

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/04

//C08F4/64,10/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96190790.8

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1122074C

[22] 申请日 1996.7.24 [21] 申请号 96190790.8

[30] 优先权

[32] 1995. 7.24 [33] JP [31] 187350/1995

[86] 国际申请 PCT/JP96/02072 1996.7.24

[87] 国际公布 WO97/04026 日 1997.2.6

[85] 进入国家阶段日期 1997.3.24

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 岸根真佐宽 渡边启二 筒井俊之

矢野克典

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 乙烯类聚合物组合物

[57] 摘要

乙烯类聚合物组合物, 包括 20 至 90% (重量) 乙烯类聚合物(A) 和 80 至 10% (重量) 乙烯类聚合物(B)。 乙烯类聚合物(A) 是乙烯聚合物或乙烯和 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 其密度(d_A)为 0.96 至 0.98g/cm³, 特性粘度(η)为 0.5 至 3.0dl/g。 乙烯类聚合物(B) 是乙烯聚合物或乙烯和含 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 其密度(d_B)为 0.91 至 0.965g/cm³, 特性粘度(η)为 1.0 至 10dl/g。 乙烯类聚合物(A) 和(B) 中至少一种是用金属茂催化剂制备的乙烯类聚合物。 乙烯类聚合物组合物具有下述性能: d_A/d_B 大于 1; 密度为 0.940 至 0.970g/cm³; MFR 为 0.005 至 20g/10min; MFR 和熔融张力(MT) 满足关系式: $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.70$; 径向熔胀比超过 1.35。 由该组合物可得到具有优良的机械强度和刚性的成型制品。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 乙烯类聚合物组合物，包括：

(A) 含量为 20 至 90% (重量) 的乙烯类聚合物，所述乙烯类聚合物是乙烯聚合
5 物或乙烯和 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物，且具有下列性能：

(A-1) 密度为 0.96 至 0.98g/cm³，和

(A-2) 特性粘度为 0.5 至 3.0dl/g；

(B) 含量为 80 至 10% (重量) 的乙烯类聚合物，所述乙烯类聚合物是乙烯聚合
物或乙烯和 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物，且具有下列性能：

10 (B-1) 密度为 0.91 至 0.965g/cm³，和

(B-2) 特性粘度为 1.0 至 10dl/g，

所述乙烯类聚合物 (A) 和乙烯类聚合物 (B) 中至少一种是用茂金属催化剂制备
的乙烯类聚合物，

其中所述乙烯类聚合物组合物具有下列性能：

15 (1) 乙烯类聚合物 (A) 的密度/乙烯类聚合物 (B) 的密度之比大于 1；

(2) 密度为 0.940 至 0.970g/cm³；

(3) 在 190°C 2.16kg 负荷下测得的熔体流动速率为 0.005 至 20g/10^{分钟}；

(4) 熔体流动速率和熔融张力满足下列关系式：

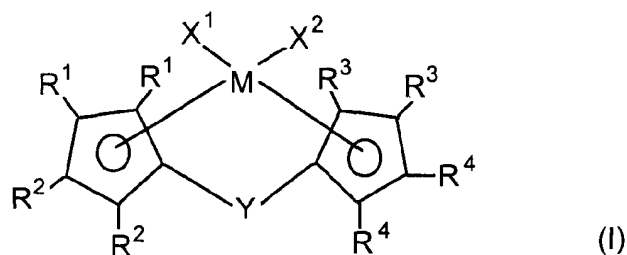
$$\log (MT) \geq -0.4 \log (MFR) + 0.7,$$

20 其中 MFR 代表在 190°C 2.16kg 负荷下测得的熔体流动速率，MT 代表熔融张
力；

(5) 径向熔胀比超过 1.35。

2. 如权利要求 1 所述的乙烯类聚合物组合物，其特征在于乙烯类聚合物 (A)
和/或乙烯类聚合物 (B) 使用载有茂金属催化剂的载体而制备，所述载体包括：

25 (I) 由下式 (I) 表示的过渡金属化合物：



其中 M 为周期表中第 4 至第 6 族过渡金属原子，

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同，它们各为氢原子、卤原子、1至20个碳原子的烃基、1至20个碳原子的卤代烃基、含硅基、含氧基、含硫基、含氮基或含磷基，或者 R^1 至 R^4 的部分相邻基团相互连接，同与其相连的碳原子一起至少形成一个环，

- 5 X^1 和 X^2 可以相同或不同，且分别为氢原子、卤原子、1-20个碳原子的烃基、1-20个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基或含氮基，

Y 是二价烃基、二价含硅基或二价含锆基；

(II)能使过渡金属化合物(I)活化的化合物，该化合物为选自下列化合物中的至少一种：

- 10 (II-1)有机铝化合物，
(II-2)铝氧烷，和
(II-3)与过渡金属化合物(I)反应形成离子对的化合物；
(III)细颗粒载体。

乙烯类聚合物组合物

5 技术领域

本发明涉及具有高熔融张力和高径向熔胀比并显示出优良的机械强度和刚性的乙烯类聚合物组合物。

背景技术

10 乙烯类聚合物(如乙烯聚合物和乙烯/ α -烯烃共聚物)通常用各种模塑(或成型)方法(如吹塑、真空或加压成型、压延、吹胀成型、挤塑、发泡成型、拉膜成型和注塑)进行成型,它们已被广泛使用。

根据用途或模塑方法,要求乙烯类聚合物具有各种性能。例如,在采用高速吹胀成型方法生产薄膜时,应使用具有高熔融张力的乙烯类聚合物,以抑制
15 不稳定性或膜泡破裂。在采用吹塑方法制造工业化学品容器、圆桶、瓶等时,应使用具有高熔胀比(径向熔胀比)的乙烯类聚合物,以获得截坯口部分形状良好且壁厚分布窄的吹塑制品。这些吹塑制品一般需要具有高冲击强度的性能,另外近来还需要它们具有高的刚性,以提高耐久性和经济效益。

另外,乙烯类聚合物通常是使用如 Ti 催化剂或 Cr 催化剂(飞利浦斯催化剂)
20 等催化剂或者使用高压方法制备的。在各种乙烯类聚合物中,使用齐格勒-纳塔催化剂(以 Ti 催化剂,尤其是 $MgCl_2$ 负载型 Ti 催化剂为代表)制备的乙烯类聚合物的分子结构中几乎没有长支链,且显示出优良的刚性和冲击强度。然而,它们在可模塑性方面不如使用 Cr 催化剂制备的乙烯类聚合物。同时,用高压方法和用 Cr 催化剂制备的乙烯类聚合物的熔融张力和熔胀比比用齐格勒-
25 纳塔催化剂得到的乙烯类聚合物的高,且具有优良的可模塑性。然而,它们的分子结构中带有长支链,刚性和抗冲性较差。

为了提高乙烯类聚合物的性能,人们已经提出了许多建议。例如,在日本专利公开 No. 12735/1980 中,提出了一种使用齐格勒-纳塔催化剂制备的聚乙烯和采用高压方法制备的聚乙烯的共混物。在日本专利公开 No. 36546/1985
30 中,提出了一种用齐格勒-纳塔催化剂制备的聚乙烯和使用 Cr 催化剂制备的聚乙烯的共混物。然而,这些聚乙烯共混物虽然在可模塑性方面有所提高,但是在刚性和抗冲性方面次于使用齐格勒-纳塔催化剂制备的乙烯类聚合物。

在上述情况下,本发明者经研究发现,包括特定的高密度乙烯类聚合物和

特定的乙烯类聚合物的乙烯类聚合物组合物(其中至少有一种是使用茂金属催化剂制备的,且它们之间的密度比超过 1)具有优良的可模塑性、耐应力龟裂性、机械强度和刚性。本发明者还发现,该组合物可以用各种方法(如吹塑、真空或加压成型、压延、吹胀成型、挤塑、发泡成型、拉膜成型和注塑)成型成具有更广泛用途的制品。在这些发现的基础上完成了本发明。

