

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 23/10

C08L 23/16

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95119053.9

[45]授权公告日 2001年2月28日

[11]授权公告号 CN 1062576C

[22]申请日 1995.12.6 [24]颁证日 2000.12.29

[21]申请号 95119053.9

[30]优先权

[32]1994.12.6 [33]JP [31]302539/1994

[32]1995.3.3 [33]JP [31]044440/1995

[32]1995.3.7 [33]JP [31]047471/1995

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 谷崎达夫 桥本干夫 杉正浩

筒井俊之 田中泰夫 加加美守

审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 3 页 说明书 77 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚丙烯组合物及其使用

[57]摘要

本发明揭示了一种包含特定量比例的(A)聚丙烯和(B)特定丙烯-1-丁烯无规共聚物的聚丙烯组合物。本发明也揭示了一种聚丙烯复合膜,它包含(I)结晶聚丙烯层和(I)由聚丙烯组合物制成的层,该层层压在结晶聚丙烯层(I)的至少一个表面上。聚丙烯组合物具有优异的耐热性和低温热封性能及柔韧性和抗冲击性。聚丙烯复合膜不仅具有优异的热封性能,尤其是低温热封性能,而且具有优异的透明度,耐擦伤性和抗粘着性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权 利 要 求 书

1. 一种聚丙烯组合物，它包含：

(A) 5 ~ 95 重量%的聚丙烯，和

(B) 95 ~ 5 重量%的丙烯-1-丁烯无规共聚物；

所述的丙烯-1-丁烯无规共聚物 (B) 具有下述性能：

(1) 共聚物含 50 ~ 95 mol% 来自丙烯的构成单元和 50 ~ 50 mol% 来自 1-丁烯的构成单元；

(2) 在 135 °C 的萘烷中测得的特性粘度为 0.1 ~ 1.2 dl/g；

(3) 由凝胶渗透色谱法测定的分子量分布  $M_w / M_n$  不大于 3；和

(4) 显示共聚单体序列分布的无规度的参数 B 值为 1.0 ~ 1.5。

2. 如权利要求 1 所述的聚丙烯组合物，其中聚丙烯 (A) 为丙烯和除了丙烯外的烯烃的无规共聚物，它含不大于 10 mol% 来自烯烃的单元。

3. 如权利要求 1 所述的聚丙烯组合物，其中丙烯-1-丁烯无规共聚物 (B) 除了具有性能 (1) ~ (4) 外，还具有下述性能 (5) 和 (6)：

(5) 由差示扫描量热法测得的熔点  $T_m$  为 60 ~ 140 °C，且熔点  $T_m$  与 1-丁烯构成单元的含量  $M$  (mol%) 满足下述关系：

$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155; \text{ 和}$$

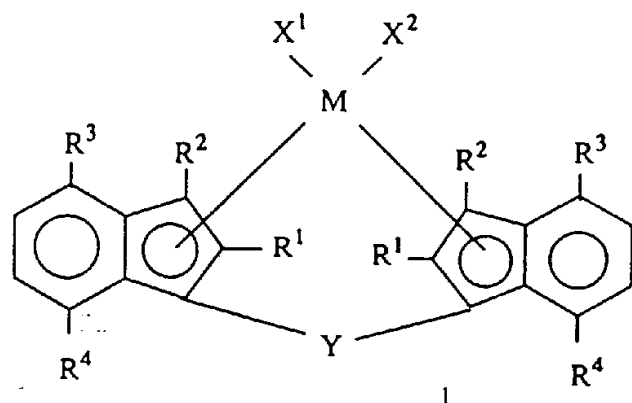
(6) 由 X-射线衍射法测得的结晶度  $C$  与 1-丁烯构成单元的含量  $M$  (mol%) 满足下述关系：

$$C \geq -1.5M + 75$$

4. 如权利要求 3 所述的聚丙烯组合物，其中丙烯-1-丁烯无规共聚物 (B) 的参数 B 值为 1.0 ~ 1.3。

5. 如权利要求 1 所述的聚丙烯组合物，其中丙烯-1-丁烯无规共聚物 (B) 是使用包含下述组分的烯烃聚合催化剂制得的：

(a) 由下述结构式 (1) 表示的过渡金属化合物：



(1)

其中M为周期表IV a, V a, 或VI a 族的过渡金属,

$R^1$  和  $R^2$  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, 含硅基, 含氧基, 含硫基, 含氮基或含磷基,

$R^3$  为可被卤原子或含硅基取代的1~20个碳原子的烃基,

$R^4$  为氢原子或1~20个碳原子的烷基,

$X^1$  和  $X^2$  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, 含氧基或含硫基, 和

Y 为1~20个碳原子的二价烃基, 1~20个碳原子的二价卤代烃基, 二价含硅基, 二价含锆基, 二价含锡基,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-P(R^5)-$ ,  $-P(O)(R^5)-$ ,  $-BR^5-$ 或 $-AlR^5-$ ,

$R^5$  为氢原子, 卤原子, 1~20个碳原子的烃基或1~20个碳原子的卤代烃基;

(b)(b-1) 有机铝氧化合物, 和 / 或

(b-2) 能与过渡金属化合物(a)反应形成离子对的化合物;

和任选的,

(c) 有机铝化合物。

6. 如权利要求5所述的聚丙烯组合物, 其中在代表过渡金属化合物(a)的结构式(I)中,  $R^1$  为甲基。

7. 如权利要求5所述的聚丙烯组合物, 其中在代表过渡金属化合物(a)的结构式(I)中,  $R^1$  为2~6个碳原子的烃基。

8. 一种聚丙烯复合膜, 它包含:

(I) 结晶聚丙烯层, 和

(II) 由权利要求1所述的聚丙烯组合物制成的层, 该层层压在结晶聚丙烯层(I)的至少一个表面上。

9. 如权利要求8所述的聚丙烯复合膜, 其中聚丙烯组合物层(II)包含:

5~50重量%的聚丙烯(A), 和

95~50重量%的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)。

10. 如权利要求8所述的聚丙烯复合膜, 其中聚丙烯组合物层(II)包含:

不小于50重量%而小于90重量%的聚丙烯(A), 和

不小于10重量%而小于50重量%的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)。

11. 如权利要求9或10所述的聚丙烯复合膜,其中聚丙烯(A)为含不小于90mol%的来自丙烯的单元的结晶聚丙烯。

12. 如权利要求9或10所述的聚丙烯复合膜,其中丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)的特性粘度(2)为0.1~5dl/g。

13. 如权利要求8所述的聚丙烯复合膜,其中结晶聚丙烯层(I)为未经拉伸过的。

14. 如权利要求8所述的聚丙烯复合膜,其中结晶聚丙烯层(I)为经过双轴拉伸过的。

# 说明书

## 聚丙烯组合物及其使用

本发明涉及具有优异的耐热性和低温热封性能及柔韧性和耐冲击性的聚丙烯组合物,也涉及聚丙烯组合物的使用。

至今聚丙烯已被广泛地用作具有高的刚度,耐热性和透明度的热塑性模塑材料。然而,聚丙烯在柔韧性和耐冲击性方面是差的,因此为了改进这些性能,通常已将软橡胶组分加入聚丙烯中。

然而,在聚丙烯中加入软橡胶组分使获得的聚丙烯组合物改进了柔韧性和耐冲击性,却引起了聚丙烯的耐热性遭到破坏的问题。这种聚丙烯组合物的低温热封性能也有待改进。

因此希望出现具有优异的耐热性和低温热封性能及柔韧性和耐冲击性的聚丙烯组合物。

结晶聚丙烯膜特别被广泛地用于食品包装领域,这是由于其优异的机械性能例如拉伸强度,刚度,表面硬度,耐冲击性和耐低温性,光学性能例如光泽度和透明度,和食品卫生性能例如无毒和无味性能。当加热至其热封温度时,结晶聚丙烯膜发生收缩,因此难以热封具有单一层结构的膜。因此,结晶聚丙烯膜通常具有热封层,该热封层一般是由诸如低密度聚乙烯或丙烯-乙烯无规共聚物的聚合物制成的。

供形成热封层的聚合物需具有,例如,下述性能:

(1) 聚合物可在低于基材(结晶聚丙烯膜)相当大的某一温度下进行热封;

(2) 聚合物具有优异的热封强度且热封强度不随时间而改变;

(3) 聚合物具有优异的与基材的粘合强度;

- (4) 聚合物具有几乎等同于或高于基材的透明度；
- (5) 聚合物在储存时不自行粘着；
- (6) 聚合物不会粘附在制袋机或填充包装机上；和
- (7) 聚合物具有高的耐擦伤性。

然而，常规的热封材料不是总能满足所有这些性能的。例如，尽管低密度聚乙烯可在低温下进行热封，但它的热封强度和与基材的粘合性能是差的且易于粘附在包装机上。

丙烯-乙烯无规共聚物满足上述性能(2)至(7)，但不满足性能(1)。例如，含丙烯-乙烯无规共聚物的热封层的聚丙烯复合膜具有窄的热封温度范围。因此，当由自动包装机或自动制袋机热封复合膜时，热封温度必需严格控制。曾建议使用丙烯-乙烯无规共聚物和乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的共混物作为热封材料。然而，尽管与丙烯-乙烯无规共聚物相比这种共混物具有更加改进的低温热封性能，但它的透明度是差的。

本发明的发明者发现丙烯含量为 55—85% (重量) 和晶体熔融热量 (由差示扫描量热法测量) 为 20—80J/g 的丙烯-1-丁烯无规共聚物具有高的透明度和好的低温热封性能，因此可用作热封材料。基于这些发现，本发明的发明者建议使用包含丙烯-1-丁烯无规共聚物和全同立构聚丙烯的组合物作为聚丙烯膜的热封层 (日本专利 L-O-P No. 114887/1979)。由这种组合物制成的热封层具有优异的低温热封性能和抗粘着性，但它在抗粘着性和耐擦伤性上稍微低于由丙烯-乙烯无规共聚物制成的热封层。

本发明的发明者也建议将由全同立构聚丙烯膜和热封层组成的复合膜作为高热封性能的复合膜，上述热封层由包含 10—40% (重量) 丙烯-1-丁烯共聚物和结晶丙烯- $\alpha$ -烯烃无规共聚物的组合物制成 (日本专利公开 No. 42626/1986)。

希望上述聚丙烯膜还具有这样的性能，即可将膜进行高速包装。

这样,希望膜不仅具有改进的低温热封性能和热粘附性能,而且具有改进的滑移性能和抗粘着性。

在上述这些背景下,本发明的发明者研究了含聚丙烯和橡胶组分的聚丙烯组合物,并发现使用聚丙烯和特定的丙烯-1-丁烯无规共聚物可以制备具有优异的耐热性和低温热封性能及柔韧性和抗冲击性的聚丙烯组合物。本发明的发明者也发现由上述聚丙烯组合物制成的含热封层的聚丙烯膜具有施用于高速包装所希望的性能,例如不仅具有优异的低温热封性能和热粘合性能,而且具有优异的滑移性能和抗粘着性。然而,本发明的发明者发现使用特定的金属茂化合物催化剂组分可制备特定的丙烯-1-丁烯无规共聚物。基于这些发现,完成了本发明。

本发明的一个目的是提供具有优异的耐热性和低温热封性能及柔韧性和抗冲击性的聚丙烯组合物。

本发明的另一个目的是提供包含由聚丙烯组合物制成的层的聚丙烯复合膜,且该复合膜不仅具有优异的透明度,低温热封性能和热粘合性,而且具有优异的抗粘着性和机械性能如耐擦伤性。

按本发明所提供的聚丙烯组合物包含:

(A)5—95 重量%的聚丙烯,和

(B)95—5 重量%的丙烯-1-丁烯无规共聚物;

所述的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)具有下述性能:

(1)共聚物含 50—95mol% 来自丙烯的构成单元和 50—5mol% 来自 1-丁烯的构成单元;

(2)在 135℃ 的萘烷中测得的特性粘度为 0.1—12dl/g;

(3)由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的分子量分布( $M_w/M_n$ )不大于 3;和

(4)显示共聚单体序列分布的无规度的参数 B 值为 1.0—1.5, 较好地为 1.0—1.3。

作为聚丙烯(A),较好地是使用丙烯和除了丙烯外的烯烃的共聚物,含不大于 10mol% 来自烯烃的单元。

除了性能(1)–(4)外,丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)较好地还具有下述性能(5)–(6):

(5)由差示扫描量热法测得的熔点  $T_m$  为 60–140°C,且熔点  $T_m$  与 1-丁烯构成单元的含量  $M$ (mol%)满足下述关系:

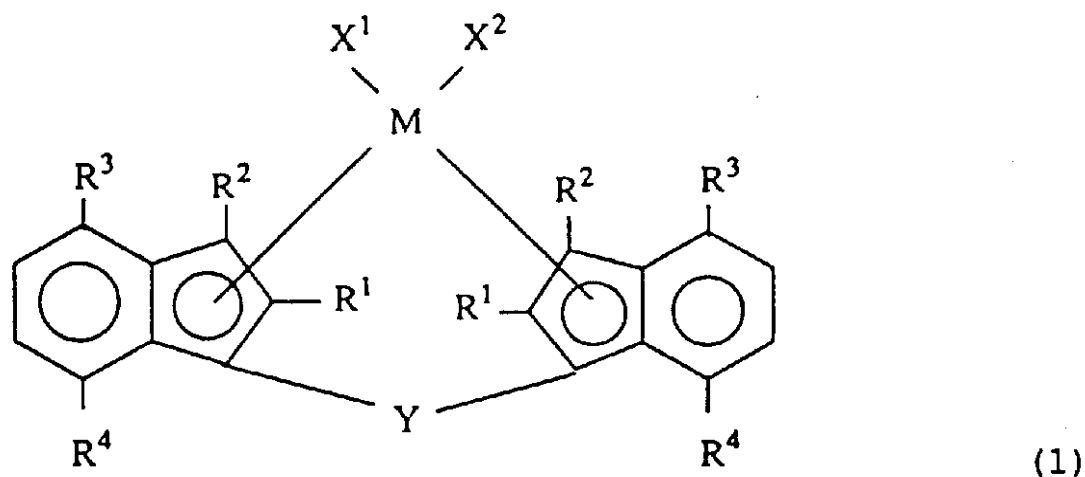
$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155; \text{ 和}$$

(6)由 X-射线衍射法测得的结晶度  $C$  与 1-丁烯构成单元的含量  $M$ (mol%)满足下述关系:

$$C \geq -1.5M + 75$$

用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)可使用包含下述组分的烯烃聚合催化剂制备:

(a)由下述结构式(1)表示的过渡金属化合物:



其中  $M$  为周期表 IVa, Va, 或 VIa 族的过渡金属,

$R^1$  和  $R^2$  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, 含硅基, 含氧基, 含硫基, 含氮基或含磷基,

$R^3$  为可被卤原子或含硅基取代的 1–20 个碳原子的烃基,

$R^4$  为氢原子或 1–20 个碳原子的烷基,

$X^1$  和  $X^2$  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,含氧基或含硫基,和

Y 为 1—20 个碳原子的二价烃基,1—20 个碳原子的二价卤代烃基,二价含硅基,二价含锆基,二价含锡基,-O-,-CO-,-S-,-SO-,-SO<sub>2</sub>-,-NR<sup>5</sup>-,-P(R<sup>5</sup>)-,-P(O)(R<sup>5</sup>)-,-BR<sup>5</sup>-或-ALR<sup>5</sup>-(R<sup>5</sup> 为氢原子,卤原子,1—20 个碳原子的烃基或 1-20 个碳原子的卤代烃基);

(b)(b-1)有机铝氧化物,和/或

(b-2)能与过渡金属化合物(a)反应形成离子对的化合物;  
和任选的,

(c)有机铝化合物。

在本发明中,较好地是使用上述结构式中 R<sup>1</sup> 为甲基和 2-6 个碳原子的烃基的过渡金属化合物(a)。

本发明还提供包含下述组分的聚丙烯复合膜:

