优选地使用甲醇、乙醇。

[0329] 在特征在于具备将上述那样操作而得到的烯烃聚合物在挤出机中进行熔融混炼时将包含水或供质子性物质的氮气、或者蒸汽压入挤出机内的工序的烯烃树脂组合物的制造方法中,通过在将烯烃聚合物进行熔融混炼时使包含水或供质子性物质的氮气、或者蒸汽接触烯烃聚合物,能够将烯烃聚合物中包含的成核剂成分进行再生。设置将上述烯烃聚合物根据需要与其它添加剂混合而在挤出机中进行熔融混炼的挤出机,在挤出机内导入包

含水或供质子性物质的氮气或者蒸汽不需要特别新型的设备投资,故而优选。

[0330] 上述挤出机可以无区别地使用单螺杆、双螺杆、多螺杆等挤出方式,只要能够将烯烃聚合物熔融而混炼,并能够将蒸汽导入至挤出机的挤出方式即可。

[0331] 在本发明的烯烃树脂组合物的制造方法中,所得烯烃树脂组合物中包含的水分量相对于烯烃聚合物100质量份优选在0.1~5质量份的范围内。

[0332] 水分量相对于烯烃聚合物100质量份少于0.1质量份时,成核剂的再生有时不充分,多于5质量份时,有时在烯烃树脂组合物的成形加工时产生发泡、有损成形品的外观。

[0333] 在本发明中,在不对聚合造成不良影响的范围内,可以根据需要进一步在烯烃单体的聚合时添加通常用于烯烃树脂的其它添加剂。在烯烃单体的聚合时添加的情况下,可以使用混合/搅拌有其它添加剂、成核剂以及有机铝化合物而成的物质。另外,可以使用供给将添加剂与溶剂进行混合而制成悬浊状态(浆料化)而成的物质的方法。溶剂没有特别限定,例如可列举出上述那样的溶剂。添加剂也可以在聚合后进行配混。

[0334] 另外,在基于该方法的反应中,在所副产的化合物不影响聚合物的情况下可以直接使用,但在所副产的化合物对聚合物造成不良影响的情况下,优选将该化合物通过减压蒸馏去除等去除后使用。

[0335] 另外,关于其它添加剂,即使是直接添加时对聚合具有不良影响的添加剂,在通过用有机铝化合物进行掩蔽能够抑制对聚合的影响的情况下,就能够用于本发明的烯烃树脂组合物的制造方法。

[0336] 作为上述其它添加剂,可列举出与前述本发明的第一方式相同的添加剂。

[0337] 上述添加剂的优选用量的范围可以与前述相同。另外,此时的用量表示将由本发明的制造方法制作的烯烃树脂组合物成形而成的成形品中的各添加剂的用量。

[0338] 相对于由本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物,配混上述其它添加剂时,可列举出如下方法:将烯烃聚合物与上述其它添加剂混合后,利用捏合机、辊磨机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机等加工机器进行熔融混炼的方法,从操作性的方面出发,优选为单螺杆挤出机、双螺杆挤出机。使用双螺杆挤出机时,螺杆旋转方向可以无区别地使用相同方向、不同方向。另外,为了改善品质、作业环境,优选用非活性气体进行取代、用一段排气口和多段排气口进行脱气。

[0339] 利用本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物可以利用挤出成形、注射成形、中空成形、吹塑成形、压缩成形等公知的成形方法进行成形,可容易地获得食品用容器、化妆品/衣料用容器、食品用瓶、饮料用瓶、食用油瓶、调味料瓶等瓶;食品用包装材料、包装材料、运输用包装材料等包装材料;片/薄膜、纤维、日用杂货、玩具等成形品。另外,也可以配混玻璃纤维、碳纤维等而制成纤维强化塑料。

[0340] [本发明的第四方式的第一实施方式]

[0341] 关于本发明的第四方式的第一实施方式所述的薄膜材料用烯烃树脂组合物的制造方法、纤维材料用烯烃树脂组合物的制造方法(以下,有时统称为“本发明的制造方法”),以下进行详述。

[0342] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出会溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂。不会溶解的成核剂在树脂中的分散性差,有时无法获得本发明的效果。关于成核剂成分的溶解性,需要在实施本发明的制造方法之前预先进行

确认。是否会溶解可以通过使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂中,并利用目视来确认是否会产生残留物从而进行判断。

[0343] 作为具体的化合物,例如可列举出下述通式(1)所示的化合物、锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、酰胺化合物等,因有机铝化合物而分解的成核剂有时会使聚合物着色或者阻碍聚合活性,因此无法在本发明的制造方法中采用。

[0344] 本发明中,上述成核剂可优选地使用前述通式(1)所示的化合物。

[0345] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出与前述相同的成核剂成分。

[0346] 作为本发明中的上述酰胺化合物,可列举出与前述相同的酰胺化合物。

[0347] 另外,作为除了上述之外的酰胺化合物,可列举出与前述相同的酰胺化合物。

[0348] 上述成核剂成分相对于由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物100质量份的用量优选为0.001~0.5质量份的范围、更优选为0.005~0.3质量份的范围。少于0.001质量份时,有时无法得到成核剂的作用效果,配混0.5质量份以上时,在由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物单独进行成形加工的情况下,有时无法获得添加效果,是不经济的。

[0349] 在本发明的制造方法中,将使上述成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝与有机溶剂而成的物质在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行添加,作为添加部位没有特别限定,例如可以添加至聚合体系、催化剂体系、配混管中的任一者。

[0350] 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中添加上述成核剂成分时,可以是将成核剂成分与有机铝化合物混合而成的物质,也可以是使上述成核剂分散于有机溶剂后,添加有机铝化合物而溶解成核剂成分而成的物质。可以认为由此成核剂成分被有机铝化合物掩蔽。

[0351] 作为上述有机铝化合物,可以同样地使用与前述相同的有机铝化合物。

[0352] 在本发明的制造方法中,可优选地使用:通过利用水、醇、酸等供氢性化合物来处理用有机铝化合物进行了掩蔽处理的物质从而能够将该物质再生的有机铝化合物。

[0353] 作为上述成核剂成分与有机铝化合物的混合比,成核剂成分与有机铝化合物的铝成分的摩尔比优选为1/1000~1/0.3。成核剂成分多于1/0.3时,有时过量的成核剂成分会对烯烃的聚合活性造成不良影响,成核剂成分少于1/1000时,有时在聚合后有机铝化合物会残留于聚合物,聚合物的物性降低或者影响催化剂金属的成分而无法进行期望的聚合。

[0354] 作为上述有机溶剂,可列举出与前述相同的有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0355] 上述有机溶剂之中,可优选地使用正己烷或正庚烷。有机溶剂中的有机铝化合物的浓度优选为0.001~0.5mol/l的范围、特别优选为0.01~0.1mol/l。

[0356] 作为本发明中可使用的烯烃单体,可列举出与前述相同的烯烃单体。

[0357] 本发明的制造方法的特征在于,具备如下工序:在上述烯烃单体的聚合前或聚合过程中,供给使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,将烯烃单体进行聚合的工序。作为烯烃单体与成核剂成分的比率,以成核剂成分相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到0.001~0.5质量份的方式调整来进行。

[0358] 作为将成核剂成分调整为相对于烯烃聚合物为上述配混量的方法,本发明中可以采用如下方法:求出不添加成核剂成分地进行聚合时的聚合活性,添加以成核剂成分相对于所得聚合物达到期望配混量的方式调整而成的溶液,利用与未添加成核剂成分的情况相

同的条件进行聚合的方法。另外,也可以将用于调整各成分添加量的机器导入至聚合设备,以成核剂成分达到上述配混量的方式进行调整并聚合。

[0359] 本发明中的聚合物是指通过上述烯烃单体的均聚或者包含烯烃单体的共聚而得到的聚合物,可列举出与前述相同的聚合物。

[0360] 烯烃单体的聚合可以在聚合催化剂的存在下在氮气等非活性气体气氛中进行,也可以在上述有机溶剂中进行。另外,可以在不损害聚合的范围内添加活性氢化合物、微粒状载体、有机铝化合物、离子交换性层状化合物、无机硅酸盐。

[0361] 本发明中,上述聚合催化剂没有特别限定,可以利用公知的聚合催化剂,可以使用与前述相同的聚合催化剂。

[0362] 本发明中,烯烃单体的聚合方法没有特别限定,可以采用公知的方法,例如可列举出如下的聚合方法:丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷等脂肪族烃、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、汽油馏分、氢化柴油馏分等在非活性溶剂中的聚合即浆料聚合法;在气相中实施聚合的气相聚合法;将烯烃单体自身用作溶剂的本体聚合法;使聚合物以液状来生成的溶液聚合法;或者将它们进行组合的聚合法;通过一段聚合法或多段聚合法将烯烃单体进行聚合来制造烯烃均聚物的方法;将丙烯与选自碳原子数2~12的烯烃单位组成的组中的至少1种烯烃(不包括丙烯)单元进行共聚来制造共聚物的方法,另外,可以无区别地采用间歇式、连续式的生产方式。

[0363] 作为上述聚合法中可使用的聚合槽,直接使用现有聚合设备中的连续反应槽即可,关于大小、形状、材质等,可以无特别限定地使用现有聚合设备。

[0364] 本发明中,在不对聚合造成不良影响的范围内,根据需要还可以在烯烃单体的聚合时添加通常用于烯烃树脂的其它添加剂。在烯烃单体的聚合时进行添加时,也可以使用将其它添加剂、成核剂以及有机铝化合物进行混合/搅拌而成的物质。在基于该方法的反应中,在所副产的化合物不影响聚合物的情况下可以直接使用,在所副产的化合物对聚合物造成不良影响的情况下,优选将该化合物通过减压蒸馏去除等去除后使用。另外,还可以在烯烃的聚合后进行配混。

[0365] 另外,关于其它添加剂,即使是直接添加时对聚合具有不良影响的添加剂,在通过用有机铝化合物进行掩蔽能够抑制对聚合的影响的情况下,就能够用于本发明的制造方法。

[0366] 作为上述其它添加剂,可列举出与前述本发明的第一方式相同的添加剂。

[0367] 由本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物中使用的添加剂的优选用量的范围可以与前述相同。另外,此时的用量表示使用由本发明的制造方法制作的烯烃树脂组合物成形的成形品中的各添加剂的用量。

