

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08F 10/06

C08F 4/643

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99104872.5

[43]公开日 1999年10月27日

[11]公开号 CN 1232829A

[22]申请日 94.8.13 [21]申请号 99104872.5

分案原申请号 94109542.8

[30]优先权

[32]93.8.13 [33]JP [31]201388/93

[32]93.8.13 [33]JP [31]201389/93

[32]93.8.18 [33]JP [31]204309/93

[32]93.8.18 [33]JP [31]204310/93

[32]93.8.18 [33]JP [31]204311/93

[71]申请人 三井化学株式会社

地址 日本国东京都

[72]发明人 藤崎哲德 木冈护

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

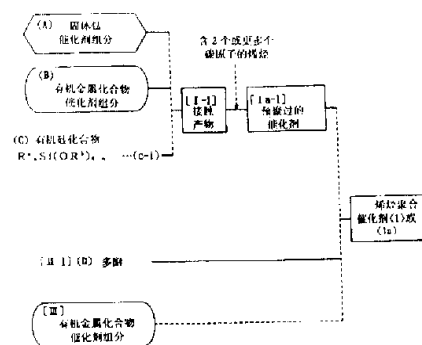
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 93 页 附图页数 5 页

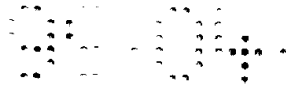
[54]发明名称 烯烃聚合催化剂及其用途

[57]摘要

一种烯烃聚合催化剂,它形成自:[ I - 2]一种通过下列各物接触而得的接触产物:(A)一种固体钛催化剂组分,(B)有机金属化合物催化剂组分,和 (D)具有至少两个被复数个原子隔开的醚键的化合物:[ II - 2](C)以式  $R_n^aSi(OR^b)_{4-n}$  表示的有机硅化合物,式中 n 为 2 或 3;  $R^a$  为仲或叔烷基;两个或三个  $R^a$  可相同或不同; $R^b$  为 1—4 个碳原子的烷基;当 n 为 2 时,两个  $OR^b$  可相同或不相同;和任选地,[ III]有机金属化合物催化剂组分。



ISSN 1008-4274



# 权 利 要 求 书

1. 一种烯烃聚合催化剂,其特征在于,它形成自:

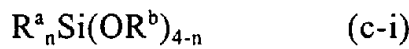
[I-2]一种通过下列各物接触而得的接触产物:

(A) 一种固体钛催化剂组分,包括镁,钛,卤素和有机酯电子给体,

(B) 有机金属化合物催化剂组分,和

(D) 具有至少两个被复数个原子隔开的醚键的化合物;

[II-2] (C) 以下式(c-i)表示的有机硅化合物:



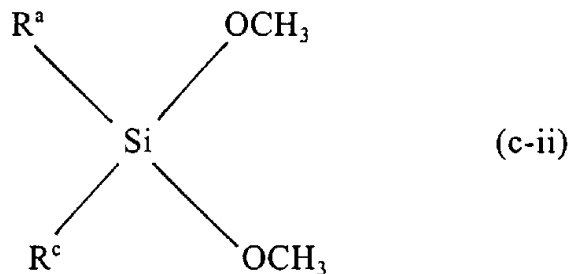
5

式中  $n$  为 2 或 3;  $R^a$  为仲或叔烷基; 两个或三个  $R^a$  可相同或不同;  $R^b$  为 1-4 个碳原子的烷基; 当  $n$  为 2 时, 两个  $OR^b$  可相同或不相同; 和任选的,

[ III ] 有机金属化合物催化剂组分.

2. 如权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于所述有机硅化合物(C) 用下式(c-ii) 加以表示:

10

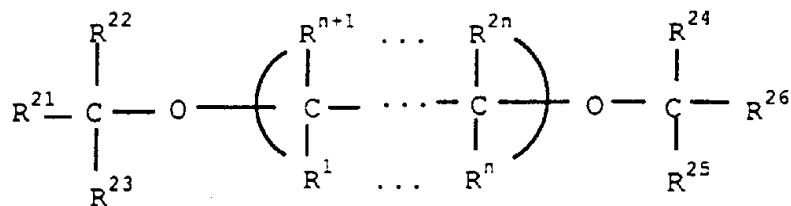


15

式中  $R^a$  和  $R^c$  独立地各为环戊基, 取代环戊基, 环戊烯基, 取代环戊烯基, 环戊二烯基, 取代环戊二烯基, 或其与 Si 相邻接的碳为仲碳或叔碳的烷基.