(I)结晶聚丙烯层,和

(II)由本发明聚丙烯组合物制成的层,该层层压在至少一个结晶聚丙烯层(I)的表面上。

在本发明中,聚丙烯组合物层(II)较好地由包含下述组分的聚丙烯组合物制成:

5—50 重量%的聚丙烯(A),和

95—50 重量%的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B);或

不小于 50 重量%而小于 90 重量%的聚丙烯(A),和

不小于 10 重量%而小于 50 重量%的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)。

聚丙烯(A)较好地为含不小于 90mol%的来自丙烯的单元的结晶聚丙烯。

丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)的特性粘度(2)较好地为 0.1—5dl/g。

结晶聚丙烯层(I)可未经拉伸或经双轴拉伸。

本发明的聚丙烯组合物将在下面作详细说明。

本发明的聚丙烯组合物包含下述聚丙烯和下述特定的丙烯-1-丁烯无规共聚物。

#### (A) 聚丙烯

在本发明中,任何常规已知的聚丙烯都可用作聚丙烯(A)。聚丙烯可为均聚丙烯或含丙烯单元和少量的(例如不大于 10mol%,较好地小于 5mol%)来自除了丙烯外的烯烃的单元的丙烯无规共聚物。其中,丙烯无规共聚物是较好的。

如下所述,当试图将本发明的聚丙烯组合物用于复合膜时,聚丙烯(A)较好地含不小于 90mol%来自丙烯的单元的结晶聚丙烯。

用于丙烯无规共聚物的其它烯烃的例子包括除了丙烯外的 2-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃,例如乙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,1-庚烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯,1-十六碳烯和 4-甲基-1-戊烯。

在本发明中,较好地是使用由用已知的固体钛催化剂组分的常规过程制备的聚丙烯作为聚丙烯(A)。也可使用的是用金属茂化合物催化剂组分制备的聚丙烯。

用于本发明的聚丙烯的熔点( $T_m$ )为 100—165°C,较好地为 120—165°C。在具有这种熔点的聚丙烯中,希望使用的是熔点高于下述丙烯-1-丁烯无规共聚物的熔点的聚丙烯。

聚丙烯的熔体流动速率 MFR(ASTM D-1238,在 230°C,负载为 2.16kg)通常为 0.1—400g/10min,较好地为 1—100g/10min,分子量分布( $M_w/M_n$ )为大于 3,较好地为 4—15。

聚丙烯(A)通常比下述丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)更具刚性。

#### (B) 丙烯-1-丁烯无规共聚物

本发明的聚丙烯组合物包含下述特定的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)。这种丙烯-1-丁烯无规共聚物较好地为弹性体状态。

(1)用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物为丙烯和 1-丁烯的无

规共聚物,它包含:

50—95mol%,较好的为 60—93mol%,更好的为 70—90mol% 的来自丙烯的构成单元,和

50—5mol%,较好的为 40—7mol%,更好的为 30—10mol% 的来自 1-丁烯的构成单元。

这种丙烯-1-丁烯无规共聚物还可含来自除了丙烯和 1-丁烯外的烯烃的构成单元,例如少量的(例如,不大于 10mol%)乙烯。

### (2)特性粘度( $\eta$ )

在 135°C 的萘烷中测得用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物的特性粘度( $\eta$ )为 0.1—12dl/g,较好的为 0.5—12dl/g,更好的为 1—12dl/g。

### (3)分子量分布

由凝胶渗透色谱法(GPC)测量用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物的分子量分布( $M_w/M_n$ )为不大于 3,较好的为 1.8—3.0,更好的为 1.9—2.5。

### (4)无规度

指示共聚单体序列分布的用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物的参数 B 值为 1.0—1.5,较好的为 1.0—1.3,更好的为 1.0—1.2。

参数 B 值由 B. D. Cole-man 和 T. G. Fox 在 J. Polym. Sci., A1, 3188 (1963)中提出过,该参数可由下述公式获得:

$$B = P_{12} / (2P_1 \cdot P_2)$$

其中  $P_1$  为第一单体含量组分,  $P_2$  为第二单体含量组分,  $P_{12}$  为第一单体-第二单体序列与总的二元序列的比例。

在  $B=1$  时,将伯努利统计学用于共聚物;在  $B<1$  时,共聚物趋于嵌段;在  $B>1$  时,共聚物趋于交替;和  $B=2$  时,共聚物为交替共聚物。

用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)除了具有上述性能(1)至(4)外还具有下述性能(5)和(6)是较好的。

(5)熔点  $T_m$

由差示扫描量热法测量的用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)的熔点  $T_m$  为  $60-140^{\circ}\text{C}$ , 较好的为  $80-130^{\circ}\text{C}$ 。

所希望的是在丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)中, 熔点  $T_m$  和 1-丁烯构成单元含量  $M(\text{mol}\%)$  满足下述关系:

$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$$

(6)也希望在丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)中, 由 X-射线衍射法测量的结晶度  $C$  和 1-丁烯构成单元含量  $M(\text{mol}\%)$  满足下述关系:

$$C \geq -1.5M + 75$$

用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)还具有下述性能(7)。

(7)丙烯-1-丁烯无规共聚物的有规立构度(三元立构规正度, mm 组分)

用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物的有规立构度可由三元立构规正度(mm 分数)来评价。

当头尾连接时, 在聚合物链上的三个丙烯单元序列以表面曲折结构来表示, 将 mm 分数定义为具有相同甲基支链方向的丙烯单元序列的比例, 且可由下述使用  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱的方法来测定。

为了由  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱测定丙烯-1-丁烯无规共聚物的 mm 分数, 测量下列的 mm 分数作为聚合物链上含三元序列的丙烯单元的 mm 分数: (i) 头尾连接的丙烯单元三元序列和 (ii) 组成头尾连接的丙烯单元和丁烯单元并含丙烯单元作为第二单元的丙烯单元-丁烯单元三元序列。

mm 分数可由三元序列(i)和(ii)中第二单元(丙烯单元)的侧链甲基的峰强度来确定, 详述如下。

在翻转角(flip angle)为  $45^{\circ}$  和脉冲间隔不短于  $3.4T_1$  ( $T_1$ : 甲基

自旋晶格弛豫时间中的最长时间)的测量条件下,用在 120°C 的质子完全去偶法测量无规共聚物样品的丙烯-1-丁烯无规共聚物的<sup>13</sup>C-NMR 光谱,所述样品完全地溶解在含少量氘化苯作为锁定溶剂(lock solvent)的六氟丁二烯中。由于亚甲基的 T<sub>1</sub> 和次甲基的 T<sub>1</sub> 短于甲基的 T<sub>1</sub>,在上述条件下样品中所有碳原子的磁化回复不小于 99%。至于化学位移,将头尾连接丙烯单元五元序列(mmmm)中第三单元的甲基碳峰定为 21.593ppm(以四甲基硅烷为基准),而其它碳峰则以此峰为基准来确定。

在这样测量的丙烯-1-丁烯无规共聚物的<sup>13</sup>C-NMR 光谱中,将可观察到丙烯单元侧链甲基(约 19.5—21.9ppm)的甲基碳区域分成:

第一峰区域(约 21.0—21.9ppm),

第二峰区域(约 20.2—21.0ppm),和

第三峰区域(约 19.5—20.2ppm)。

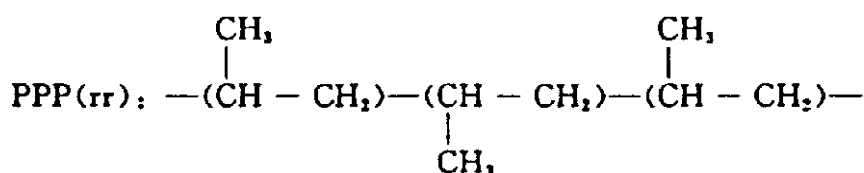
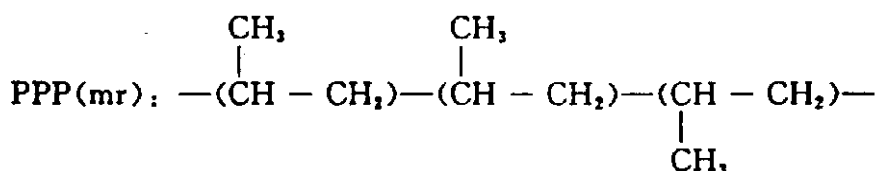
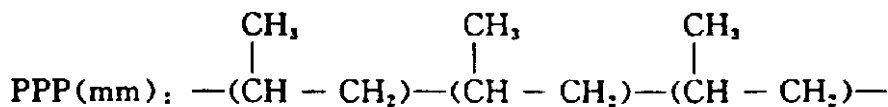
在上述各区域中,可观察到的头尾连接三元序列(i)和(ii)中第二单元(丙烯单元)的侧链甲基峰如下表 1 中所示。

表 1

位移值	甲基碳区域(19.5~21.9ppm)		
	第一区域 21.0—21.9ppm	第二区域 20.2—21.0ppm	第三区域 19.5—20.2ppm
头尾连接			
序列(i) 序列(ii)	PPP(mm) PPB(mm) BPB(mm)	PPP(mr) PPB(mr) BPB(mr)  PPB(rr) BPB(rr)	PPP(rr)

在上述表中,P表示来自丙烯的构成单元,B表示来自1-丁烯的构成单元。

对于只由丙烯单元组成的三元序列(i),即 PPP(mm), PPP(mr),和 PPP(rr),在列于表1的头尾连接三元序列(i)和(ii)中,甲基的方向由下述表面曲折结构表示。这些PPP序列相应地应用到含丁烯单元的mm, mr,和 rr三元序列(PPB, BPB)中。



在第一区域中,mm三元序列PPP, PPB和BPB中的第二单元

(丙烯单元)的甲基发生共振。

在第二区域中, *mr* 三元序列 PPP, PPB 和 BPB 中的第二单元(丙烯单元)的甲基和 *rr* 三元序列 PPB 和 BPB 中的第二单元(丙烯单元)的甲基发生共振。

在第三区域中, *rr* 三元序列 PPP 中的第二单元(丙烯单元)的甲基发生共振。

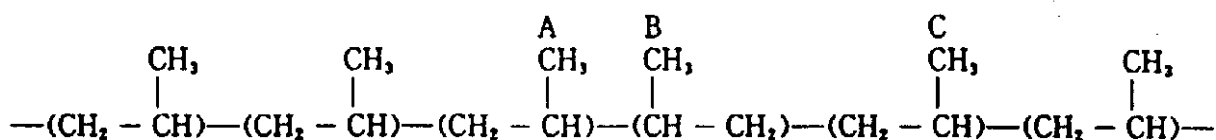
因此, 当使用  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱(六氯丁二烯溶液, 四甲基硅烷标准)测量(i)头尾连接的丙烯单元三元序列中和(ii)组成头尾连接的丙烯单元和丁烯单元并含丙烯单元作为第二单元的丙烯单元-丁烯单元三元序列中的第二单元丙烯单元的侧链甲基时, 可将丙烯-1-丁烯无规共聚物的三元立构规正度(*mm* 分数)确定为按下述公式, 在 21.0-21.9ppm 区域(第一区域)出现的峰的面积与定为 100% 在 19.5-21.9ppm 区域(甲基碳区域)出现的峰的总面积之比(百分数),

$$\text{mm 分数} (\%) = \frac{\text{甲基强度 (PPP(mm) + PPB(mm) + BPB(mm))}}{\text{甲基强度 (PPP(mm) + PPB(mm) + BPB(mm) + PPP(mr) + PPB(mr) + BPB(mr) + PPP(rr) + PPB(rr) + BPB(rr))}} \times 100$$

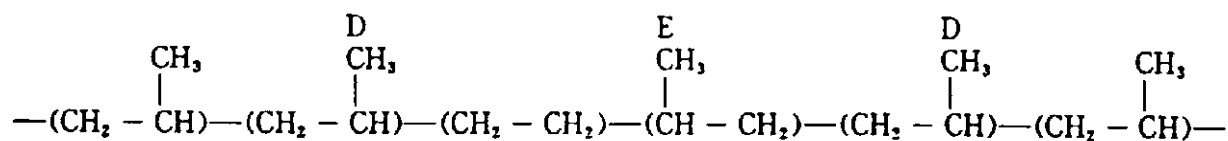
在用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物中, 如上述确定的 *mm* 分数较好地为不小于 90%, 更好的不小于 92%, 最好的不小于 94%。

除了上述头尾连接的三元序列(i)和(ii)外, 丙烯-1-丁烯无规共聚物具有少量的含下述结构式(iii), (iv)和(v)表示的区域不规则单元的部分结构, 且在上述甲基碳区域(19.5-21.9ppm)中观察到来自含这种结构(iii), (iv)和(v)的丙烯单元侧链甲基的峰。

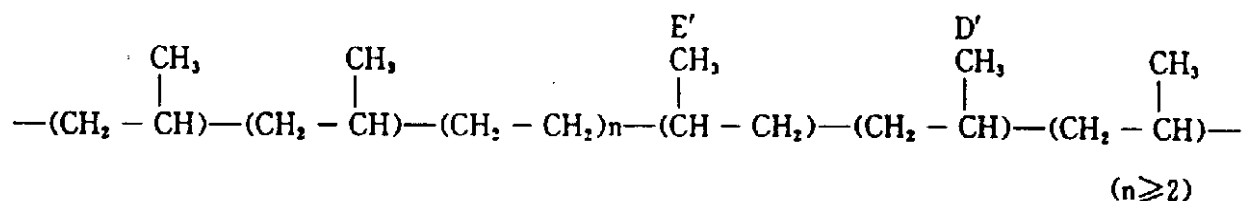
结构(iii)



结构(iv)



结构(v)



在上述结构(iii), (iv)和(v)的甲基中, 甲基碳 A 和甲基碳 B 分别在 17.3ppm 和 17.0ppm 处共振, 结果基于碳 A 和碳 B 的峰不会在第一至第三区域(19.5—21.9ppm)中出现。而且, 碳 A 和碳 B 与头尾连接的丙烯三元序列没有关系, 因此在计算三元立构规正度(mm 分数)时不需要考虑它们。

基于甲基碳 C 的峰, 基于甲基碳 D 的峰和基于甲基碳 D' 的峰在第二区域中出现, 基于甲基碳 E 的峰和基于甲基碳 E' 的峰在第三区域中出现。

因此, 在第一至第三甲基碳区域中, 出现基于 PPE-甲基的峰(丙烯-丙烯-乙烯序列上的侧链甲基)(20.7ppm 或左右), 基于 EPE-甲基的峰(乙烯-丙烯-乙烯序列上的侧链甲基)(19.8ppm 或左右)和基于甲基 C, 甲基 D, 甲基 D', 甲基 E 和甲基 E' 的峰。

如上所述, 可观察到基于除了头尾三元序列(i)和(ii)外的甲基的峰, 且在使用上述公式确定 mm 分数时, 以下述方式进行修正。

基于 PPE-甲基的峰面积可由 PPE-次甲基(在 30.6ppm 或左右处共振)的峰面积确定, 基于 EPE-甲基的峰面积可由 EPE-次甲基(在 32.9ppm 或左右处共振)的峰面积确定。

基于甲基 C 的峰面积可由相邻次甲基(在 31.3ppm 或左右处共振)的峰面积确定。

基于甲基 D 的峰面积可由上述结构(iv)中基于 αβ 亚甲基碳(在



34.3ppm 或左右处共振和在 34.5ppm 或左右处共振)的总峰面积的 1/2 确定,基于甲基 D'的峰面积可由上述结构(v)中甲基 E'的相邻次甲基(在 33.3ppm 或左右处共振)的峰面积确定。

基于甲基 E 的峰面积可由相邻次甲基碳(在 33.7ppm 或左右处共振)的峰面积确定,甲基 E'的峰面积可由相邻次甲基碳(在 33.3ppm 或左右处共振)的峰面积确定。

