



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90110171.0

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C08F 30/08

[43] 公开日 1991年7月17日

[22] 申请日 90.12.28

[30] 优先权

[32] 89.12.28 [33] JP [31] 338203 / 89

[32] 90.1.24 [33] JP [31] 12420 / 90

[71] 申请人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 浅沼正 川西薰 松泽宏

西森由香里

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 于燕生 齐曾度

C08L 23 / 10

// (C08L 23 / 10,43:04)

说明书页数: 12 附图页数: 4

[54] 发明名称 聚合物和聚丙烯树脂组合物

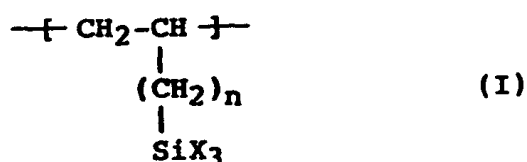
[57] 摘要

公开了一种具有间同立构结构的链烯基硅烷均聚物以及一种链烯基硅烷和  $\alpha$ -烯烃的共聚物。该聚合物和共聚物如下制备,方法是使链烯基硅烷或链烯基硅烷和  $\alpha$ -烯烃在一种具有不对称互连配位体的过渡金属化合物存在下或最好是在该过渡金属化合物和铝氧烷存在下进行加成聚合。该聚合物和共聚物可用作结晶聚丙烯的核化剂。

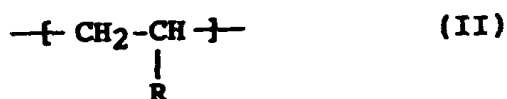
<21>

# 权 利 要 求 书

1. 一种具有基本上间同立构结构的含链烯基硅烷的聚合物，它包含由式 (I) 表示的重复单元和由式 (II) 表示的重复单元



其中  $n$  为 0—10 的整数，X 为氢原子、卤原子或具有 1—20 个碳原子的烃残基，而三个 X 可以是相同的或不同的，



其中 R 为氢原子或具有 1—23 个碳原子的直链或支链烷基，式 (II) 重复单元的数量小于式 (I) 重复单元的数量，在 1, 2, 3, 4—四氯化萘溶液中于 135℃ 下测定的该聚合物的特性粘度为 0.01 或更高。

2. 按权利要求 1 的聚合物，它是不含式 (II) 重复单元的链烯基硅烷均聚物。

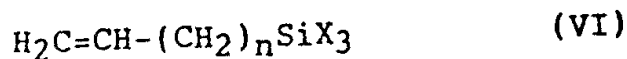
3. 按权利要求 2 的聚合物，它是聚三甲基乙烯基硅烷。

4. 按权利要求 2 的聚合物，它是聚三甲基烯丙基硅烷。

5. 按权利要求 1 的聚合物，其中特性粘度为 0.05—1.0。

6. 一种制备含链烯基硅烷聚合物的方法，它包括使由式 (VI) 表示的链烯基硅烷或与具有 2—25 个碳原子的直链或支链  $\alpha$ -烯烃一起，在一种包含具有不对称互连配位体的过渡金属化合物的催化

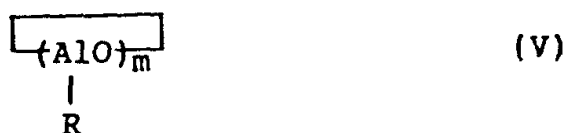
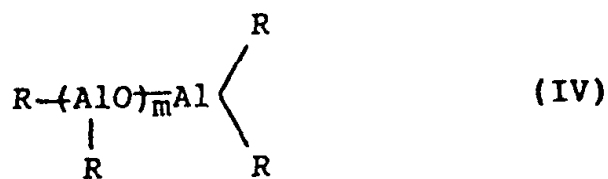
剂存在下进行加成聚合， $\alpha$ -烯烃的量小于链烯基硅烷的量，



其中 $n$ 为0—10的整数， $X$ 为氢原子、卤原子或具有1—20个碳原子的烃残基，而三个 $X$ 可以是相同的或不同的。

7. 按权利要求6的方法，其中将所述催化剂分为2份或多份，然后分别加入聚合体系中。

8. 按权利要求6的方法，其中在所述加成聚合反应中使用由式(IV)或(V)表示的铝氧烷，



其中 $R$ 为具有1—3个碳原子的烃残基，而 $m$ 为5或更大的值。

9. 按权利要求6的方法，其中所述聚合反应在 $-100$ — $200^\circ\text{C}$ 的温度和大气压至 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下进行。