本发明的一个目的是提供一种乙烯类聚合物组合物,该组合物能用各种方法(如吹塑、真空或加压成型、压延、吹胀成型、挤塑、发泡成型、拉膜成型和注塑)成型成具有更广泛用途的制品,且由此可以得到具有优良的机械强度和刚性的成型制品。

10

发明内容

本发明的乙烯类聚合物组合物是一种包括下列组分的乙烯类聚合物组合物:

(A)含量为 20 至 90 % (重量)的乙烯类聚合物,所述乙烯类聚合物是乙烯聚合物或乙烯和 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物,且具有下列性能:

(A-1)密度(d_A)为 0.96 至 0.98g/cm³, 和

(A-2)特性粘度(η)为 0.5 至 3.0dl/g;

(B)含量为 80 至 10 % (重量)的乙烯类聚合物,所述乙烯类聚合物是乙烯聚合物或乙烯和 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物,且具有下列性能:

(B-1)密度(d_B)为 0.91 至 0.965g/cm³, 和

(B-2)特性粘度(η)为 1.0 至 10dl/g,

所述乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)中至少一种是用茂金属催化剂制备的乙烯类聚合物,

其中所述乙烯类聚合物组合物具有下列性能:

(1)乙烯类聚合物(A)的密度和乙烯类聚合物(B)的密度之比(d_A/d_B)大于 1;

(2)密度为 0.940 至 0.970g/cm³;

(3)熔体流动速率(MFR, 在 190 °C 2.16kg 负荷下测定)为 0.005 至 20g/10min;

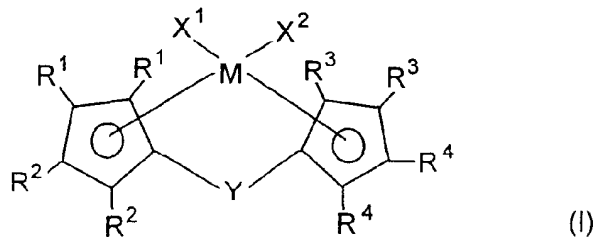
(4)熔体流动速率(MFR)和熔融张力(MT)满足下列关系式:

$$\log (MT) \geq -0.4 \log (MFR) + 0.70 ;$$

(5)径向熔胀比超过 1.35 .

乙烯类聚合物(A)和/或乙烯类聚合物(B)可以使用载有茂金属催化剂的载体而制备,所述载体包括:

[I] 由下式(I)表示的过渡金属化合物:



其中 M 为周期表中第 4 至第 6 族过渡金属原子,

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同, 它们各为氢原子、卤原子、1 至 20
5 个碳原子的烃基、1 至 20 个碳原子的卤代烃基、含硅基、含氧基、含硫基、
含氮基或含磷基, 或者 R^1 至 R^4 的部分相邻基团相互连接, 同与其相连的碳原
子一起至少形成一个环,

X^1 和 X^2 可以相同或不同, 且分别为氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的
10 烃基、1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基或含氮基,

Y 是二价烃基、二价含硅基或二价含锗基;

〔 II 〕能使过渡金属〔 I 〕活化的化合物, 该化合物为选自下列化合物中的
至少一种:

(II-1)有机铝化合物,

(II-2)铝氧烷, 和

15 (II-3)与过渡金属化合物(I)反应形成离子对的化合物;

〔 III 〕细颗粒载体。

本发明的乙烯类聚合物组合物显示出优良的可模塑性, 可以模塑成具有优
良的刚性和机械强度(如耐应力龟裂性)的制品。

20 实施本发明的最佳方式

以下将详细描述本发明的乙烯类聚合物组合物。

本发明的乙烯类聚合物组合物是由乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)形
成的, 其中至少一种乙烯类聚合物是使用茂金属催化剂制备的。

下面叙述该聚合物的各组分。

25

(A)乙烯类聚合物

构成本发明的乙烯类聚合物组合物的乙烯类聚合物(A)是一种乙烯均聚物
或乙烯和含 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物。

3-20 个碳原子的 α -烯烃的例子包括丙烯, 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯, 4-
30 甲基-1-戊烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 1-十二碳烯, 1-十四碳烯, 1-十六碳烯, 1-

十八碳烯，1-二十碳烯及其混合物。

在乙烯类聚合物(A)中，要求由乙烯得到的单元的含量为 60 至 100 % (重量)，更好为 80 至 100 % (重量)，最好为 90 至 100 % (重量)，由 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃得到的单元的含量为 0 至 40 % (重量)，更好为 0 至 20 % (重量)，最好为 0 至 10 % (重量)。

在本发明中，乙烯类聚合物组合物可用 ^{13}C -NMR 谱进行测定。乙烯类聚合物的 ^{13}C -NMR 谱一般是通过测定在直径为 10mm 的样品管中将约 200mg 样品均匀溶解在 1ml 六氯丁二烯中得到的样品溶液而得到的。该测定是在测定温度为 120 °C，测定频率为 25.05MHz，谱宽为 1,500Hz，脉冲重复周期为 4.2 秒以及脉冲宽度为 6 微秒的条件下进行的。

(A-1)乙烯类聚合物(A)的密度(d_A)为 0.96 至 0.98g/cm³，较好为 0.965 至 0.980g/cm³。

在本发明中乙烯类聚合物的密度是用下述方法测得的。将在下述测定熔体流动速率时得到的线料在 120 °C 热处理 1 小时，然后在 1 小时期间逐渐冷却至室温，再用梯度密度管测定密度。

(A-2)乙烯类聚合物(A)的特性粘度(η)为 0.5 至 3.0dl/g(MFR : 1,000 至 0.01g/10min)，较好为 0.8 至 2.0dl/g。

在本发明中，乙烯类聚合物的特性粘度(η)是在 135 °C 蔡烷中测得的。

乙烯类聚合物的熔体流动速率是在 190 °C 2.16kg 负荷下根据 ASTM D 1238-65T 测定的。

乙烯类聚合物(A)较好的是使用茂金属催化剂进行制备，最好的是使用下述的茂金属催化剂进行制备。

(B)乙烯类聚合物

构成本发明的乙烯类聚合物组合物的乙烯类聚合物(B)是一种乙烯均聚物或乙烯和 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物。3-20 个碳原子的 α -烯烃的例子与在乙烯类聚合物(A)中所述的相同。

在乙烯类聚合物(B)中，由乙烯得到的单元的含量为 60 至 100 % (重量)，更好为 80 至 98 % (重量)，最好为 90 至 96 % (重量)，由 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃得到的单元的含量为 1 至 40 % (重量)，更好为 2 至 20 % (重量)，最好为 4 至 10 % (重量)。

(B-1)乙烯类聚合物(B)的密度(d_B)为 0.91 至 0.965g/cm³，较好为 0.915 至 0.960g/cm³，最好为 0.920 至 0.960g/cm³。

(B-2)乙烯类聚合物(B)的特性粘度(η)为 1.0 至 10dl/g(MFR : 35 至

0.003g/10min), 较好为 3.0 至 10dl/g。

乙烯类聚合物(B)较好的是使用茂金属催化剂进行制备, 更好的是使用下述的茂金属催化剂进行制备。

5 乙烯类聚合物的制备

乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)中至少一种是使用茂金属催化剂制备的, 较好的是两种都使用茂金属催化剂制备。

在本发明中, 可以用作茂金属化合物的是载有茂金属化合物的载体, 包括

- 〔 I 〕 具有特定结构的过渡金属化合物;
- 10 〔 II 〕 能使过渡金属〔 I 〕活化的化合物, 该化合物为选自下列化合物中的至少一种:

(II-1)有机铝化合物,

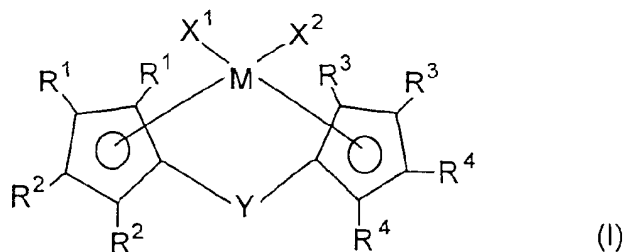
(II-2)铝氧烷, 和

(II-3)与过渡金属化合物(I)反应形成离子对的化合物;

- 15 〔 III 〕 细颗粒载体。

下面叙述用于构成催化剂的组分。

本发明中可以使用的过渡金属化合物〔 I 〕为, 例如, 由下式(I)表示的桥型茂金属化合物:



- 20 其中 M 为周期表中第 4 至第 6 族过渡金属原子, 尤其是钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼或钨, 较好的是钛、锆和铪, 最好的是锆。

取代基 R^1 至 R^4

- 25 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同, 它们各为氢原子、卤原子、1 至 20 个碳原子的可以卤代的烃基、含硅基、含氧基、含硫基、含氮基或含磷基, 或者 R^1 至 R^4 的部分相邻基团相互连接, 同与其相连的碳原子一起至少形成一个环。在上式中, R^1 至 R^4 成对出现, 这表示较好的是这些相同符号的基团(或原子)相互连接形成一个环, 例如较好的是由 R^1 和 R^1 连接形成一个环。

卤原子为氟、氯、溴或碘。

- 30 1 至 20 个碳原子的烃基的实例包括:

烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、环己基、辛基、壬基、十二烷基、二十烷基、降冰片基和金刚烷基；

烯基，如乙烯基、丙烯基和环己烯基；

5 芳烷基，如苄基、苯乙基和苯丙基；和

芳基，如苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲苯基、乙苯基、丙苯基、二苯基、 α -或 β -萘基、甲基萘基、蒎基、菲基、苈基苯基、芘基、茈基、周萘基(phenalenyl)、醋蒎烯基、四氢萘基、2,3-二氢化茛基和联苯基。

这些烃基可以被卤原子取代。

10 由 R^1 至 R^4 连接形成的环的实例包括稠环，如苯环、萘环、二氢茈环和茛环；以及稠环(如苯环、萘环、二氢茈环和茛环)上的氢原子被烷基(如甲基、乙基、丙基和丁基)或卤原子取代的环。

含硅基的例子包括一烃基取代的甲硅烷基，例如甲基甲硅烷基和苯基甲硅烷基；二烃基取代的甲硅烷基，例如二甲基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基；三
15 烃基取代的甲硅烷基，例如三甲基甲硅烷基，三乙基甲硅烷基，三丙基甲硅烷基，三环己基甲硅烷基，三苯基甲硅烷基，二甲基苯基甲硅烷基，甲基二苯基甲硅烷基，三甲苯基甲硅烷基和三萘基甲硅烷基；烃基取代甲硅烷基的甲硅烷基醚，例如三甲基甲硅烷基醚；硅取代的烷基，例如三甲基甲硅烷基甲基；以及硅取代的芳基，例如三甲基甲硅烷基苯基。

20 含氧基的例子包括羟基；烷氧基，例如甲氧基，乙氧基，丙氧基和丁氧基；芳氧基，例如苯氧基，甲基苯氧基，二甲基苯氧基和萘氧基；和芳基烷氧基，例如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含硫基的例子包括那些上述例举的含氧基中氧被硫替代的基团；磺酸根，如甲磺酸根，三氟甲磺酸根，苯基磺酸根，苄基磺酸根，对-甲苯磺酸根，三
25 甲苯磺酸根，三异丁苯磺酸根，对氯苯磺酸根和五氟苯磺酸根；和亚磺酸根，如甲亚磺酸根，苯亚磺酸根，苄基亚磺酸根，对甲苯亚磺酸根，三甲苯亚磺酸根和五氟苯亚磺酸根。

含氮基的例子包括氨基；烷氨基，例如甲氨基，二甲氨基，二乙氨基，二丙氨基，二丁氨基和二环己氨基；和芳氨基或烷芳氨基，例如苯氨基，二苯氨
30 基，二甲苯基氨基，二萘基氨基和甲基苯基氨基。

含磷基的例子包括二甲基膦基和二苯基膦基。

X^1 和 X^2

X^1 和 X^2 可以相同或不同，且分别为氢原子、卤原子、1-20 个碳原子的可

以被卤代的烃基、含氧基、含硫基或含氮基。这些原子和基团与上述 R¹ 至 R⁴ 中所述的相同。

Y

5 Y 是二价烃基、二价含硅基或二价含锆基。

二价烃基的例子包括亚烷基，例如亚甲基，二甲基亚甲基，1,2-亚乙基，二甲基-1,2-亚乙基，1,3-三亚甲基，1,4-四亚甲基，1,2-环亚己基和 1,4-环亚己基，和芳亚烷基，例如二苯基亚甲基和二苯基-1,2-亚乙基。

10 二价含硅基的例子包括烷基亚甲硅基，，烷芳基亚甲硅基，和芳基亚甲硅基，，例如甲基亚甲硅基，，二甲基亚甲硅基，二乙基亚甲硅基，，二(正丙基)亚甲硅基，，二(异丙基)亚甲硅基，，二(环己基)亚甲硅基，，甲基苯基亚甲硅基，，二苯基亚甲硅基，，二(对甲苯基)亚甲硅基，和二(对氯苯基)亚甲硅基，；和烷基 1,2-亚乙硅烷基，烷芳基 1,2-亚乙硅烷基和芳基 1,2-亚乙硅烷基，例如四甲基-1,2-亚乙硅烷基和四苯基-1,2-亚乙硅烷基。