[0368] 相对于由本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物,配混上述其它添加剂时,可列举出如下方法:将烯烃聚合物与上述其它添加剂混合后,利用捏合机、辊磨机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机等加工机器进行熔融混炼的方法,从操作性的方面出发,优选为单螺杆挤出机、双螺杆挤出机。使用双螺杆挤出机时,螺杆旋转方向可以无区别地使用相同方向、不同方向。另外,为了改善品质、作业环境,优选用非活性气体进行取代、用一段排气口和多段排气口进行脱气。

[0369] 利用本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物可以利用挤出成形、注射成形、中

空成形、吹塑成形、压缩成形、熔喷法等公知的成形方法进行成形。薄膜的用途没有特别限定,可以在以往所有的烯烃薄膜用途中利用本发明的制造方法。例如,作为食品包装材料,可列举出包裹;以烯烃薄膜作为外层的层压薄膜;将低密度聚乙烯、中密度聚乙烯或者乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等层叠而成的材料,作为煮制、蒸馏用袋状包装材料利用时,可列举出将铝箔等不透氧性薄膜层叠于内层而成的材料。作为纤维材料用途,例如可列举出车、火车、飞机、剧场等的座席用椅套、轮胎等缓冲材料、医疗用防感染无纺布、除菌湿巾、生理用品、纸尿裤、卫生用品的表层(top sheet)、袜子、内衣、白衣、外罩、床单、窗帘、桌布、垫子、枕巾、化妆(toiletry)用品、壁纸等墙壁装饰材料、雨刮器、抹布、湿纸巾等擦拭布用途、咖啡、红茶等茶包形式的食品包装材料、过滤用过滤器等成形品。另外,也可以配混玻璃纤维、碳纤维等而制成纤维强化塑料。

[0370] [本发明的第四方式的第二实施方式]

[0371] 关于本发明的第四方式的第二实施方式所述的卫生材料用烯烃树脂组合物的制造方法(以下,有时也称为“本发明的制造方法”),以下进行详述。

[0372] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出会溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂。不会溶解的成核剂在树脂中的分散性差,有时无法获得本发明的效果。关于成核剂成分的溶解性,需要在实施本发明的制造方法之前预先进行确认。是否会溶解可以通过使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂中,并利用目视来确认是否会产生残留物从而进行判断。

[0373] 作为具体的化合物,例如可列举出下述通式(1)所示的化合物、锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、酰胺化合物等,因有机铝化合物而分解的成核剂有时会使聚合物着色或者阻碍聚合活性,因此无法在本发明的制造方法中采用。

[0374] 本发明中,上述成核剂可优选地使用前述通式(1)所示的化合物。

[0375] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出与前述相同的成核剂成分。

[0376] 作为本发明中的上述酰胺化合物,可列举出与前述相同的酰胺化合物。

[0377] 另外,作为除了上述之外的酰胺化合物,可列举出与前述相同的酰胺化合物。

[0378] 上述成核剂成分相对于由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物100质量份的用量优选为0.001~0.5质量份的范围、更优选为0.005~0.3质量份的范围。少于0.001质量份时,有时无法得到成核剂的作用效果,配混0.5质量份以上时,在将由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物单独进行成形加工的情况下,有时无法获得添加效果,是不经济的。

[0379] 在本发明的制造方法中,将使上述成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝与有机溶剂而成的物质在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行添加,作为添加部位没有特别限定,例如可以添加至聚合体系、催化剂体系、配混管中的任一者。

[0380] 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中添加上述成核剂成分时,可以是成核剂成分和有机铝化合物混合而成的物质,也可以是使上述成核剂分散于有机溶剂后,添加有机铝化合物而溶解成核剂成分而成的物质。可以认为由此成核剂成分被有机铝化合物掩蔽。

[0381] 作为上述有机铝化合物,可以同样地使用与前述相同的有机铝化合物。

[0382] 在本发明的制造方法中,可优选地使用:通过利用水、醇、酸等供氢性化合物来处理有机铝化合物进行了掩蔽处理的物质从而能够将该物质再生的有机铝化合物。

[0383] 作为上述成核剂成分与有机铝化合物的混合比,成核剂成分与有机铝化合物的铝

成分的摩尔比优选为 $1/1000 \sim 1/0.3$ 。成核剂成分多于 $1/0.3$ 时,有时过量的成核剂成分会对烯烃单体的聚合活性造成不良影响,成核剂成分少于 $1/1000$ 时,有时在聚合后有机铝化合物会残留于烯烃聚合物,烯烃聚合物的物性降低或者影响催化剂金属的成分而无法进行期望的聚合。

[0384] 作为上述有机溶剂,可列举出与前述相同的有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0385] 上述有机溶剂之中,可优选地使用正己烷或正庚烷。有机溶剂中的有机铝化合物的浓度优选为 $0.001 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ 的范围、特别优选为 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ 。

[0386] 作为本发明中可使用的烯烃单体,可列举出与前述相同的烯烃单体。

[0387] 本发明的卫生材料用烯烃树脂组合物的制造方法的特征在于,具备如下工序:在上述烯烃单体的聚合前或聚合过程中,配混使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,将烯烃单体进行聚合的工序。作为烯烃单体与成核剂成分的比率,以成核剂成分相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到 $0.001 \sim 0.5$ 质量份的方式调整来进行。

[0388] 作为将成核剂成分调整至相对于烯烃聚合物为上述配混量的方法,可以采用如下方法:求出不添加成核剂成分地聚合时的聚合活性,以成核剂成分相对于所得聚合物达到期望配混量的方式添加使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,利用与未添加成核剂成分的情况相同的条件进行聚合的方法。另外,也可以将用于调整各成分添加量的机器导入至聚合设备,以成核剂成分达到上述配混量的方式进行调整并聚合。

[0389] 本发明中的聚合物是指通过上述烯烃单体的均聚或者包含烯烃单体的共聚而得到的聚合物,可列举出与前述相同的聚合物。

[0390] 烯烃单体的聚合可以在聚合催化剂的存在下在氮气等非活性气体气氛中进行,也可以在上述有机溶剂中进行。另外,可以在不损害聚合的范围内添加活性氢化合物、微粒状载体、有机铝化合物、离子交换性层状化合物、无机硅酸盐。

[0391] 本发明中,上述聚合催化剂没有特别限定,可以利用公知的聚合催化剂,可以使用与前述相同的聚合催化剂。

[0392] 本发明中,烯烃单体的聚合方法没有特别限定,可以采用公知的方法,例如可列举出如下的聚合方法:丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷等脂肪族烃、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、汽油馏分、氢化柴油馏分等在非活性溶剂中的聚合即浆料聚合法;在气相中实施聚合的气相聚合法;将烯烃单体自身用作溶剂的本体聚合法;使聚合物以液状来生成的溶液聚合法;或者将它们进行组合的聚合法;通过一段聚合法或多段聚合法将烯烃单体进行聚合来制造烯烃均聚物的方法;将丙烯与选自由碳原子数为 $2 \sim 12$ 的烯烃单位组成的组中的至少1种烯烃(不包括丙烯)单元进行共聚而制造共聚物的方法,另外,可以无区别地采用间歇式、连续式的生产方式。

[0393] 作为上述聚合法中可使用的聚合槽,直接使用现有聚合设备中的连续反应槽即可,关于大小、形状、材质等,可以无特别限定地使用现有聚合设备。

[0394] 本发明中,在不对聚合造成不良影响的范围内,根据需要还可以在烯烃单体的聚合时添加通常用于烯烃树脂的其它添加剂。在烯烃单体的聚合时进行添加时,也可以使用

将其它添加剂、成核剂以及有机铝化合物进行混合/搅拌而成的物质。在基于该方法的反应中,在所副产的化合物不影响聚合物的情况下可以直接使用,在所副产的化合物对聚合物造成不良影响的情况下,优选将该化合物通过减压蒸馏去除等去除后使用。另外,还可以在烯烃的聚合后进行配混。

[0395] 另外,关于其它添加剂,即使是直接添加时对聚合造成不良影响的添加剂,在通过用有机铝化合物进行掩蔽能够抑制对聚合的影响的情况下,就能够用于本发明的卫生材料用烯烃树脂组合物的制造方法。

[0396] 作为上述其它添加剂,可列举出与前述本发明的第一方式相同的添加剂。

[0397] 利用本发明的制造方法得到的烯烃聚合物中使用的、在本发明中使用的添加剂的优选用量的范围可以与前述相同。另外,此时的用量表示使用由本发明的制造方法制造的烯烃树脂组合物成形的成形品中的各添加剂的最终用量。

[0398] 将本发明的卫生材料用烯烃树脂组合物进行成形时,可以与一般的塑料同样地进行挤出成形、注射成形、中空成形、吹塑成形、真空成形、压缩成形等成形,可容易地获得薄膜、片、棒、瓶、容器、纤维、中空成形品等各种成形品,可以用于食品用容器/食品用包装品、注射筒等医疗用器具、纸尿裤、卫生巾等生理用品、水道用管等。

[0399] 利用本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物通过配混成核剂而使物性得以改善、且抑制所配混的成核剂向表面或外部移动,因此适合用作预计与各种物品接触的卫生材料。尤其是,能够适合地获得在ISO-6452(由国际标准组织制定的国际标准规格)所规定的雾化试验中在加热温度100℃、加热时间5小时、冷却温度50℃的条件下不会雾化的烯烃树脂组合物。

[0400] [本发明的第四方式的第三实施方式]

[0401] 关于本发明的第四方式的第三实施方式所述的烯烃树脂组合物的制造方法(以下,也称为“本发明的制造方法”),以下进行详述。

[0402] 本发明的制造方法是能够获得基于ISO178(由国际标准组织制定的国际标准规格)测得的弯曲弹性模量为1600MPa以上的成形品的烯烃树脂组合物的制造方法。ISO178是如下测定方法:使用厚度×宽度×长度=4×10×80mm的试验片,计测随着试验片中央的压子的位移所产生的强力,在位移与强力存在直线关系的区域中求出弹性模量,由屈服点的强力求出弯曲强度的测定方法。可适合地制造能够获得基于ISO178测定的弯曲弹性模量为2000MPa以上的成形品的烯烃树脂组合物。