10. 按权利要求6的方法，其中所述过渡金属化合物用式(III)表示



其中 $A$ 和 $C$ 是相互不同的芳烃基团， $B$ 是具有1—20碳原子的亚烷基或亚环烷基， $M$ 是钛、锆或钪， $D$ 是卤原子或具有1—20个碳原子的烷

基，而二个D可以是相同的或不同的。

11. 一种聚丙烯树脂组合物，它包含一种按照权利要求1的含链烯基硅烷的聚合物和一种结晶聚丙烯。

12. 按权利要求11的聚丙烯树脂组合物，其中相对于100份（重量）聚丙烯树脂组合物来说，按照权利要求1的含链烯基硅烷的聚合物的量为0.0001—10份（重量）。

13. 按权利要求11的聚丙烯树脂组合物，其中所述结晶聚丙烯是具有间同立构或全同立构结构的丙烯均聚物；或10%（摩尔）或更少的乙烯或一种具有4个或更多个碳原子的 $\alpha$ -烯烃和丙烯的共聚物；丙烯和乙烯的嵌段共聚物；或具有间同立构或全同立构结构的丙烯均聚物和聚乙烯或乙烯—丙烯共聚物的混合物。

聚合物和聚丙烯树脂组合物

本发明涉及一种具有基本上间同立构结构的含链烯基硅烷的(共)聚合物,其制备方法及其应用。

在美国专利3,223,686中公开了一种链烯基硅烷的聚合方法,但在该方法中,使用的是一种包含氯化钛和有机铝化合物的催化剂,而这种催化剂的活性很低。因此,所得的聚链烯基硅烷具有基本上全同立构结构的立体结构。

可以预期,含链烯基硅烷的(共)聚合物具有各种功能。因此,如果以单位重量催化剂高产率制得具有除全同立构结构外的立体结构的含链烯基硅烷的(共)聚合物,则预期上述(共)聚合物将用于各种工业领域。

本发明的一个目的是提供一种新的具有基本上间同立构结构的链烯基硅烷聚合物和共聚物。

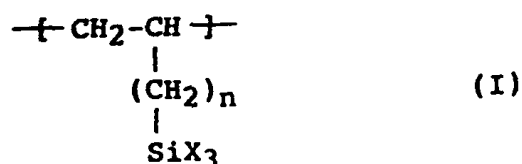
本发明的另一个目的是提供一种制备新的具有基本上间同立构结构的链烯基硅烷聚合物和共聚物的聚合方法。

本发明的还一个目的是提供一种具有基本上间同立构结构的链烯基硅烷聚合物或共聚物的新的应用。

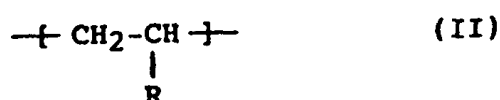
本发明的其它目的由下列描述将是显而易见的。

本发明的第一个方面涉及一种具有基本上间同立构结构的含链

烯基硅烷的（共）聚合物，它包含由式（I）表示的重复单元和由式（II）表示的重复单元，

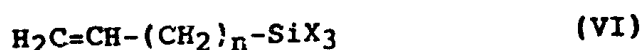


（其中n为0—10的整数，X为氢原子、卤原子或具有1—20个碳原子的烃残基，三个X可以是相同的或不同的）



（其中R为氢原子或具有1—23个碳原子的直链或支链烷基）式（II）重复单元的数量小于式（I）重复单元的数量，在1, 2, 3, 4—四氢化萘溶液中于135℃测定的该聚合物的特性粘度为0.01或更高。

本发明的第二个方面涉及一种制备含链烯基硅烷的（共）聚合物的方法，它包括使由式（VI）表示的链烯基硅烷与（如果需要）具有2—25个碳原子的直链或支链α—烯烃一起，在一种包含具有不对称互连配位体的过渡金属化合物的催化剂存在下进行加成聚合物，α—烯烃的量小于链烯基硅烷的量。



（其中n为0—10的整数，X为氢原子、卤原子或具有1—20个碳原子的烃残基，三个X可以是相同的或不同的）。

本发明的第三个方面涉及一种聚丙烯树脂组合物，它包括一种

含链烯基硅烷的（共）聚合物和一种结晶聚丙烯。

图1是按照本发明实例1制备的具有间同立构结构的三甲基烯丙基硅烷聚合物的红外吸收谱；

图2是按照本发明实例1制备的具有间同立构结构的三甲基烯丙基硅烷聚合物的X射线衍射谱；

图3是按照本发明实例2制备的具有间同立构结构的三甲基乙烯基硅烷聚合物的红外吸收谱；

图4是按照对比例2制备的具有间同立构结构的三甲基乙烯基硅烷聚合物的红外吸收谱；

在本发明的链烯基硅烷加成聚合反应中使用的具有不对称互连配位体的过渡金属化合物由式（III）表示，



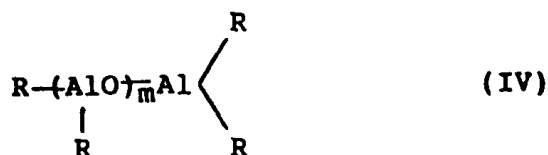
（其中A和C是相互不同的芳烃基团，B是具有1—20个碳原子的亚烷基或亚环烷基，M是钛、锆或钪，而D是卤原子或具有1—20个碳原子的烷基）。

