

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818542.3

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564399C

[22] 申请日 2003.7.30 [21] 申请号 03818542.3

[30] 优先权

[32] 2002.8.1 [33] EP [31] 02017287.0

[32] 2002.10.8 [33] US [31] 60/416,991

[86] 国际申请 PCT/EP2003/008491 2003.7.30

[87] 国际公布 WO2004/013193 英 2004.2.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.1

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 E·梅斯特尔斯 J·纽斯

A·圭迪西尼

[56] 参考文献

CN1313869A 2001.9.19

WO0157099A 2001.8.9

WO0230998A 2002.4.18

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

性能改进的高度立构有规聚丙烯

[57] 摘要

丙烯聚合物, 其等规立构五元组 (mmmm) 的含量大于 97%, 由公式 (a) 比值表示的分子量分布等于或者大于 6, 和公式 (b) 比值的值等于或者小于 5.5。所述聚合物在特殊的 Ziegler - Natta 固体催化剂组分和高度立构选择性电子给体化合物的混合物存在下制备。可以用所述聚合物制备层合制品, 特别是双轴取向薄膜和片材。

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n \quad (a)$$

$$\overline{M}_z / \overline{M}_w \quad (b)$$

1. 一种薄膜或片材，其包含丙烯聚合物，该丙烯聚合物具有以下特征：

1) 通过核磁共振测定的等规立构五元组的含量大于98%，

2) 由  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  比表示的分子量分布为6到11；和

3)  $\overline{M}_z/\overline{M}_w$  比等于或者低于5.5。

2. 权利要求1的薄膜或片材，其中丙烯聚合物为丙烯均聚物。

3. 权利要求1的薄膜或片材，其中丙烯聚合物通过TREF方法测定，最高98℃的立构嵌段含量为10%或者以下。

4. 权利要求1的薄膜或片材，其中丙烯聚合物的  $\overline{M}_z/\overline{M}_w$  值等于或者小于5。

5. 权利要求1的薄膜或片材，其中丙烯聚合物的熔融温度为164℃或者更高。

6. 权利要求1的薄膜或片材，其还包括硬树脂，所述硬树脂选自萜烯油和萜烯树脂中的一种或多种。

7. 一种多层层压制品，其包含权利要求1到6任何一项的薄膜或片材。

8. 一种丙烯聚合物，其具有以下特征：

1) 通过核磁共振测定的等规立构五元组的含量大于98%，

2) 由  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  比表示的分子量分布为6到11；

3)  $\overline{M}_z/\overline{M}_w$  比等于或者低于5.5；和

4) 多分散性指数等于或低于5.5。

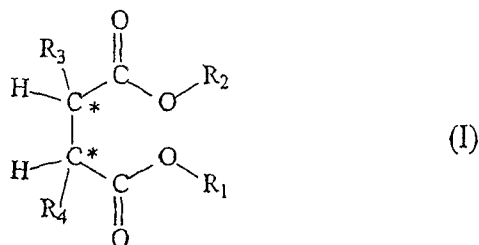
9. 制备权利要求8的丙烯聚合物的方法，其包括仅仅一个聚合步骤，该聚合步骤在齐格勒-纳塔催化剂存在下进行，所述齐格勒-纳塔催化剂包含：

- 固体催化剂组分，其包括Mg、Ti、卤素和至少两种电子给体化合物，所述催化剂组分的特征在于，所述电子给体化合物的至少一种，其以相对于给体的总量为15到50%摩尔的量存在，选自琥珀酸的酯，其不可萃取超过20%摩尔，和至少另一种电子给体化合物，其可萃取超过30%摩尔；

- 有机金属化合物；

- 作为外部给体的高度立构选择性的电子给体化合物。

10. 权利要求9的方法，其中琥珀酸的酯选自以下通式(I)的琥珀酸酯：



其中，基团 $R_1$ 和 $R_2$ 彼此相同或者不同地是 $C_1$ - $C_{20}$ 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或者烷基芳基基团，任选地包含杂原子；并且基团 $R_3$ 和 $R_4$ 彼此相同或者不同地是 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或者烷基芳基基团，任选地包含杂原子，条件是它们的至少一个是支链烷基；所述化合物，就在通式(I)结构中标出的两个不对称碳原子而言，是(S, R)或者(R, S)类型的立体异构体，它们以纯式或者混合物存在。