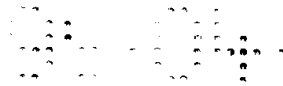
3. 如权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于所述至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物(D)如下式所表示:

20

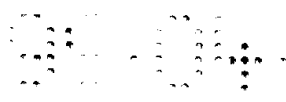


25

式中  $n$  为满足条件  $2 \leq n \leq 10$  的整数;  $R^1$  至  $R^{26}$  各为至少有一个选自碳, 氢, 氧, 卤素, 氮, 硫, 磷, 硼和硅的原子的取代基; 任何从  $R^1$  至  $R^{26}$  的任选结合, 可以一起形成除苯环外的一种环; 且化合物的主链可含除碳之外的原子.



4. 如权利要求 3 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 任何从  $R^1$  至  $R^{2n}$  的任选结合, 可以一起形成除苯环外的一种环, 其中  $n$  为满足条件  $2 < n < 10$  的整数.
5. 用权利要求 1-4 中任何一项所述的烯烃聚合催化剂制备聚丙烯.
- 5 6. 用权利要求 1-4 中任何一项所述的烯烃聚合催化剂制备丙烯嵌段共聚物.



# 说明书

---

## 烯炔聚合催化剂及其用途

本申请是申请日为 1994 年 8 月 13 日, 申请号为 94109542.8, 发明名称为“烯炔聚合催化剂和制备丙烯及丙烯嵌段共聚物的方法”的中国专利申请的分案申请。

本发明涉及新的烯炔聚合催化剂和使用新催化剂以制备聚丙烯及丙烯嵌段聚合物的方法。本发明也涉及使用特定的烯炔聚合催化剂以制备丙烯嵌段聚合物的方法。按照本发明所述的丙烯嵌段聚合物具有高的全同(立构)规整度。按照本发明所述的丙烯嵌段聚合物包含具有高全同规整度的聚丙烯组分及具有高特性粘度 $[\eta]$ 的橡胶组分。

众所周知, 丙烯均聚物通常具有出色的刚性和耐热性, 而丙烯嵌段共聚物既含聚丙烯组分又含橡胶组分, 故有出色的刚性和耐热性又有出色的耐冲击性。

丙烯聚合物还具有低的比重, 可容易地被循环使用, 故从环境保护出发对它们给予了极大的关注, 且希望更为广泛地加以利用。

此种丙烯聚合物系用所谓的 Ziegler-Natta 催化剂加以制备, Ziegler-Natta 催化剂含周期表 IV 至 VI 族的一种过渡金属和含 I 至 III 族的一种金属的有机金属化合物, 它们得到广泛的使用。

然而, 用先前技术制得的丙烯聚合物对某些用途而言并不总具足够的刚性和耐热性, 因此对某些目的而言, 其用途受到限制。

业已知道, 丙烯聚合物的刚性和耐热性可通过提高丙烯均聚物或丙烯嵌段聚合物中的聚丙烯组分的全同规整度而进一步加以改善, 换言之, 在制备聚丙烯时通过使用一种能提高丙烯聚合物全同规则整度的催化剂, 这些性质可以得到改善。

然而, 通过使用这种能提供高全同规整度的催化剂而得到的象

丙烯之类的烯烃的聚合物与用常规催化剂所得的烯烃聚合物相比倾向于具有较高的分子量。因此，为调节所生成的聚合物的分子量和熔体流动速率(MFR)。通常有必要向聚合体系大量加入作为链转移剂的氢。在聚合体系中存在如此大量的氢时，尤其当丙烯本身作为聚合溶剂使用时，聚合体系的压力增高，聚合反应器可能需要增强其耐压度。