因此,基于头尾连接的丙烯单元三元序列(i)和(ii)的甲基的峰面积可通过从第二和第三区域峰的总峰面积中减去上述甲基的峰面积确定。

这样,可估算基于头尾连接的丙烯单元三元序列(i)和(ii)的甲基的峰面积,结果可按上述公式计算 mm 分数。

光谱中的碳峰可参见文献“Polymer”,30,1350(1989)加以指定。

#### (8)杂键单元

用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)有时具有少量的含杂键单元(区域-不规则单元)的结构,所述杂键单元基于丙烯序列中丙烯的 2,1-插入或 1,3 插入。

在聚合反应中,丙烯通常是 1,2-插入(将亚甲基端键合至催化剂上)形成前述头尾连接的丙烯序列,但在很少情况下丙烯是 2,1-插入或 1,3-插入的。2,1-插入丙烯或 1,3-插入丙烯在聚合物中形成由前述结构(iii),(iv)和(v)表示的区域-不规则单元。在聚合物构成单元中 2,1-插入和 1,3-插入丙烯的比例可由下述公式使用<sup>13</sup>C-NMR 光谱参考“Polymer”,30,1350(1989),用类似于前述三元立构规正度的方法来确定。

基于丙烯 2,1-插入的区域不规则单元的比例可由下述公式确定。

$$\text{基于 2,1-插入的区域不规则单元的比例} = \frac{(0.5I_{\alpha\beta}(\text{结构(iii)}, (\nu)) + 0.25I_{\alpha\beta}(\text{结构(iv)}))}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta}(\text{结构(iii)}, (\nu)) + 0.5(I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\beta}(\text{结构(iv)}) + I_{\alpha\delta})} \times$$

100

当难以直接由光谱确定  $I_{\alpha\beta}$  等的面积时,例如因为峰重叠,可使用具有相应面积的碳峰进行修正。

在用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)中,可含基于存在于丙烯序列中丙烯 2,1-插入的杂键单元的量,以所有丙烯单元为基准计,为不小于 0.01%,尤以 0.01—0.3% 为佳。

在丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)中所含的基于丙烯 1,3-插入的区域不规则单元的量,为不大于 0.05%,且该基于丙烯 1,3-插入的区域不规则单元的比例可由  $\beta\gamma$  峰(在 27.4 或左右处共振)测定。

这种用于本发明的如上所述的丙烯-1-丁烯无规共聚物包含比已知常规橡胶更少量的粘性组分。

用于本发明的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)可在包含下述组分的烯烃聚合催化剂存在下由丙烯和 1-丁烯进行共聚合制备:

(a)如下所述的过渡金属化合物;

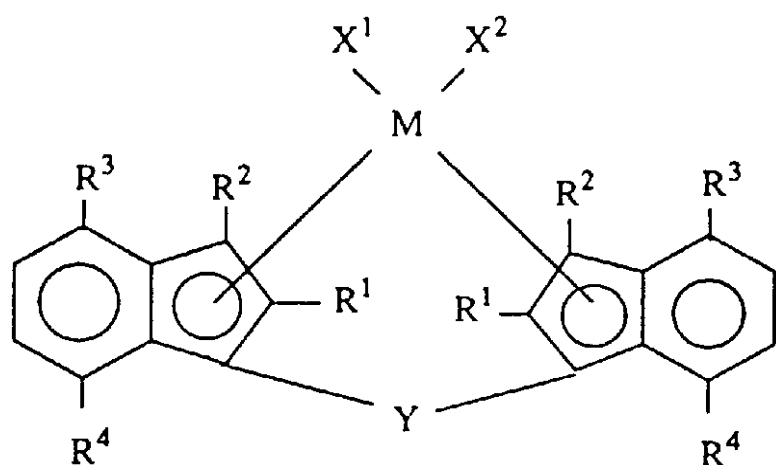
(b)(b-1)有机铝氧化合物,和/或

(b-2)能与过渡金属化合物(a)反应生成离子对的化合物;和任选的,

(c)有机铝化合物。

下面,详细描述用于制备本发明丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)的烯烃聚合催化剂。

用于本发明形成烯烃聚合催化剂的过渡金属化合物(a)(下面有时称为“组分(a)”)可由下述结构式(1)表示:



(1)

其中M为周期表IVa, Va或VIa族的过渡金属。其例子包括钛, 锆, 铪, 钒, 铌, 钽, 铬, 钼和钨。其中较好的是钛, 锆和铪。特别好的是锆。  
取代基R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地为氢原子, 卤原子, 1—20个碳原子的烷基, 1—20个碳原子的卤代烷基, 含硅基, 含氧基, 含硫基, 含氮基或含磷基。

卤代物的例子包括氟代物, 氯代物, 溴代物和碘代物。

1—20个碳原子的烷基的例子包括烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 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; 链烯基, 例如乙烯基, 丙烯基和环己烯基; 芳烷基, 例如苄基, 苯乙基和苯丙基; 和芳基, 例如苯基, 甲苯基, 二甲苯基, 三甲苯基, 乙苯基, 丙苯基, 联苯基, 萘基, 甲萘基, 蒽基和菲基。

卤代烷基的例子包括那些用卤原子取代上述烷基而获得的基。

含硅基的例子包括单烃取代的甲硅烷基, 例如甲基甲硅烷基和苯基甲硅烷基; 二烃取代的甲硅烷基, 例如二甲基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基; 三烃取代的甲硅烷基, 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；和硅取代的芳基，例如三甲基甲硅烷基苯基。

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；和芳烷氧基，例如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含硫基的例子包括在上述举例的含氧基中的氧被硫取代的基团。

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；和芳氨基和烷芳氨基，例如苯氨基，二苯氨基，二甲苯基氨基，二萘基氨基和甲基苯基氨基。

含磷基的例子包括膦基，例如二甲基膦基和二苯基膦基。

其中， $R^1$  较好地为氢，甲基，2—6个碳原子的烃基和芳基，特别好的为甲基和2—6个碳原子的烃基。

$R^2$  较好地为氢和烃基，以氢为特佳。

### 取代基 $R^3$

$R^3$  为可被卤原子或含硅基取代的1-20个碳原子的烃基，较好地3—20个碳原子的仲或叔烷基或芳基。

仲或叔烷基的例子包括异丙基，异丁基，仲丁基，叔丁基，1,2-二甲基丙基，2,3-二甲基丙基，异戊基，叔戊基，新戊基，环戊基，环己基，4-甲基环己基，异己基，降冰片基和金刚烷基。

芳香基的例子包括芳基，例如苯基，甲苯基，二甲基苯基，三甲基苯基，乙苯基，丙苯基，联苯基， $\alpha$ -或 $\beta$ -萘基，甲萘基，蒽基，菲基，苝苯基，芘基，蒹基，phenalenyl，醋蒽烯基，四氢萘基，茛基和联苯基；和芳烷基，例如苜基，苯乙基，苯丙基和甲苯甲基。这些基团可含双键或三键。

而且，这些基团可被如  $R^1$  中所述的卤原子和含硅基取代。

## 取代基 R<sup>4</sup>

R<sup>4</sup> 为氢原子或 1—20 个碳原子的烷基。

烷基的例子包括链状和环状烷基,例如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,己基,环己基,庚基,辛基,壬基,十二烷基,二十烷基,降冰片基和金刚烷基。

这些基团可被如 R<sup>1</sup> 中所述的卤原子和含硅基取代。

## X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup>

X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 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,含氧基或含硫基。

卤原子,含氧基,1—20 个碳原子的烃基和 1—20 个碳原子的卤代烃基的例子如 R<sup>1</sup> 中所述。

含硫基的例子包括那些如 R<sup>1</sup> 中所述者;而且还有磺酰氧基,例如甲基磺酰氧基,三氟甲磺酰氧基,苯基磺酰氧基,苄基磺酰氧基,对甲苯磺酰氧基,三甲基苯磺酰氧基,三异丁基苯磺酰氧基,对氯苯磺酰氧基和五氟苯磺酰氧基;和亚磺酰氧基,例如甲基亚磺酰氧基,苯基亚磺酰氧基,苯亚磺酰氧基,对甲苯亚磺酰氧基,三甲基苯亚磺酰氧基和五氟苯亚磺酰氧基。

## Y

Y 为 1—20 个碳原子的二价烃基,1—20 个碳原子的二价卤代烃基,二价含硅基,二价含锆基,二价含锡基,—O—,—CO—,—S—,—SO—,—SO<sub>2</sub>—,—NR<sup>5</sup>—,—P(R<sup>5</sup>)—,—P(O)(R<sup>5</sup>)—,—BR<sup>5</sup>—或—AIR<sup>5</sup>—(R<sup>5</sup> 为氢原子,卤原子,1—20 个碳原子的烃基或 1—20 个碳原子的卤代烃基)。

更具体的可举例如下:

1—20 个碳原子的二价烃基包括亚烷基,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。

1—20个碳原子的二价卤代烃基包括卤代上述举例的二价烃基,例如氯亚甲基;

二价含硅基包括烷基亚甲硅烷基,烷芳基亚甲硅烷基和芳基亚甲硅烷基,例如甲基亚甲硅烷基,二甲基亚甲硅烷基,二乙基亚甲硅烷基,二(正丙基)亚甲硅烷基,二(异丙基)亚甲硅烷基,二(环己基)亚甲硅烷基,甲苯基亚甲硅烷基,联苯基亚甲硅烷基,二(对甲苯基)亚甲硅烷基和二(对氯苯基)亚甲硅烷基,和烷基二亚甲硅烷基,烷芳基二亚甲硅烷基和芳基二亚甲硅烷基,例如四甲基-1,2-二亚甲硅烷基和四苯基-1,2-二亚甲硅烷基。

二价含锆基包括那些在上述举例的二价含硅基中硅被锆代替的基团。

二价含锡基包括那些在上述举例的二价含硅基中硅被锡代替的基团。

$R^5$  的例子为如  $R^1$  中所述的卤原子,1-20个碳原子的烃基和 1-20个碳原子的卤代烃基。

其中,较好的是二价含硅基,二价含锆基和二价含锡基,更好的是二价含硅基。其中特别好的是烷基亚甲硅烷基,烷芳基亚甲硅烷基和芳基亚甲硅烷基。

下面列出的是上述结构式(1)表示的过渡金属化合物。

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-乙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-正丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-正丁基

茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-仲丁基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-叔丁基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-正戊基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-正己基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-环己基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-甲基环己基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-苯乙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-苯基二氯甲基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-氯甲基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-三甲基甲硅烷基甲基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-三甲基甲硅烷氧基甲基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二乙基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(异丙基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(正丁基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(环己基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化甲苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化甲苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-叔丁基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-叔丁基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-乙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(对甲苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(对氯苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二溴化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-异丙基-7-乙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合二甲基锆(IV),

外消旋-甲基氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-双(三氟甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

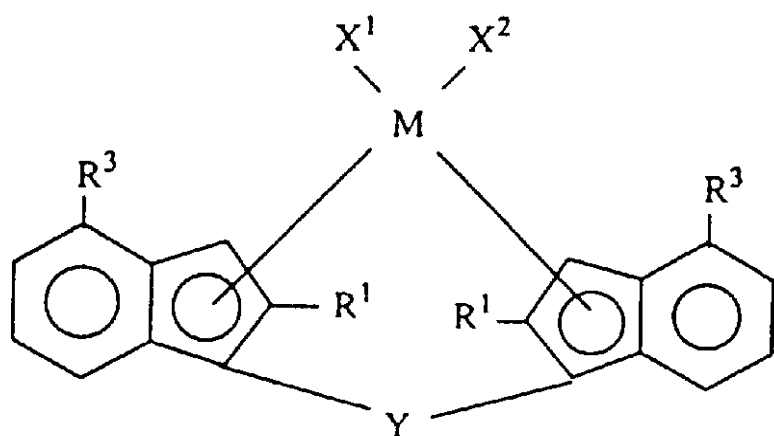
外消旋-双(对苯基亚磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲



基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),和

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-苯基-4-异丙基-7-甲基茛基)}合锆(IV)。

在上述结构式(1)表示的过渡金属化合物中,那些被下述结构式(1-a)表示的化合物被特别优选用于本发明。



(1-a)

其中 M, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, 和 Y 与结构式(1)中的定义相同,且 R<sup>1</sup> 较好地为氢,甲基或芳香基。

下面列出的是上述结构式(1-a)表示的过渡金属化合物的较好的例子。

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(1-萘基)茛基)}

基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(2-萜基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(9-萜基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对氟苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(五氟苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对氯苯基)-1-茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻,对二氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对溴苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻,邻'二甲基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对乙苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对异丙基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对苄基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对联苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间联苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对三甲基甲硅烷基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间三甲基甲硅烷基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-苯基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二乙基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(异丙基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(正丁基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二环己基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}

基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(对甲苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(对氯苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化亚甲基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化亚乙基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲锡烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二溴化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合二甲基锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合甲基氯化锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合SO<sub>2</sub>Me 氯化锆(IV),

外消旋-OSO<sub>2</sub>Me 氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-一(三氟甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(三氟甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(对甲苯磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(三氟乙酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-一氯化一(正丁氧基)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(正丁氧基)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-一氯化一(苯氧基)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合钛(IV),和

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合钪(IV),

在上述化合物中,特别好的是其中  $R^1$  为甲基的结构式(1-a)的化合物。

同样较好地可用的是其中  $R^1$  为 2~6 个碳原子的烃基而  $R^3$  为 6~16 个碳原子的芳基的结构式(1-a)的过渡金属化合物。这些化合物的例子如下所列:

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(5-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(邻甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(间甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(对甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,3-二甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,4-二甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,5-二甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,4,6-三甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(邻氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(间氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(对氯苯

基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,3-二氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,6-二氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(3,5-二氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2-溴苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(3-溴苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-溴苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-联苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-三甲基甲硅烷基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(苯基茛基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(5-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-苯基茛基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-(5-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-(8-甲基-9-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-(5-蒎



基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正戊基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正戊基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-(5-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(β-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(5-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(9-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-新戊基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-新戊基-4-(α-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正己基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正己基-4-(α-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(α-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}

基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-联苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-亚甲基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-亚甲基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-亚乙基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-亚乙基-双{1-(2-正丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-正丙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锡烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锡烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

茛基)}合锆(IV),

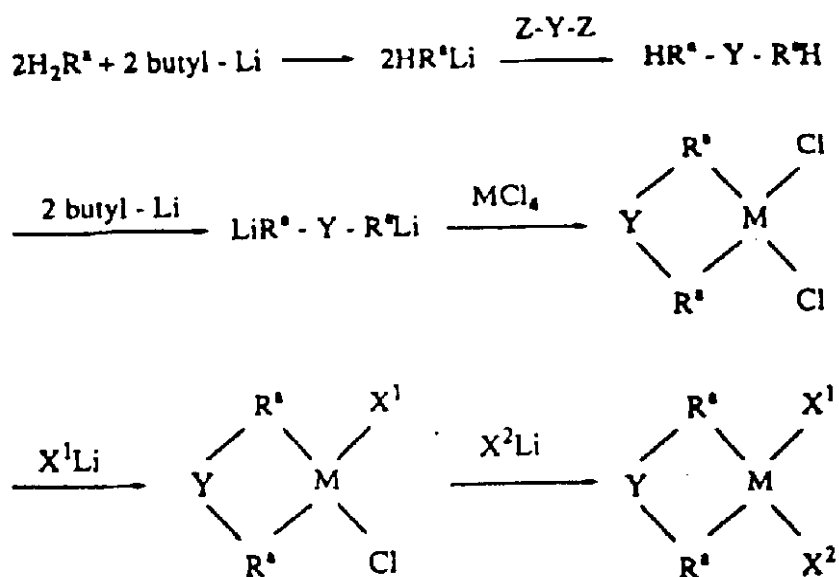
外消旋-二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-正丙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

在本发明中,也可采用相应于上述列举的化合物中的金属锆用钛、钪、钒、铌、钽、铬、钼或钨取代的过渡金属化合物。

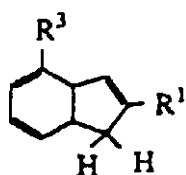
过渡金属化合物(A)的化合物通常以外消旋体的形式作为烯烃聚合催化剂组份使用,但它们也可以R型或S型的形式使用。