在式（III）中芳烃基团的实例包括环戊二烯基、茛基、苈基及它们的核取代基。而且，两个D可以是相同的或不同的。

由式（III）表示的化合物的典型实例是在 J. A. Ewen 等人的 J. Amer. Chem. Soc., 110, 6255—6256 (1988) 中提到的二氯化异丙基（环戊二烯基—1—苈基）钪和二氯化异丙基（环戊二烯基—1—苈基）锆。

在该加成聚合反应中，式（III）的过渡金属化合物和铝氧烷可

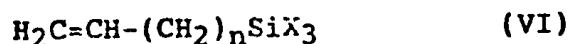
以一起使用，该铝氧烷由式 (IV) 或 (V) 表示，



(其中R是具有1—3个碳原子的烃残基，m是5或更大，最好是10或更大的值)。该铝氧烷的用量为上述过渡金属化合物用量的10—1,000,000倍(摩尔)，最好是50—5,000倍(摩尔)。

除上述催化剂外，还可以使用另一种催化剂，它是一种硼化合物和式(III)所示的过渡金属化合物(其中两个D中至少一个是烷基)的组合。在日本专利公开特许公报1—501950(WO 88/05792)和日本专利公开特许公报1—502036(WO 88/05793)中公开了这种硼化合物的一些实例，该硼化合物的典型实例包括甲硼烷或碳硼烷的三取代铵盐、金属甲硼烷或金属碳硼烷阴离子的二取代铵盐和四(取代芳族)硼化合物的三取代铵盐[四(五氟苯基)硼化N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼化三(正丁基)铵等]。

在本发明中所用的链烯基硅烷可用通式(VI)表示，



(其中n为0—10的整数，X为氢原子、卤原子或烃残基，最好是具有1—20个碳原子的烷基，三个X可以是相同的或不同的)。该链烯基硅烷的典型实例包括乙烯基硅烷、烯丙基硅烷、丁烯基硅烷、戊

烯基硅烷、己烯基硅烷以及其中Si—H基团的氢原子被烷基或卤原子取代的一类化合物。

对于该链烯基硅烷的聚合反应，可以采用各种已知的聚合方法，例如使用惰性溶剂的溶剂聚合；基本上不用任何惰性溶剂并用链烯基硅烷本身作为溶剂的本体聚合；以及气相聚合。通常，聚合温度为 $-100-200^{\circ}\text{C}$ ，而聚合压力为大气压至 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 。该聚合温度最好为 $-100-100^{\circ}\text{C}$ ，而该聚合压力最好为大气压至 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

当使式(VI)的链烯基硅烷用上述催化剂在上述聚合条件下进行聚合时，可以以单位重量催化剂高产率制得具有间同立构结构的聚链烯基硅烷。最好是将全部式(III)的过渡金属化合物分为两个或多个部分，然后将它们分别加入反应体系中，在这种情况下，可以以单位重量催化剂高产率完成该聚合反应。

在本发明中，可以使式(VI)的链烯基硅烷与一种 $\alpha$ -烯烃用上述催化剂在上述聚合条件下进行共聚，其中 $\alpha$ -烯烃的用量小于链烯基硅烷的用量，较好的是为链烯基硅烷重量的40%（重量）或更低，更好的是20%（重量）或更低。所述 $\alpha$ -烯烃用式(VII)表示，



（其中R为氢原子或具有1—23个碳原子的直链或支链烷基），该 $\alpha$ -烯烃的典型实例包括直链烯烃，例如1—丁烯、1—戊烯、1—己烯、1—庚烯、1—辛烯、1—壬烯、1—癸烯、1—十一碳烯、1—十二碳烯、1—十三碳烯、1—十五碳烯、1—十六碳烯、1—十七碳烯、1—十八碳烯以及支链烯烃例如3—甲基—1—丁烯、4—甲基—1—戊烯和4，4—二甲基—1—戊烯。