丙烯嵌段聚合物可用多步聚合(即所谓的嵌段共聚反应)法加以制备，此法一般首先将丙烯聚合成聚丙烯组分，然后将乙烯和 $\alpha$ -烯烃聚合成橡胶组分。如果使用以上提及的能提供高全同规整度的催化剂连续地(或在一个批次中)进行这种聚合法，大量的氢带来一个问题，那就是，最初步骤中制备聚丙烯组分时所加的氢大量未起反应，然后，在随后的步骤中妨碍橡胶组分有高的分子量(特性粘度 $[\eta]$ )。

为此，人们一直希望能发展出一种用于制备聚丙烯和丙烯嵌段共聚物的催化剂体系，该体系可使下列各点成为可能，即不仅可用少量氢容易地调节所生成的聚合物的分子量和熔体流动速率(MFR)，而且可使所生成的聚丙烯和所生成的丙烯嵌段共聚物的丙烯组分具有高全同规整度。

此外，也一直希望有一种供制备丙烯嵌段共聚物的方法，用这种方法时，即使使用少量氢也能容易地调节所生成的共聚物的分子量和熔体流动速率(MFR)，所生成的共聚物中的聚丙烯组分的全同规整度可被提高，而且在所生成的共聚物中橡胶组分的分子量也可得到提高。

根据先有技术完成了本发明，而本发明的目的在于提供烯烃聚合催化剂，通过使用该催化剂，即使使用少量氢也能容易地调节所生成的聚丙烯的分子量和熔体流动速率(MFR)并可制得高全同规整度的聚丙烯；本发明的目的也在于提供使用所述固体烯烃聚合催



化剂的供制备聚丙烯的方法。

本发明的另一个目的在于提供制备丙烯嵌段共聚物的方法，用这类方法即使使用少量氢也能容易地调节所生成的共聚物的分子量和熔体流动速率(MFR)，所生成的共聚物中的聚丙烯组分的全同规整度可被提高，且所得共聚物中的橡胶组分的分子量也可得到提高。

本发明的烯烃聚合催化剂(1)是一种新催化剂且由下述物质构成：

[I-1]一种将下列各物接触而得的接触产物：

(A)一种包括镁，钛，卤素和一种电子给体的固体钛催化剂组份，

(B)一种有机金属化合物催化剂组分，和

(C)一种用下式(c-i)表示的有机硅化合物：



式中 n 为 1, 2 或 3；当 n 为 1 时，R<sup>a</sup> 为仲烷基或叔烷基；当 n 为 2 或 3 时，R<sup>a</sup> 至少有一个为仲烷基或叔烷基，且复数的 R<sup>a</sup> 可相同或不同；R<sup>b</sup> 为 1—4 个碳原子的烷基；又当 4-n 为 2 或 3 时，复数的 OR<sup>b</sup> 可相同或不同；

[I-1](D)一种至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；以及任选地，

[II]一种有机金属化合物催化剂组分。

催化剂(1)中的接触产物[I-1]可用预聚过的催化剂组分[Ia-1]替代，后者系在供形成接触产物[I-1]的催化剂组分存在下将含 2 或更多个碳原子的烯烃进行预聚合而得，预聚合到对 1g 固体钛催化剂组分(A)而言生成的预聚物达到 0.01—2000g 为准。

根据本发明所述的烯烃聚合催化剂(2)得自：

[I-2]一种将下列各物接触而得的接触产物：



- (A) 一种固体钛催化剂组分，
- (B) 一种有机金属化合物催化剂组分，和
- (D) 一种至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；
- [ I -2 ] (C) 一种用上式 (c-i) 表示的有机硅化合物；以及任选，
- [ II ] 一种有机金属化合物催化剂组分。

催化剂 (2) 中的接触产物 [I-2] 可用预聚过的催化剂组分 [Ia-2] 替代，后者系在供形成接触产物 [I-1] 的催化剂组分存在下将含 2 或更多个碳原子的烯烃进行预聚合而得，预聚合到对 1g 固体钛催化剂组分 (A) 而言生成的预聚物达到 0.01—2000g 为准。