15 二价含锆基的例子包括那些上述二价含硅基中的硅被锆替代的基团。

下面列出的是过渡金属化合物〔I〕的例子。

二氯化二甲基亚甲硅基，双(茛基)合锆，

二溴化二甲基亚甲硅基，双(茛基)合锆，

二甲基亚甲硅基，双(茛基)二甲基合锆，

20 二甲基亚甲硅基，双(茛基)二苯基合锆，

一氯化二甲基亚甲硅基，双(茛基)甲基合锆，

二甲磺酸根二甲基亚甲硅基，双(茛基)合锆，

二(对甲苯磺酸根)二甲基亚甲硅基，双(茛基)合锆，

二(三氟甲磺酸根)二甲基亚甲硅基，双(茛基)合锆，

25 三氟甲磺酸根二甲基亚甲硅基，双(茛基)合锆，

二氯化二甲基亚甲硅(茛基)(环戊二烯基)合锆，

二氯化二甲基亚甲硅基，双(2-甲基茛基)合锆，

二氯化二甲基亚甲硅基，-双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆，

二氯化二甲基亚甲硅基，(茛基)(苄基)合锆，

30 二氯化二甲基亚甲硅基，(环戊二烯基)(苄基)合锆，

二氯化二甲基亚甲硅基，双(苄基)合锆，

二氯化二苯基亚甲硅基，双(茛基)合锆，

二氯化甲基苯基亚甲硅基，双(茛基)合锆，

亚乙基双(茛基)二甲基合锆，

- 二氯化亚乙基双(茛基)合锆,
 二(三氟甲磺酸根)亚乙基双(茛基)合锆,
 二(甲磺酸根)亚乙基双(茛基)合锆,
 二(对甲苯磺酸根)亚乙基双(茛基)合锆,
 5 二(对氯苯磺酸根)亚乙基双(茛基)合锆,
 二氯化亚异丙基双(环戊二烯基)(茛基)合锆,
 二氯化亚异丙基双(环戊二烯基)(茛基)合锆,
 二氯化亚异丙基(4-甲基环戊二烯基)(2-甲基茛基)合锆,
 二氯化亚异丙基(3-叔丁基环戊二烯基)(茛基)合锆,
 10 二氯化二甲基亚甲硅基, 双(4,5-苯并茛基)合锆,
 二氯化二甲基亚甲硅基, 双(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,
 二氯化二甲基亚甲硅基, (2-甲基-4,5-苯并茛基)(2,7-二叔丁基茛基)合锆,
 二氯化亚乙基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,
 二氯化亚甲基双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,
 15 二氯化亚乙基双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,
 二氯化亚甲基双(2-乙基-4-苯基茛基)合锆,
 二氯化亚甲基双(2-乙基-4-(α -萘基)茛基)合锆,
 二氯化亚乙基双(2-乙基-4-苯基茛基)合锆,
 二氯化亚乙基双(2-乙基-4-(α -萘基)茛基)合锆,
 20 二氯化亚乙基双(2-正丙基-4-(α -萘基)茛基)合锆,
 二氯化亚乙基双(2,4,7-三甲基茛基)合锆,
 二氯化亚异丙基双(2,4,7-三甲基茛基)合锆。

作为能使过渡金属化合物〔I〕活化的化合物〔II〕(下文中有时称作“组分〔II〕”), 可以使用选自下列化合物中的至少一种化合物:

- 25 (II-1)有机铝化合物,
 (II-2)铝氧烷, 和
 (II-3)与过渡金属化合物(I)反应形成离子对的化合物。

有机铝化合物(II-1)(下文中有时称作“组分(II-1)”)可用, 例如, 下式(i)表示:



其中, R^a 是 1-12 个碳原子的烃基, X 是卤原子或氢原子, n 是 1-3。

在上式(i)中, R^a 是 1-12 个碳原子的烃基, 例如烷基, 环烷基或芳基。具体实例包括甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 异丁基, 戊基, 己基, 辛基, 环戊基, 环己基, 苯基和甲苯基。

此类有机铝(II-1)的实例包括:

三烷基铝, 如三甲基铝, 三乙基铝, 三异丙基铝, 三异丁基铝, 三辛基铝和三-2-乙基己基铝;

烯基铝, 如异戊二烯基铝;

5 二烷基铝卤化物, 如一氯二甲基铝, 一氯二乙基铝, 一氯二异丙基铝, 一氯二异丁基铝和一溴二甲基铝;

倍半卤化烷基铝, 如倍半氯甲基铝, 倍半氯乙基铝, 倍半氯异丙基铝, 倍半氯丁基铝和倍半溴乙基铝;

10 二卤化烷基铝, 如二氯甲基铝, 二氯乙基铝, 二氯异丙基铝和二溴乙基铝, 以及

氢化烷基铝, 如氢化二乙基铝, 氢化二异丁基铝。

由如下通式(ii)表示的化合物也可用作有机铝化合物(II-1):



15 其中 R^a 如上所述, Y 是 $-OR^b$ 基、 $OSiR^c_3$ 基、 $OAIR^d_2$ 基、 NR^e_2 基、 SiR^f_3 基或 $N(R^g)AIR^h_2$ 基; n 是1或2, R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^h 分别是甲基、乙基、异丙基、异丁基、环己基、苯基等; R^e 是氢原子、甲基、乙基、异丙基、苯基、三甲基甲硅烷基等, R^f 和 R^g 分别是甲基、乙基等。

这类有机铝化合物包括:

20 (1) 通式为 $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 的化合物, 例如二甲基甲氧基铝、二乙基乙氧基铝和二异丁基甲氧基铝;

(2) 通式为 $R^a_nAl(OSiR^c_3)_{3-n}$ 的化合物, 例如 $(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_3)$ 和 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(C_2H_5)_3)$;

(3) 通式为 $R^a_nAl(OAIR^d_2)_{3-n}$ 的化合物, 例如 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 和 $(iso-C_4H_9)_2AlOAl(iso-C_4H_9)_2$;

25 (4) 通式为 $R^a_nAl(NR^e_2)_{3-n}$ 的化合物, 例如 $(CH_3)_2AlN(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlNH(CH_3)$ 、 $(CH_3)_2AlNH(C_2H_5)$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(Si(CH_3)_2)$ 和 $(iso-C_4H_9)_2AlN(Si(CH_3)_2)$;

(5) 通式为 $R^a_nAl(SiR^f_3)_{3-n}$ 的化合物, 例如 $(iso-C_4H_9)_2AlSi(CH_3)_3$;和

30 (6) 通式为 $R^a_nAl(N(R^g)AIR^h_2)_{3-n}$ 的化合物, 例如 $(C_2H_5)_2AlN(CH_3)Al(C_2H_5)_2$ 和 $(iso-C_4H_9)_2AlN(C_2H_5)Al(iso-C_4H_9)_2$ 。

在这些化合物中, 用通式 R^a_3Al 、 $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 和 $R^a_nAl(OAIR^d_2)_{3-n}$ 表示的化合物是优选的, 特别优选的是上述通式中 R^a 是异烷基且 n 为2的化合物。

有机铝化合物(II-1)可以组合使用。

铝氧烷(II-2)(下文中有时称作“组分(II-2)”)可以是通常已知的可溶于苯的

铝氧烷，或者是在日本专利公开 276807 / 1990 中揭示的不溶于苯的有机铝氧基化合物。

铝氧烷可用，例如，下列方法制备。

5 (1)将有机铝化合物(如三烷基铝)加入含吸附水的化合物或含结晶水的盐(水合氯化镁、水合硫酸铜、水合硫酸铝、水合硫酸镍或水合氯化铈)的烃类介质悬浮液中，使有机铝化合物与吸附水或结晶水反应。

(2)使水、冰或水蒸汽直接作用于介质(如苯、甲苯、乙醚或四氢呋喃)中的有机铝化合物(如三烷基铝)。

10 (3)使有机氧化锡(如二甲基氧化锡或二丁基氧化锡)与介质(如癸烷、苯或甲苯)中的有机铝化合物(如三烷基铝)反应。

铝氧烷可以含少量的有机金属成分。另外也可以从回收的铝氧烷溶液中蒸掉溶剂或未反应的有机铝化合物，再将剩余物溶解于溶剂中。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物的实例与在有机铝化合物(II-1)中所述的那些相同。

15 其中特别优选的是三烷基铝和三环烷基铝。

这些有机铝化合物可以组合使用。

20 用于制备铝氧烷的溶剂的例子包括芳烃，如苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯和甲基·异丙基苯；脂肪烃，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷；脂环烷，如环戊烷、环己烷、环辛烷和甲基环戊烷；石油馏分，如汽油、煤油和瓦斯油；以及上述芳烃、脂肪烃和脂环烃的卤化物，特别是氯化物和溴化物。也可使用醚类如乙醚和四氢呋喃。在这些溶剂中，特别优选的是芳烃类。

25 在不溶于苯的有机铝氧基化合物中，在 60 °C 时可溶于苯的 Al 组分的含量不大于 10 %，较好为不大于 5 %，最好为不大于 2 %，以 Al 原子计，该化合物不溶于或几乎不溶于苯。

30 有机铝氧基化合物在苯中的溶解度可用下述方法测定。将对应于 100mg·atom Al 的有机铝氧化合物悬浮在 100ml 苯中，在 60 °C 搅拌混合 6 小时。然后将得到的混合物用装有夹套的 G-5 玻璃滤器在 60 °C 进行热过滤。该分离在滤器上的固体用 60 °C 50ml 的苯洗涤四次。然后，测定在所有滤液中存在的 Al 原子的量(x mmol)，以确定在苯中的溶解度(x %)。