11. 权利要求9的方法，其中所述固体催化剂组分中的可萃取的电子给体化合物选自芳族羧酸的酯。

12. 权利要求9到11任何一项的方法，其中所述外部电子给体化合物选自通式 $R^a R^b Si(OR^c)_c$ 的硅烷，其中a和b是0到2的整数，c是1到4的整数，和(a+b+c)是4； $R^a$ 、 $R^b$ 和 $R^c$ 是具有1到18个碳原子的烷基、亚烷基、环烷基或者芳基，任选地包含杂原子。

## 性能改进的高度立构有规聚丙烯

本发明涉及结晶丙烯聚合物，其具有高水平的链立构规整性，特别是高含量的等规立构五元组，具有改进的熔融状态的加工性能，还涉及其制备方法。

众所周知，由于借助于齐格勒-纳塔催化剂能够获得高有规立构性，现在可以制备高度结晶的丙烯聚合物，其具有高机械性能，并且因此适合于制造具有良好的劲度和机械抗性的制品，即使它们是小而薄的制品也可以如此。通用的丙烯聚合物具有足够高水平的熔体强度，即熔融状态下的粘弹性。

众所周知，丙烯聚合物不具有足够高水平的熔体强度，将在转化过程期间产生不规则变形，导致与可加工性相关的后续问题。

欧洲专利申请573 862公开了可以通过加宽聚合物的分子量分布显著地提高熔体强度。按照该专利，分子量分布为至少20。因此，高度结晶的丙烯聚合物的可加工性得到提高。然而，从所述丙烯聚合物获得的取向薄膜的厚度外形和一致性还不是完全令人满意的。

现在已经发现，通过在聚合中、在适宜条件下使用Ziegler-Natta固体催化剂组分和高度立构选择性电子-给体化合物(外部给体)的特别组合，可以制备这样的丙烯聚合物，尽管其具有中等宽的分子量分布，但仍然具有高度结晶的丙烯聚合物典型的高劲度和其它机械性能的特征，而且具有提高的可加工性。特别地，该丙烯聚合物的优点是可以在宽温度范围内加工，并且因此易于加工。

本发明的另一个实施方案涉及包含所述丙烯聚合物的双轴取向薄膜或者片材。

本发明的层合制品、特别是薄膜和片材的优点是它们具有良好的均匀厚度以及较高的断裂伸长率和较高的断裂拉伸应力。

本发明的层合制品，特别是薄膜或者片材，特别适用于包装小包、例如香烟包装，以及食品包装。

因此，本发明提供丙烯聚合物，优选均聚物，其具有以下特点：

1) 等规立构五元组(mmmm)的含量，通过NMR测定，高于97%、优选高于97.5%、更优选高于98%；

2) 分子量分布, 由重均分子量与数均分子量的比例 ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) 表示, 等于或者大于6、优选6到11; 和

3) z均分子量与重均分子量的比值 ( $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ ) 等于或者小于5.5、优选等于或者小于5、更优选最高4.8。

任选地, 所述丙烯聚合物可以包含少量的共聚单体, 如乙烯或者  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃 (其例子是1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯)。通常, 当存在时, 这种共聚单体相对于聚合物总重量不超过5%重量 (在乙烯情况下, 优选2%重量)。

本发明聚合物的其它优选的特点是:

- 通过温度提高洗脱分级 (TREF) 方法测定, 最高98℃下的立构嵌段含量为10%或者更低;

- 在室温下 (大约23℃) 可溶于二甲苯的级分的含量等于或者小于2.5%重量、更优选等于或者小于2%重量;

- 多分散指数 (P. I.) 为6或以下、更优选5.5或以下、特别是小于5;

- 主洗脱峰温度 (通过TREF测定) 的值高于114℃;

- 最高94℃下的洗脱级分的值 (TREF) 等于或者小于5%;

- MFR值为0.1到50g/10min、更优选1到30g/10min;

本发明优选的聚合物具有164℃或者更高的熔点、更优选165℃或者更高、例如165到168℃的熔点。

本发明的丙烯聚合物可以使用齐格勒-纳塔催化剂在聚合中直接制备, 所述齐格勒-纳塔催化剂包含:

- 固体催化剂组分, 其包括Mg、Ti、卤素和至少两种电子给体化合物, 所述催化剂组分的特征在于, 事实上所述电子给体化合物的至少一种, 其以相对于电子-给体化合物的总量为15到50%摩尔的量存在, 选自琥珀酸的酯, 该琥珀酸酯在如下所述的条件下, 超过20%摩尔是不可萃取的 (不可萃取的琥珀酸酯), 和至少另一种电子给体化合物, 其在相同的条件下, 多于30%摩尔是可萃取的 (可萃取的电子给体化合物);