本发明所用的过渡金属化合物可以根据“Journal of Organometallic Chem.”, 288 (1985), pp63 - 67 和 EP - A - 0320762 进行制备。例如,式(1-a)可以通过下面的反应路线进行制备。



其中 Z 为 Cl、Br、I 或 O-甲苯磺酰基, 以及

$\text{H}_2\text{R}^a$  为



本发明中所用的生成烯烃聚合催化剂的有机铝氧化物(b-1)(下文中有时称作“组份(b-1)”)可以是通常所知的铝氧烷或苯溶性的有机铝氧化物,后者在,例如,日本专利公开No78687/1990中有叙述。

通常所知的铝氧烷可以通过,例如,下面的程序制备。

(1)将有机铝化合物,例如,三烷基铝加入至含有吸附的水或含结晶水的盐类(例如水合氯化镁、水合硫酸铜、水合硫酸铝、水合硫酸镍和水合三氯化铈)的化合物的烃介质分散体中,以使有机铝化合物与吸附的水或结晶水反应。

(2)使水、冰或水蒸气直接与有机铝化合物(例如,三烷基铝)在介质(例如苯、甲苯、乙醚或四氢呋喃)中作用。

(3)使有机锡氧化物如二甲基锡氧化物或二丁基锡氧化物与有机铝化合物(例如,三烷基铝)在介质(例如癸烷、苯或甲苯)中反应。

铝氧烷可以含有少量有机金属组份。上面得到的铝氧烷溶液可以用在本发明中,但也可以从该溶液中蒸去溶剂或未反应的有机铝化合物,然后将残余物再溶解在一种溶剂中或分散在铝氧烷的不良溶剂中。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物的实例包括:

三烷基铝类,例如,三甲基铝,三乙基铝,三异丙基铝,三正丁基铝、三异丁基铝,三仲丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三辛基铝,和三癸基铝;

三环烷基铝类,例如,三环己基铝和三环辛基铝;

二烷基铝卤化物类,如氯化二甲基铝,氯化二乙基铝,溴化二乙基铝和氯化二异丁基铝;

二烷基铝氢化物类,如氢化二乙基铝和氢化二异丁基铝;

二烷基铝烷氧化物,如二甲基甲氧基铝和二乙基乙氧基铝;以及

二烷基铝芳氧化物,如二乙基苯氧基铝。

其中,较好的是三烷基铝和三环烷基铝,特别好的是三乙基铝。

也可用于制备铝氧烷的有机铝化合物有由下式所表示的链烯基铝:



其中  $x$ 、 $y$  和  $z$  各为正数,且  $z \geq 2x$ ,例如异戊二烯基铝。

上面提到的有机铝化合物可以单独使用或结合使用。

用于制备铝氧烷的溶剂和悬浮液的例子包括芳烃,如苯、甲苯、二甲苯、枯烯、繖花烃;脂肪烃,如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷;脂环烃,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;以及这些芳烃、脂肪烃和脂环烃的卤代物,尤其是其氯化物或溴化物。也可使用醚,如乙醚和四氢呋喃。在这些溶剂中,较佳的是芳烃和脂肪烃。

用于生成本发明的烯烃聚合催化剂的能与过渡金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-2)(下文中有时称作“组份(b-2)”)包括 Lewis 酸、离子化合物和碳硼烷化合物,这些已在例如日本专利公告 No. 501950/1989、No. 502036/1989、No. 179005/1991、No. 179006/1991、No. 207703/1991 和 207704/1991 以及美国专利 547,718 中有阐述。

Lewis 酸实例包括三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼、三(3,5-二甲苯基)硼、三(五氟苯基)硼、Mg-Cl<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

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

碳硼烷化合物的实例包括十二硼烷、1-碳代十一硼烷、1-碳代十二硼酸二(正丁基)铵、7,8-二碳代十一硼酸三(正丁基)铵和十三氢-

7-碳代十一硼酸三(正丁基)铵。

能与过渡金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-2)可以单独使用或结合使用。

本发明中所用的生成烯烃聚合催化剂的有机铝氧化合物(c)(下文中有时称作“组份(c)”)可以,例如,用下式(2)表示:



其中  $R^9$  为含 1 至 12 个碳原子的烃基, X 为卤原子或氢原子, n 为 1 至 3。

在上述式(2)中,  $R^9$  为含 1 至 12 个碳原子的烃基, 例如烷基、环烷基或芳基。其具体实例包括甲基、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。

有机铝化合物(c)的实例包括:

三烷基铝类, 例如, 三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、三(2-乙基己基)铝和三癸基铝;

链烯基铝, 例如, 异丙烯基铝;

二烷基铝卤化物类, 如氯化二甲基铝, 氯化二乙基铝, 氯化二异丙基铝, 氯化二异丁基铝和溴化二甲基铝;

烷基铝倍半卤化物类, 如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丙基铝、倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝;

烷基铝二卤化物, 如二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化异丙基铝和二溴化乙基铝; 以及

二烷基铝氢化物, 如二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝。

作为有机铝化合物(c)也可使用由下式(3)表示的化合物:



其中  $R^9$  与上式(2)中相同; L 为  $-OR^{10}$  基、 $-OSiR^{11}$  基、 $-OAlR^{12}$

基、 $-\text{NR}_2^{13}$  基、 $-\text{SiR}_3^{14}$  基或  $-\text{N}(\text{R}^{15})\text{AlR}_2^{16}$  基； $n$  为 1 至 2； $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  和  $\text{R}^{16}$  各为甲基、乙基、异丙基、异丁基、环己基、苯基等等， $\text{R}^3$  为氢、甲基、乙基、异丙基、苯基、三甲基亚甲硅基等等； $\text{R}^{14}$  和  $\text{R}^{15}$  各为甲基、乙基等等。

这些有机铝化合物中，较好的是  $\text{R}_3^9\text{Al}(\text{OAlR}_2^{12})_{3-n}$ ，例如， $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$  和  $(\text{iso-Bu})_2\text{AlOAl}(\text{iso-Bu})_2$ 。

由式(2)和(3)表示的有机铝化合物中，较好的是式  $\text{R}_3^9\text{Al}$  的那些，其中特别好的是  $\text{R}^9$  为异烷基。

本发明中所用的烯烃聚合催化剂可以通过在惰性烃溶剂或烯烃溶剂中混合组份(a)和组份(b-1)(或组份(b-2))，以及任选地组份(c)而制备。

用于制备烯烃聚合催化剂的惰性烃溶剂的实例包括脂族烃类，例如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油；脂环烃，例如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷；芳香烃例如苯、甲苯和二甲苯；卤代烃，例如氯化乙烯、氯苯和二氯甲烷；以及这些溶剂的混合物。

上述组份可以以任何次序混合，但较好的是：

组份(b-1)(或组份(b-2))与组份(a)混合；

组份(b-1)首先与组份(c)混合，然后与组份(a)混合；

组份(a)首先与组份(b-1)(或组份(b-2))混合，然后与组份(c)混合；或者

组份(a)首先与组份(c)混合，然后与组份(b-1)(或组份(b-2))混合。

在上述组份的混合中，组份(b-1)中铝对过渡金属化合物(a)中过渡金属的原子比( $\text{Al}/\text{过渡金属}$ )通常可以为 10 至 10,000，较好为 20 至 5,000，组份(a)的浓度可以为  $10^{-8}$  至  $10^{-1}\text{mol/l}$ ，较好的为  $10^{-7}$  至  $5 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 。



当使用组份(b-2)时,组份(a)对组份(b-2)的摩尔比(组份(a)/组份(b-2))通常可以为0.01至10,较好的为0.1至5,组份(a)的浓度可以为 $10^{-8}$ 至 $10^{-1}$ mol/l,较好的为 $10^{-7}$ 至 $5 \times 10^{-2}$ mol/l。

当使用组份(c)时,组份(c)中铝原子( $Al_c$ )对组份(b-1)中铝原子( $Al_{b-1}$ )的原子比( $Al_c Al_{b-1}$ )通常可以为0.02至20,较好为0.2至10。

上述催化剂组份可以在聚合反应器中混合,或者可以将预制的组份混合物加入反应器中。

如果组份是预混合的,混合温度通常可为 $-50^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ ,较好的为 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $120^{\circ}\text{C}$ ;接触时间可以是1至1,000分钟,较好的为5至600分钟。在混合过程中混合温度可以变化。

本发明中所用的烯烃聚合催化剂可以是固体烯烃聚合催化剂,其中上述组份(a)、(b)和(c)中的至少一种承载在无机或有机,粒状或细颗粒固体载体上。

无机载体较好的是多孔氧化物,其实例包括 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

粒状或细颗粒固体有机化合物的实例包括由 $\alpha$ -烯烃(例如乙烯、丙烯和1-丁烯)或苯乙烯作为主要组份制备的聚合物和共聚物。

本发明所用的烯烃聚合催化剂可以由细颗粒载体、组份(a)、组份(b)和由预聚合产生的烯烃聚合物,以及任选的组份(c)生成。

在预聚合中可以使用烯烃,例如丙烯、乙烯和1-丁烯。也可以使用这些烯烃与其它烯烃的混合物。

除了上述组份之外,本发明所用的烯烃聚合催化剂还可以含有对烯烃聚合有用的其它组份,例如水作为催化剂组份。

本发明中所用的丙烯-1-丁烯无规共聚物可以在上述烯烃聚合催化剂的存在下由丙烯和1-丁烯共聚制备,通过这样的方法,即最终能得到如上所定义的单体组成。

聚合可以用任何液相聚合方法(例如悬浮或溶液聚合方法)或气相聚合方法进行。

在液相聚合方法中,可以使用惰性烃溶剂例如前面提到的用于制备催化剂的那些,也可使用丙烯本身作为溶剂。

在悬浮聚合方法中,聚合温度通常可为 $-50^{\circ}\text{C}$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ ,较好为 $0$ 至 $90^{\circ}\text{C}$ ;在溶液聚合方法中,通常为 $0$ 至 $250^{\circ}\text{C}$ ,较好为 $20$ 至 $200^{\circ}\text{C}$ ;在气相聚合方法中,通常为 $0$ 至 $120^{\circ}\text{C}$ ,较好为 $20$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ 。聚合压力通常可为大气压力至 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ ,较好为大气压力至 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 。聚合反应可以分批、半连续或连续进行。聚合也可在不同的反应条件下分两步或多步进行。

得到的丙烯-1-丁烯无规共聚物的分子量可以通过向聚合体系中加入氢或改变聚合温度或聚合压力而进行控制。

#### 聚丙烯组合物

本发明的聚丙烯组合物包括:

5至95%(重量),较好为20至90%(重量),更好为40至85%(重量)的聚丙烯(A),以及

95至5%(重量),较好为80至10%(重量),更好为60至15%(重量)的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)。

聚丙烯组合物可以用任何通常已知的用于制备树脂组合物的方法制备,例如熔融捏和聚丙烯(A)和丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)。

聚丙烯组合物的熔流速率MFR可以为 $0.1$ 至 $400\text{g}/10\text{min}$ ,较好为 $1$ 至 $100\text{g}/10\text{min}$ 。

聚丙烯组合物的熔点可以为 $60$ 至 $165^{\circ}\text{C}$ ,较好为 $80$ 至 $160^{\circ}\text{C}$ 。

除了聚丙烯和丙烯-1-丁烯无规共聚物之外,本发明的丙烯组合物还可以含有添加剂和其它树脂,只要不影响本发明的目的即可。

这些添加剂的实例包括成核剂、防老剂、盐酸吸收剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外光吸收剂、润滑剂、抗静电剂、阻燃剂、颜料、染料、分

散剂、铜抑制剂、中和剂、发泡剂、增塑剂、消泡剂、交联剂、流动性增加剂例如过氧化物和焊接强度增加剂。

作为防老剂,可以使用酚类防老剂、硫类防老剂、磷类防老剂等。酚类防老剂的实例包括酚类化合物,例如 2,6 二叔丁基对甲酚、(3,3-二甲基-4-羟基苄基)巯基乙酸十八烷酯、 $\beta$ -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸十八烷酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二(十八烷)酯、2,4,6-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苄基硫)-1,3,5-三嗪、(4-羟基-3-甲基-5-叔丁基苄基)丙二酸二(十八烷)酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚)、4,4'-亚甲基双(2,5-二叔丁基酚)、2,2'-亚甲基双[6-(1-甲基环己基)对甲酚]、双[3,5-二(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、对苯二酸二[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯基]酯、异氰脲酸-1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基)苄基酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸亚甲基酯]甲烷、异氰脲酸-1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)酯、异氰脲酸-1,3,5-三[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸基乙基]酯、2-辛基硫代-4,6-二(4-羟基-3,5-二叔丁基)苯氧基-1,3,5-三嗪和 4,4'-硫代二(6-叔丁基间甲酚);以及碳酸多元酚寡酯,例如 4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基酚)的碳酸寡酯(如聚合度:2 至 10)。

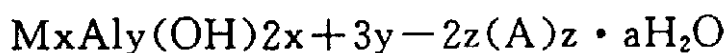
硫类防老剂的实例包括硫代二丙酸二烷基酯类,例如硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂基酯;以及多元醇的酯类(例如丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇和异氰脲酸三羟乙基酯)以及烷基硫代丙酸(例如丁基硫代丙酸、辛基硫代丙酸、月桂基硫代丙酸和硬脂基硫代丙酸),例如四月桂基硫代丙酸季戊四醇酯。

磷类防老剂的实例包括亚磷酸三辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸辛基二苯基酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚

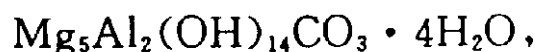
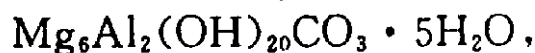
磷酸三苯酯、亚磷酸三(丁氧基乙基)酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、二亚磷酸二硬脂酸基季戊四醇酯、四(十三基)-1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷的二亚磷酸酯、二亚磷酸四(C<sub>12</sub>—C<sub>15</sub>混合的烷基)-4,4'-亚异丙基二苯基酯、二亚磷酸四(十三基)-4,4'-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基酚)酯、亚磷酸三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯、亚磷酸三(一-二混合的壬基苯基)酯、氢化过的-4,4'-亚异丙基二酚的多亚磷酸酯、二(辛基苯基)·二〔4,4'-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基酚)〕·1,6-己二醇的二亚磷酸酯、苯基-4,4'-亚异丙基二酚·季戊四醇的二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇的二亚磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇的二亚磷酸酯、三〔4,4'-亚异丙基二(2-叔丁基酚)〕的亚磷酸酯、苯基二异癸基的亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇的二亚磷酸酯、亚磷酸三(1,3-二硬脂酰氧异丙基)酯、4,4'-亚异丙基二(2-叔丁基酚)的二(壬基苯基)亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-1-磷杂菲-10-氧化物和二亚磷酸四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基酯。

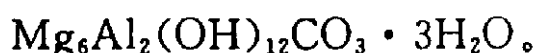
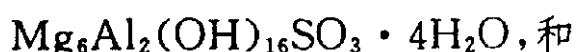
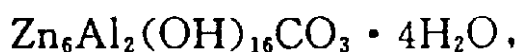
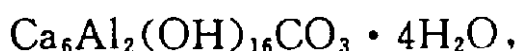
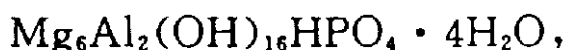
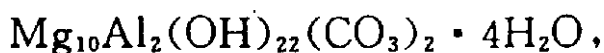
可以使用的防老剂的实例还有 6-羟基苯并二氢吡喃衍生物,例如  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和  $\delta$ -生育酚及其混合物、2-(4-甲基-3-戊烯基)-6-羟基苯并二氢吡喃的 2,5-二甲基,2,5,8-三甲基和 2,5,7,8-四甲基取代的衍生物、2,2,7-三甲基-5-叔丁基-6-羟基苯并二氢吡喃、2,2,5-三甲基-7-叔丁基-6-羟基苯并二氢吡喃、2,2,5-三甲基-6-叔丁基-6-羟基苯并二氢吡喃和 2,2-二甲基-5-叔丁基-6-羟基苯并二氢吡喃。

作为盐酸吸收剂,可以使用由下式所表示的混合盐类:



其中 M 为 Mg、Ca 或 Zn; A 为除羟基以外的阴离子; x、y 和 z 各为正数; a 为 0 或正数,例如  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ,





光稳定剂的实例包括羟基二苯酮类,例如 2-羟基-4-甲氧基二苯酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯酮和 2,4-二羟基二苯酮;苯并三唑,例如 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'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和 2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基)苯并三唑;苯甲酸酯类,例如水杨酸苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸-2,4-二叔丁基苯基酯和 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯;镍化合物,例如 2,2'-硫代二(4-叔辛基酚)Ni 盐、[2,2'-硫代二(4-叔辛基酚盐)]-正丁基胺 Ni 和 (3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)磷酸一乙酯镍盐;取代的丙烯酸腈,例如  $\alpha$ -氟基- $\beta$ -甲基- $\beta$ -(对-甲氧基苯基)丙烯酸甲酯;草酰二苯胺类,例如 N'-2-乙基苯基-N-乙氧基苯基草酰胺和 N-2-乙基苯基-N'-2-乙氧基苯基草酰胺;以及位阻胺化合物,例如癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯,聚[{(6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亚氨基)}-1,3,5-三嗪-2,4-二基{4-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)亚氨基}六亚甲基]和 2-(4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基)乙醇和琥珀酸二甲基酯的缩合物。

润滑剂的实例包括脂族烃类,例如石蜡和聚乙烯蜡和聚丙烯蜡;高级脂肪酸,例如癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七酸、硬脂酸、花生酸和山萘酸;这些酸的金属盐类,例如锂盐、钙盐、钠盐、镁盐和钾盐;脂族醇类,例如棕榈醇、鲸蜡醇和硬脂醇;脂族酰胺,例如己酰

胺、辛酰胺、癸酸甘油酯酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、棕榈酰胺和硬脂酰胺；脂肪酸和醇的酯类；以及含氟化合物，例如氟烷基羧酸或其金属盐类和氟烷基磺酸金属盐类。

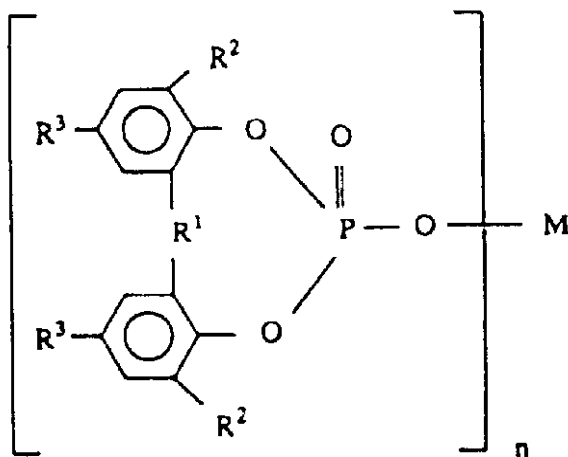
上述添加剂在聚丙烯组合物中的含量可以为 0.0001 至 10% (重量)。

通过将 these 添加剂加入本发明的组合物中，可以由该组合物形成在，例如，性能、耐用性、可涂漆性、可印刷性、耐损坏性或耐磨损性以及可模制加工性等各方面的平衡大为改善的模制品。

本发明的聚丙烯组合物如上所述可以含有成核剂。

对于在此使用的成核剂没有特别的限制，可以使用各种通常已知的成核剂。在这些成核剂中，较好的是芳族磷酸酯盐类和二亚苄基山梨醇类。

作为芳族磷酸酯盐类，可以使用由下式表示的化合物：

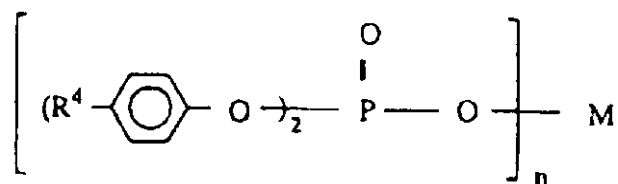


其中  $R^1$  为氧、硫或含 1 至 10 个碳原子的烃基； $R^2$  和  $R^3$  可以相同或不同，各为氢或含 1 至 10 个碳原子的烃基；两个  $R^2$ 、两个  $R^3$ ，或  $R^2$  和  $R^3$  可以连接在一起形成环； $M$  为一价至三价金属原子； $n$  为 1 至

3 的整数。

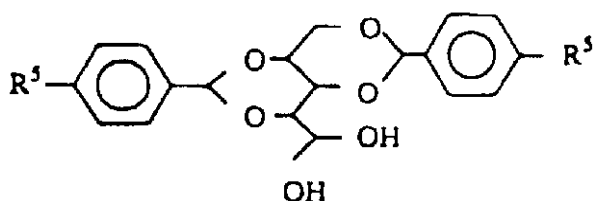
由上式表示的成核剂的实例包括 2,2'-亚甲基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚乙基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯锂、2,2'-亚乙基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯锂、2,2'-亚乙基-二(4-异丙基-6-叔丁基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-二(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸酯锂、2,2'-亚甲基-二(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸酯锂、二〔2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸酯〕钙、二〔2,2'-硫代二(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸酯〕钙、二〔2,2'-硫代二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕钙、二〔2,2'-硫代二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕镁、二〔2,2'-硫代二(4-叔辛基苯基)磷酸酯〕镁、2,2'-亚丁基-二(4,6-二甲基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚丁基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠、2,2'-叔辛基亚甲基-二(4,6-二甲基苯基)磷酸酯钠、2,2'-叔辛基亚甲基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠、二〔2,2'-亚甲基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕钙、二〔2,2'-亚甲基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕镁、二〔2,2'-亚甲基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕钡、2,2'-亚甲基-二(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-二(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸酯钠、(4,4'-二甲基-5,6'-二叔丁基-2,2'-二苯基)磷酸酯钠、二〔(4,4'-二甲基-6,6'-二叔丁基-2,2'-联苯基)磷酸酯〕钙、2,2'-亚乙基-二(4-间丁基-6-叔丁基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-二(4,6-二甲基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚甲基-二(4,6-二乙基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚乙基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钾、二〔2,2'-亚乙基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕钙、二〔2,2'-亚乙基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕镁、二〔2,2'-亚乙基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕钡、三〔2,2'-亚甲基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕铝、和三〔2,2'-亚乙基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯〕铝,以及这些化合物的混合物。其中较好的是 2,2'-亚甲基-二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠。

作为成核剂,也可使用下面的芳族磷酸酯盐类:



其中 R<sup>4</sup> 为氢或含 1 至 10 个碳原子的烃基;M 为一价至三价金属原子;n 为 1 至 3 的整数。这些化合物的实例包括二(4-叔丁基苯基)磷酸酯钠、二(4-甲基苯基)磷酸酯钠、二(4-乙基苯基)磷酸酯钠、二(4-异丙基苯基)磷酸酯钠、二(4-叔辛基苯基)磷酸酯钠、二(4-叔丁基苯基)磷酸酯钾、二(4-叔丁基苯基)磷酸酯钙、二(4-叔丁基苯基)磷酸酯镁、二(4-叔丁基苯基)磷酸酯锂和二(4-叔丁基苯基)磷酸酯铝,以及这些化合物的混合物。其中,较好的是二(4-叔丁基苯基)磷酸酯钠。

另外,作为成核剂,还可使用由下式表示的亚苄基山梨醇类:



其中 R<sup>5</sup> 为氢或含 1 至 10 个碳原子的烃类。

这些化合物的实例包括 1,3,2,4-二亚苄基山梨醇、1,3-亚苄基-2,4-对甲基亚苄基山梨醇、1,3-亚苄基-2,4-对乙基亚苄基山梨醇、1,3-对甲基亚苄基-2,4-亚苄基山梨醇、1,3-对乙基亚苄基-2,4-亚苄基山梨醇、1,3-对甲基亚苄基-2,4-对乙基亚苄基山梨醇、1,3-对乙基亚苄基-2,4-对甲基亚苄基山梨醇、1,3,2,4-二(对甲基亚苄基)山



梨醇、1,3,2,4-二(对乙基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(对正丙基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(对异丙基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(对正丁基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(对仲丁基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(对叔丁基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(2',4'-二甲基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(对甲氧基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(对乙氧基亚苄基)山梨醇、1,3-亚苄基-2,4-对氯亚苄基山梨醇、1,3-对氯亚苄基-2,4-亚苄基山梨醇、1,3-对氯亚苄基-2,4-对甲基亚苄基山梨醇、1,3-对氯亚苄基-2,4-对乙基亚苄基山梨醇、1,3-对甲基亚苄基-2,4-对氯亚苄基山梨醇、1,3-对乙基亚苄基-2,4-对氯亚苄基山梨醇和1,3,2,4-二(对氯亚苄基)山梨醇,以及这些化合物的混合物。其中,较好的是1,3,2,4-二亚苄基山梨醇、1,3,2,4-二(对甲基亚苄基)山梨醇、1,3,2,4-二(对乙基亚苄基)山梨醇、1,3-对氯亚苄基-2,4-对甲基亚苄基山梨醇、1,3,2,4-二(对氯亚苄基)山梨醇及其混合物。

另外,可以使用的成核剂还有芳族羧酸和脂族羧酸的金属盐类。其实例包括苯甲酸铝、对叔丁基苯甲酸铝、己二酸钠、噻吩羧酸钠和吡咯羧酸钠。

也可使用无机化合物如滑石作为成核剂。

如上所述的成核剂在本发明的聚丙烯组合物中的含量可以为0.001至10%(重量),较好为0.01至5%(重量),更好为0.1至3%(重量)。

通过加入成核剂,聚丙烯组合物的结晶速率可以提高,而结晶过程中的晶体颗粒可以成为较小的,这样可以实现高速模制。

作为可以加入本发明的组合物中的其它树脂,可以使用热塑性树脂或热固性树脂。这些树脂的实例包括 $\alpha$ 烯烃均聚物,例如聚乙烯和聚-1-丁烯, $\alpha$ 烯烃共聚物, $\alpha$ 烯烃和乙烯基单体的共聚物、改性烯烃聚合物例如马来酐改性的聚丙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、ABS树脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚苯氧、石油树脂和酚醛树脂。

本发明的聚丙烯组合物还可以含有无机填料。无机填料的实例包括：

粉末填料，例如天然硅酸或硅酸盐如细粉滑石、高岭土、煅烧的粘土、叶蜡石、丝云母和硅灰石，碳酸盐如沉淀碳酸钙、重质碳酸钙和碳酸镁，氢氧化物如氢氧化铝和氢氧化镁，氧化物如氧化锌、锌白和氧化镁，以及合成的硅酸或硅酸盐例如水合硅酸钙水合硅酸铝、水合硅酸和硅酸酐；

片状填料，例如云母；

纤维状填料，例如碱性硫酸镁须晶、钛酸钙须晶、硼酸铝须晶、海泡石、PMF(加工过的矿物纤维)、硬硅钙石、钛酸钾和硅磷灰石；以及

球形填料，例如玻璃珠和飘尘球状物。

这些填料中，细粉滑石优选用于本发明。特别理想的是平均颗粒直径为 0.2 至  $3\mu\text{m}$ ，尤其是 0.2 至  $2.5\mu\text{m}$  的细粉滑石。

理想的滑石是平均直径不小于  $5\mu\text{m}$  的颗粒含量不大于 10%(重量)，较好的是不大于 8%(重量)。

滑石的平均颗粒直径可通过液相沉淀法测定。

在本发明中，较好的滑石是其平均长宽比(纵向或横向长度与厚度之比)不小于 3，尤其是不小于 4。

无机填料，尤其是滑石可以经过或不经表面处理用于本发明。表面处理可以用化学和物理方法进行，例如使用处理剂如硅烷偶合剂、高级脂肪酸、脂肪酸金属盐、不饱和有机酸、有机钛酸酯、树脂酸和聚乙二醇。

通过使用表面处理过的无机填料如滑石，可以得到焊接强度、可涂漆性和模制加工性也优良的聚丙烯组合物。

上述的无机填料可以结合使用。

如果需要，有机填料如高苯乙烯、木质素和再生橡胶可以与无机

填料结合使用。

上述的本发明的聚丙烯组合物具有优良的耐热性和低温热合性以及柔韧性和耐冲击性。该聚丙烯组合物可以较好地用于可热合的OPP,注模制品,例如提高了耐冲击强度的容器,拉伸-吹塑制品,用于消毒袋装食品的容器,薄膜和薄片。

另外,本发明的聚丙烯组合物可用于除上述之外的其它各种用途。例如,可用于家用器具部件例如洗涤机的外壳和桶,汽车内部部件例如汽车内部装潢、内部面板和座套,汽车外部部件例如挡泥板、保险杠、side moles、挡泥板和镜罩,以及常用的杂物。

下面,详细叙述本发明的含有上述聚丙烯组合物层的聚丙烯复合物薄膜。

#### 聚丙烯复合物薄膜

本发明的聚丙烯复合物薄膜包括:

(I)结晶聚丙烯层,以及

(II)由本发明的聚丙烯组合物生成的层,它被层压在结晶聚丙烯层(I)的至少一个表面上。

#### (I)结晶聚丙烯层

本发明的聚丙烯复合物薄膜基材是由结晶聚丙烯(I)生成的。

在本发明中,作为结晶聚丙烯,可以使用通常已知为成膜材料的聚丙烯,但较好的是使用全同立构指数 I. I. (沸腾正庚烷不溶性组份)不小于 75%,较好为 75 至 99% 的聚丙烯。

结晶聚丙烯较好的是密度为  $0.89$  至  $0.92\text{g/cm}^3$ ,熔体流动指数 ( $230^\circ\text{C}$ ) 为  $0.1$  至  $10\text{g}/10\text{min}$  者。

虽然通常使用均聚聚丙烯作为结晶聚丙烯,也可使用含有少量(例如不大于 5%(摩尔))来自除丙烯之外的其它烯烃的单元的丙烯无规聚合物,只要不影响本发明的目的。其它烯烃的实例包括除丙烯之外的含 2 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃,例如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-

己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯和 4-甲基-1-戊烯。

本发明中所用的结晶聚丙烯可以用常规方法使用已知的固体钛催化剂组份或金属茂化合物催化剂组份进行制备。

可以将添加剂如热稳定剂、紫外光吸收剂、防粘剂、滑爽剂和防老剂加入结晶聚丙烯中。

在本发明中，结晶聚丙烯层可以是未拉伸的或双轴向拉伸的。

## (II) 聚丙烯组合物层

聚丙烯复合薄膜的热合层由上述本发明的聚丙烯组合物制成。

包括下述的(A)聚丙烯和(B)丙烯-1-丁烯无规共聚物的组合物是特别适宜用来形成聚丙烯复合薄膜热合层的聚丙烯组合物之一。

聚丙烯(A)较好是含不少于 90%(摩尔)的来自丙烯的单元的结晶聚丙烯。

丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)宜有如下性质：

(1) 共聚物含有丙烯单元数量为 50-95%(摩尔)、较好地为 55-93%(摩尔)、最好地为 60-90%(摩尔)，所含的 1-丁烯单元数量为 5-50%(摩尔)、较好地为 7-45%(摩尔)、最好地为 10—40%(摩尔)。

(2) 特性粘度( $\eta$ ) 在 0.1-5 dl/g、较好地在 0.5-4 dl/g、最好地在 1-3 dl/g 之间。

(3) 分子量分布( $M_n/M_w$ ) 不大于 3、较好地不大于 2.5。

(4) 混乱度参数 B 值在 1.0-1.5、较好地在 1.0-1.3、最好地在 1.0-1.2 之间。

(5) 用差示扫描量热计测量的熔点在 60-140°C 之间，较好地在 80—120°C，最好地在 90—110°C 之间。

(6) 用 X-射线衍射法测量的结晶度较好地在 15-65%、更好地在 20-60% 之间。

另外,丙烯-1-丁烯共聚物所含的以丙烯的2,1-插入为基础的区  
域不规整单元的量不少于0.05%。

用于形成本发明聚丙烯复合薄膜热合层的聚丙烯组合物含有有  
上述性质的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B),所以它显示了极好的热合  
性质。例如,如果特性粘度(即上述丙烯-1-丁烯共聚物所有的性质  
(2))大于5 dl/g,组合物的模压加工性可能会降低,因此可能会难以  
形成所需厚度(如不大于50微米)的热合层。如特性粘度( $\eta$ )小于  
0.1 dl/g,热合强度可被降低。