与过渡金属化合物(I)反应形成离子对的化合物(II-3)(下文中有时称为“组分(II-3)”)包括路易斯酸、离子化合物和碳硼烷化合物，这些化合物描述于日本专利公开 No.501950/1989 和 No.502036/1989、No.179005/1991、No.179006/1991、No.207703/1991 和 No.207704/1991 以及美国专利 5,321,106

中。

路易斯酸的实例包括三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼、三(3,5-二甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、 $MgCl_2$ 、 Al_2O_3 和 $SiO_2-Al_2O_3$ 。

- 5 离子化合物的实例包括四(五氟苯基)硼酸三苯基碳铵盐,四(五氟苯基)硼酸三正丁基铵,四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺铵盐和四(五氟苯基)硼酸二茂铁。

10 碳硼烷化合物的实例包括十硼烷,1-碳十一硼烷,(1-碳十二)硼酸二(正丁基)铵,(7,8-二碳十一)硼酸三(正丁基)铵和(十三氢化-7-碳十一)硼酸三(正丁基)铵。

组分(II-3)可以两种或两种以上组合使用。

作为能使过渡金属化合物〔I〕活化的化合物〔II〕,组分(II-1)、组分(II-2)和组分(II-3)可以组合使用。

15 在本发明中可以使用的载体〔III〕为颗粒直径为10至300 μm ,较好为20至200 μm 的粒状或细颗粒固体。

20 作为载体,较好的是使用多孔无机氧化物。这些氧化物的实例包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 及其混合物,如 SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 和 SiO_2-TiO_2-MgO 。其中,较好的是含 SiO_2 和/或 Al_2O_3 作为其主要成分的载体。

上述无机氧化物可以含有少量碳酸盐成分、硫酸盐成分、硝酸盐成分和氧化物成分,例如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O 。

25 载体〔III〕的性能取决于载体的种类及其制备方法,但在本发明中较好的是使用比表面积为50至1,000 m^2/g ,最好为100至700 m^2/g ,孔容为0.3至2.5 cm^3/g 的载体。

无机载体可以在100至1,000 $^{\circ}C$ (最好为150至700 $^{\circ}C$)的温度下焙烧之后任选使用。

30 载体〔III〕上吸附水的量较好为小于1.0%(重量),最好为小于0.5%(重量),表面羟基的量较好为不小于1.0%(重量),更好为1.5至4.0%(重量),特别好为2.0至3.5%(重量)。

在载体上吸附水的量(%(重量))可以通过测定载体在200 $^{\circ}C$ 常压下氮气流中干燥4小时之后其重量的损失而确定。

载体中表面羟基的量(%(重量))用下述方法测定,在200 $^{\circ}C$ 常压下氮气流中

已干燥 4 小时的载体的重量取作 X(g), 在 1,000 °C 焙烧 20 小时去除表面羟基的载体的重量取作 Y(g)。表面羟基的量根据下式计算:

$$\text{表面羟基的量(\%重量)} = \{(X-Y)/X\} \times 100$$

有机化合物也可用作载体(III)。例如可以使用主要由 2 至 14 个碳原子的 α -
5 烯烃(如乙烯、丙烯、1-丁烯和 4-甲基-1-戊烯)产生的(共)聚合物或者主要由乙
烯基环己烷或苯乙烯产生的(共)聚合物。

用于制备乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物的较好的催化剂是载有茂金属
催化剂的载体(固体催化剂), 其中过渡金属化合物〔I〕和组分(II)负载在载体
〔III〕上。

10 固体催化剂可以通过使组分〔I〕、组分〔II〕和组分〔III〕以任意的
次序接触而制备, 但较好的是组分〔II〕先与载体〔III〕接触, 然后与过渡
金属〔I〕接触。

这些组分在惰性烃溶剂中接触。在此可以使用的溶剂的实例包括脂族烃,
如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和十六烷; 脂环烃,
15 如环戊烷、环己烷、甲基环戊烷和环辛烷; 芳烃, 如苯、甲苯和二甲苯; 卤代
烃, 如氯化乙烯、氯苯和二氯甲烷; 石油馏分, 如汽油、煤油和瓦斯油; 及其
混合物。

为了从上述组分制备催化剂, 过渡金属化合物〔I〕的用量为 5×10^{-6}
至 5×10^{-4} mol, 较好为 10^{-5} 至 2×10^{-4} mol, 以 1g 载体〔III〕计。组
20 分〔II〕的用量要使组分〔II〕中的铝或硼对过渡金属化合物〔I〕中的过渡
金属的原子比(AI 或 B/过渡金属)一般达到 10 至 500, 较好为 20 至 200。当有
机铝化合物(II-1)和铝氧烷(II-2)用作组分〔II〕时, 要求它们的用量使组分(II-1)
中的铝原子(AI-1)对组分(II-2)的铝原子(AI-2)的原子比(AI-1/AI-2)达到 0.02 至
3, 较好为 0.05 至 1.5。

25 这些组分通常在 -50 °C 至 150 °C, 较好为 -20 °C 至 120 °C 的温度下接触通常
为 1 分钟至 50 小时, 较好为 10 分钟至 25 小时。

在上述制备的固体催化剂中, 过渡金属化合物〔I〕的负载量较好为 $5 \times$
 10^{-6} 至 5×10^{-4} g-atom, 更好为 10^{-5} 至 2×10^{-4} g-atom, 以过渡金属原子计, 以
1g 载体〔III〕为基准。组分〔II〕的负载量较好为 10^{-3} 至 5×10^{-2} g-atom,
30 更好为 2×10^{-3} 至 2×10^{-2} g-atom, 以铝原子计, 以 1g 载体〔III〕为基准。

在使用乙烯的(共)聚合反应中, 固体催化剂可以直接使用, 但也可以通过
将烯烃在固体催化剂上预聚而得到的预聚催化剂的形式使用。

预聚催化剂可以在上述组分〔I〕至组分〔III〕的存在下通过使烯烃预聚
合并且通常在惰性烃溶剂中制备。较好的是固体催化剂由组分〔I〕至组分

〔 III 〕生成。除固体催化剂外，还可加入组分〔 II 〕。

在预聚反应中，过渡金属化合物〔 I 〕的用量通常为 5×10^{-6} 至 5×10^{-4} mol，较好为 10^{-5} 至 2×10^{-4} mol，以 1g 载体〔 III 〕计。组分〔 II 〕的用量要使组分〔 II 〕中的铝或硼对过渡金属化合物〔 I 〕中的过渡金属的原子比(AI 5 或 B/过渡金属)一般达到 10 至 500，较好为 20 至 200。当有机铝化合物(II-1)和铝氧烷(II-2)用作组分〔 II 〕时，要求它们的用量使组分(II-1)中的铝原子(AI-1)对组分(II-2)的铝原子(AI-2)的原子比(AI-1/AI-2)达到 0.02 至 3，较好为 0.05 至 1.5。

在预聚反应体系中，要求过渡金属化合物〔 I 〕或由这些组分生成的固体 10 催化剂的浓度(过渡金属/1 升聚合反应体积)通常为 10^{-6} 至 2×10^{-2} mol/升，较好为 5×10^{-5} 至 10^{-2} mol/升。

预聚反应通常在 -20°C 至 60°C ，较好为 0 至 50°C 的温度下通常进行 0.5 至 100 小时，较好的是进行 1 至 50 小时。

作为用于预聚反应的烯烃，可以使用乙烯和上述 3 至 20 个碳原子的 α -烯 15 烃。这些烯烃可以进行共聚合。

为了制备预聚的催化剂，可以将烯烃导入通过使用惰性烃溶剂制得的固体 催化剂悬浮液中，或者也可以在将固体催化剂从惰性烃溶剂悬浮液中分离之后，将固体催化剂再悬浮在惰性烃溶剂中，并将烯烃导入得到的悬浮液中。更 详细地，预聚的催化剂可以用，例如，下述方法制备。