- 有机金属化合物;

- 高度立构选择性的电子给体化合物 (外部给体)。

所述催化剂组分描述于WO 02/30998。

正如以上解释的, 所述固体催化剂组分除上述电子给体化合物

外，包含Ti、Mg和卤素。特别是，所述催化剂组分包含钛化合物，其具有至少一个Ti-卤键，和负载在卤化镁上的上述电子给体化合物。所述卤化镁优选是活性形式的 $MgCl_2$ ，其作为齐格勒-纳塔催化剂的载体在专利文献中是众所周知的。美国专利4,298,718和4,495,338最先描述了所述化合物在Ziegler-Natta催化中的使用。从所述专利中已知，被用作烯烃聚合催化剂组分的载体或者辅助载体的活性形式的二卤化镁具有特征X射线谱，其中见于非活性卤化物光谱中的最强的衍射线的强度被减弱，并且被这样的晕圈替代，该晕圈的最大强度相对于更强谱线的最大强度向着较低的角度移动。

优选的钛化合物是 $TiCl_4$ 和 $TiCl_3$ ；此外还可以使用通式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的Ti-卤素醇化物，其中n是钛的化合价，y是1到n-1之间的数，X是卤素，和R是具有1到10个碳原子的烃基团。

固体催化剂组分的制备可以按照本领域中众所周知的和描述的几种方法进行。

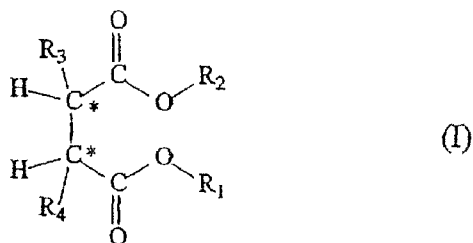
按照优选的方法，固体催化剂组分可以通过通式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的钛化合物，其中n是钛的化合价和y是1和n之间的数目，优选 $TiCl_4$ ，与衍生自通式 $MgCl_2 \cdot pROH$ 的加成物的氯化镁反应来制备，其中p是0.1和6之间的数，优选2到3.5，和R是具有1-18个碳原子的烃基团。所述加成物可以适合地通过在与所述加成物不混溶的惰性烃存在下，在搅拌条件下，在加成物的熔融温度(100-130℃)下，混合醇和氯化镁来制备成球形形式。然后，将乳液迅速地骤冷，由此引起球状颗粒形式的加成物固化。

按照所述过程制备的球形加成物的例子描述于USP 4,399,054和USP 4,469,648。如此制备的加成物可以直接与Ti化合物反应，或者预先经过控温脱醇(80-130℃)，以便制备其中醇的摩尔数通常低于3、优选在0.1和2.5之间的加成物。与Ti化合物的反应可以通过将加成物(脱醇的或者本身)悬浮在冷的 $TiCl_4$ (通常0℃)中；将混合物加热达到80-130℃并且保持在该温度下0.5-2小时来进行。用 $TiCl_4$ 处理可以进行一次或多次。电子给体化合物可以在用 $TiCl_4$ 处理期间加入。它们可以在用 $TiCl_4$ 进行的同一处理中一起加入，或者在两个或多个处理过程中分别地加入。

无论使用了那种制备方法，两种或多种电子给体化合物的最终量

应使得相对于 $\text{MgCl}_2$ 的摩尔比为0.01到1、优选0.05到0.5。

在上述的不可萃取的琥珀酸酯当中，尤其优选的是以下通式(I)的琥珀酸酯：



其中，基团 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 彼此相同或者不同地是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或者烷基芳基基团，任选地包含杂原子；并且基团 $\text{R}_3$ 和 $\text{R}_4$ 彼此相同或者不同地是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或者烷基芳基基团，任选地包含杂原子，条件是它们的至少一个是支链烷基；所述化合物，就在通式(I)结构中标出的两个不对称碳原子而言，是(S, R)或者(R, S)类型的立体异构体，它们以纯式或者混合物存在。

$\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 优选是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基基团。

尤其优选的是这样的化合物，其中 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 选自伯烷基，并且特别是支链伯烷基。适合的 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 基团的例子是甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、新戊基、2-乙基己基。尤其优选的是乙基、异丁基和新戊基。