按照上述方法，可以制得含有式(I)的重复单元并具有基本上间同立构结构的聚链烯基硅烷；以及含有式(I)的重复单元和式(II)的重复单元（其含量小于式(I)的重复单元的含量）并具有基本上间同立构结构的链烯基硅烷共聚物。每种聚合物的分子量使得在1, 2, 3, 4-四氢化萘溶液中于135℃下测定的其特性粘度为0.01或更高，最好为约0.05-1.0。

在本发明中，高结晶聚丙烯的实例包括全同立构聚丙烯和间同立构聚丙烯。所述全同立构聚丙烯的等规五聚物分数为0.7或更大，最好为0.8或更大 [A. Zambelli 等人, *Macromolecules*, 6, 925 (1973) 和同一杂志, 8, 687 (1975) ]，而上述等规五聚物分数是以用<sup>13</sup>C-NMR测定的甲基基团峰为基础计算所得的值。对于制备该全同立构聚丙烯，已知有各种方法。此外，也可以买到具有各种商品名的全同立构聚丙烯。

所述间同立构五聚物分数大于0.7的高结晶间同立构聚丙烯是 J. A. Ewen 等人首先发现的，它可用一种包含具有不对称配位体的过渡金属化合物和铝氧烷的催化剂制得 (*J. Amer. Chem. Soc.* 110, 6255-6256, 1988)。

按照该方法，可以制得间同立构五聚物分数大于0.7的间同立构聚丙烯。而且，如果该聚合反应在低温下进行或者如果所得聚合物用烃化合物洗涤，则可以得到间同立构五聚物分数为0.9或更大的聚丙烯。也可以使用与上述文献所公开的催化剂不同的另一种任选的催化剂，只要它能得到上述具有高间同立构结构的聚丙烯即可。

用除上述以外的方法制备的间同立构聚丙烯也可以使用，但可用于本发明组合物的间同立构聚丙烯的间同立构五聚物分数为0.6

或更大，最好为0.7或更大。在本发明中，作为所述结晶聚丙烯，除了具有上述全同立构或间同立构结构的丙烯均聚物以外，还可以使用下列共聚物和聚丙烯树脂组合物，只要它们具有高结晶度即可。

(a) 10% (摩尔) 或更少的乙烯或一种具有4个或多个碳原子的 $\alpha$ -烯烃和丙烯的共聚物。

(b) 通过首先使丙烯基本上单独聚合然后在该体系中使乙烯和丙烯聚合而制得的嵌段共聚物。

(c) 具有全同立构和/或间同立构结构的聚丙烯均聚物和聚乙烯或乙烯-丙烯共聚物的混合物。

相对于100份(重量)包含高结晶聚丙烯和链烯基硅烷的组合物，含链烯基硅烷的(共)聚合物的量较好为0.0001—10份(重量)，更好为0.001—8份(重量)，最好为0.05—5份(重量)。当含链烯基硅烷的(共)聚合物的量小于0.0001份(重量)时，该(共)聚合物不能有任何核化剂的作用，而当该量大于10份(重量)时，可模塑性不好。

对高结晶聚丙烯和链烯基硅烷(共)聚合物的混合方式没有特殊的限制，可以采用通常用于混合聚烯烃与添加剂的常用混合方式而不必作任何改进。该混合通常可在混合机例如汉歇尔混合机中在高结晶聚丙烯熔点或更低的温度下进行。通常，再将所得混合物熔融，混合并用挤塑机挤出以形成粒料。

在使所述核化剂与所述高结晶聚丙烯混合时，还可以向其中单独或组合加入各种添加剂，它们是，例如，抗氧化剂、润滑剂、紫外光吸收剂、紫外光稳定剂、热稳定剂、抗静电剂和有机或无机颜料。这些种类的添加剂的典型实例包括那些通常可加入聚烯烃树脂中的

添加剂，并且它们的用量范围应不损害本发明的效果。

按照本发明，含链烯基硅烷的（共）聚合物，特别是链烯基硅烷的均聚物和含少量的，较好为40%（重量）或更少、更好为20%（重量）或更少的 $\alpha$ -烯烃单元的聚合物可用作为高结晶聚丙烯的核化剂。

将根据下列实例和对比例更加详细地描述本发明。这些实例不是用来限制本发明，而是用来说明本发明。

### 实 例 1

二氯化异丙基（环戊二烯基-1-苄基）锆如下制备：将用常规方法合成的异丙基环戊二烯基-1-苄基转化为锂盐，再使该锂盐与四氯化锆反应。在一个300毫升的高压釜中，将1mg所制的二氯化异丙基（环戊二烯基-1-苄基）锆和0.34g由Tosoh Akzo Co., Ltd. 制备的聚合度约为16的甲基铝氧烷溶于10g三甲基烯丙基硅烷和10g甲苯的混合物中，然后在30℃继续搅拌10分钟。过后，再向其中加入1mg二氯化异丙基（环戊二烯基-1-苄基）锆和0.34g甲基铝氧烷，接着搅拌2小时。