[0403] 本发明的烯烃树脂组合物的制造方法能够由由此制造的烯烃树脂组合物如上所述地得到刚性优异的成形品,另一方面,能够制造成形品的外观不良得以抑制的烯烃树脂组合物。

[0404] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出会溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂。不会溶解的成核剂在树脂中的分散性差,有时无法获得本发明的效果。关于成核剂成分的溶解性,需要在实施本发明的制造方法之前预先进行确认。是否会溶解可以通过使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂中,利用目视来确认是否会产生残留物从而进行判断。

[0405] 作为具体的化合物,例如可列举出下述通式(1)所示的化合物、锂-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金属盐、酰胺化合物等,因有机铝化合物而分解的成

核剂有时会使聚合物着色或者抑制聚合活性,因此无法在本发明的制造方法中采用。

[0406] 本发明中,上述成核剂可优选地使用前述通式(1)所示的化合物。

[0407] 作为本发明中可使用的成核剂成分,可列举出与前述相同的成核剂成分。

[0408] 作为本发明中的上述酰胺化合物,可列举出与前述相同的酰胺化合物。

[0409] 另外作为除了上述之外的酰胺化合物,可列举出与前述相同的酰胺化合物。

[0410] 上述成核剂成分相对于由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物100质量份的用量优选为0.001~0.5质量份的范围、更优选为0.005~0.3质量份的范围。少于0.001质量份时,有时无法获得成核剂的作用效果,配混0.5质量份以上时,在由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物单独进行成形加工的情况下,有时无法获得添加效果,是不经济的。

[0411] 在本发明的制造方法中,将使上述成核剂成分溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝与有机溶剂的物质在烯烃单体的聚合前或聚合过程中进行添加,作为添加部位没有特别限定,例如可以添加至聚合体系、催化剂体系、配混管中的任一者。

[0412] 在烯烃单体的聚合前或聚合过程中添加上述成核剂成分时,可以是将成核剂成分与有机铝化合物混合而成的物质,也可以是使上述成核剂分散于有机溶剂后,添加有机铝化合物而溶解成核剂成分而成的物质。可以认为由此成核剂成分被有机铝化合物掩蔽。

[0413] 作为上述有机铝化合物,可以同样地使用与前述相同的有机铝化合物。

[0414] 本发明的制造方法中,可优选使用的是:通过利用水、醇、酸等供氢性化合物来处理用有机铝化合物进行了掩蔽处理的物质从而能够将该物质再生的有机铝化合物。

[0415] 作为上述成核剂成分与有机铝化合物的混合比,成核剂成分与有机铝化合物的铝成分的摩尔比优选为1/1000~1/0.3。成核剂成分多于1/0.3时,存在过量的成核剂成分会对烯烃单体的聚合活性造成不良影响的问题,成核剂成分少于1/1000时,有时在聚合后有机铝化合物会残留于烯烃聚合物,烯烃聚合物的物性降低或者影响催化剂金属的成分而无法进行期望的聚合。

[0416] 作为上述有机溶剂,可列举出与前述相同的有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0417] 上述有机溶剂之中,可优选地使用正己烷或正庚烷。有机溶剂中的有机铝化合物的浓度优选为0.001~0.5mol/l的范围、特别优选为0.01~0.1mol/l。

[0418] 作为本发明中可使用的烯烃单体,可列举出与前述相同的烯烃单体。

[0419] 本发明的成核剂母料的制造方法的特征在于,具备如下工序:在上述烯烃单体的聚合前或聚合过程中,配混使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,将烯烃单体进行聚合的工序。作为烯烃单体与成核剂成分的比率,以成核剂成分相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份达到0.001~0.5质量份的方式调整来进行。

[0420] 作为将成核剂成分调整至相对于烯烃聚合物为上述配混量的方法,可以采用如下方法:求出不添加成核剂成分地进行聚合时的聚合活性,以成核剂成分相对于所得聚合物达到期望配混量的方式添加使成核剂溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂而成的物质,利用与未添加成核剂成分的情况相同的条件进行聚合的方法。另外,也可以将用于调整各成分的添加量的机器导入至聚合设备,以成核剂成分达到上述配混量的方式进行调整并聚合。

[0421] 本发明中的烯烃聚合物是指通过上述烯烃单体的均聚或者包含烯烃单体的共聚得到的聚合物,可列举出与前述相同的聚合物。

[0422] 烯烃单体的聚合可以在聚合催化剂的存在下在氮气等非活性气体气氛中进行,也可以在上述非活性溶剂中进行。另外,可以在不损害聚合的范围内添加活性氢化合物、微粒状载体、有机铝化合物、离子交换性层状化合物、无机硅酸盐。

[0423] 本发明中,上述聚合催化剂没有特别限定,可以利用公知的聚合催化剂,可以使用与前述相同的聚合催化剂。

[0424] 本发明中,烯烃单体的聚合方法没有特别限定,可以采用公知的方法,例如可列举出如下的聚合方法:丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷等脂肪族烃、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、汽油馏分、氢化柴油馏分等在非活性溶剂中的聚合即浆料聚合法;在气相中实施聚合的气相聚合法;将烯烃单体自体用作溶剂的自体聚合法;使聚合物以液状来生成的溶液聚合法;或者将它们进行组合的聚合法;通过一段聚合法或多段聚合法将烯烃单体进行聚合来制造烯烃均聚物的方法;将丙烯与选自碳原子数为2~12的烯烃单位组成的组中的至少1种烯烃(不包括丙烯)单元进行共聚来制造共聚物的方法,另外,可以无区别地采用间歇式、连续式的生产方式。

[0425] 作为上述聚合法中可使用的聚合槽,直接使用现有聚合设备中的连续反应槽即可,关于大小、形状、材质等,可以无特别限定地使用现有聚合设备。

[0426] 本发明中,在不对聚合造成不良影响的范围内,根据需要还可以在烯烃单体的聚合时添加通常用于烯烃树脂的其它添加剂。在烯烃单体的聚合时进行添加时,也可以使用将其它添加剂、成核剂以及有机铝化合物进行混合/搅拌而成的物质。在基于该方法的反应中,在所副产的化合物不影响聚合物的情况下可以直接使用,在所副产的化合物对聚合物造成不良影响的情况下,优选将该化合物通过减压蒸馏去除等去除后使用。另外,还可以在烯烃的聚合后进行配混。

[0427] 另外,关于其它添加剂,即使是直接添加时对聚合具有不良影响的添加剂,在通过用有机铝化合物进行掩蔽能够抑制对聚合的影响的情况下,就能够用于本发明的成核剂母料的制造方法。

[0428] 作为上述其它添加剂,可列举出与前述本发明的第一方式相同的添加剂。

[0429] 由本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物中使用的添加剂的优选用量的范围可以与前述相同。另外,此时的用量表示使用由本发明的制造方法制造的烯烃树脂组合物成形的成形品中的各添加剂的最终用量。

[0430] 将利用本发明的烯烃树脂组合物的制造方法制造的烯烃树脂组合物成形而成的成形品具有优异的刚性,因此作为各种生活资材用制品、汽车部件或家电机器部件等各种工业部件用等成形材料具有实用性能,其中适合作为汽车用内外装饰部件,尤其适合作为镶边修饰(trim)、支柱(pillar)、门饰板、仪表盘面板、托架(console)等内部装饰部件用成形材料。即,本发明的烯烃树脂组合物的制造方法适合作为生活资材用烯烃树脂组合物的制造方法、汽车内外装饰部件用烯烃树脂组合物的制造方法、内部装饰部件用烯烃树脂组合物的制造方法。

[0431] 实施例

[0432] 以下,列举出制造例、实施例以及比较例来更具体地说明本发明,但本发明不限定

于以下的实施例等。

[0433] [第一实施例]

[0434] (制造例1-1-1~制造例1-1-3)

[0435] (固体催化剂成分的制备)

[0436] 添加无水氯化镁4.76g(50mmol)、癸烷25ml以及2-乙基己基醇23.4ml(150mmol),以130℃进行2小时的加热反应而制成均匀溶液后,进一步添加苯二甲酸酐1.11g(7.5mmol),边维持130℃边搅拌1小时,使苯二甲酸酐溶解于该均匀溶液。接着,将均匀溶液冷却至室温,花费1小时全部滴加装入到保持为-20℃的四氯化钛200ml(1.8mol)中。装入结束后,花费4小时升温至110℃。达到110℃后,添加苯二甲酸二丁酯2.68ml(12.5mmol),边维持110℃边搅拌2小时来进行反应。反应结束后,趁热过滤来采取残渣,用200ml四氯化钛使该残渣再悬浊后,再次加热至110℃而使其反应2小时。反应结束后,再次趁热过滤来采取残渣,用110℃的癸烷和己烷充分清洗至不再检出洗液中游离的钛化合物为止,从而得到固体催化剂成分。对该固体催化剂成分的一部分进行取样并干燥,对催化剂组成进行分析时,钛为3.1质量%、氯为56.0质量%、镁为17.0质量%以及苯二甲酸二丁酯为20.9质量%。

[0437] (预聚合)

[0438] 为了调整烯烃聚合物中的成核剂的配混量,求出未添加成核剂溶液时的聚合活性。聚合条件如下进行。

[0439] (聚合条件)

[0440] 在进行了氮气置换的高压釜中依次添加庚烷600ml、三乙基铝303mg、二环戊基二甲氧基硅烷0.26mmol以及由上述方法制造的固体催化剂成分的庚烷浆料(以Ti换算为0.013mmol),并进行搅拌。将高压釜内置换成丙烯气氛,用丙烯施加1kgf/cm²G的压力,以50℃进行5分钟的预聚合。排出丙烯后,吹入氢气340ml(23℃),升温至70℃,在高压釜内用丙烯施加6kgf/cm²G的压力,以70℃进行1小时的聚合反应。用氮气对体系内进行置换后以40℃添加乙醇5ml而使聚合反应终止后,以50℃进行减压脱溶剂,接着,在真空中以40℃将聚合物干燥5小时,从而得到聚合物。所得聚合物的聚合活性相对于催化剂1g为8.0kg。

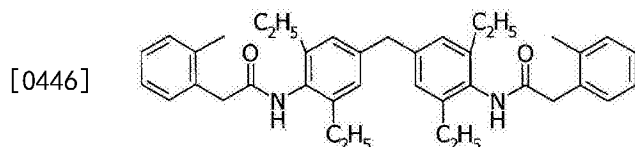
[0441] (成核剂成分的溶液的制备)