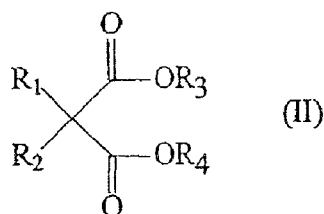
尤其优选的是这样的化合物，其中 $\text{R}_3$ 和/或 $\text{R}_4$ 基团是仲烷基，如异丙基、仲丁基、2-戊基、3-戊基，或者环烷基，如环己基、环戊基、环己基甲基。

上述化合物的例子是纯的或者混合的、任选地消旋形式的、(S, R) (S, R)形式的下述化合物：2, 3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙基酯、2, 3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二乙基酯、2, 3-二苄基琥珀酸二乙基酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二乙基酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯、2, 3-双(环己基甲基)琥珀酸二乙基酯、2, 3-二异丁基琥珀酸二乙基酯、2, 3-二新戊基琥珀酸二乙基酯、2, 3-二环戊基琥珀酸二乙基酯、2, 3-二环己基琥珀酸二乙基酯。

在可萃取的电子给体化合物当中，尤其优选的是单或者二羧基有

机酸的酯，例如苯甲酸酯、丙二酸酯、邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯。优选的是芳族羧酸的酯。

在丙二酸酯当中，尤其优选的是通式(II)的那些：



其中， $\text{R}_1$ 是H或者 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或者烷基芳基基团， $\text{R}_2$ 是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或者烷基芳基基团， $\text{R}_3$ 和 $\text{R}_4$ 彼此相同或者不同地是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 直链或支链烷基基团或者 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 环烷基基团。

优选， $\text{R}_3$ 和 $\text{R}_4$ 是伯、直链或支链 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基基团，更优选它们是伯支链 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$ 烷基基团，例如异丁基或者新戊基基团。

$\text{R}_2$ 优选地，特别是当 $\text{R}_1$ 是H时，是直链或支链 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、环烷基或者芳基烷基基团；更优选 $\text{R}_2$ 是 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ 仲烷基、环烷基或者芳基烷基基团。

优选的芳族羧酸类的酯选自苯甲酸和邻苯二甲酸的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基或者芳基酯，其可以是取代的。所述酸的烷基酯是优选的。尤其优选的是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 直链或支链烷基酯。特定的例子是苯甲酸乙酯、苯甲酸正丁酯、对甲氧基苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、苯甲酸异丁酯、对甲苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己)酯、邻苯二甲酸乙基-异丁基酯、邻苯二甲酸乙基-正丁基酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二异丁酯。

前面所述的有机金属化合物优选选自烷基-Al化合物，并且特别是三烷基铝化合物，例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或者烷基铝倍半氯化物，例如 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ，其可以与上述列举的三烷基铝混合使用。

适合的外部电子给体化合物包括某些硅烷、醚、酯、胺、杂环化

合物和酮。特别地，适合的高度立构选择性硅烷包括在具有通式  $R^5R^6Si(OR^7)_c$  的类别内，其中  $a$  和  $b$  是 0 到 2 的整数， $c$  是 1 到 4 的整数，和  $(a+b+c)$  是 4； $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  是具有 1 到 18 个碳原子的烷基、alkylen、环烷基或者芳基，其任选地包含杂原子。尤其优选的是这样的硅化合物，其中  $R^5$  和  $R^6$  的至少一个选自具有 3 到 10 个碳原子的支链烷基和环烷基基团，并且  $R^7$  是  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团，特别是甲基。优选的硅烷的特定例子是二环戊基二甲氧基硅烷、叔己基三甲氧基硅烷和二异丙基二甲氧基硅烷。二环戊基二甲氧基硅烷是尤其优选的。

外部给体以这样的量使用，使得有机铝化合物与所述外部电子给体化合物的摩尔比为 0.1 到 500、优选 1 到 300 和更优选 3 到 100。

聚合过程可以按照已知的技术进行，例如作为稀释剂使用惰性烃熔剂的浆液聚合，或者使用液体单体（例如丙烯）作为反应介质的本体聚合。此外，可以在气相中进行聚合，所述聚合工艺在一个或多个流化的或者机械搅拌的床反应器中操作。

聚合通常在 20 到 120℃、优选 40 到 80℃ 的温度下进行。当聚合在气相中进行时，操作压力通常在 0.5 和 10MPa、优选 1 和 6MPa 之间。在本体聚合中，操作压力通常在 1 和 8MPa、优选 1.5 和 5MPa 之间。