聚合完成以后，将所得聚合混合物加到100ml甲醇中以便使聚合物沉淀。干燥后，得到9.5g聚合物。该聚合物的红外吸收谱示于图1。当通过按照差示扫描量热分析以10℃/分的速度升高和降低该聚合物的温度进行测定时，该聚合物的熔点和结晶温度分别为263.7℃和239.6℃。当在1, 2, 3, 4-四氢化萘熔液中于135℃下测定时，该聚合物的特性粘度（下文简写为“ $\eta$ ”）为0.48，而当用凝胶渗透色谱法测定时，该聚合物的分子量为 $2.7 \times 10^5$ 。此外，当通过将该产品溶解于1, 2, 4-三氯苯中并用 $^{13}\text{C}$ -NMR进行测定

时，观察到四个峰，基于四甲基硅烷，它们相应于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (0.06 ppm)、侧链的 $\text{CH}_2$  (23.7 ppm)、主链的 $\text{CH}$  (29.2 ppm) 和主链的 $\text{CH}_2$  (46.6 ppm)，这些峰的强度比为3:1:1:1。并且，该聚合物的X射线衍射谱的测量结果示于表2中。

### 对比例 1

进行与实例1相同的步骤，不同的是使用包含0.2 ml 三乙基铝和10 mg 过渡金属催化剂组分的催化剂以便仅制得1.5 g 聚合物，所述过渡金属催化剂组分含有2.5% (重量) 钛并通过将氯化镁和四氯化钛一起研磨进行制备。根据所得聚合物的 $^{13}\text{C}$ -NMR，在基于四甲基硅烷约0.4、23.0、29.9和45.9 ppm处观察到四个峰，这些峰的强度比为3:1:1:1。

### 实例 2

进行与实例1相同的步骤，不同的是用三甲基乙烯基硅烷代替三甲基烯丙基硅烷，以便制得2 g 聚合物。如此制得的聚合物的红外吸收谱示于图3。而且，溶于135°C，2, 3, 4-四氢化萘中的该聚合物部分的特性粘度为0.23。

### 对比例 2

进行与实例2相同的步骤，不同的是使用与对比例1中相同的催化剂，以便只制得0.2 g 聚物。由示于图4中的该聚合物的红外吸收谱，可以认为该聚合物在结构上不同于实例2中制得的聚合物。

### 实例 3

首先，将10 mg 实例1中制备的二氯化异丙基（环戊二烯基-1-苄基）锆和1.34 g 由Tosoh Akzo Co., Ltd. 制备的聚合度为16的甲基

铝氧烷溶于4升甲苯中。将所得混合物放入一个7升的高压釜中，并向其中加入丙烯。然后，在30℃的聚合温度和2kg/cm<sup>2</sup>-G的聚合压力下聚合1小时。该反应完成后，排放出未反应的丙烯，并将所得聚合混合物取出，然后在30℃下过滤。所得聚合物用1500ml甲苯洗涤5次，然后在80℃下减压干燥，从而得到580g粉状聚丙烯。根据<sup>13</sup>C-NMR，该聚丙烯的间同立构五聚物分数为0.912，而η为1.24。

向99.9份该粉状聚丙烯中加入0.1份（重量）实例1中制得的三甲基烯丙基硅烷聚合物。当按照示差扫描量热分析使该树脂组合物在250℃下熔融，然后以10℃/分的速度降低其温度进行测定时，以峰值温度观察的该树脂组合物的熔点为105℃。

然后，将该树脂组合物在250℃压塑成1mm厚的片材。测试下列物理性能。

挠曲劲度：kg/cm<sup>2</sup>                      ASTM D-747 (23℃)

拉伸屈服强度：kg/cm<sup>2</sup>                ASTM D-638 (23℃)

伸长率：%                                ASTM D-638 (23℃)

艾佐德冲击强度（缺口）：kg·cm/cm

ASTM D-256 (23℃, -10℃)

挠曲劲度、拉伸屈服强度、伸长率和艾佐德冲击强度（23℃, -10℃）分别为6700kg/cm<sup>2</sup>、265kg/cm<sup>2</sup>、420%及14.6和2.8kg·cm/cm。

可是，当不加聚三甲基烯丙基硅烷时，模塑片材的挠曲劲度、拉伸屈服强度、伸长率和艾佐德冲击强度（23℃, -10℃）分别为4800kg/cm<sup>2</sup>、210kg/cm<sup>2</sup>、680%、14.0和2.1kg·cm/cm。