20 将载体〔 III 〕悬浮在惰性烃中。向该悬浮液中，加入组分〔 II 〕(例如组 分(II-2))，使它们在给定的时间内反应。然后，去除上层清液，将得到的固体 组分再悬浮在惰性烃中。向该体系中，加入过渡金属化合物〔 I 〕，使反应在 给定的时间内进行。然后，去除上层清液，得到固体催化剂。

25 然后，将该固体催化剂加入含有机铝化合物(组分(II-1))惰性烃中。向该体 系中，导入烯烃以进行聚合反应。这样，得到预聚的催化剂。

要求通过该预聚反应，生成烯烃聚合物(预聚物)的量为 0.1 至 500g，较好 为 0.2 至 300g，更好为 0.5 至 200g，以 1g 载体〔 III 〕计。

30 在如此得到的预聚的催化剂中，要求过渡金属化合物〔 I 〕的负载量约为 5×10^{-6} 至 5×10^{-4} g·atom，更好为 10^{-5} 至 2×10^{-4} g·atom，以过渡金属原子计， 以 1g 载体〔 III 〕为基准，并要求组分〔 II 〕的负载量使组分〔 II 〕中的铝 或硼对过渡金属原子的摩尔比， AI 或 B/过渡金属，达到 5 至 200，较好为 10 至 150。

预聚反应可以分批或连续的方法进行，可以在减压、常压或加压的条件下 进行。

在预聚反应中，要求预聚物的特性粘度(η)(在 135 °C 萘烷中测定)为 0.2 至 7dl/g 左右，较好为 0.5 至 5dl/g 左右，该预聚物通过在体系中使氢同时存在的情况下而生成。

在乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)的制备中，乙烯是在固体催化剂或预聚催化剂的存在下聚合或与另外的 α -烯烃共聚合。

该聚合反应可以用任何液相聚合方法(如悬浮聚合方法或溶液聚合方法)或气相聚合方法进行。另外该聚合反应可以分批、半连续或连续的方法进行。

在液相聚合反应方法中，可以使用惰性烃溶剂，其实例包括在制备催化剂中所示的相同溶剂。

在聚合反应中，要求固体催化剂或预聚催化剂的用量使聚合反应体积中过渡金属的浓度(过渡金属/聚合反应体积-升)通常为 10^{-8} 至 10^{-3} g·atom/升，较好为 10^{-7} 至 10^{-4} g·atom/升。

在使用预聚催化剂的聚合反应中，可以加入组分(II)。组分〔 II 〕的用量要使组分〔 II 〕中的铝或硼对聚合反应中所用的过渡金属原子的原子比， Al 或 B/过渡金属，达到 5 至 300，较好为 10 至 200，最好为 15 至 150。

聚合反应可以在通常为-50 至 200 °C，较好为 0 至 100 °C 的温度，通常为常压至 100kg/cm²，较好为常压至 50kg/cm² 的压力下进行。聚合反应可以在不同的反应条件下分两步或更多步进行。

当乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)以悬浮聚合反应方法制备时，在各种情况下聚合反应温度为 0 至 200 °C，较好为 20 至 150 °C。在溶液聚合反应方法中，在各种情况下聚合反应温度为 50 至 120 °C，较好为 60 至 110 °C。

得到的乙烯类聚合物的分子量可以通过使聚合反应体系中存在氢，或者改变聚合反应温度或聚合反应压力而加以控制。

25 乙烯类聚合物组合物

本发明的乙烯类聚合物组合物包括乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)。在该组合物中，乙烯类聚合物(A)含量为 20 至 90 % (重量)，较好为 30 至 80 % (重量)，最好为 40 至 75 % (重量)，乙烯类聚合物(B)的含量为 80 至 10 % (重量)，较好为 20 至 70 % (重量)，最好为 25 至 60 % (重量)。

30 乙烯类聚合物组合物是由乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)生成的，所述乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)具有以下性能：乙烯类聚合物(A)的密度(d_A)对乙烯类聚合物(B)的密度(d_B)之比， d_A/d_B ，大于 1，较好为大于 1 但不大于 1.2，最好为 1.005 至 1.08。

本发明的乙烯类聚合物组合物具有下列性能：

(1)密度为 0.940 至 0.970g/cm³，较好为 0.945 至 0.970g/cm³，更好为 0.950 至 0.965g/cm³。

(2)熔体流动速率(MFR)为 0.005 至 20g/10min，较好为 0.008 至 8g/10min，最好为 0.01 至 1.5g/10min。

5 (3)该乙烯类聚合物组合物的熔融张力(MT)和熔体流动速率(MFR)满足下列关系式：

$$\log (MT) \geq -0.4 \log (MFR) + 0.70 .$$

与熔体流动速率(MFR)满足上述关系式的乙烯类聚合物组合物的熔融张力要求为 1 至 100g，更好为 2 至 50g。

10 当熔融的样品以恒定的速度受到拉伸时以给出的应力测出熔融张力(MT)。在本发明中，具体地说，当用 MT 测定机(由 Toyo Seiki Seisakusho 制造)在树脂温度为 190℃，挤出速度为 15mm/min，卷绕速度为 10 至 20m/min，喷嘴直径为 2.09mmφ 及喷嘴长度为 8mm 的条件下拉伸熔融的样品(乙烯类聚合物组合物)时以给出的应力测出熔融张力。

15 (4)径向熔胀比超过 1.35，最好为大于 1.35 而不大于 1.65。

具有上述径向熔胀比的乙烯类聚合物组合物具有优良的可模塑性。例如，通过吹塑该乙烯类聚合物组合物，可以得到具有高强度的瓶子，这是因为其截坯口部分形状良好。并且，由于瓶子(中空模塑制品)的壁厚分布可以变小，因此产品单位面积的质量可以减小。如果产品的质量相同，则可以得到具有更高的弯曲强度的瓶子。

乙烯类聚合物组合物的熔胀比可用下述得到测定。

20 在毛细管仪(Capillograph-1B)(筒体直径：10mm，由 Toyo Seiki Seisakusho 制造)中装一个管状喷嘴(内径(D₀)：3mm，外径：4mm，长度：10mm)，将筒体(待装样品)加热至 200℃并保持在该温度下。向该筒体中加入 10g 样品。
25 然后，装上活塞，进行脱气，接着预热 6 分钟。预热之后，将该样品分别以 10、20、30、50 和 75(mm/min)的活塞速度挤塑。用激光测定挤出的线料在喷嘴端部以下 15mm 处的直径(D_i)。

30 在半对数纸上以在各活塞速度下测得的线料直径(D_i)与管状喷嘴直径(D₀)之比(SR_i=D_i/D₀)对活塞速度作图，得到曲线。从该曲线上，读出对应于活塞速度为 50mm/min 的 SR 值，该值即取作熔胀比。也可以得到对应于该活塞速度的样品的剪切速率。

在本发明的乙烯类聚合物组合物中可以加入各种添加剂，如耐候稳定剂、热稳定剂、抗静电剂、防滑剂、防粘剂、消雾剂、润滑剂、颜料、染料、成核剂、增塑剂、防老剂、盐酸吸收剂和抗氧化剂，只要不影响本发明的目的即可。

本发明的乙烯类聚合物组合物可以通过用已知的方法共混乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)进行制备, 或者也可以通过聚合反应直接制备。

下面给出一些共混方法。

5 (1)用挤塑机、捏合机等共混乙烯类聚合物(A)、乙烯类聚合物(B)和, 如果需要, 其它组分。

(2)将乙烯类聚合物(A)、乙烯类聚合物(B)和, 如果需要, 其它组分溶解在适宜的良溶剂(例如烃溶剂, 如己烷、庚烷、癸烷、环己烷、苯、甲苯或二甲苯)中, 然后除去溶剂。