特别值得注意的是，所述宽的分子量分布值的范围是在单一聚合步骤中获得的，即具有基本上单峰型的分布，这避免了任何由于聚合物产品的不均匀性带来的问题。

按照优选的聚合工艺，本发明的聚合物可以通过在至少两个互连的聚合区中进行的气相聚合工艺进行生产。所述类型的工艺在欧洲专利申请 782 587 中进行了举例说明。

详细地讲，上述工艺包括在催化剂存在下、在反应条件下将一种或多种单体进料到所述聚合区中，并且从所述聚合区中收集聚合物产品。在所述方法中，增长的聚合物颗粒在快速的流化条件下向上流过所述聚合区（提升器）的一个（第一个），离开该提升器并且进入另一个（第二个）聚合区（降液管），以致密化的形式在重力作用下向下流动通过该聚合区，离开所述降液管和再导入所述提升器，如此在提升器和降液管之间建立了聚合物的循环。

在降液管中，达到了固体的高密度值，其接近聚合物的堆积密度。因此沿着流动方向可以获得压力的正增加，以致可以将聚合物再引入

所述提升器，而不需要特殊的机械装置。这样建立了“回路”循环，其由两个聚合区之间的压力平衡和引入所述体系的压头损失限定。

通常，在提升器中的快速流化的条件通过将包含有关单体的气体混合物进料到所述提升器中来建立。优选的是气体混合物的进料在聚合物再引入所述提升器的点的下面、通过使用（如果适当）气体分配器装置来进行。输运气体进入提升器的速度大于在操作条件下的输运速度，优选为2到15m/s。

通常，离开提升器的聚合物和气体混合物被输送到固体/气体分离区。固体/气体分离可以使用常规的分离设备进行。聚合物从分离区进入降液管。离开分离区的气体混合物被压缩、冷却和转移到提升器，如果适当添加补充的单体和/或分子量调节剂。可以通过气体混合物的循环线进行转移。

在两个聚合区之间的聚合物循环的控制可以通过使用适于控制固体流量的设备例如机械阀门，计量离开降液管的聚合物的量来进行。

操作参数，例如温度，是气相烯烃聚合过程中通常的那些，例如在50到120℃之间。

所述工艺可以在0.5和10MPa之间的操作压力、优选1.5到6MPa之间的操作压力下进行。

有利地，在聚合区中维持一种或多种惰性的气体，其量使得惰性的气体的分压之和优选在气体总压力的5和80%之间。惰性气体可以是例如氮气或者丙烷。

不同的催化剂可以在提升器的任何一点进料到提升器。然而，它们也可以在降液管的任何一点进料。催化剂可以是任何物理状态，因此可以使用固态或者液态的催化剂。

通常的添加剂，例如稳定剂和颜料，也可以加入本发明的聚合物和组合物。

如上所述，本发明的丙烯聚合物尤其适合于制备薄膜和片材，特别是双轴取向薄膜和片材。

本发明的另一个实施方案提供层合制品，特别是薄膜和片材，其具有提高的拉伸性和阻隔性能，特别是水汽阻隔性能。所述制品用包含上述聚合物和硬树脂的聚合物组合物制成，所述硬树脂例如是焦炉气、裂化石脑油、气油和萘烯油的聚合物和萘烯树脂。萘烯化合物是

优选的。硬树脂相对于全部组合物通常为0.5到20%重量、优选0.5到15%重量。

本发明的层合制品，即薄膜和片材，可以是多层的，并且至少一个层包含上述丙烯聚合物或者组合物。

本发明的层合制品，即薄膜和片材，通过众所周知的用于生产聚烯烃薄膜/片材的方法，从上述丙烯聚合物和组合物制备。

为了举例说明本发明，而非限制本发明，给出以下实施例。

## 表征

### 测试电子给体(ED)化合物的萃取率

#### A. 固体催化剂组分的制备

在0℃下，将250毫升TiCl<sub>4</sub>加入用氮气吹扫的500毫升的四颈圆底烧瓶中。在搅拌的同时，加入10.0克微球状的MgCl<sub>2</sub>·2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(按照USP 4,399,054的实施例2中描述的方法制备，但是在3,000rpm下操作，而不是在10,000rpm下操作)。还加入4.4毫摩尔的选择的电子给体化合物。

将温度升高到100℃，并且维持在该温度下120分钟。然后，停止搅拌，允许固体产品沉降，并且虹吸抽出清液层。

加入250毫升新鲜TiCl<sub>4</sub>。在搅拌下使混合物在120℃下反应60分钟，然后虹吸抽出清液层。在60℃下用无水己烷洗涤所述固体(A)六次(100毫升每次)，在真空下干燥，并且对镁和电子给体化合物进行定量测定分析。这样测定了电子给体化合物与镁的摩尔比(比值A)。