#### 实例 4

关于通过向99.9份(重量)由Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 生产的全同立构聚丙烯JHH—G中加入0.1份(重量)实例1中制得的三甲基烯丙基硅烷聚合物而制备的树脂组合物, 其物理性能用与实例3中相同的方法测定。结果, 挠曲劲度、拉伸屈服强度和伸长率分别为 $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $375\text{kg}/\text{cm}^2$ 和360%。

另一方面, 当不用三甲基烯丙基硅烷聚合物时, 模塑片材的挠曲劲度、拉伸屈服强度和伸长率分别为 $1800\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $350\text{kg}/\text{cm}^2$ 和680%。

#### 实例 5

进行与实例4相同的步骤, 不同的是用由 Mitsui Toatsu Chemicals Inc., 生产的全同立构聚丙烯—乙烯嵌段共聚物BJHH—G作为结晶聚丙烯, 关于所得的片材, 其挠曲劲度、拉伸屈服强度、伸长率和艾佐德冲击强度( $23^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ )分别为 $1700\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $315/\text{cm}^2$ 、390%及7.0和 $3.5\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ 。

另一方面, 当不用三甲基烯丙基硅烷聚合物时, 模塑片材的挠曲劲度、拉伸屈服强度、伸长率和艾佐德冲击强度( $23^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ )分别为 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $290\text{kg}/\text{cm}^2$ 、570%及7.1和 $3.5\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ 。

#### 实例 6

进行与实例3相同的步骤, 不同的是使用实例2中制得的乙烯基硅烷聚合物。关于所得的片材, 其挠曲劲度、拉伸屈服强度、伸长率和艾佐德冲击强度( $23^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ )分别为 $4900\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $230\text{kg}/\text{cm}^2$ 、540%及14.0和 $2.3\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ 。