如果熔点(即以上性质(5))超过140°C,热合可能需要高温,如  
不低于130°C。如果熔点低于60°C,低温热合性能可被提高,但抗擦  
伤性会被降低,并在储存过程中可能发生所制得薄膜的粘连,结果难  
于实际使用。

因为可得到低温热合性质极好和抗粘连性高的薄膜,结晶度为  
15-65%的丙烯-1-丁烯共聚物是优选的。如果结晶度低于15%,所得  
薄膜的抗擦伤性会不足,会发生粘连和粘结。如果结晶度大于65%,  
就不能充分提高低温热合性质。

在本发明中,也可用部分或全部用不饱和羧酸或其酸酐改性的  
丙烯-1-丁烯无规共聚物。丙烯-1-丁烯无规共聚物的改性产品的外  
包装性和与如金属之类的其他材料的粘合性是极好的。

在本发明聚丙烯复合薄膜中,热合层(II)由含聚丙烯(A)和丙烯  
-1-丁烯无规共聚物(B)的聚丙烯组合物制成。组份(A)和(B)的用量  
可视用途而加以适当地确定。

例如,在本发明中,聚丙烯复合薄膜的热合层(II)可用含5-50%  
(重量)聚丙烯(A)和95-50%(重量)丙烯-1-丁烯无规共聚物的聚丙  
烯组合物制成。

由含上述量的组份(A)和(B)的聚丙烯组合物可制成不仅透明  
性、低温热合性和热粘着性极好,而且滑爽性和如抗粘连性和抗擦伤

性之类的机械强度也极好的聚丙烯复合薄膜(1)。

本发明聚丙烯复合薄膜的热合层(II)也可由含不少于50%(重量)但少于90%(重量)聚丙烯和不少于10%(重量)但少于50%(重量)丙烯-1-丁烯无规共聚物的聚丙烯组合物制成。

由含上述量的组份(A)和(B)的聚丙烯组合物可制成不仅透明性和低温热合性极好,而且如抗粘连性和抗刮伤性之类的机械强度也极好的聚丙烯复合薄膜(2)。

在本发明聚丙烯复合薄膜中,如果聚丙烯组合物中结晶聚丙烯(A)的量超过90%(重量),薄膜的软化温度明显地升高,低温热合性被明显地降低。如果它的量少于5%(重量),薄膜的抗粘连性和抗擦伤性会被降低。

本发明聚丙烯复合薄膜包括结晶聚丙烯(I)和聚丙烯组合物热合层(II),热合层(II)可复合在用作衬垫的结晶聚丙烯层(I)的一个或两个表面。

在本发明聚丙烯复合薄膜中用作衬垫的结晶聚丙烯层(I)可以是非拉伸的、单轴向拉伸的或双轴向拉伸的。衬垫(I)的一个或两个表面上可用常规方法进行电晕放电处理。

本发明的复合薄膜例如可按如下方法用结晶聚丙烯(I)和聚丙烯组合物(II)制得。

(1)将结晶聚丙烯(I)和聚丙烯组合物(II)共挤塑成层压片材。

该层压片材可在纵向或侧向单轴向被拉伸,或可在纵向或侧向上分别或同时双轴向被拉伸。

(2)将结晶聚丙烯(I)熔融挤塑成薄膜(衬垫),然后将聚丙烯组合物(II)熔融挤塑在其表面形成层压片材。

该层压片材可在纵向或侧向单轴向被拉伸,或可在纵向或侧向上分别或同时双轴向拉伸。

(3)将结晶聚丙烯(I)熔融挤塑,并在纵向或侧向单轴向拉伸成

衬垫。在单轴向拉伸过的衬垫上,熔融挤塑聚丙烯组合(II)或与预先形成的聚丙烯组合(II)薄膜进行层压。所得层压片材在衬垫的非拉伸方向上再进行拉伸。

(4)将结晶聚丙烯(I)熔融挤塑,并分别或同时在纵向和侧向双轴向拉伸成衬垫。在双轴向拉伸过的衬垫上,熔融挤塑聚丙烯组合(II)或与预先形成的聚丙烯组合(II)薄膜进行层压。

(5)用粘合剂将结晶聚丙烯(I)薄膜和聚丙烯组合(II)薄膜层压在一起。所得层压片材可在纵向或侧向上单轴向拉伸,或可同时或分别在纵向和侧向上双轴向拉伸。

在本发明聚丙烯复合薄膜中,结晶聚丙烯(I)层的厚度为 5-200 微米,较好地 10-60 微米,聚丙烯组合(II)层的厚度为 0.1-50 微米,较好地 0.5-20 微米。

在本发明复合薄膜中,当结晶聚丙烯(I)制成的衬垫被拉伸时,纵向拉伸比为 3-7 倍,较好地 4-6 倍,侧向拉伸比为 3-12 倍,较好地 6-10 倍。

### 发明效果

本发明聚丙烯组合物的耐热性、低温热合性、柔韧性和耐冲击性都是极好的。聚丙烯组合物适宜于用作可热合的 OPP、耐冲击性较高的容器之类的注塑制品、拉坯吹塑制品、杀菌袋装食品容器、薄膜和片材。

另外,本发明聚丙烯组合物可用于上述用途以外的各种用途。例如,它可用于如洗衣机的外壳和管子之类的家用电器零件、如内部装潢、内部仪表盘和驾驶杆把之类的汽车内部零件。如防护板、减震器、side moles、挡泥板和镜盖之类的汽车外部零件以及常用杂品。

带聚丙烯组合物热合层的本发明聚丙烯复合薄膜的热合性是极好的。特别是,薄膜可在宽的温度范围内,尤其在低温下热合,并具有高的热合强度。另外,即使将聚丙烯复合薄膜储存一段时间,其热合

温度也不会随时间而变,因此可确保稳定的热合操作。

另外,因为有极好的透明性、抗擦伤性和抗粘连性,本发明的聚丙烯复合薄膜可用于高速包装。

按照本发明,可以制成除上述极好性能以外还有好的热粘性的聚丙烯复合薄膜。

本发明聚丙烯复合薄膜适用作于食品包装、填充包装和纤维包装。

### 实施例

本发明将参照如下实施例进一步加以描述,但不应认为,本发明局限于这些实施例。

丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)性质的测量

(1)丙烯含量和1-丁烯含量:用 $^{13}\text{C}$ -NMR测量。

(2)特性粘度( $\eta$ ):

在 $135^\circ\text{C}$ 的十氢萘中测量并用 $\text{dl/g}$ 表示。

(3)分子量分布( $M_w/M_n$ ):

按如下方法用 Millipore Co. 生产的 GPC-150 C 测量。

使用直径为 27 毫米和长度为 600 毫米的 TSK-GNH-HT 分离柱。柱温设定在 $140^\circ\text{C}$ 。所用的流动相为含 0.025%(重量)BHT(购自 Takeda Chemical Industries, Ltd)抗氧化剂的邻-二氯甲苯(购自 Wako Junyaku Kogyo K. K.),流动速率为 1.0 ml/min。将 500 微升 0.1%(重量)试样溶液引入该柱。差示折光计用作检测计。

购自 Toso Co., Ltd. 的聚苯乙烯用作  $M_w < 1,000$  和  $M_w > 4 \times 10^6$  的分子量标准,购自 Pressure Chemical Co. 的聚苯乙烯用作  $1,000 < M_w < 4 \times 10^6$  的分子量标准。

(4)B 值(单体分布)

测量 200 毫克共聚物在 1 毫升六氯丁二烯中的均相试样溶液的 $^{13}\text{C}$  NMR 光谱,所用试样管的直径为 10 毫米,所用测量条件通常



为：温度为 120℃，频率为 25.05MHz，谱宽为 1,500 Hz，过滤器宽度为 1,500Hz，脉冲重现时间为 4.2 秒、积分时间为 2,000-5,000。从谱中可找出  $P_E$ ,  $P_O$  和  $P_{OE}$ ，用  $P_E$ ,  $P_O$  和  $P_{OE}$  计算出 B 值。

#### (5) 熔点 ( $T_m$ ):

熔点按如下方法用 Perkin Elmer Co. 生产的 DSC-7 型测量仪测量。将约 5 毫克装在铝盘中的试样加热到 200℃，在 200℃ 保持 5 分钟，然后以 10℃/分钟的速率冷却到 -40℃，再以 10℃/分钟的速率加热，以获得试样的放热曲线。由放热曲线可确定熔点 ( $T_m$ )。

#### (6) 结晶度:

结晶度可用厚度为 1.0 毫米的压片的 X-衍射谱确定，压片在压制后储存至少 24 小时。

#### (7) 三单元立构规正度

测量试样六氯丁二烯溶液的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱(四甲基硅标准)，计算在 21.0—21.0 ppm 范围内出现的峰面积与在 19.5—21.9 ppm 范围内出现的峰面积(100%)之比(%)。

(8) 按 2,1-插入计算的杂键比例: 参照“Polymer”, 30, 1350 (1989), 用  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱按上述方法测定。

下面描述实施例 1 至 6 和对比例 1 和 2 中所用的聚丙烯和丙烯-1-丁烯无规共聚物。

在实施例和对比例中，使用通用固态钛催化剂组份制备的如下聚丙烯。

聚丙烯-1: 丙烯均聚物(特性粘度( $\eta$ ): 2.9 dl/g, DSC 熔点: 164℃, 结晶度: 62%)。

聚丙烯-2: 丙烯无规均聚物(组合物: 丙烯=96.4%(摩尔), 乙烯=2.1%(摩尔), 1-丁烯=1.5%(摩尔), 特性粘度( $\eta$ ): 2.1 dl/g, DSC 熔点: 142℃, 结晶度: 56%)。

接下来, 描述合成催化剂组份的合成实施例和用按合成实施例

中相同方法合成的催化剂组份制备丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)的制备实施例。在制备实施例中得到的丙烯-1-丁烯无规共聚物(PBR)的性质列于表 2。

### 合成实施例 1

外消旋-二氯二甲基亚甲硅烷基-双〔1-(2-乙基-4-苯基苊基)〕合锆的合成

3-(2-联苯基)-2-乙基丙酸的合成：

向 500 毫升四颈圆底烧瓶(装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计)中加入 13.46 克(120 毫摩尔)叔丁氧基钾、100 毫升甲苯和 20 毫升 N-甲基吡咯烷酮,然后在氮气气氛中滴加 20.7 克(110 毫摩尔)乙基丙二酸二乙酯于 50 毫升甲苯中的溶液,并加热至 60℃。滴加完后,混合物在相同温度下反应 1 小时,然后在相同温度下滴加 20.27 克(100 毫摩尔)2-苯基苊基溴于 30 毫升甲苯中的溶液,滴加完后,加热混合物并回流 2 小时。将反应混合物注入 200 毫升水中,并加入 2NHCl 以将混合物的 pH 调节至 1。分离有机相,水相用 100 毫升甲苯萃取三次。合并的有机相用饱和盐水溶液洗涤至呈中性,然后用无水硫酸钠干燥。在减压下除去溶剂,得到 36.7 克黄橙色液体浓缩物。

向 1 升四颈圆底烧瓶(装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计)中加入 67.3 克(1.02 摩尔)氢氧化钾和 160 毫升甲醇水溶液(甲醇/水=4/1 (v/v)),然后在氮气气氛中和室温下滴加入上述得到的浓缩物在 50 毫升甲醇水溶液(甲醇/水=4/1 (v/v))中的溶液。滴加完后,加热混合物并回流 4 小时,然后冷却至室温,滤去沉淀的固体。将固体溶解于水中,溶液中加入硫酸直至酸性(pH=1)。该溶液用 100 毫升二氯甲烷萃取五次。合并的有机相用无水硫酸钠干燥,然后减压下除去溶剂,得到 24.2 克白色固体产物。

接下来,向 300 毫升四颈圆底烧瓶(装有搅拌器、Dimroth 冷凝

器和温度计)中加入 24.2 克上述的白色固体、56 毫升乙酸、37 毫升水和 13.1 毫升浓硫酸,在氮气气氛中将混合物回流 6 小时。反应后,在减压下蒸去乙酸,加入 50 毫升水,该混合物用 50 毫升二氯甲烷萃取三次。合并的有机相用 50 毫升饱和盐水溶液洗涤,并用无水硫酸钠干燥。然后在减压下蒸去溶剂,残余物以硅胶色谱法纯化,己烷/乙酸乙酯梯度洗脱(2/1-1/1 体积),得到 13.7 克白色固体(产率:54%)。如此得到的产物的性质表示如下:

FD-MS:254 ( $M^+$ )

mp.:91.2-94.0°C

NMR ( $CDCl_3$ , 90 Hz):

$\delta=0.71$  (t,  $J=7.2$  Hz, 3H,  $CH_3$ );

1.16-1.58 (m, 2H);

2.32 (bquin,  $J=7.0$  Hz, 1H,  $>CH-$ );

2.61-2.99 (m, 2H);6.89-7.47 (m,9H).

IR (KBr 片):1696  $cm^{-1}$ ( $V_{C=O}$ )

### 3-(2-联苯基)-2-乙基丙酰氯的合成

向 100 毫升三颈圆底烧瓶(装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、温度计和氢氧化钠阱)中加入 13.3 克(52.4 毫摩尔)3-(2-联苯基)-2-乙基丙酸和 25.9 毫升(355 毫摩尔)亚硫酸氯,并在氮气气氛中加热回流 2.5 小时。反应完成后,减压下蒸去未反应的亚硫酸氯,得到 15.2 克橙黄色液体粗产物。该酰氯无需进一步提纯就可用于下一步反应。该产物的性质表示如下:

IR(纯):1786  $cm^{-1}$ ( $V_{C=O}$ )。

### 4-乙基-2-苯基-2,3-二氢-1-茛酮的合成:

向 200 毫升三颈圆底烧瓶(装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗、温度计和氢氧化钠阱)中加入 8.04 克(60.3 毫摩尔)无水氯化铝和 50 毫升二硫化碳,然后在氮气气氛和冰冷却下滴加入 15.2 克

(52.4 毫摩尔)上述得到的 3-(2-联苯基)-2-乙基丙酰氯在 21 毫升二硫化碳中的溶液。滴加完后,将反应瓶内温度升高至室温,反应一小时。然后将反应溶液倒入 200 毫升冰水中,分解未反应的氯化铝,用 100 毫升醚萃取二次。合并的有机相用 100 毫升饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,然后用 100 毫升饱和盐水溶液洗涤,再用无水硫酸钠干燥。减压下蒸去溶剂,残余物以硅胶色谱法纯化,用己烷/乙酸乙酯(体积比为 10/1),得到 10.8 克所需产物,为黄色固体(产率为 88%)。所得产物的性质表示如下:

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90 Hz):

$\delta=0.98$  (t,  $J=7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ );

1.60—2.20 (m, 2H);

2.42—2.82 (m, 1H,  $>\text{CH}-$ );

2.80 (dd,  $J=3.8$  Hz, 16.5 Hz, 1H);

3.36 (dd,  $J=7.6$  Hz, 16.5 Hz, 1H);

7.09—7.91 (m, 8H).