#### B. 固体A的处理

在具有机械搅拌器和过滤隔膜的250毫升带夹套的玻璃反应器中，在氮气氛下加入190毫升无水正己烷、19毫摩尔AlEt<sub>3</sub>和2克的如A中所描述制备的催化剂组分。将混合物在搅拌(搅拌的速度为400rpm)下在60℃下加热1小时。在所述时间之后，将混合物过滤，用正己烷在60℃下洗涤四次，然后在真空下在30℃下最后干燥4小时。然后对固体进行分析，定量测定Mg和电子给体化合物。这样测定了电子给体化合物与镁的摩尔比(比值B)。

按照以下公式计算电子给体化合物的萃取率：萃取的电子给体化合物百分率=(比值A-比值B)/比值A。

### 聚合物微观结构分析

将每种二甲苯不溶性级分50毫克溶于0.5毫升的 $C_2D_2Cl_4$ 中。

在Bruker DPX-400(100.61Mhz,  $90^\circ$  脉冲, 脉冲之间12s延迟)上测定 $^{13}C$  NMR光谱。对于每个光谱累加大约3000个瞬态; mmmm五元组峰(21.8ppm)被用作参比。

微观结构分析如文献(Polymer, 1984, 25, 1640, Inoue Y. 等, 和Polymer, 1994, 35, 339, Chujo R. 等)中所描述的进行。

#### 二甲苯不溶性级分(X. I.)的测定

在 $135^\circ C$ 下搅拌30分钟, 将2.5克聚合物溶于250毫升的邻二甲苯中, 然后将溶液冷却到 $25^\circ C$ , 在30分钟之后, 过滤出不溶性聚合物。在氮气流中将得到的溶液蒸发, 将残余物干燥和称重, 测定可溶性聚合物的百分率, 然后根据差值, 确定X. I. %。

#### TREF方法

聚合物的TREF分级通过将1克丙烯聚合物溶解在 $135^\circ C$ 下的邻二甲苯中, 然后缓慢地在装有玻璃珠的塔中冷却(20h)到 $25^\circ C$ 来进行。用邻二甲苯洗脱(600毫升/h)首先在 $25^\circ C$ 下进行1h, 以获得二甲苯可溶级分。然后将柱温以 $0.7^\circ C$ /分钟的速度从 $25^\circ C$ 升高到 $95^\circ C$ , 而不进行洗脱, 并且将温度保持在 $95^\circ C$ 下2h, 然后在该温度下洗脱1小时, 以产生单一级分。最后, 继续进行洗脱, 同时将温度以 $3^\circ C$ /h的速度从 $95^\circ C$ 提高到 $120^\circ C$ , 以 $1^\circ C$ 的温度间隔收集单个级分。根据本发明, 立构嵌段含量视为基于聚合物总重量的级分的总重量, 所述级分不溶于 $25^\circ C$ 下的二甲苯, 其在低于 $100^\circ C$ 的温度下被洗脱。

#### 熔体流动速率(MFR)

按照ISO 1133( $230^\circ C$ , 2.16kg)测定。

#### 分子量( $\overline{M}_n$ , $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_z$ )

通过凝胶渗透色谱法(GPC)在1, 2, 4-三氯苯中测定。

#### 多分散指数(P. I.)的测定

该性能与所研究的聚合物的分子量分布密切相关。特别是其与熔融状态的聚合物的抗蠕变性成反比。所述抗性, 其被称为在低模量值下(500Pa)的模量分离, 在 $200^\circ C$ 温度下使用RHEOMETRICS(美国)出售的平板流变仪RMS-800型测定, 所述流变仪在从0.1弧度/秒增大到100弧度/秒的振荡频率下操作。从模量分离值, 可以通过以下方程得出P. I. ;

$$P. I. = 54.6 \times (\text{模量分离})^{-1.76}$$

其中，模量分离被定义为：

模量分离 = 在  $G' = 500\text{Pa}$  下的频率 / 在  $G'' = 500\text{Pa}$  下的频率

其中， $G'$  是贮能模量和  $G''$  是损耗模量。

挠曲模量

按照ISO方法178测定。

Izod抗冲击性

按照ISO方法180/1A测定。

实施例1和2

固体催化剂组分的制备。

在  $0^\circ\text{C}$  下，将250毫升  $\text{TiCl}_4$  加入用氮气吹扫的500毫升的四颈圆底烧瓶中。在搅拌的同时，加入10.0克微球状的  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (按照 USP 4,399,054 的实施例2中描述的方法制备，但是在3,000rpm下操作，而不是在10,000rpm下操作)。作为内部给体，还加入邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)和外消旋形式和内消旋形式两种2,3-(二异丙基)琥珀酸二乙酯的共混物的预混合物。在固体催化剂组分中内部给体含量示于表1中。