正如由上述所理解的, 本发明的聚合物是新的并且可用作结

晶聚丙烯的核化剂。此外，可以预期，本发明的聚合物将用于各种应用，因此，本发明的聚合物是很有工业价值的。

图 1

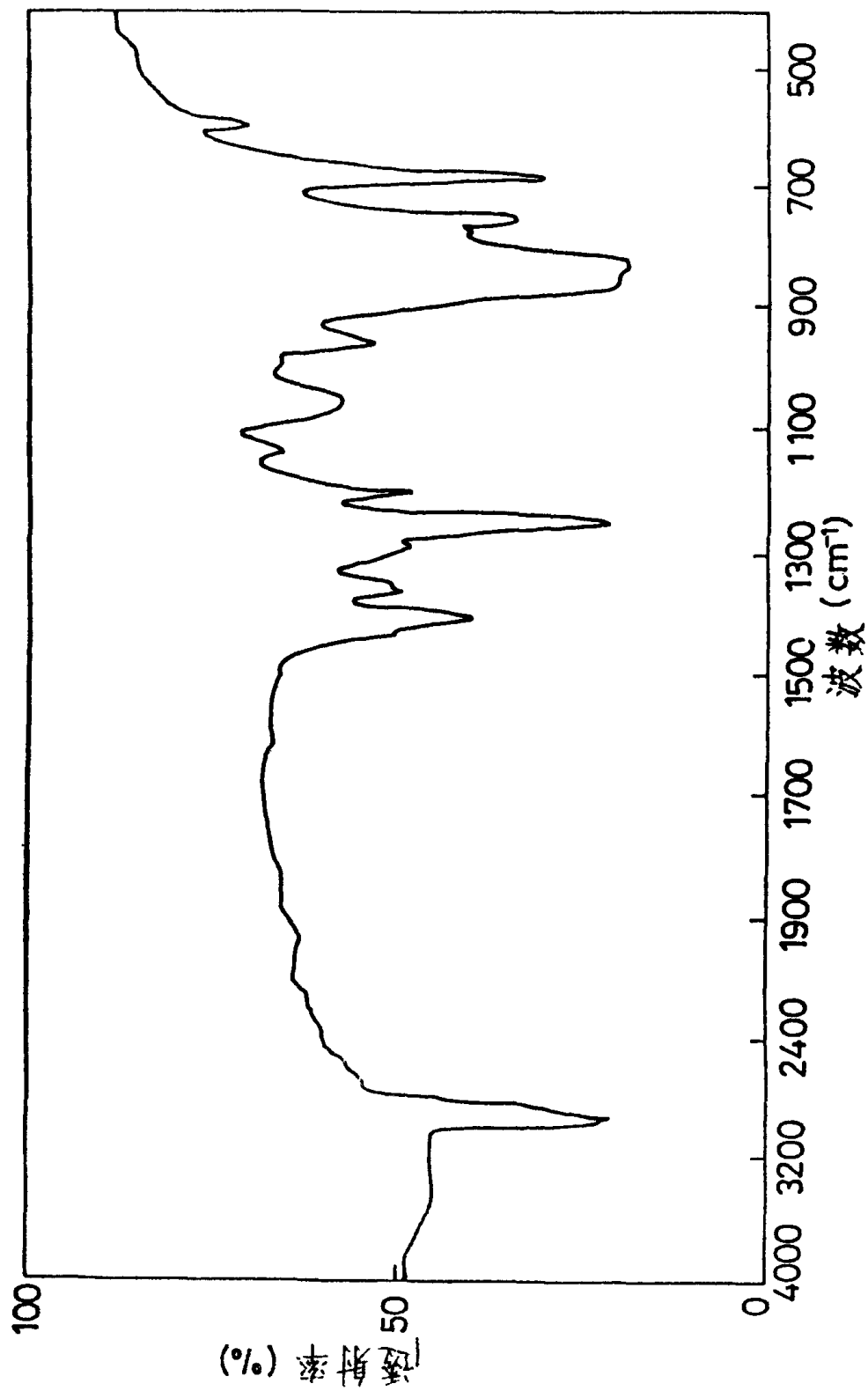