10 (3)将乙烯类聚合物(A)、乙烯类聚合物(B)和, 如果需要, 其它组分分别溶解在适宜的良溶剂中, 然后混合所得到的溶液, 再去除溶剂。

(4)结合上述方法(1)至(3)进行共混。

15 为了通过聚合反应直接制备含有乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B)的乙烯类聚合物组合物, 例如, 上述聚合反应可以在不同的反应条件下分两步或更多步进行, 以制备乙烯类聚合物(A)和乙烯类聚合物(B), 由此制备乙烯类聚合物组合物。

20 本发明的乙烯类聚合物组合物具有优良的可模塑性, 所以它通过各种模塑(或成型)方法, 如吹塑、真空或加压成型、吹胀成型、挤塑和发泡成型, 成型成各种制品而广泛应用, 例如工业化学品容器、圆桶、瓶等、吹胀薄膜和管材。这样制成的成型制品, 如工业化学品容器、圆桶和瓶, 具有优良的机械强度以及刚性。

发明的效果

25 本发明的乙烯类聚合物组合物显示出优良的可模塑性, 可以成型成具有优良的刚性和机械强度(如耐应力龟裂性)的制品。

实施例

参照如下的实施例对本发明作进一步的描述, 但应理解本发明并不受这些实施例的限制。

在本发明中, 乙烯类聚合物组合物的性能用下述方法评价。

30

悬臂梁式冲击强度(IZ)

悬臂梁式冲击试验是根据 JIS K 7110 进行的。试验温度为-30℃。

ESCR(耐环境应力开裂性)测定

ESCR 是根据 ASTM D 1693 进行的。

测定条件

- 5 温度: 50 °C
表面活性剂: Antalox CO-630
表面活性剂的浓度: 10 %

合成实施例 1

10 制备固体催化剂(a)

将 5.0g 在 250 °C 已干燥 10 小时的二氧化硅悬浮在 80ml 甲苯中, 将得到的悬浮液冷却至 0 °C。然后, 在 1 小时期间向该悬浮液中滴加 28.7ml 的甲基铝氧烷(Al: 1.33mol/升)的甲苯溶液。在滴加期间, 体系的温度保持在 0 °C。接着使反应在 0 °C 进行 30 分钟。然后将体系的温度在 1.5 小时期间升至 95 °C, 在
15 该温度下使该反应进行 4 小时。随后, 将体系冷却至 60 °C, 通过滗析去除上层清液。

得到的固体组分用甲苯洗涤两次, 再悬浮在 80ml 甲苯中。在室温下向该体系中加入 100ml 二氯化亚乙基双(茛基)合锆(Zr:0.00192mmol/ml)的甲苯溶液。使该反应在 80 °C 再进行 2 小时。然后, 去除上层清液。残余物用己烷洗
20 涤三次, 得到每 1g 催化剂含 2.4mg 锆的固体催化剂(a)。

制备预聚催化剂(A)

在 200ml 己烷中, 悬浮 7g 上述制备的固体催化剂(a)。向该体系中加入 9.5ml 三异丁基铝(1mmol/ml)的癸烷溶液, 乙烯的预聚反应在 35 °C 进行 2 小时, 得
25 到每 1g 固体催化剂含 2.2mg 锆并含 3g 作为预聚物的乙烯类聚合物的预聚催化剂(A)。

合成实施例 2

制备固体催化剂(b)

30 用与合成实施例 1 中相同的方法得到固体催化剂(b), 除了使用 86ml 二氯化二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆(Zr:0.00223mmol/ml)的甲苯溶液替代二氯化亚乙基双(茛基)合锆的甲苯溶液。

制备预聚催化剂(B)

用与制备预聚催化剂(A)相同的方法得到每 1g 固体催化剂含 2.0mg 锆并含

3g 作为预聚物的乙烯类聚合物的预聚催化剂(B), 除了使用固体催化剂(b)替代固体催化剂(a), 以及预聚时间改为 1.5 小时。

合成实施例 3

5 制备固体催化剂(c)

用与合成实施例 1 中相同的方法得到固体催化剂(c), 除了使用 24ml 二氯化双(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆(Zr:0.00778mmol/ml)的甲苯溶液替代二氯化亚乙基双(茛基)合锆的甲苯溶液。

制备预聚催化剂(C)

10 用与制备预聚催化剂(A)相同的方法得到每 1g 固体催化剂含 2.3mg 锆并含 3g 作为预聚物的乙烯类聚合物的预聚催化剂(C), 除了使用固体催化剂(c)替代固体催化剂(a)。

合成实施例 4

15 制备固体催化剂(d)

用与合成实施例 1 中相同的方法得到固体催化剂(d), 除了使用 22ml 二氯化(环戊二烯基)(五甲基环戊二烯基)合锆(Zr:0.00851mmol/ml)的甲苯溶液替代二氯化亚乙基双(茛基)合锆的甲苯溶液。

制备预聚催化剂(D)

20 用与制备预聚催化剂(A)相同的方法得到每 1g 固体催化剂含 2.3mg 锆并含 3g 作为预聚物的乙烯类聚合物的预聚催化剂(D), 除了使用固体催化剂(d)替代固体催化剂(a)。

制备实施例 1

25 制备乙烯类聚合物(1)

向一个 2 升的用氮气彻底吹扫过的不锈钢高压釜中加入 1 升己烷。将体系的温度设置在 70 °C, 用乙烯替代高压釜中的氮气。然后向该高压釜中加入 1.5ml 三异丁基铝(1mmol/ml)的癸烷溶液和 0.01mmol(以锆原子计)预聚催化剂(A)。

30 向该高压釜中, 加入 1,500Nml 氢, 然后通入乙烯, 在 8kg/cm²-G 的总压力下引发聚合反应。体系的温度立即升至 80 °C。

然后, 仅补充乙烯以保持 8kg/cm²-G 的总压力, 聚合反应在 80 °C 进行 1.5 小时。聚合反应完成之后, 过滤得到的聚合物, 在 80 °C 干燥过夜。这样, 得到 284g 乙烯类聚合物(1)(乙烯均聚物)。

乙烯类聚合物(1)的密度为 0.972g/cm³, (η)为 1.3dl/g, MFR 为

18.5g/10min。

制备实施例 2

制备乙烯类聚合物(2)

5 用与制备实施例 1 中相同的方法进行乙烯聚合反应，除了氢的加入量改为 1,000Nml。这样，得到 446g 乙烯类聚合物(2)(乙烯均聚物)。

乙烯类聚合物(3)的密度为 0.964g/cm^3 ， (η) 为 1.71dl/g ，MFR 为 1.90g/10min 。

10 制备实施例 3

制备乙烯类聚合物(3)

用与制备实施例 1 中相同的方法进行乙烯聚合反应，除了不加入氢。这样，得到 572g 乙烯类聚合物(3)(乙烯均聚物)。

15 乙烯类聚合物(2)的密度为 0.951g/cm^3 ， (η) 为 4.0dl/g ，MFR 为 0.002g/10min 。

制备实施例 4

制备乙烯类聚合物(4)

20 向一个 2 升的用氮气彻底吹扫过的不锈钢高压釜中加入 1 升己烷。将体系的温度设置在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ ，用乙烯替代高压釜中的氮气。

然后向该高压釜中加入 40ml 1-己烯、1.5ml 三异丁基铝(1mmol/ml)的癸烷溶液和 0.0025mmol(以锆原子计)预聚催化剂(A)。向该高压釜中，再通入乙烯，在 $8\text{kg/cm}^2\text{-G}$ 的总压力下引发聚合反应。体系的温度立即升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。

25 然后，补充乙烯以保持 $8\text{kg/cm}^2\text{-G}$ 的总压力，聚合反应在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 1.5 小时。聚合反应完成之后，过滤得到的聚合物，在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜。这样，得到 437g 乙烯类聚合物(4)(乙烯/己烯共聚物)。