将温度升高到  $100^\circ\text{C}$ ，并且保持120分钟。然后，停止搅拌，允许固体产品沉降，并且虹吸抽出清液层。

加入250毫升新鲜  $\text{TiCl}_4$ 。使混合物在  $120^\circ\text{C}$  下反应60分钟，然后虹吸抽出清液层。在  $60^\circ\text{C}$  下，将固体用无水己烷洗涤六次(每次100毫升)。

聚合

在4升高压釜中，该高压釜用氮气流在  $70^\circ\text{C}$  下吹扫一小时，在  $30^\circ\text{C}$  下，在丙烯流中引入包含7毫摩尔  $\text{AlEt}_3$  的75毫升无水己烷、作为外部电子给体化合物的二环戊基二甲氧基硅烷(其量报导于表1中)和固体催化剂组分。将高压釜闭合，加入1.5NL氢气，然后在搅拌下进料1.2千克液体丙烯。在五分钟内将温度提高到  $70^\circ\text{C}$ ，在该温度下进行聚合两个小时。将未反应的丙烯排出，回收聚合物并且在  $70^\circ\text{C}$  下在真空下干燥三小时，然后称重，然后用邻二甲苯分级，以测定在  $25^\circ\text{C}$  下二甲苯不溶性级分的量(X. I.) 和其微观结构。

聚合条件报导于表1中。

### 实施例3

重复实施例1，除了在聚合中使用70wt%的二环戊基二甲氧基硅烷和30wt%的环己基甲基二甲氧基硅烷的混合物作为外部电子给体化合物。

聚合条件报导于表1中。

### 实施例4

重复实施例1，除了如欧洲专利申请728769的实施例1所述，将 $\text{MgCl}_2$ 与乙醇的加成物脱醇。

聚合条件报导于表1中。

### 对比实施例1(1c)

固体催化剂组分的制备。

按照以上实施例1制备固体催化剂组分，除了其包含二醚，即9,9-双(甲氧基甲基)芴，作为内部电子给体化合物，代替邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯衍生物。

在固体催化剂组分中内部给体含量示于表1中。

### 聚合

聚合在串联的两个反应器中连续进行，所述反应器装备有用于将来自在前的反应器的产品转移到在后的反应器中的装置。

在气相中，连续地分析氢气和单体，并且以这样的方式进料氢气和单体，使得所希望的浓度保持恒定。

在容器中以40℃下使三乙基铝活化剂和作为外部电子给体化合物的二环戊基二甲氧基硅烷的混合物与固体催化剂组分接触13分钟。

然后将催化剂转移到包含过量的液体丙烯的反应器中，在20℃下预聚合大约1.5到2分钟的时间。

然后将预聚物转移到另一反应器中，其中在气相中进行聚合形成级分(A)。

上述反应器的产品在气相中被进料到第二个反应器，形成级分(B)。

聚合条件报导于表1中。

表1

| 实施例                             |             | 1    | 2     | 3     | 4    | 1c   |
|---------------------------------|-------------|------|-------|-------|------|------|
| 内部<br>电子<br>给体                  | DIBIPS含量wt% | 4.54 | 6.79  | 6.79  | 4.63 | 0    |
|                                 | DIBP含量wt%   | 12.8 | 11.68 | 11.68 | 6.63 | 0    |
|                                 | 二醚含量wt%     | 0    | 0     | 0     | 0    | 16.4 |
| DIBIPS/DIBP摩尔比                  |             | 0.35 | 0.63  | 0.63  | 0.75 | 0    |
| 固体催化剂组分进料, g/h                  |             | 8.2  | 7     | 6.6   | 6    | -    |
| AlEt <sub>3</sub> /固体催化剂组分, g/g |             | 10   | 13    | 14    | 13   | 6.1  |
| AlEt <sub>3</sub> /外部给体重量比      |             | 30   | 15    | 4     | 8    | 5.8  |
| 聚合温度, °C                        |             | 70   | 70    | 70    | 75   | 70   |