图 2

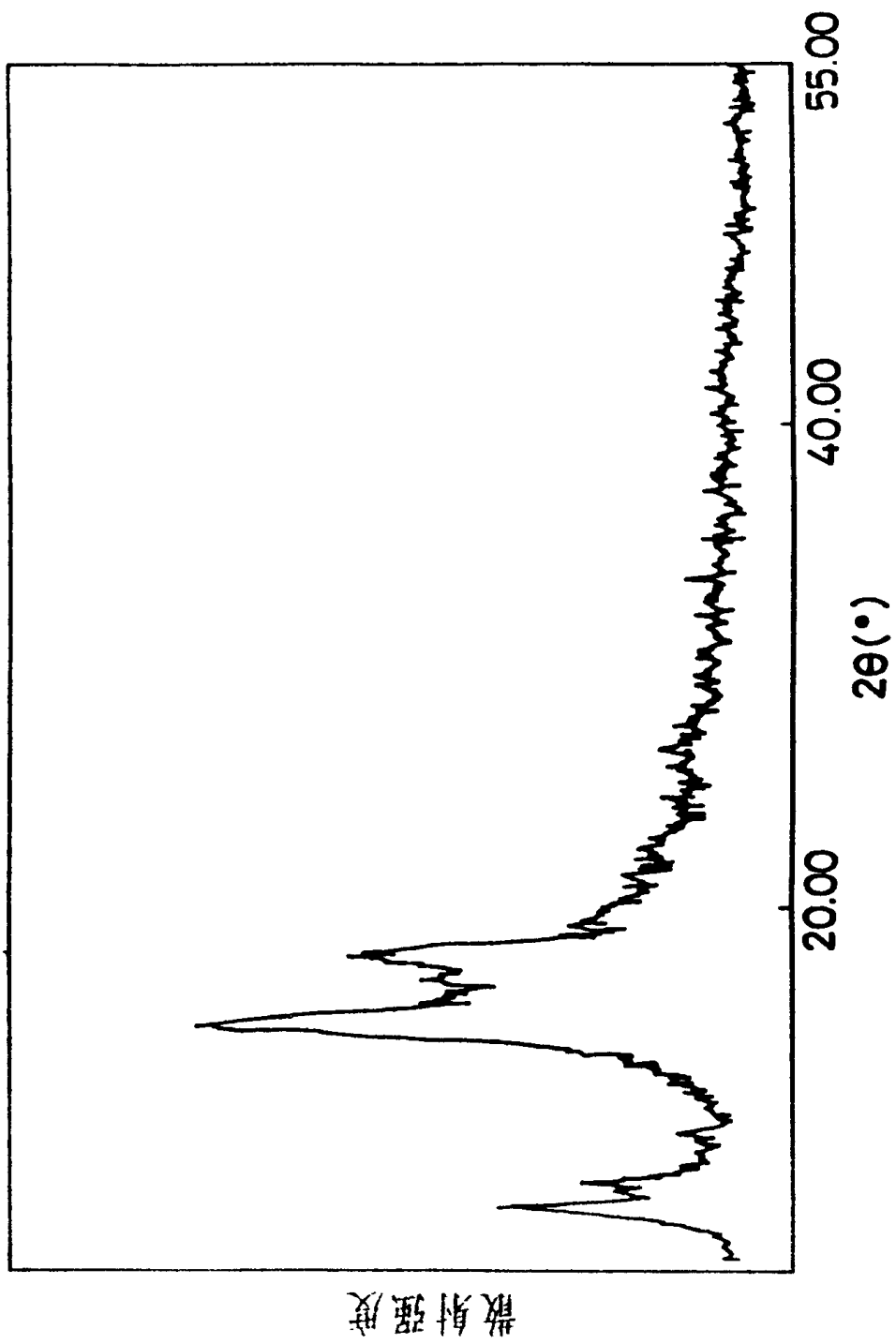


图 3

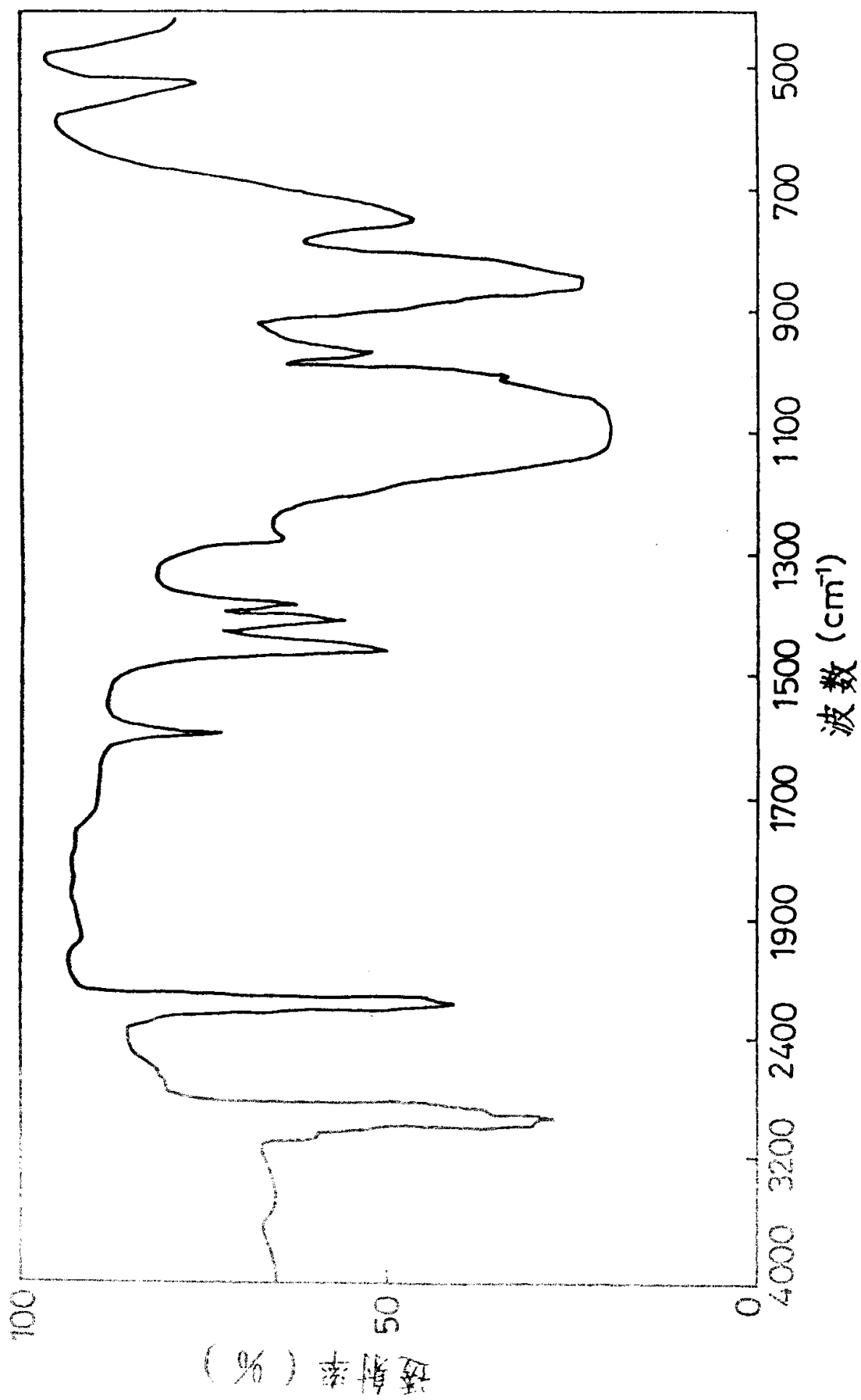


图 4