IR (KBr 纯):  $1705\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ )

#### 2-乙基-1-羟基-4-苯基-2,3-二氢化茛的合成

向 200 毫升三颈圆底烧瓶(装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗、温度计和氢氧化钠阱)中加入 0.85 克(22.6 毫摩尔)硼氢化钠和 28 毫升乙醇,然后在氮气氛围和室温下,滴加入 10.6 克(45.1 毫摩尔)2-乙基-4-苯基-2,3-二氢-1-茛酮在 20 毫升乙醇中的溶液。滴加完后,将温度升高到  $50^\circ\text{C}$ ,再反应 3.5 小时。反应后,将混合物冷却,滴加入丙酮,以分解未反应的硼氢化钠。然后减压浓缩反应混合物,并用 50 毫升水和 50 毫升醚萃取。分离有机相,水相用 50 毫升醚萃取二次。合并的有机相用 100 毫升饱和盐水溶液洗涤,并用无水硫酸钠干燥。然后在减压下蒸去溶剂得到 10.67 克目标产物(二种异构体的混合物),为粘性淡黄色液体(产率为 99%)。所得产物的性质描述

如下:

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 Hz):

$\delta=1.02$  (t,  $J=7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

1.31—3.28 (m, 2H);

4.86, 5.03 (每个 d, 每个  $J=6.4$  Hz,  $J=5.1$  Hz, 共 1H, >CH—O—);

7.10—7.66 (m, 8H).

IR (KBr 纯): 3340 cm<sup>-1</sup> (V<sub>OH</sub>)

### 2-乙基-4-苯基茛的合成

向 300 毫升四颈圆底烧瓶(装有搅拌器、滴液漏斗、温度计)中加入 9.78 克(41.3 毫摩尔)2-乙基-1-羟基-4-苯基-2,3-二氢化茛、17.2 毫升(123.8 毫摩尔)三乙胺、0.25 克(2.1 毫摩尔)4-二甲氨基吡啶和 98 毫升二氯甲烷,然后在氮气氛和冰水冷却下,慢慢地滴加入 6.4 毫升(82.5 毫摩尔)甲磺酰氯在 6.5 毫升二氯甲烷中的溶液。滴加完后,在相同温度下再反应 3.5 小时。将反应混合物倒入 250 毫升冰水中,分离有机相,水相用 50 毫升二氯甲烷萃取二次。合并的有机相用碳酸氢钠水溶液洗涤,然后用饱和盐水溶液洗涤,并用无水硫酸钠干燥。然后在减压下蒸去溶剂,残余物用己烷以硅胶色谱法进行纯化,得到 6.56 克目标产物(异构体的混合物),为淡黄色液体(产率为 73%)。所得产物的性质描述如下:

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 Hz):

$\delta=1.20$  (t,  $J=7.6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

2.49(q,  $J=7.6$  Hz, 2H);

3.41 (s, 2H);

6.61, 6.72 (每个 bs, 共 1H);

7.09—8.01 (m, 8H).

### 二甲基亚甲硅烷基-双(2-乙基-4-苯基茛)的合成

向 200 毫升三颈圆底烧瓶(装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计)中加入 5.0 克(22.8 毫摩尔)2-乙基-4-苯基茛、80 毫克(0.63 毫摩尔)硫氰酸铜和 50 毫升无水醚,然后在氮气氛和冰冷却下慢慢地滴加入 15.7 毫升(25.1 毫摩尔)丁基锂在己烷中的溶液(浓度为 1.6M)。滴加完后,将反应混合物升高至室温,再反应一小时。然后慢慢地滴加 1.52 毫升(12.6 毫摩尔)二甲基二氯硅烷在 4.5 毫升无水醚中的溶液。滴加完后,在室温下再反应 12 小时。反应混合物用硅藻土(Celite)过滤,滤液倒入 50 毫升饱和氯化铵水溶液中。分离有机相,水相用 50 毫升醚萃取。合并的有机相用饱和盐水溶液洗涤,并用无水硫酸钠干燥。然后在减压下蒸去溶剂,残余物用己烷至己烷/二氯甲烷梯度洗脱(体积比为 20/1)以硅胶色谱法进行分离,得到 4.5 克目标产物(异构体的混合物),为淡黄色固体(产率为 80%)。所得产物的性质描述如下:

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90 Hz):

$\delta = -0.23, -0.17$  (每个 s, 共 6H, Si- $\text{CH}_3$ ); 1.12, 1.19 (每个 t, 每个  $J=7.4$  Hz, 共 6H,  $\text{CH}_3$ );  
2.44 (bq,  $J=7.4$  Hz, 4H);  
3.81 (s, 2H,  $>\text{CH}-\text{Si}-$ );  
6.75 (bs, 2H, 3-H-Ind);  
6.88-7.74 (m, 16H).

外消旋-二氯-二甲基亚甲硅烷基-双[1-(2-乙基-4-苯基茛基)]合锆的合成:

向 50 毫升三颈圆底烧瓶(装有搅拌器、珠冷凝器、滴液漏斗和温度计)中加入 0.84 克(1.69 毫摩尔)二甲基亚甲硅烷基-双[1-(2-乙基-4-苯基茛基)]和 17 毫升无水醚,然后在室温下慢慢地滴加入 2.25 毫升(3.56 毫摩尔)正丁基锂在己烷中的溶液(浓度:1.58M)。滴加完后,再反应 13.5 小时,将反应溶液在干冰/丙酮浴中冷却至  $-70^\circ\text{C}$ ,

分批加入 0.395 克(1.69 毫摩尔)四氯化锆粉末,所得的混合物搅拌过夜。然后在室温和减压下蒸去溶剂,加入 30 毫升二氯甲烷,滤去不溶物。滤液在室温下浓缩,以沉淀出固体,将沉淀过滤出来,用 3 毫升无水醚洗涤二次,并在减压下干燥,得到 0.17 克目标产物,为黄橙色固体(产率:15%)。所得产物的性质描述如下:

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):

$\delta=1.09$  (t,  $J=7.3$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>);

1.34 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>);

2.46 (quin,  $J=7.3$  Hz, 2H);

2.73 (quin,  $J=7.3$  Hz, 2H);

6.96 (s, 2H, 3-H-Ind);

6.99-7.88 (m, 16H).

### 制备实施例 1

#### PBR-1 的制备

在用氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 900 毫升己烷和 60 克 1-丁烯,再加入 1 毫摩尔三异丁基铝。将体系的温度升高至 70°C,通入丙烯,使总压力达到 7kg/cm<sup>2</sup>-G,再加入 0.30 毫摩尔甲基铝氧烷和 0.001 毫摩尔(以锆原子计)按类似于上述合成实施例中的方法制备的外消旋-二氯-二甲基亚甲硅烷基-双[1-(2-甲基-4-苯基茛基)]合锆。当不断通入丙烯使总压力保持在 7kg/cm<sup>2</sup>-G 下,进行 30 分钟聚合反应。聚合反应完成后,将高压釜释放,用大量甲醇回收聚合物。并在 110°C 真空下干燥 12 小时。

所得聚合物(丙烯-1-丁烯无规共聚物)的量为 39.7 克,聚合活性为 79 公斤聚合物/毫摩尔锆·小时。该聚合物的 1-丁烯含量为 26.4%(摩尔),特性粘度( $\eta$ )为 1.60 dl/g,熔点为 88.4°C。以 2,1-插入为基础的杂键比例为约 0.02%。聚合物的其他性质列于表 2。

#### 制备实施例 2

## PBR-2 的制备

在用氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 900 毫升己烷和 60 克 1-丁烯,再加入 1 毫摩尔三异丁基铝。将体系的温度升高至 70°C,通入丙烯,使总压力达到 7kg/cm<sup>2</sup>-G,再加入 0.30 毫摩尔甲基铝氧烷和 0.001 毫摩尔(以锆原子计)按类似于上述合成实施例中的方法制备的外消旋-二氯-二甲基亚甲硅烷基-双[1-(2-甲基-4-苯基茛基)]合锆。当不断通入丙烯使总压力保持在 7kg/cm<sup>2</sup>-G 下,进行 30 分钟聚合反应。聚合反应完成后,将高压釜释放,用大量甲醇回收聚合物。并在 110°C 真空下干燥 12 小时。

所得聚合物(丙烯-1-丁烯无规共聚物)的量为 45.2 克,聚合活性为 90 公斤聚合物/毫摩尔锆·小时。该聚合物的 1-丁烯含量为 20.2%(摩尔),特性粘度( $\eta$ )为 1.90 dl/g,熔点为 101.5°C。以 2,1-插入为基础的杂键比例为约 0.02%。

## 制备实施例 3

### PBR-3 的制备

在用氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 950 毫升己烷和 30 克 1-丁烯,再加入 1 毫摩尔三异丁基铝。将体系的温度升高至 70°C,通入丙烯,使总压力达到 7kg/cm<sup>2</sup>-G,再加入 0.30 毫摩尔甲基铝氧烷和 0.001 毫摩尔(以锆原子计)按类似于上述合成实施例中的方法制备的外消旋-二氯-二甲基亚甲硅烷基-双[1-(2-甲基-4-苯基茛基)]合锆。当不断通入丙烯使总压力保持在 7kg/cm<sup>2</sup>-G 下,进行 30 分钟聚合反应。聚合反应完成后,将高压釜释放,用大量甲醇回收聚合物。并在 110°C 真空下干燥 12 小时。

所得聚合物(丙烯-1-丁烯无规共聚物)的量为 52.1 克,聚合活性为 104 公斤聚合物/毫摩尔锆·小时。该聚合物的 1-丁烯含量为 13.9%(摩尔),特性粘度( $\eta$ )为 2.51 dl/g,熔点为 116.3°C。以 2,1-插入为基础的杂键比例为约 0.02%。



## 制备对比例 1

### PBR-4 的制备

在用氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 830 毫升己烷和 100 克 1-丁烯,再加入 1 毫摩尔三异丁基铝。将体系的温度升高至 70℃,通入丙烯,使总压力达到 7kg/cm<sup>2</sup>-G,再加入 1 毫摩尔三乙基铝和 0.005 毫摩尔(以钛原子计)负载在氯化镁上的钛催化剂。当不断通入丙烯使总压力保持在 7kg/cm<sup>2</sup>-G 下,进行 30 分钟聚合反应。聚合反应完成后,将高压釜释放,用大量甲醇回收聚合物。并在 110℃ 真空下干燥 12 小时。

所得聚合物(丙烯-1-丁烯无规共聚物)的量为 33.7 克,聚合活性为 14 公斤聚合物/毫摩尔铝·小时。该聚合物的 1-丁烯含量为 25.3%(摩尔),特性粘度( $\eta$ )为 1.89 dl/g,熔点为 110.0℃。以 2,1-插入为基础的杂键比例低于检测限度。

表 2

		1-丁烯含量 (摩尔%)	特性粘度 ( $\eta$ )(dl/g)	熔点 (℃)	结晶度 (%)	立构 规整度	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	B 值
制备 实施例 1	PBR-1	13.9	2.51	116.3	56	100	1.9	1.0
制备 实施例 2	PBR-2	20.2	1.90	101.5	50	100	2.0	1.0
制备 实施例 3	PBR-3	26.4	1.60	88.4	40	100	2.0	1.0
制备 对比例 4	PBR-4	25.3	1.89	110.0	48	100	3.5	0.94

PBR...丙烯-1-丁烯无规共聚物

实施例 1—6

将聚丙烯-1 在挤塑机中进行熔化,然后在 250℃树脂温度下挤过 T-模头,并冷却硬化成片。将该片通过加热的辊,以进行纵向拉伸,直至拉伸比率达到 5 倍。结果形成了聚丙烯-1(结晶聚丙烯)的单轴向拉伸片。

在结晶聚丙烯的单轴向拉伸片衬垫的一个表面上,按如下方法分别将表 3 中所列的聚丙烯组合物进行层压。

将表 3 中所列的聚丙烯组合物在另一个挤塑机中熔融捏和,在 230℃的树脂温度下通过另一个 T-模头挤出熔融组合物膜,使之层压在衬底上。将所得层压片连续地通过加热的拉幅机(tenter),进行侧向拉伸,使拉伸比率达到 10 倍。结果得到包括双轴向拉伸的结晶聚丙烯衬垫(厚度:22 微米)和单轴向拉伸的聚丙烯组合物层(厚度:3 微米)的层压膜。

所得的层压膜按如下方法进行评估,结果列于表 3。

#### (1)热合强度

将每个实施例所得的层压膜用作试样。

将两种分别由聚丙烯组合物和拉伸的均聚丙烯制成的层压膜以聚丙烯组合物侧面相对的方式叠合在一起,并将其用宽度为 5 毫米的热合辊在 2 公斤/平方厘米的压力和不同温度下热压 1 秒钟,然后让其放置冷却。将每种所得的热合层压膜切成宽度为 15 毫米的试样,以 20 毫米/分钟的横梁速度剥离试样的热合部分,以测量剥离强度。将产生 300 克/15 毫米剥离强度值的热合温度定为最低有效可热合温度。

#### (2)光雾度

在 50℃烘箱中将按 ASTM D1003 制成的薄膜老化一天。测量老化前后的光雾度。

#### (3)滑爽性

在 50℃烘箱中将按 ASTM D1894 制成的薄膜老化一天。测量

老化前后磨擦的静力学和动力学系数。

(4)抗粘连性

按 ASTM D1893 进行评估。将用以测量热合强度(1)的薄膜试样切成宽度为 10 厘米、长度为 15 厘米的试样。将两个试样以聚丙烯组合物侧面相对的方式叠合,并将其放入两块玻璃板间。让带玻璃板的两个试样在 50℃ 的烘箱中放置并施加 10 公斤的负载。一天后取出试样,用通用测试仪测量剥离强度。将每一厘米的剥离强度定为抗粘连性。

对比例 1—2

除用表 3 中所列的聚丙烯组合物以外,按实施例 1 相同的方法制得层压膜。结果列于表 3。

表 3

	组合物 (重量比)	最低有效热合 温度(℃)	光雾度 (%)	清爽性*	抗粘连性 (g/cm)
实施例 1	PBR-1/PP-2 (75/25)	110	0.8	0.28/0.28	0.1
实施例 2	PBR-2/PP-2 (75/25)	100	0.6	0.32/0.31	0.2
实施例 3	PBR-3/PP-2 (75/25)	88	1.4	0.99/0.51	0.9
对比例 1	PBR-4/PP-2 (75/25)	100	1.7	3.23/1.02	2.6
实施例 4	PBR-1/PP-2 (50/50)	118	0.6	0.29/0.29	0.1

实施例 5	PBR-2/PP-2 (50/50)	108	0.5	0.34/0.30	0.2
实施例 6	PBR-3/PP-2 (50/50)	95	0.8	0.27/0.27	0.4
对比例 2	PBR-4/PP-2 (50/50)	105	2.5	0.37/0.32	0.8

PBR...丙烯-1-丁烯无规共聚物

PP...聚丙烯

\*...静摩擦系数/动摩擦系数

按下述方法测量在如下实施例中制得的丙烯复合薄膜的性质。

(1)光雾度

按 ASTM D1003 测量。

(2)光雾度随时间的变化

复合薄膜在 80℃ 下保持 3 天,并让其放置冷却。然后按测试(1)相同的方法测量光雾度。

(3)光泽度

按 ASTM D523 测量。

(4)撕裂强度(Elmendorf 撕裂强度)

按 ASTM D1922 测量。

(5)滑爽性

按 ASTM D1894 测量。

(6)滑爽性随时间的变化

复合薄膜在 40℃ 下保持一周,并让其放置冷却。然后按测试(5)相同的方法测量滑爽性。

(7)抗粘连性

按 ASTM D1893 测量。

### (8) 抗粘连性随时间的变化

复合薄膜在 50°C 下保持一周, 并让其放置冷却。然后按测试(7) 相同的方法测量粘连倾向。

### (9) 热合强度

将两种复合薄膜以聚丙烯组合物层(II) 相对方式叠合在一起, 并将其用宽度为 5 毫米的热合辊在 2 公斤/平方厘米的压力和表 4 中所示的不同温度下热压 1 秒钟, 然后让其放置冷却。

将每个温度下热合的试样切成宽度为 15 毫米的试样, 以 300 毫米/分钟的横梁速度剥离试样的热合部分, 以测量剥离强度。

### (10) 热粘性

将两种复合薄膜以聚丙烯组合物层(II) 相对的方式叠合在一起, 并将其在 2 公斤/平方厘米的压力和表 4 中所示的不同温度下热压 1 秒钟, 然后在 45 克的负载下测量热合部分的剥离距离。