实施例1到4和对比实施例1的聚合物的物理和机械性能报告于表2中。机械性能在注射模塑样品上测定。以5°C的步幅, 在从140直至155°C的温度下, 将实施例和对比实施例的饰板拉伸。

表2

| 实施例                                | 1    | 2     | 3    | 4         | 1c        |
|------------------------------------|------|-------|------|-----------|-----------|
| mmmm, %                            | >98  | 98.52 | >98  | 98.61     | 98.43     |
| $\overline{M}_w/\overline{M}_n$    | 9.2  | 9.6   | 8.7  | -         | -         |
| $\overline{M}_z/\overline{M}_w$    | 4.2  | 4.1   | 4.8  | -         | -         |
| 主洗脱峰值温度, °C                        | -    | 114   | -    | 117       | 113       |
| 直至95°C的立构嵌段含量, wt%                 | -    | 5.2   | -    | -         | 6.4       |
| 直至98°C的立构嵌段含量, wt%                 | -    | 5.2   | -    | 6.2       | 6.2       |
| 直至94°C洗脱的级分, %                     | -    | -     | -    | 4.6       | 4.1       |
| MFR, g/10 min                      | 3.5  | 3.5   | 2.6  | 2.6       | 3.5       |
| 二甲苯可溶性级分, wt%                      | 1.7  | 1.6   | 1.4  | 1.5       | 1.3       |
| 多分散性指数                             | 4.8  | 5     | 4.9  | 4.6       | 5.5       |
| 熔融温度, °C                           | 163  | 163   | 163  | 165.7     | 162       |
| 聚合物的机械性能                           |      |       |      |           |           |
| 挠曲模量, MPa                          | 1725 | 1770  | 1850 | 1780-1940 | 1810-1885 |
| Izod抗冲击性, 23°C下, kJ/m <sup>2</sup> | 4.5  | 4.6   | 6    | 5.1       | 4.6       |

### 实施例5和对比实施例2 (2c)

在BOPP拉幅机试生产线上加工实施例4和对比实施例1的聚合物，生产20微米平的双轴取向薄膜。将聚合物挤出通过平模，成为片材，其在流延单元上在控制条件下冷却。在离开流延单元之后，片材被再加热到合适的温度，然后使薄膜经过以不同速度转动的加热辊体系，将其在纵向中拉伸4x1.1。随后借助于连续拉制框架在横向中拉伸，所述框架被装入热风烘箱中。薄膜在该烘箱中预热(=预热温度-如表中所示)，然后在横向中拉伸8倍，这借助于在分离轨道系统上运动的链-固定夹钳系统来完成。在拉伸之后，将薄膜退火和进行电晕放电处理。除去侧边，最后将薄膜卷在辊子上。生产线的速度是70米/分钟。

表3

| 实施例            | 5   | 2c    |
|----------------|-----|-------|
| 最低烘箱预热温度, °C   | 162 | 164   |
| 最佳烘箱预热温度, °C   | 174 | 174   |
| 20微米厚薄膜的偏差, 微米 | 1-2 | 0.5-3 |

实施例5显示，基于偏差值，本发明的薄膜与对比实施例薄膜相比具有更均匀的厚度。还显示，与对比实施例2的聚合物相比，所述聚合物可以在较低的烘箱预热温度下拉伸，而仍然获得合格的薄膜，说明本发明的聚合物与对比聚合物相比更易于加工。

### 实施例6-8和对比实施例3 (3c)

将实施例1-3和对比实施例1的组合物压塑成1.0毫米饰板，随后在TM(拉幅机架)长的伸张架上双轴取向。以在纵向中7倍和在横向中7倍的固定拉伸比同时拉伸。

双轴取向薄膜的最终薄膜厚度是20微米。

在于最佳拉伸温度下拉伸的取向薄膜样品上测定薄膜性能，其在每种温度下测试5个饰板，对应于0%失败。

薄膜的性能示于表4。

表4(来自拉幅机的双取向薄膜)

| 实施例        | 6    | 7    | 8    | 3c   |
|------------|------|------|------|------|
| 断裂伸长率，%    | 26   | 28   | 28   | 21   |
| 断裂拉伸应力，MPa | 140  | 145  | 146  | 135  |
| 拉伸模量，MPa   | 2970 | 2730 | 2955 | 3180 |

相对于对比薄膜，本发明的薄膜显示较高的断裂伸长率和较高的断裂拉伸应力。