在乙烯类聚合物(4)中，由 1-己烯得到的单元的含量为 3.0 % (摩尔)。该乙烯类聚合物的密度为 0.925g/cm^3 ， (η) 为 3.2dl/g ，MFR 为 0.01g/10min 。

30 制备实施例 5

制备乙烯类聚合物(5)

用与制备实施例 4 中相同的方法进行乙烯聚合反应，除了加入 5ml 1-己烯和加入 500Nml 氢。这样，得到 212g 乙烯类聚合物(5)(乙烯/己烯共聚物)。

该乙烯类聚合物的密度为 0.956g/cm^3 ， (η) 为 1.8dl/g ，MFR 为 1.0g/10min 。

制备实施例 6

制备乙烯类聚合物(6)

5 用与制备实施例 4 中相同的方法进行乙烯聚合反应, 除了 1-己烯的加入量改为 10ml。这样, 得到 332g 乙烯类聚合物(6)(乙烯/己烯共聚物)。

乙烯类聚合物(2)的密度为 0.938g/cm^3 , (η)为 3.0dl/g , MFR 为 0.01g/10min 。

实施例 1

10 制备乙烯类聚合物组合物(1)

将 35 克在制备实施例 1 中得到的乙烯类聚合物(1)、15 克在制备实施例(3)中得到的乙烯类聚合物(3)、0.05 克酚热稳定剂(Irganox 1076, 由 Ciba-Geigy Corporation 购得)和 0.025 克磷热稳定剂(Irgafos 168, 由 Ciba-Geigy Corporation 购得)进行干混, 然后在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 用一台分批式捏合机(Laboplastomill, 由 Toyo
15 Seiki Seisakusho K. K.制造)进行熔融捏合。

得到的乙烯类聚合物组合物(1)的密度为 0.966g/cm^3 , MFR 为 2.2g/10min 。结果列于表 1 中。

实施例 2

20 制备乙烯类聚合物组合物(2)

用与实施例 1 中相同的方法得到乙烯类聚合物组合物(2), 除了使用乙烯类聚合物(2)替代乙烯类聚合物(1), 以及使用乙烯类聚合物(4)替代乙烯类聚合物(3)。

25 得到的乙烯类聚合物组合物(2)的密度为 0.951g/cm^3 , MFR 为 0.61g/10min 。结果列于表 1 中。

实施例 3

制备乙烯类聚合物组合物(3)

30 向一个 2 升的用氮气彻底吹扫过的不锈钢高压釜中加入 1 升己烷。将体系的温度设置在 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 用乙烯替代高压釜中的氮气。然后向该高压釜中加入 1.5ml 三异丁基铝(1mmol/ml)的癸烷溶液和 0.005mmol (以锆原子计)预聚催化剂(B)。向该高压釜中, 再通入乙烯, 在 $8\text{kg/cm}^2\text{-G}$ 的总压力下引发聚合反应。体系的温度立即升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。然后, 仅补充乙烯以保持 $8\text{kg/cm}^2\text{-G}$ 的总压力, 聚合反应在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 0.5 小时(称为步骤(i))。

聚合反应完成之后，停止加入乙烯。然后，加入乙烯和氢的混合气体(氢含量为 0.7%(摩尔))以使聚合反应在 80 °C 进行 1 小时(称为步骤(ii))。

聚合反应完成之后，过滤得到的聚合物，在 80 °C 干燥过夜。这样，得到 264g 乙烯类聚合物组合物(3)。

5 将 50 克乙烯类聚合物组合物(3)、0.05 克酚热稳定剂(Irganox 1076，由 Ciba-Geigy Corporation 购得)和 0.025 克磷热稳定剂(Irgafos 168，由 Ciba-Geigy Corporation 购得)进行干混合，然后在 200 °C 用一台分批式捏合机(Laboplastomill，由 Toyo Seiki Seisakusho K. K.制造)进行熔融捏合。

得到的乙烯类聚合物组合物(3)的密度为 0.958g/cm³，MFR 为
10 0.02g/10min(特性粘度(η)为 3.57dl/g)。

作为仅操作步骤(i)的结果，得到 106g 密度为 0.941g/cm³，特性粘度(η)为 6.83dl/g 的乙烯类聚合物。由该结果算出通过步骤(ii)得到的乙烯类聚合物的密度、特性粘度(η)和量分别为 0.970g/cm³、1.38dl/g(MFR：5.6g/10min)和 158g。结果列于表 1 中。

15

实施例 4

制备乙烯类聚合物组合物(4)

用与实施例 3 中相同的方法进行聚合反应，除了在步骤(i)中使用乙烯和 1-丁烯的混合气体(1-丁烯的含量为 0.476 % (摩尔))替代乙烯，聚合反应时间改为
20 0.2 小时(称为步骤(iii))，在步骤(ii)中，使用氢含量为 1.9 % (摩尔)的混合气体作为乙烯和氢的混合气体，聚合反应时间改为 1.3 小时(称为步骤(iv))。

聚合反应完成之后，过滤得到的聚合物，在 80 °C 干燥过夜。这样，得到 250g 乙烯类聚合物组合物(4)。

用与实施例 3 中相同的方法将乙烯类聚合物组合物(4)与稳定剂熔融捏
25 合。

得到的乙烯类聚合物组合物(4)的密度为 0.962g/cm³，MFR 为 0.12g/10min(特性粘度(η)为 2.43dl/g)。

作为仅操作步骤(iii)的结果，得到 75g 密度为 0.939g/cm³，特性粘度(η)为 5.80dl/g 的乙烯类聚合物。由该结果算出通过步骤(iv)得到的乙烯类聚合物的密度、特性粘度(η)和量分别为 0.972g/cm³、1.00dl/g(MFR：50g/10min)和 175g。
30 结果列于表 1 中。

对照例 1

制备乙烯类聚合物组合物(7)

用与实施例 1 中相同的方法得到乙烯类聚合物组合物(7), 除了使用 30g 乙烯类聚合物(5)替代乙烯类聚合物(1), 以及使用 20g 乙烯类聚合物(6)替代乙烯类聚合物(3)。

得到的乙烯类聚合物组合物(7)的密度为 0.951g/cm^3 , MFR 为 5 0.5g/10min。结果列于表 1 中。

表 1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对照例 1
乙烯类 聚合物 (A)	密度(D_A)(g/cm^3)	0.972	0.964	0.97	0.972	0.956
	(η) (dl/g)	1.3	1.71	1.38	1.00	1.8
	MFR (g/10min)	18.5	1.9	5.6	50	1.0
乙烯类 聚合物 (B)	密度(D_B)(g/cm^3)	0.951	0.925	0.941	0.939	0.938
	(η) (dl/g)	4.0	3.2	6.83	5.8	3.0
	MFR (g/10min)	0.002	0.01	-	-	0.01
乙烯类 聚合物 组合物	(A)/(B) (重量)	70/30	70/30	60/40	70/30	60/40
	d_A/d_B	1.02	1.04	1.03	1.034	1.02
	密度 (g/cm^3)	0.966	0.951	0.958	0.962	0.951
	MFR (g/10min)	2.2	0.61	0.02	0.12	0.5
	MT (g)	4	9	30	12	8
	log(MT)	0.60	0.95	1.48	1.08	0.90
	$-0.4\log(\text{MFR})+0.7$	0.56	0.79	1.38	1.07	0.82
	熔胀比	1.38	1.47	1.40	1.38	1.40
IZ ($\text{kg}\cdot\text{cm/cm}$)	3.0	12	30	40	10	
ESCR	3	30	130	40	10	

由此证明实施例 1 至 4 中得到的乙烯类聚合物组合物具有优良的可模塑性、机械强度、刚性和 ESCR。