[0442] 在进行了氮气置换的烧瓶中,以表1记载的配混向成核剂成分中添加庚烷,边搅拌边滴加三乙基铝,制备了成核剂成分为20mg/ml的成核剂成分的溶液。P-2为上述例示出的成核剂成分的具体例之一。将成核剂成分溶解的情况记作○、未溶解的情况记作×,分别示于表1。

[0443] [表1]

	成核剂成分		有机溶剂		有机铝化合物		溶解性
	化合物名	配混 [g]	化合物名	容量 [ml]	化合物名	容量 [ml]	
[0444] 制造例 1-1-1	P-2	3.3	庚烷	160	三乙基铝	6.9	○
制造例 1-1-2	化合物1	3.3	庚烷	154	三乙基铝	11.5	○
制造例 1-1-3	Na-Bz	0.6	庚烷	38	三乙基铝	12.0	×

[0445] (1)化合物1:下述结构的化合物



[0447] (2)Na-Bz:苯甲酸钠盐

[0448] (制造例1-2-1~制造例1-2-5)

[0449] (聚合方法)

[0450] 在上述预聚合的聚合条件中,在即将添加固体催化剂成分的庚烷浆料之前,相对于由聚合得到的烯烃聚合物100质量份,以表2记载的配混量添加成核剂成分溶液,以高压釜中的溶液的整体达到600ml的方式添加庚烷的量,除此之外,利用与上述预聚合相同的条件进行聚合,得到母料。

[0451] [表2]

[0452]

制造例	成核剂成分			聚合活性
	化合物名	成核剂成分 溶液的配混量 [ml]	成核剂成分相对于 聚合物100质量份 的配混量 [质量份]	[g/ 催化剂 1g]
预聚合	无	0	0	8.0×10^3
制造例1-2-1	P-2	150	1.81	8.2×10^3
制造例1-2-2	化合物1	150	1.72	8.2×10^3
制造例1-2-3	P-2	1.5	0.022	8.0×10^3
制造例1-2-4	化合物1	7.5	0.092	8.1×10^3
制造例1-2-5	Na-Bz	10	—	2.5×10^2

[0453] 由表2的制造例1-2-1~1-2-4可确认:供给在有机铝化合物或者有机铝化合物与有机溶剂中溶解了的成核剂时,不会影响聚合活性,但由制造例1-2-5可确认:使用了不会溶解于有机铝化合物和有机溶剂的苯甲酸钠盐时,聚合活性显著降低。

[0454] (成形加工)

[0455] 以相对于上述制造例中制造的各烯烃聚合物100质量份达到表3或表4记载的配混量的方式添加/混合母料和/或各种添加剂,利用实验室用小型注射成形机(DSM Xplore公司制造的Compounder15,Injection molder 12)以230℃进行熔融混炼而得到线料。对线料进行造粒后,使用上述实验室用小型注射成形机,在注射温度230℃、模具温度40℃的条件下进行注射成形,得到50mm×50mm×2mm的平板状试验片。

[0456] 实施例1-1-1以及实施例1-2-1中相对于烯烃聚合物分别配混表中记载的制造例所得到的母料,在造粒时进一步配混各种添加剂。

[0457] 比较例1-1-1、1-1-2、1-2-1以及1-2-2中相对于烯烃聚合物配混由预聚合得到的烯烃聚合物来代替母料,在造粒时进一步配混各种添加剂。

[0458] 比较例1-1-3以及比较例1-2-3中相对于烯烃聚合物不配混母料,在烯烃聚合物的聚合时配混表中记载的成核剂(调整至达到20mg/ml),在造粒时进一步配混各种添加剂。

[0459] (评价)

[0460] 使用由上述制造方法得到的线料和平板状试验片,进行下述评价。关于这些结果,分别示于表3或表4。

[0461] 另外,表3的母料的配混量表示:作为树脂成分,将各制造例中得到的烯烃聚合物(母料)与利用预聚合得到的烯烃聚合物的总和设为100质量份时的、由各制造例得到的烯烃聚合物(母料)的配混量。聚合时添加的添加剂和造粒时添加的添加剂的配混量表示各添加剂相对于树脂成分100质量份的配混量。其中,比较例1-1-1和比较例1-1-2仅是利用预聚合得到的烯烃聚合物,未配混由制造例得到的烯烃聚合物(母料)。

[0462] 另外,表4的母料的配混量表示:将各制造例中得到的烯烃聚合物(母料)与利用预聚合得到的烯烃聚合物的总和设为100质量份时的、由各制造例得到的烯烃聚合物(母料)的配混量。其中,比较例1-2-1和比较例1-2-2仅是利用预聚合得到的烯烃聚合物,未配混由制造例得到的烯烃聚合物(母料)。

[0463] (结晶化温度)

[0464] 切下少量由上述得到的线料,使用差示扫描量热测定器(DIAMOND;PerkinElmer Japan Co.,Ltd.制)测定结晶化温度。关于测定方法,从室温以50℃/min的速度升温至230℃,保持10分钟后,以-10℃/min的速度冷却至50℃,在由此得到的谱图中,将吸热反应达到峰顶的温度设为结晶化温度,关于这些结果,分别示于下述的表3或表4。

[0465] (雾度)

[0466] 关于上述得到的平板状试验片,在注射成形后用23℃的恒温槽静置48小时以上,并用haze-gardII(东洋制作所制)求出试验片的雾度。关于这些结果,分别示于下述的表3或表4。

[0467] [表3]

[0468]

	制造例	母料	聚合时添加的 添加剂		造粒时添加的 添加剂		评价结果	
		配混量 [质量份]	化合物	配混量 [质量份]	化合物	配混量 [质量份]	结晶化 温度 [°C]	雾度 [%]
实施例 1-1-1	制造例 1-2-1	1.21	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	133	69.4
比较例 1-1-1	预聚合	100	—	—	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	118	90.3
比较例 1-1-2	预聚合	100	—	—	P-2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.022 0.05 0.05 0.05 0.08	128	87.8
比较例 1-1-3	制造例 1-2-3	100	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	132	75.7

[0469] (3)AO-1:四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷

[0470] (4)AO-2:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯

[0471] (5)DHT-4A:协和化学工业株式会社制造的水滑石商品名

[0472] (6)Na-St:硬脂酸钠盐

[0473] [表4]

[0474]

	制造例	母料	聚合时添加的 添加剂		造粒时添加的 添加剂		评价结果	
		添加量 [质量份]	化合物	配混量 [质量份]	化合物	配混量 [质量份]	结晶化 温度 [°C]	雾度 [%]
实施例 1-2-1	制造例 1-2-2	5.34	化合物1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	126	86.9
比较例 1-2-1	预聚合	100	—	—	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	117	90.0
比较例 1-2-2	预聚合	100	—	—	化合物1 AO-1 AO-2 DHT-4A	0.092 0.05 0.05 0.05	118	89.3
比较例 1-2-3	制造例 1-2-4	100	化合物1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	119	88.1

[0475] 相对于基于比较例1-1-1和比较例1-2-1的、未配混成核剂的丙烯树脂组合物,基于比较例1-1-2和比较例1-2-2的、将成核剂与丙烯聚合物进行熔融混炼而成的物质的结晶化温度、透明性得到略微改善。

[0476] 另外,根据比较例1-1-3和比较例1-2-3的结果,与造粒时添加成核剂的物质相比,使用在聚合时添加成核剂而成的物质的结晶化温度和透明性优异,其改善效果小。

[0477] 与此相对,由实施例1-1-1和实施例1-2-1的结果可以确认:通过使用由本发明的制造方法制造的母料,能够进一步改善结晶化温度、透明性。尤其是,根据实施例1-2-1,酰胺化合物以母料的形式添加时的结晶化温度显著上升。

[0478] 由以上可以确认:通过使用由本发明的成核剂母料的制造方法得到的成核剂母料,能够获得成核剂的作用效果优异的烯烃树脂组合物。

[0479] [第二实施例]

[0480] [制造例2-1]

[0481] [实施例2-1~2-2、比较例2-1~2-5]

[0482] (固体催化剂成分的制备)

[0483] 添加无水氯化镁4.76g(50mmol)、癸烷25mL以及2-乙基己基醇23.4mL(150mmol),以130℃进行2小时的加热反应而制成均匀溶液后,进一步添加苯二甲酸酐1.11g(7.5mmol),边维持130℃边搅拌1小时,使苯二甲酸酐溶解于该均匀溶液。接着,将均匀溶液冷却至室温,花费1小时全部滴加装入到保持为-20℃的四氯化钛200ml(1.8mol)中。装入结束后,花费4小时升温至110℃。达到110℃后,添加苯二甲酸二丁酯2.68ml(12.5mmol),边维持110℃边搅拌2小时来进行反应。反应结束后,趁热过滤来采取残渣,用200ml四氯化钛使该残渣再悬浊后,再次加热至110℃而使其反应2小时。反应结束后,再次趁热过滤来采取残

渣,用110℃的癸烷和己烷充分清洗至不再检出洗液中游离的钛化合物为止,从而得到固体催化剂成分。对该固体钛催化剂成分的一部分进行取样并干燥,对催化剂组成进行分析时,钛为3.1质量%、氯为56.0质量%、镁为17.0质量%以及苯二甲酸二丁酯为20.9质量%。

[0484] (成核剂成分的溶液的制备)

[0485] 在进行了氮气置换的烧瓶中,添加庚烷10mg、三乙基铝22mg以及表5记载的化合物,进行混合搅拌,制备了表1记载的化合物为16mg/ml的成核剂成分的溶液。P-2为上述例示出的成核剂成分的具体例之一。

[0486] 表5中的聚合时添加的添加剂一栏中未记载化合物时,使用了庚烷10mg与三乙基铝22mg的混合液。

[0487] (聚合)