## 制备实施例 5

### PBR-5 的制备

在用氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 900 毫升己烷和 60 克 1-丁烯, 再加入 1 毫摩尔三异丁基铝。将体系的温度升高至 70°C, 通入丙烯, 使总压力达到 7kg/cm<sup>2</sup>-G, 再加入 0.30 毫摩尔甲基铝氧烷和 0.001 毫摩尔(以锆原子计)外消旋-二氯-二甲基亚甲硅烷基-双[1-(2-甲基-4-苯基茛基)]合锆。当不断通入丙烯使总压力保持在 7kg/cm<sup>2</sup>-G 下, 进行 30 分钟聚合反应。聚合反应完成后, 将高压釜放空, 用大量甲醇回收聚合物。并在 110°C 真空干燥 12 小时。

所得聚合物(丙烯-1-丁烯无规共聚物)的量为 39.7 克, 聚合活性为 79 公斤聚合物/毫摩尔锆·小时。该聚合物(丙烯-1-丁烯无规共聚物)的 1-丁烯含量为 24%(摩尔), 特性粘度( $\eta$ )为 1.63 dl/g, 熔点为 92°C。该聚合物的性质列于表 4。

### 制备实施例 6-7

表 4 和表 5 中所列的丙烯-1-丁烯无规共聚物是除了改变己烷、1-丁烯和丙烯的用量以外按制备实施例 5 相同的方法制得的。

#### 制备对比例 8

在用氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 830 毫升己烷和 100 克 1-丁烯,再加入 1 毫摩尔三异丁基铝。将体系的温度升高至 70℃,通入丙烯,使总压力达到 7kg/cm<sup>2</sup>-G,再加入 1 毫摩尔三乙基铝和 0.005 毫摩尔(以钛原子计)负载在氯化镁上的钛催化剂。当不断通入丙烯使总压力保持在 7kg/cm<sup>2</sup>-G 下,进行 30 分钟聚合反应。聚合反应完成后,将高压釜释放空,用大量甲醇回收聚合物。并在 110℃ 真空干燥 12 小时。

所得聚合物的量为 33.7 克,聚合活性为 14 公斤聚合物/毫摩尔钛·小时。

该聚合物的 1-丁烯含量为 23%(摩尔),特性粘度( $\eta$ )为 1.91 dl/g,熔点为 110℃。该聚合物的性质列于表 4 和表 5。

#### 实施例 7—9

将全同立构指数(I.I)为 96%,熔体流动指数为 1.5 的均聚丙烯(I)在 240℃ 模塑成片材,并在 140℃ 按 5 倍的拉伸比率进行纵向拉伸。

将如此所得的片材用作衬垫。在衬垫的一个表面上层压一层下列聚丙烯组合物(II)。

将 100 重量份含 25%(重量)全同立构指数为(I.I)为 96%、熔体流动指数(230℃)为 6.5 以及熔点为 140℃ 的均聚丙烯粒和 75%(重量)以上制得的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)(PBR)的混合物与 0.1 重量份防粘连剂和 0.16 重量份滑爽剂混合。将所得的混合物(即聚丙烯组合物(II))在挤塑机中熔融,然后在 200℃ 下挤压在衬垫上,以形成层压的片材。

该层压的片材在 170℃ 以 10 倍的拉伸比率进行侧向拉伸,然后

让其在基本上保持拉伸状态下冷却。

结果得到包括厚度为 22 微米的均聚丙烯(I)层(衬垫)和厚度为 3 微米的聚丙烯组合物(II)层(热合层)的双轴向拉伸复合薄膜。结果列于表 4。

#### 对比例 3

除在制备聚丙烯组合物时用制备对比例 8 中得到的丙烯-1-丁烯-无规共聚物代替制备实施例 5 中得到的丙烯-1-丁烯-无规共聚物(B)以外,按实施例 7 中相同的方法制得复合薄膜。结果列于表 4。

#### 实施例 10—12

将全同立构指数(I.I)为 96%,熔体流动指数为 6.5 的均聚丙烯(I)熔融,并在 240°C 树脂温度下送入形成复合薄膜的模头。

另外,在另一个挤塑机中将 100 重量份含 25%(重量)熔体流动指数(230°C)为 6.5 以及熔点为 140°C 的无规聚丙烯粒和 75%(重量)以上制得的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)(PBR)的混合物与 0.1 重量份防粘连剂和 0.16 重量份滑爽剂混合并在挤塑机中熔融。所得聚丙烯组合物(II)在 200°C 树脂温度下送入上述形成复合薄膜的模头。

均聚丙烯(I)和聚丙烯组合物(II)同时被挤压过形成复合薄膜的模头,得到包括厚度为 45 微米的均聚丙烯(I)层(衬垫)和厚度为 5 微米的聚丙烯组合物(II)层(热合层)的复合薄膜。结果列于表 4。

#### 对比例 4

除用制备对比例 8 中得到的丙烯-1-丁烯-无规共聚物代替制备实施例 5 中得到的丙烯-1-丁烯-无规共聚物(B)以外,按实施例 10 中相同的方法制得复合薄膜。结果列于表 4。

表 4-I

		实施例 7	对比例 3	实施例 8	实施例 9
(B) PBR		PBR-5 (制备实施例 5)	PBR-8 (制备对比例 8)	PBR-6 (制备实施例 6)	PBR-7 (制备实施例 7)
(1) 丙烯含量%(摩尔)		76	77	81	85
1-丁烯含量%(摩尔)		24	23	19	15
(2) 特性粘度( $\eta$ ) (dl/g)		1.63	1.91	1.65	1.67
(3) Mw/Mn		2.05	3.40	2.10	2.18
(4) B 值		1.00	0.92	1.02	1.03
(5) T <sub>m</sub> (°C)		92	110	103	110
(6) 结晶度(%)		40	48	49	53
组 成 物	(A) 聚丙烯%(重量)	25	25	25	25
	(B) PBR%(重量)	75	75	75	75
厚 度	(I) 衬垫( $\mu\text{m}$ )	22	22	22	22
	(II) 热合层( $\mu\text{m}$ )	3	3	3	3
(1) 光雾度(%)		1.4	1.7	0.6	0.8
(2) 光雾度随时间的变化(%)		1.1	2.9	1.0	1.0
(3) 光泽度(%)		115	112	128	126
(4) 滑爽性					
/静摩擦		1.0	3.2	0.3	0.3
/动摩擦		0.5	1.0	0.3	0.3
(5) 滑爽性与时间					
/静摩擦		0.6	1.6	0.3	0.3
/动摩擦		0.4	0.7	0.3	0.3



表 4-I(续)

	实施例 7	对比例 3	实施例 8	实施例 9
(B) PBR	PBR-5 (制备实施例 5)	PBR-8 (制备对比例 8)	PBR-6 (制备实施例 6)	PBR-7 (制备实施例 7)
(6) 抗粘连性(g/cm)	1.9	2.6	0.2	0.1
(7) 抗粘连性随时间变化 (g/cm)	3.0	7.0	0.0	0.0
(8) 热合强度 (g/15mm)				
85℃	40	20		
90℃	480	50		
95℃	630	130	90	
100℃	550	480	300	
105℃	730	570	540	20
110℃	520	570	440	320
115℃	520	520	440	540
120℃			470	500
(9) 热粘性 (mm)				
95℃	300	300		
100℃	32	230		
105℃	15	120	300	
110℃	8	63	120	300
115℃	7	27	25	120
120℃	6	13	10	42
125℃	7	18	8	12

	实施例 7	对比例 3	实施例 8	实施例 9
130℃	8	16	6	5
135℃	7	15	6	6
140℃	7	18	7	5

表 4-II

		实施例 10	对比例 4	实施例 11	实施例 12
(B) BPR		PBR-5 (制备实施例 5)	PBR-8 (制备对比例 8)	PBR-6 (制备实施例 6)	PBR-7 (制备实施例 7)
(1) 丙烯含量%(摩尔)		76	77	81	85
1-丁烯含量%(摩尔)		24	23	19	15
(2) 特性粘度( $\eta$ ) (dl/g)		1.63	1.91	1.65	1.67
(3) Mw/Mn		2.05	3.40	2.10	2.18
(4) B 值		1.00	0.92	1.02	1.03
(5) Tm (℃)		92	110	103	110
(6) 结晶度(%)		40	48	49	53
组合物	(A) 聚丙烯%(重量)	25	25	25	25
	(B) PBR%(重量)	75	75	75	75
厚度	(I) 衬垫( $\mu\text{m}$ )	45	45	45	45
	(II) 热合层( $\mu\text{m}$ )	5	5	5	5
(1) 光雾度(%)		1.8	2.1	4.2	2.1
(2) 光雾度随时间的变化(%)		2.0	10.2	4.0	2.1
(3) 光泽度(%)		118	114	98	114

(B) BPR	PBR-5 (制备实施例 5)	PBR-8 (制备对比例 8)	PBR-6 (制备实施例 6)	PBR-7 (制备实施例 7)
(4) 清爽性				
/静摩擦	0.2	不清爽	0.2	0.2
/动摩擦	0.2	不清爽	0.2	0.1
(5) 清爽性与时间				
/静摩擦				
/动摩擦				
(6) 抗粘连性(g/cm)	1.7	2.4	0.3	0.4
(7) 抗粘连性随时间变化 (g/cm)	1.0	4.6	0.0	0.5
(8) 热合强度 (g/15mm)				
80℃	30			
90℃	130		50	
100℃	800	140	590	
110℃	1650	1270	1570	20
120℃	1720	1790	440	320
130℃	1730	2080	440	540
140℃	2070	2300	470	500
150℃		1940	440	320
160℃		2200	440	540
170℃		2100	470	500

表 4-II(续)

	实施例 10	对比例 4	实施例 11	实施例 12
(9)热粘性(mm)				
100℃	300			
110℃	130	300	300	300
120℃	25	220	140	220
130℃	20	120	30	30
140℃	20	50	20	20
150℃	50	40	20	20
160℃	60	55	40	40
170℃		50	60	50

#### 实施例 13—14

将全同立构指数为(I.I)为 96%，熔体流动指数为 1.5 的均聚丙烯(I)在 240℃模塑成片材，并在 140℃按 5 倍的拉伸比率进行纵向拉伸。

将所得的片材用作衬垫。在衬垫的一个表面上层压一层下列聚丙烯组合物(II)。

将 100 重量份含 75%(重量)全同立构指数为(I.I)为 96%、熔体流动指数(230℃)为 6.5 以及熔点为 140℃的无规聚丙烯粒和 25%(重量)以上制得的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)(PBR)的混合物与 0.1 重量份防粘连剂和 0.16 重量份滑爽剂混合。将所得的混合物(即聚丙烯组合物(II))在挤塑机中熔融，然后在 200℃下挤压在衬垫上，以形成层压的片材。

该层压的片材然后在 170℃以 10 倍的拉伸比率进行侧向拉伸，然后让其在基本上保持拉伸状态下冷却。

结果得到包括厚度为 22 微米的均聚丙烯(I)层(衬垫)和厚度为

3 微米的聚丙烯组合物(II)层(热合层)的双轴向拉伸复合薄膜。结果列于表 5。

#### 对比例 5

除在制备聚丙烯组合物时用制备对比例 8 中得到的丙烯-1-丁烯-无规共聚物代替制备实施例 5 中得到的丙烯-1-丁烯-无规共聚物(B)以外,按实施例 13 中相同的方法制得复合薄膜。结果列于表 5。

#### 对比例 15—17

将全同立构指数(I.I)为 96%,熔体流动指数为 6.5 的均聚丙烯(I)熔融,并在 240°C 树脂温度下送入形成复合薄膜的模头。

另外,在另一个挤塑机中将 100 重量份含 75%(重量)熔体流动指数(230°C)为 6.5 以及熔点为 140°C 的无规聚丙烯粒和 25%(重量)以上制得的丙烯-1-丁烯无规共聚物(B)(PBR)的混合物与 0.1 重量份防粘连剂和 0.16 重量份滑爽剂混合并将其熔融。所得聚丙烯组合物(II)在 200°C 树脂温度下送入上述形成复合薄膜的模头。

均聚丙烯(I)和聚丙烯组合物(II)同时被挤压过形成复合薄膜的模头,得到包括厚度为 45 微米的均聚丙烯(I)层(衬垫)和厚度为 5 微米的聚丙烯组合物(II)层(热合层)的复合薄膜。结果列于表 5。

#### 对比例 6

除在制备聚丙烯组合物时用制备对比例 8 中得到的丙烯-1-丁烯-无规共聚物代替制备实施例 5 中得到的丙烯-1-丁烯-无规共聚物(B)以外,按实施例 15 中相同的方法制得复合薄膜。结果列于表 5。

表 5-I

		实施例 13	对比例 5	实施例 14
(B)PBR		PBR-5 (制备实施例 5)	PBR-8 (制备对比例 8)	PBR-6 (制备实施例 6)
(1)丙烯含量%(摩尔)		76	77	81
1-丁烯含量%(摩尔)		24	23	19
(2)特性粘度( $\eta$ ) (dl/g)		1.63	1.91	1.65
(3)Mw/Mn		2.05	3.40	2.10
(4)B 值		1.00	0.92	1.02
(5) Tm (°C)		92	110	103
(6)结晶度(%)		40	48	49
组合物	(A)聚丙烯%(重量)	75	75	75
	(B)PBR%(重量)	25	25	25
厚度	(I)衬垫( $\mu\text{m}$ )	22	22	22
	(II)热合层( $\mu\text{m}$ )	3	3	3
(1)光雾度(%)		1.7	1.5	1.9
(2)光雾度随时间的变化(%)		1.4	1.2	1.6
(3)光泽度(%)		122	123	122

	实施例 13	对比例 5	实施例 14
(4)滑爽性			
/静摩擦	0.3	0.4	0.3
/动摩擦	0.3	0.4	0.3
(5)粘连倾向			
(g/cm)	0.1	0.3	0.1
(6)粘连倾向与时间			
(g/cm)	0.3	0.6	0.3
(7)热合强度			
(g/15mm)			
100℃	40		
105℃	100	50	
110℃	400	140	
115℃	510	350	30
120℃	540	460	180
125℃	500	460	510
130℃	460	460	480
135℃		470	480
140℃		480	480
150℃			470

表 5-II

		实施例 15	对比例 6	实施例 16	实施例 17
(B)抗粘连性		PBR-5 (制备实施例 5)	PBR-8 (制备对比例 8)	PBR-6 (制备实施例 6)	PBR-7 (制备实施例 7)
(1)丙烯含量%(摩尔)		76	77	81	85
1-丁烯含量%(摩尔)		24	23	19	15
(2)特性粘度( $\eta$ ) (dl/g)		1.63	1.91	1.65	1.67
(3)Mw/Mn		2.05	3.40	2.10	2.18
(4)B 值		1.00	0.92	1.02	1.03
(5) Tm (°C)		92	110	103	110
(6)结晶度(%)		40	48	49	53
组合物	(A)聚丙烯%(重量)	75	75	75	75
	(B)PBR%(重量)	25	25	25	25
厚度	(I)衬垫( $\mu\text{m}$ )	45	45	45	45
	(II)热合层( $\mu\text{m}$ )	5	5	5	5
(1)光雾度(%)		2.4	2.5	2.0	2.1
(2)光雾度随时间的变化(%)		2.0	2.8	2.0	2.4
(3)光泽度(%)		111	115	117	115
(4)清爽性					
/静摩擦		0.2	0.3	0.3	0.2
/动摩擦		0.2	0.2	0.2	0.2
(5)清爽性与时间					
/静摩擦		0.2	0.3	0.2	0.3
/动摩擦		1.0	1.5	0.3	0.3



	实施例 15	对比例 6	实施例 16	实施例 17
(6) 抗粘连性(g/cm)	0.2	0.3	0.2	0.3
(7) 抗粘连性与时间变化 (g/cm)	1.0	1.5	0.3	0.3
(8) 热合强度 (g/15mm)				
100℃	10	10	20	20
110℃	160	80	100	80
120℃	1900	1360	1130	900
130℃	2130	2380	2130	2100
140℃	2090	2370	2090	1900
150℃	2400	2520	2400	1890
160℃		2360		1960