[0488] 在进行了氮气置换的高压釜中,添加庚烷600mL、三乙基铝303mg、相对于聚合物100质量份达到表5记载的配混量的前述成核剂溶液,依次添加二环戊基二甲氧基硅烷0.26mmol和固体催化剂成分的庚烷浆料(以Ti换算为0.013mmol),进行搅拌。将高压釜内置换成丙烯气氛,用丙烯施加1kgf/cm²G的压力,以50℃进行5分钟的预聚合。排出丙烯后,吹入氢气340ml(23℃),升温至70℃,在高压釜内用丙烯施加6kgf/cm²G的压力,以70℃进行1小时的聚合反应。用氮气对体系内进行置换后以40℃添加乙醇5ml而使聚合反应终止后,以50℃进行减压脱溶剂,接着,在真空中以40℃将聚合物干燥5小时,从而得到聚合物。

[0489] [制造例2-2]

[0490] [实施例2-3]

[0491] (成核剂成分的溶液的制备)

[0492] 利用与上述制造例2-1相同的步骤,制备了成核剂成分为P-2的溶液。

[0493] (苯氧化物(phenoxide)溶液的制备)

[0494] 在进行了氮气置换的烧瓶中,混合/搅拌庚烷10ml、三乙基铝54mg以及酚系抗氧化剂硬脂基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺161mg来掩蔽酚系抗氧化剂,制备了酚系抗氧化剂的浓度为16mg/ml的稳定剂溶液。

[0495] (亚磷酸酯溶液的制备)

[0496] 在进行了氮气置换的烧瓶中,添加磷系抗氧化剂三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯144mg,添加庚烷6mL并进行混合/搅拌,制备了磷系抗氧化剂为24mg/mL的亚磷酸酯溶液。

[0497] (聚合)

[0498] 在进行了氮气置换的高压釜中,添加庚烷600ml、三乙基铝303mg、相对于聚合物100质量份达到表5记载的配混量的前述成核剂溶液、前述苯氧化物溶液和前述亚磷酸酯溶液,依次添加二环戊基二甲氧基硅烷0.26mmol和固体催化剂成分的庚烷浆料(以Ti换算为0.013mmol),并进行搅拌。固体催化剂成分使用了与实施例2-1中制备的物质相同的物质。将高压釜内置换成丙烯气氛,用丙烯施加1kgf/cm²G的压力,以50℃进行5分钟的预聚合。排出丙烯后,吹入氢气340ml(23℃),升温至70℃,在高压釜内用丙烯施加6kgf/cm²G的压力,以70℃进行1小时的聚合反应。用氮气对体系内进行置换后以40℃添加乙醇5ml而使聚合反应终止后,以50℃进行减压脱溶剂,接着,在真空中,以40℃将聚合物干燥5小时来得到聚合物。

[0499] (成形加工)

[0500] 相对于上述制造例2-1、2-2中制造的各聚合物100质量份,以表5记载的配混量添加/混合各添加剂,利用实验室用小型注射成形机(DSM Xplore公司制造的Compounder15, Injection molder 12)以230℃进行熔融混炼而得到线料。另外,使用上述实验室用小型注射成形机,在注射温度230℃、模具温度40℃的条件下进行注射成形,得到50mm×90mm×2mm的平板状试验片。

[0501] (评价)

[0502] 使用由上述制造方法得到的线料和平板状试验片,进行下述评价。关于这些结果,分别示于表5。

[0503] (结晶化温度)

[0504] 切下少量由上述得到的线料,使用差示扫描量热测定器(DIAMOND;PerkinElmer Japan Co.,Ltd.制)测定结晶化温度。关于测定方法,从室温以50℃/min的速度升温至230℃,保持10分钟后,以-10℃/min的速度冷却至50℃,在由此得到的谱图中,将吸热反应达到峰顶的温度设为结晶化温度。关于这些结果,分别示于下述的表5。

[0505] (雾度)

[0506] 关于上述得到的平板上试验片,在注射成形后用23℃的恒温槽静置48小时以上,并用haze • guardII(东洋精机制作所制)求出试验片的雾度。关于这些结果,分别示于下述的表5。

[0507] [表5]

[0508]

	聚合时添加的添加剂 (第一工序)		造粒时添加的添加剂 (第二工序)		结晶化 温度 [°C]	雾度 [%]
	化合物	配混量 [质量份]	化合物	配混量 [质量份]		
实施例 2-1	P-2	0.02	Na-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.08 0.05 0.05 0.05	131.8	75.6
实施例 2-2	P-2	0.02	Li-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.08 0.05 0.05 0.05	128.4	75.1
实施例 2-3	P-2 AO-2 AO-3	0.02 0.075 0.025	Li-St DHT-4A	0.08 0.05	128.3	75.0
比较例 2-1	—	—	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	117.9	>90
比较例 2-2	P-2	0.02	AO-1 AO-2 DHT-4A	0.05 0.05 0.05	118.0	89.4
比较例 2-3	—	—	P-2 Na-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.02 0.08 0.05 0.05 0.05	127.6	87.8
比较例 2-4	—	—	P-2 Li-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.02 0.08 0.05 0.05 0.05	127.8	75.3
比较例 2-5	—	—	Na-St AO-1 AO-2 DHT-4A	0.08 0.05 0.05 0.05	118.0	>90

[0509] 1)Na-St:硬脂酸钠盐

[0510] 2)Li-St:硬脂酸锂盐

[0511] 3)AO-1:四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷

[0512] 4)AO-2:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯

[0513] 5)AO-3:硬脂基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺

[0514] 6)DHT-4A:水滑石(协和化学工业株式会社制)

[0515] 根据比较例2-2可确认:第二工序中未配混脂肪族羧酸金属盐时,结晶化促进效果小。

[0516] 另外,根据比较例2-3和比较例2-4,第一工序中在聚合时未添加成核剂成分时,不

是能够满足结晶化促进效果的物质。

[0517] 与此相对,根据实施例2-1~2-2可确认:利用本发明的方法制造的聚合物的结晶化促进效果优异、透明性的改善效果也优异。根据以上记载,通过将利用本发明的制造方法得到的聚合物进行成形加工,能够获得结晶化促进效果和透明性优异的成形品。

[0518] 另外,根据实施例2-3可确认:即使在聚合体系中添加通式(1)所示的成核剂成分和其它添加剂的情况下,对成形品的物性的影响也小。

[0519] 另外,本发明的聚烯烃系树脂组合物的制造方法中,在将第一工序中得到的聚合物用作母料时,相对于聚合物100质量份配混10质量份以上的通式(1)所示的成核剂成分,也能够制造母料。

[0520] [第三的实施例]

[0521] (固体催化剂成分的制备)

[0522] 添加无水氯化镁4.76g(50mmol)、癸烷25ml以及2-乙基己基醇23.4ml(150mmol),以130℃进行2小时的加热反应而制成均匀溶液后,进一步添加苯二甲酸酐1.11g(7.5mmol),边维持130℃边搅拌1小时,使苯二甲酸酐溶解于该均匀溶液。接着,将均匀溶液冷却至室温,花费1小时全部滴加装入到保持为-20℃的四氯化钛200ml(1.8mol)中。装入结束后,花费4小时升温至110℃。达到110℃后,添加苯二甲酸二丁酯2.68ml(12.5mmol),边维持110℃边搅拌2小时来进行反应。反应结束后,趁热过滤来采取残渣,用200ml四氯化钛使该残渣再悬浊后,再次加热至110℃而使其反应2小时。反应结束后,再次趁热过滤来采取残渣,用110℃的癸烷和己烷充分清洗至不再检出洗液中游离的钛化合物为止,从而得到固体催化剂成分。对该固体催化剂成分的一部分进行取样并干燥,对催化剂组成进行分析时,钛为3.1质量%、氯为56.0质量%、镁为17.0质量%以及苯二甲酸二丁酯为20.9质量%。

[0523] (预聚合)

[0524] 为了调整烯烃聚合物中的成核剂的配混量,求出未添加成核剂溶液时的聚合活性。聚合条件如下进行。

[0525] (聚合条件)

[0526] 在进行了氮气置换的高压釜中依次添加庚烷600ml、三乙基铝303mg、二环戊基二甲氧基硅烷0.26mmol以及由上述方法制造的固体催化剂成分的庚烷浆料(以Ti换算为0.013mmol),并进行搅拌。将高压釜内置换成丙烯气氛,用丙烯施加1kgf/cm²G的压力,以50℃进行5分钟的预聚合。排出丙烯后,吹入氢气340ml(23℃),升温至70℃,在高压釜内用丙烯施加6kgf/cm²G的压力,以70℃进行1小时的聚合反应。用氮气对体系内进行置换后以40℃添加乙醇5ml而使聚合反应终止后,以50℃进行减压脱溶剂,接着,在真空中以40℃将聚合物干燥5小时,从而得到聚合物。所得聚合物的聚合活性相对于催化剂1g为8.0kg。

[0527] (成核剂成分的溶液的制备)

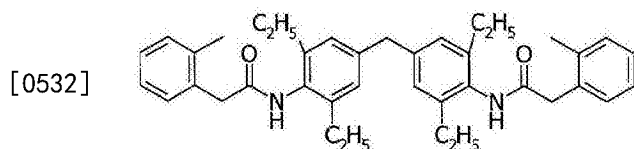
[0528] 在进行了氮气置换的烧瓶中,以表6记载的配混向成核剂成分中添加庚烷,边搅拌边滴加三乙基铝,制备了成核剂成分为20mg/ml的成核剂成分的溶液。P-2为上述例示出的成核剂成分的具体例之一。

[0529] [表6]

[0530]

	成核剂成分		有机溶剂		有机铝化合物		溶解性
	化合物名	添加量 [g]	化合物名	容量 [m l]	化合物名	容量 [m l]	
溶液 A	P-2	3.3	庚烷	160	三乙基铝	6.9	○
溶液 B	化合物1	3.3	庚烷	154	三乙基铝	11.5	○
混合物C	Na-Bz	0.6	庚烷	38	三乙基铝	12.0	×

[0531] (1)化合物1:下述结构的化合物



[0533] (2)Na-Bz:苯甲酸钠盐

[0534] (聚合)

[0535] 在上述预聚合的聚合条件中,在即将添加固体催化剂成分的庚烷浆料之前,相对于由聚合得到的烯烃聚合物100质量份,以表7记载的配混量添加成核剂成分溶液,以高压釜中的溶液的整体达到600ml的方式添加庚烷的量,除此之外,利用与上述预聚合相同的条件进行聚合。未添加乙醇。

[0536] 其中,将混合物C供给至烯烃单体的聚合时,聚合活性低、无法获得对于成形加工而言必须量的烯烃聚合物。

[0537] (实施例3-1-1)

[0538] 将市售的高纯度氮气通入水中,得到水分量相对于1份氮以容积比为 1.2×10^{-3} 的氮气。接着,将利用上述制造方法得到的各烯烃聚合物以包含溶剂的状态移送至吹扫柱中,溶剂在氮气气氛下移送至蒸发线,进行脱溶剂。相对于脱溶剂了的烯烃聚合物,从圆筒容器的底部以100ml/min的流量流通2小时的上述氮气,实施了烯烃聚合物中包含的成核剂成分的再生处理。

[0539] (实施例3-1-2)

[0540] 上述实施例3-1-1中,将水分量相对于1份氮以容积比计为 1.2×10^{-3} 的氮气替换成水分量相对于1份氮以容积比计为 1.0×10^{-2} 的氮气,除此之外,与上述实施例3-1-1同样地实施。

[0541] (实施例3-1-3)

[0542] 上述实施例3-1-1中,将水替换成甲醇,除此之外,与上述实施例3-1-1同样地实施。

[0543] (实施例3-1-4)

[0544] 上述实施例3-1-1中,将水替换成乙醇,除此之外,与上述实施例3-1-1同样地实施。

[0545] (实施例3-1-5)

[0546] 将上述制造例3-1-1中得到的烯烃聚合物以包含溶剂的状态移送至吹扫柱中,溶剂在氮气下移送至蒸发线,进行脱溶剂。接着,从吹扫柱的圆筒上的柱下方以100ml/min的流量流通2小时的5kPa的蒸汽,使其接触烯烃聚合物。

[0547] (比较例3-1-1)

[0548] 上述实施例3-1-1中,将氮气直接使用而不通入水中,除此之外,与上述实施例3-1-1同样地实施。

[0549] (比较例3-1-2)

[0550] 上述实施例3-1-1中,使用水(非蒸汽)来代替包含水分的氮气,除此之外,与上述实施例3-1-1同样地实施。

[0551] (评价)

[0552] 相对于所得的各烯烃聚合物100质量份,配混作为酚系抗氧化剂的四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷0.05质量份、作为磷系抗氧化剂的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.05质量份、作为水滑石的协和化学工业株式会社制造的商品名:DHT-4A0.05质量份、作为脂肪族羧酸金属盐的硬脂酸钠盐0.08质量份,添加/混合各添加剂,使用实验室用小型注射成形机(DSM Xplore公司制造的Compounder15,Injection molder 12)以230℃进行熔融混炼而得到线料。对线料进行造粒后,使用上述实验室用小型注射成形机,在注射温度230℃、模具温度40℃的条件下进行注射成形,得到50mm×50mm×2mm的平板状试验片。

[0553] (白油)

[0554] 通过目视来观察所得平板状试验片的状态。关于这些结果,分别示于下述表7。

[0555] (挥发量)

[0556] 切取所得线料,称量5mg,作为测定试样。挥发量如下算出:测定在使用理学株式会社制造的THERMOPLAS 2/(TG-DTA系列)在氮气气氛下(流量:200ml/min)、测定试样:5mg、升温速度:50℃/min的条件从室温达到150℃时的重量减少量,利用下述式子算出挥发量(%)。

[0557] $\text{挥发量}(\%) = (\text{重量减少量}) / (\text{测定试样重量} - \text{重量减少量}) \times 100$

[0558] 关于这些结果,分别示于下述表7。

[0559] [表7]

	聚合时添加的 成核剂		流体	供质子性物质 [相对于氮气的 容积比]	白油	挥发量 [%]
	化合物	配混量 [质量份]				
实施例 3-1-1	P-2	0.022	氮气	水分 1.2×10^{-3}	无白油	1.6
实施例 3-1-2	P-2	0.022	氮气	水分 1.0×10^{-2}	无白油	3.3
[0560] 实施例 3-1-3	P-2	0.022	氮气	甲醇	无白油	1.7
实施例 3-1-4	P-2	0.022	氮气	乙醇	无白油	2.0
实施例 3-1-5	P-2	0.022	蒸汽	—	无白油	3.2
比较例 3-1-1	P-2	0.022	无	无	有白油	—
比较例 3-1-2	P-2	0.022	水	无氮气	无白油	5<

[0561] 根据表7的比较例3-1-1,未导入包含水或供质子性物质的氮气、以及蒸汽时,成核剂的再生不充分,成形品的透明性不充分。另外,根据比较例3-1-2,将烯烃聚合物用非蒸汽的水进行处理时,成形品的透明性得以改善,但烯烃聚合物的含水量多、成形加工时产生发泡现象,成形加工不稳定。

[0562] 与此相对,根据实施例3-1-1和3-1-2,利用使包含水的氮气接触烯烃聚合物的本发明的方法制造的烯烃树脂组合物的成形品的透明性优异、成形加工时未确认到发泡现象。另外,根据实施例3-1-3和3-1-4确认了:使用甲醇、乙醇的供质子性物质来代替水的情况也能够获得本发明的效果。另外,根据实施例3-1-5可确认使蒸汽接触烯烃聚合物的情况也能够获得本发明的效果。

[0563] (实施例3-2-1)

[0564] 在聚合时以达到表8的配混量的方式供给用有机铝化合物溶解P-2而成的物质,相对于将烯烃单体聚合而得到的烯烃聚合物100质量份,配混作为酚系抗氧化剂的四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷0.05质量份、作为磷系抗氧化剂的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯0.05质量份、作为水滑石的协和化学工业株式会社制造的商品名:DHT-4A 0.05质量份、作为脂肪族羧酸金属盐的硬脂酸钠盐0.08质量份,添加/混合各添加剂,用双螺杆挤出机(株式会社池贝制造的PCM-30、挤出温度:230℃、螺杆旋转速度50rpm)进行造粒。造粒时,直至将烯烃聚合物喂料至双螺杆挤出机为止在氮气下进行,进而在双螺杆挤出机的头部和螺杆的中央部附近进行排气口的抽入,边在烯烃聚合物的进料口至排气口之间以15kPa的压力、100ml/min的流量向机筒内压入蒸汽,得到粒料。

[0565] (实施例3-2-2)

[0566] 实施例3-2-1中,以水分相对于1份氮的容积比计以100ml/min的流量导入 1.0×10^{-3} 的氮气来代替导入蒸汽,除此之外,与实施例3-2-1同样实施来得到粒料。

[0567] (实施例3-2-3)

[0568] 上述实施例3-2-1中,将成核剂P-2变更为作为化合物1的烯烃聚合物,除此之外,与上述实施例3-2-1同样实施来得到粒料。

[0569] (实施例3-2-4)

[0570] 上述实施例3-2-2中,将成核剂P-2变更为作为化合物1的烯烃聚合物,除此之外,与上述实施例3-2-2同样地实施。

[0571] (比较例3-2-1)

[0572] 上述实施例3-2-1中,在烯烃聚合物的造粒时,未进行蒸汽的导入和排气口的抽入,除此之外,与上述实施例3-2-1同样实施来得到粒料。

[0573] (比较例3-2-2)

[0574] 上述实施例3-2-3中,在烯烃聚合物的造粒时,未进行蒸汽的导入和排气口的抽入,除此之外,与上述实施例3-2-3同样实施来得到粒料。

[0575] (评价)

[0576] 关于上述各实施例、比较例中得到的粒料,使用实验室用小型注射成形机(DSC Xplore公司制造的Compounder15,Injection molder 12)在注射温度230℃、模具温度40℃的条件下进行注射成形,得到50mm×50mm×2mm的平板状试验片。

[0577] 针对所得平板状试验片,确认有无白浊。关于这些结果,分别示于表8。

[0578] [表8]

[0579]

	聚合时添加的成核剂		后处理加工		白油
	化合物	配混量 [质量份]	造粒时 吹入蒸汽	造粒时接触 含水氮气	
实施例 3-2-1	P-2	0.022	○	—	无白油
实施例 3-2-2	P-2	0.022	—	○	无白油
实施例 3-2-3	化合物1	0.092	○	—	无白油
实施例 3-2-4	化合物1	0.092	—	○	无白油
比较例 3-2-1	P-2	0.022	—	—	有白油
比较例 3-2-2	化合物1	0.092	—	—	有白油

[0580] 根据表8的比较例3-2-1和3-2-2,未使用本发明的制造方法的烯烃聚合物的成形品无法获得充分的透明性。与此相对,根据实施例3-2-1~3-2-4可以确认:使用了由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物的成形品能够获得良好的透明性。

[0581] 根据以上可以确认:本发明在对烯烃聚合物进行造粒加工时,通过向挤出机内压入包含水或供质子性物质的氮气、或者蒸汽,能够获得显示优异透明性的成形品。

[0582] [第四实施例]

[0583] 实施例/比较例中的物性值通过以下方法来测定。

[0584] (固体催化剂成分的制备)

[0585] 添加无水氯化镁4.76g(50mmol)、癸烷25ml以及2-乙基己基醇23.4ml(150mmol),以130℃进行2小时的加热反应而制成均匀溶液后,进一步添加苯二甲酸酐1.11g(7.5mmol),边维持130℃边搅拌1小时,使苯二甲酸酐溶解于该均匀溶液。接着,将均匀溶液冷却至室温,花费1小时全部滴加装入到保持为-20℃的四氯化钛200ml(1.8mol)中。装入结束后,花费4小时升温至110℃。达到110℃后,添加苯二甲酸二丁酯2.68ml(12.5mmol),边维持110℃边搅拌2小时来进行反应。反应结束后,趁热过滤来采取残渣,用200ml四氯化钛使该残渣再悬浊后,再次加热至110℃而使其反应2小时。反应结束后,再次趁热过滤来采取残渣,用110℃的癸烷和己烷充分清洗至不再检出洗液中游离的钛化合物为止,从而得到固体催化剂成分。对该固体催化剂成分的一部分进行取样并干燥,对催化剂组成进行分析时,钛为3.1质量%、氯为56.0质量%、镁为17.0质量%以及苯二甲酸二丁酯为20.9质量%。

[0586] (预聚合)

[0587] 为了调整烯烃聚合物中的成核剂的配混量,求出未添加成核剂溶液时的聚合活性。聚合条件如下进行。

[0588] (聚合条件)

[0589] 在进行了氮气置换的高压釜中,依次添加庚烷600ml、三乙基铝303mg、二环戊基二

甲氧基硅烷0.26mmol以及由上述方法制造的固体催化剂成分的庚烷浆料(以Ti换算为0.013mmol),并进行搅拌。将高压釜内置换成丙烯气氛,用丙烯施加1kgf/cm²G的压力,以50℃进行5分钟的预聚合。排出丙烯后,吹入氢气340ml(23℃),升温至70℃,在高压釜内用丙烯施加6kgf/cm²G的压力,以70℃进行1小时的聚合反应。用氮气对体系内进行置换后以40℃添加乙醇5ml而使聚合反应终止后,以50℃进行减压脱溶剂,接着,在真空中以40℃将聚合物干燥5小时,从而得到聚合物。所得聚合物的聚合活性相对于催化剂1g为8.0kg。

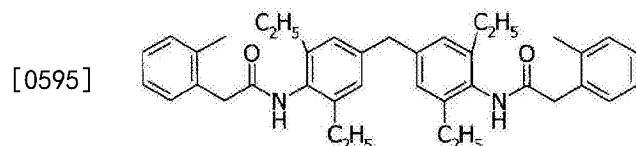
[0590] (成核剂成分的溶液的制备)

[0591] 在进行了氮气置换的烧瓶中,以表9记载的配混向成核剂成分中添加庚烷,边搅拌边滴加三乙基铝,制备了成核剂成分为20mg/ml的成核剂成分的溶液。P-2为上述例示出的成核剂成分的具体例之一。将成核剂成分溶解的情况记作○、未溶解的情况记作×,分别示于表9。

[0592] [表9]

	成核剂成分		有机溶剂		有机铝化合物		溶解性
	化合物名	添加量 [g]	化合物名	容量 [ml]	化合物名	容量 [ml]	
[0593] 制造例4-1-1	P-2	3.3	庚烷	160	三乙基铝	6.9	○
制造例4-1-2	化合物1	3.3	庚烷	154	三乙基铝	11.5	○
制造例4-1-3	Na-Bz	0.6	庚烷	38	三乙基铝	12.0	×

[0594] (1)化合物1:下述结构的化合物



[0596] (2)Na-Bz:苯甲酸钠盐

[0597] (聚合)

[0598] 在上述预聚合的聚合条件中,在即将添加固体催化剂成分的庚烷浆料之前,相对于由聚合得到的烯烃聚合物100质量份,以表10记载的配混量添加成核剂成分溶液,以高压釜中的溶液的整体达到600ml的方式添加庚烷的量,除此之外,利用与上述预聚合相同的条件进行聚合。其中,供给制造例4-1-3的成核剂成分与有机溶剂和有机铝化合物的混合物时,聚合活性低、无法获得对于成形加工而言必须量的烯烃聚合物。

[0599] (薄膜材料的成形加工)

[0600] 相对于上述制造例中制造的各聚合物100质量份,以表10记载的配混量添加/混合各添加剂后,用T模具以挤出温度250℃、厚度60μm、宽度300mm进行挤出,成形为薄膜片。需要说明的是,比较例4-1~4-3使用上述预聚合中得到的烯烃聚合物来进行评价。

[0601] (纤维材料的成形加工)

[0602] 相对于由上述制造方法得到的聚合物100质量份,以表10记载的配混量添加/混合各添加剂后,使用单螺杆挤出机(装置:东洋精机制作所制造的LABO PLASTOMILL MICRO、挤出温度250℃、螺杆旋转速度50rpm)进行混炼,使用纺丝机(喷嘴(0.45mmΦ、喷嘴30孔、喷出

量1.0g/min、气体供给压力:0.7kg/cm²)利用熔喷法进行纺丝。需要说明的是,比较例4-1~4-3使用上述预聚合中得到的烯烃聚合物进行评价。

[0603] (评价)

[0604] 使用由上述制造方法得到的薄膜和纤维,进行下述的评价。关于这些结果,分别示于表10。

[0605] <薄膜材料的评价>

[0606] (外观)

[0607] 由利用下述方法得到的片通过目视来确认流痕(flow mark)、异物等,结果无异常时评价为○、可确认到流痕或异物时评价为×。关于这些结果,分别示于表10。

[0608] (拉伸弹性模量)

[0609] 基于薄膜的试验方法ISO527-3规格,测定拉伸弹性模量。由片状的成形品切出10mm×150mm的矩形来作为试验片,以夹持间隔10cm、10cm/min的拉伸速度来拉伸试验片,测定试验片的拉伸弹性模量。关于这些结果,分别示于表10。

[0610] <纤维材料用途的评价>

[0611] (纺丝时的断线)

[0612] 在纺丝时,在纺丝喷嘴附近从后方照射光,通过目视来观察断线状况(是否发生断线)。将加工1小时未确认到断线的情况评价为○、产生了断线的情况评价为×。关于这些结果,分别示于表10。

[0613] [表10]

[0614]

	聚合时添加的 添加剂		造粒时添加的 添加剂		评价结果		
	化合物	配混量 [质量份]	化合物	配混量 [质量份]	外观	拉伸弹性模量 [MPa]	纤维材料 断线
实施例 4-1	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2140	○
实施例 4-2	化合物1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	1930	○
比较例 4-1	—	—	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	×	1690	○
比较例 4-2	—	—	P-2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.022 0.05 0.05 0.05 0.08	×	2010	×
比较例 4-3	—	—	化合物1 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	×	1850	×

[0615] (3)AO-1:四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷

[0616] (4)AO-2:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯

[0617] (5)DHT-4A:协和化学工业株式会社制造的水滑石商品名

[0618] (6)Na-St:硬脂酸钠盐

[0619] 根据比较例4-2和4-3,将成核剂与烯烃聚合物混合来进行熔融混炼时,薄膜材料确认到外观不良,纤维材料的成形时会断裂而产生断线。与此相对,根据实施例4-1和4-2,由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物没有上述问题,且可以确认物性进一步提高。

[0620] 根据以上,由本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物适合于薄膜材料、纤维材料,能够实现稳定的生产。

[0621] [第五实施例]

[0622] (固体催化剂成分的制备)

[0623] 添加无水氯化镁4.76g(50mmol)、癸烷25ml以及2-乙基己基醇23.4ml(150mmol),以130℃进行2小时的加热反应而制成均匀溶液后,进一步添加苯二甲酸酐1.11g(7.5mmol),边维持130℃边搅拌1小时,使苯二甲酸酐溶解于该均匀溶液。接着,将均匀溶液冷却至室温,花费1小时全部滴加装入到保持为-20℃的四氯化钛200ml(1.8mol)中。装入结束后,花费4小时升温至110℃。达到110℃后,添加苯二甲酸二丁酯2.68ml(12.5mmol),边维持110℃边搅拌2小时来进行反应。反应结束后,趁热过滤来采取残渣,用200ml四氯化钛使

该残渣再悬浊后,再次加热至110℃而使其反应2小时。反应结束后,再次趁热过滤来采取残渣,用110℃的癸烷和己烷充分清洗至不再检出洗液中游离的钛化合物为止,从而得到固体催化剂成分。对该固体催化剂成分的一部分进行取样并干燥,对催化剂组成进行分析时,钛为3.1质量%、氯为56.0质量%、镁为17.0质量%以及苯二甲酸二丁酯为20.9质量%。

[0624] (预聚合)

[0625] 为了调整烯烃聚合物中的成核剂的配混量,求出未添加成核剂溶液时的聚合活性。聚合条件如下进行。

[0626] (聚合条件)

[0627] 在进行了氮气置换的高压釜中,依次添加庚烷600ml、三乙基铝303mg、二环戊基二甲氧基硅烷0.26mmol以及由上述方法制造的固体催化剂成分的庚烷浆料(以Ti换算为0.013mmol),并进行搅拌。将高压釜内置换成丙烯气氛,用丙烯施加1kgf/cm²G的压力,以50℃进行5分钟的预聚合。排出丙烯后,吹入氢气340ml(23℃),升温至70℃,在高压釜内用丙烯施加6kgf/cm²G的压力,以70℃进行1小时的聚合反应。用氮气对体系内进行置换后以40℃添加乙醇5ml而使聚合反应终止后,以50℃进行减压脱溶剂,接着,在真空中以40℃将聚合物干燥5小时,从而得到聚合物。所得聚合物的聚合活性相对于催化剂1g为8.0kg。

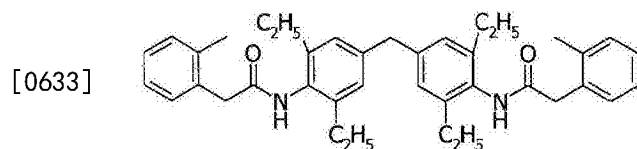
[0628] (成核剂成分的溶液的制备)

[0629] 在进行了氮气置换的烧瓶中,以表11记载的配混向成核剂成分中添加庚烷,边搅拌边滴加三乙基铝,制备了成核剂成分为20mg/ml的成核剂成分的溶液。P-2为上述例示出的成核剂成分的具体例之一。将成核剂成分溶解的情况记作○、未溶解的情况记作×,分别示于表11。

[0630] [表11]

	成核剂成分		有机溶剂		有机铝化合物		溶解性
	化合物名	配混 [g]	化合物名	容量 [ml]	化合物名	容量 [ml]	
[0631] 制造例5-1-1	P-2	3.3	庚烷	160	三乙基铝	6.9	○
制造例5-1-2	化合物1	3.3	庚烷	154	三乙基铝	11.5	○
制造例5-1-3	Na-Bz	0.6	庚烷	38	三乙基铝	12.0	×

[0632] (1)化合物1下述结构的化合物



[0634] (2)Na-Bz:苯甲酸钠盐

[0635] (聚合)

[0636] 在上述预聚合的聚合条件中,将成核剂溶液在即将添加固体催化剂成分的庚烷浆料之前,相对于由聚合得到的烯烃聚合物100质量份,以表12记载的配混量添加成核剂成分溶液,以高压釜中的溶液的整体达到600ml的方式添加庚烷的量,除此之外,利用与上述预聚合相同的条件进行聚合。

[0637] 其中,供给制造例5-1-3的成核剂成分与有机溶剂和有机铝化合物的混合物时,聚合活性低、无法获得对于成形加工而言必须量的烯烃聚合物。

[0638] (成形加工)

[0639] 相对于所得烯烃聚合物,添加/混合表12记载的添加剂,使用实验室用小型注射成形机(DSM Xplore公司制造的Compounder15,Injection molder 12)以230℃进行熔融混炼而得到的线料,进行造粒。另外,使用上述实验室用小型注射成形机,在注射温度230℃、模具温度40℃的条件下进行注射成形,得到50mm×50mm×2mm的平板状试验片和80mm×10mm×4mm的弯曲试验片。另外,关于比较例5-1~5-4,使用由上述预聚合物得到的烯烃聚合物来进行评价。

[0640] (耐雾化性)

[0641] 在基于ISO-6452的雾化试验装置中安装上述得到的平板状试验片,在加热温度100℃、加热时间:5小时、冷却板温度:20℃的试验条件下进行处理。以40倍的倍率对处理后的试验片的表面进行显微镜观察,将表面无异常的情况评价为○、表面粗糙或添加剂成分出现于表面的情况评价为×。关于这些结果,分别示于下述表12。

[0642] (弯曲弹性模量)

[0643] 将所得弯曲试验片在注射成形后立即在槽内温度为23℃的恒温槽中静置48小时以上后,使用弯曲试验机(岛津制作所制;AG-IS)按照ISO178的规定测定弯曲弹性模量(MPa)。关于这些结果,分别示于表12。

[0644] [表12]

[0645]

	聚合时添加的 添加剂		造粒时添加的 添加剂		评价结果	
	化合物	配混量 [质量份]	化合物	配混量 [质量份]	耐雾化	弯曲弹性模量 [MPa]
实施例 5-1	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2250
实施例 5-2	化合物 1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2100
比较例 5-1	-	-	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	1470
比较例 5-2	-	-	P-2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.022 0.05 0.05 0.05 0.08	○	2080
比较例 5-3	-	-	化合物 1 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	○	1960
比较例 5-4	-	-	化合物 2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	×	1720

[0646] (3):化合物2:山梨糖醇成核剂(Milliken公司的商品名Millad 3988)

[0647] (4)AO-1:四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷

[0648] (5)AO-2:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯

[0649] (6)DHT-4A:协和化学工业株式会社制造的水滑石商品名

[0650] (7)Na-St:硬脂酸钠盐

[0651] 根据制造例5-1-3可以确认:在烯烃单体的聚合时供给未溶解于有机铝化合物或者溶解于有机铝化合物和有机溶剂的成核剂时,会对聚合活性造成不良影响。另外,根据表

12的比较例5-4,在造粒时配混山梨糖醇系核剂的烯烃树脂组合物确认到雾化。

[0652] 另一方面,由实施例5-1与比较例5-2以及实施例5-2与比较例5-3的对比可以确认:由本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物的成核剂不会像成形品表面移动、提高刚性的效果。由本发明的制造方法得到的烯烃树脂组合物以低添加量的成核剂即可提高物性、成核剂不会像成形品表面移动,因此可适合用于卫生材料用途。

[0653] [第六实施例]

[0654] (固体催化剂成分的制备)

[0655] 添加无水氯化镁4.76g(50mmol)、癸烷25ml以及2-乙基己基醇23.4ml(150mmol),以130℃进行2小时的加热反应而制成均匀溶液后,进一步添加苯二甲酸酐1.11g(7.5mmol),边维持130℃边搅拌1小时,使苯二甲酸酐溶解于该均匀溶液。接着,将均匀溶液冷却至室温,花费1小时全部滴加装入到保持为-20℃的四氯化钛200ml(1.8mol)中。装入结束后,花费4小时升温至110℃。达到110℃后,添加苯二甲酸二丁酯2.68ml(12.5mmol),边维持110℃边搅拌2小时来进行反应。反应结束后,趁热过滤来采取残渣,用200ml四氯化钛使该残渣再悬浊后,再次加热至110℃而使其反应2小时。反应结束后,再次趁热过滤来采取残渣,用110℃的癸烷和己烷充分清洗至不再检出洗液中游离的钛化合物为止,从而得到固体催化剂成分。对该固体催化剂成分的一部分进行取样并干燥,对催化剂组成进行分析时,钛为3.1质量%、氯为56.0质量%、镁为17.0质量%以及苯二甲酸二丁酯为20.9质量%。

[0656] (预聚合)

[0657] 为了调整烯烃聚合物中的成核剂的配混量,求出未添加成核剂溶液时的聚合活性。聚合条件如下进行。

[0658] (聚合条件)

[0659] 在进行了氮气置换的高压釜中,依次加入庚烷600ml、三乙基铝303mg、二环戊基二甲氧基硅烷0.26mmol以及由上述方法制造的固体催化剂成分的庚烷浆料(以Ti换算为0.013mmol),并进行搅拌。将高压釜内置换成丙烯气氛,用丙烯施加1kgf/cm²G的压力,以50℃进行5分钟的预聚合。排出丙烯后,吹入氢气340ml(23℃),升温至70℃,在高压釜内用丙烯施加6kgf/cm²G的压力,以70℃进行1小时的聚合反应。用氮气对体系内进行置换后以40℃添加乙醇5ml而使聚合反应终止后,以50℃进行减压脱溶剂,接着,在真空中以40℃将聚合物干燥5小时,从而得到聚合物。所得聚合物的聚合活性相对于催化剂1g为8.0kg。

[0660] (成核剂成分的溶液的制备)

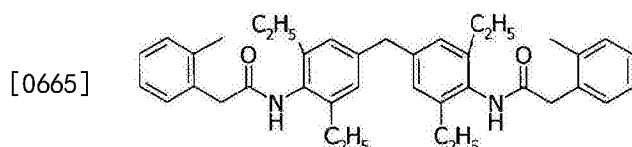
[0661] 在进行了氮气置换的烧瓶中,以表13记载的配混向成核剂成分中添加庚烷,边搅拌边滴加三乙基铝,制备了成核剂成分为20mg/ml的成核剂成分的溶液。P-2为上述例示出的成核剂成分的具体例之一。

[0662] [表13]

[0663]

	成核剂成分		有机溶剂		有机铝化合物		溶解性
	化合物名	添加量 [g]	化合物名	容量 [ml]	化合物名	容量 [ml]	
制造例6-1-1	P-2	3.3	庚烷	160	三乙基铝	6.9	○
制造例6-1-2	化合物1	3.3	庚烷	154	三乙基铝	11.5	○
制造例6-1-3	Na-Bz	0.6	庚烷	150	三乙基铝	12.0	×

[0664] (1)化合物1:下述结构的化合物



[0666] (2)Na-Bz:苯甲酸钠盐

[0667] (聚合)

[0668] 在上述预聚合的聚合条件中,在即将添加固体催化剂成分的庚烷浆料之前,相对于由聚合得到的烯烃聚合物100质量份,以表14记载的配混量添加成核剂成分溶液,以高压釜中的溶液的整体达到600ml的方式添加庚烷的量,除此之外,利用与上述预聚合相同的条件进行聚合。

[0669] 其中,供给制造例6-1-3的成核剂成分与有机溶剂和有机铝化合物的混合物时,聚合活性低、无法获得对于成形加工而言必须量的烯烃聚合物。

[0670] (成形加工)

[0671] 相对于所得烯烃聚合物100质量份,以表14记载的配混量添加/混合添加剂,使用实验室用小型注射成形机(DSM Xplore公司制造的Compounder15,Injection molder 12)以230℃进行熔融混炼而得到线料,进行造粒。另外,使用上述实验室用小型注射成形机,在注射温度230℃、模具温度40℃的条件下进行注射成形,得到80mm×10mm×4mm的弯曲试验片和50mm×50mm×2mm的平板状试验片。

[0672] 另外,比较例6-1~6-4的烯烃聚合物使用上述预聚合中得到的烯烃聚合物来进行评价。

[0673] (评价)

[0674] 使用由上述成形加工得到的弯曲试验片和平板状试验片,进行下述的评价。针对这些结果分别示于表14。

[0675] (弯曲弹性模量)

[0676] 将所得弯曲试验片在注射成形后立即在槽内温度为23℃的恒温槽中静置48小时以上后,使用弯曲试验机(岛津制作所制;AG-IS)按照ISO178的规定测定弯曲弹性模量(MPa)。关于这些结果,分别示于表14。

[0677] (外观)

[0678] 将上述得到的平板状试验片在注射成形后粒径在槽内温度为23℃的恒温槽中静置48小时以上后,通过目视来确认试验片表面的结果,将无异常的情况评价为○、将确认到流痕或异物等的情况评价为×。关于这些结果,分别示于表14。

[0679] [表14]

	聚合时添加的 添加剂		造粒时添加的 添加剂		评价结果	
	化合物	配混量 [质量份]	化合物	配混量 [质量份]	外观	弯曲弹性模量 [MPa]
实施例 6-1	P-2	0.022	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2250
实施例 6-2	化合物1	0.092	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	○	2100
比较例 6-1	-	-	AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.05 0.05 0.05 0.08	×	1470
比较例 6-2	-	-	P-2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.022 0.05 0.05 0.05 0.08	×	2080
比较例 6-3	-	-	化合物1 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	×	1960
比较例 6-4	-	-	化合物2 AO-1 AO-2 DHT-4A Na-St	0.092 0.05 0.05 0.05 0.08	×	1720

[0681] (3)化合物2:山梨糖醇核剂(Milliken公司;商品名Millad 3988)

[0682] (4)AO-1:四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷

[0683] (5)AO-2:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯

[0684] (6)DHT-4A:协和化学工业株式会社制造的水滑石商品名

[0685] (7)Na-St:硬脂酸钠盐

[0686] 基于表14的比较例6-2和比较例6-3,不在烯烃聚合物的聚合时供给成核剂成分时,刚性的改善效果缺乏、成形品的外观确认到异常。

[0687] 与此相对,基于实施例6-1和6-2,利用本发明的方法制造的烯烃树脂组合物与比较例6-1的未配混成核剂相比,刚性的改善效果优异、成形品的外观也良好。基于以上内容,通过使用由本发明的制造方法得到的烯烃聚合物进行成形加工,能够获得具有优异刚性的成形品、能够实现壁薄轻量化。