本发明的制备聚丙烯的方法包括在上述烯烃聚合催化剂 (1) 或 (2) 的存在下将丙烯进行聚合。

用本发明的方法所制得的聚丙烯最好具有下列性质：

(i) 所述聚丙烯中所含的沸腾庚烷不溶组分的量不小于 80% (重量)，

用  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱按下式 (1) 定出的沸腾庚烷不溶组分的五元等规度  $[M_5]$  为不小于 0.97：

$$[M_5] = \frac{[P_{mmmm}]}{[P_w] - 2([S\alpha\gamma] + [S\alpha\delta^+]) + 3[T\delta^+\delta^+]} \quad (1)$$

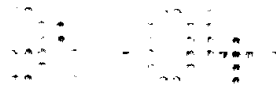
式中

$[P_{mmmm}]$  为五个单元全同规整的彼此相连的五丙烯单元序列中的第三丙烯单元上甲基的吸收强度，

$[P_w]$  为各丙烯单元中的所有甲基的吸收强度，

$[S\alpha\gamma]$  为一主链中的仲碳的吸收强度，所附加的条件是，与每个所述仲碳最邻近的两个叔碳之一位于  $\alpha$  位置另一则位于  $\gamma$  位置。

$[S\alpha\delta^+]$  为一主链中的仲碳的吸收强度，所附加的条件是，与每个所述仲碳最邻近的两个叔碳之一位于  $\alpha$  位置而另一则位于  $\delta$  或更远的位置，



$[T\delta^+\delta^+]$ 为一主链中的叔碳的吸收强度，所附加的条件是，与每个所述叔碳最邻近的两个叔碳之一位于 $\delta$ 位置或更远的位置且另一也位于 $\delta$ 位置或更远的位置；

用 $^{13}C$ 核磁共振谱按下式(2)定出的沸腾庚烷不溶组分的五元规整度 $[M_3]$ 的范围为0.0020—0.0050；

$$[M_3] = \frac{[P_{mmrm}] + [P_{mrmr}] + [P_{mrrr}] + [P_{rmrr}] + [P_{rmmr}] + [P_{rrrr}]}{[P_w] - 2([Sa\gamma] + [Sa\delta^+]) + 3[T\delta^+\delta^+]} \quad (2)$$

式中 $[P_w]$ ， $[Sa\gamma]$ ， $[Sa\delta^+]$ 和 $[T\delta^+\delta^+]$ 的含义与式(1)中的含义相同，

$[P_{mmrm}]$ 为以 $\lceil \lceil \lceil \rceil \rceil$ 表示的五丙烯单元序列中的第三丙烯单元上甲基的吸收强度； $\lceil$ 和 $\rceil$ 各为一个丙烯单元，

$[P_{mrmr}]$ 为以 $\lceil \lceil \rceil \rceil \lceil$ 表示的五丙烯单元序列中的第三丙烯单元中甲基的吸收强度； $\lceil$ 和 $\rceil$ 各为一个丙烯单元，

$[P_{mrrr}]$ 为以 $\lceil \lceil \rceil \lceil \rceil$ 表示的五丙烯单元序列中的第三丙烯单元上甲基的吸收强度； $\lceil$ 和 $\rceil$ 各为一个丙烯单元，

$[P_{rmrr}]$ 为以 $\rceil \lceil \lceil \rceil \lceil$ 表示的五丙烯单元序列中的第三丙烯单元之上甲基的吸收强度； $\lceil$ 和 $\rceil$ 各为一个丙烯单元，

$[P_{rmmr}]$ 为以 $\rceil \lceil \lceil \lceil \rceil$ 表示的五丙烯单元序列中的第三丙烯单元上甲基的吸收强度； $\lceil$ 和 $\rceil$ 各为一个丙烯单元。

$[P_{rrrr}]$ 为以 $\lceil \rceil \lceil \rceil \lceil$ 表示的五丙烯单元序列中的第三丙烯单元上甲基的吸收强度； $\lceil$ 和 $\rceil$ 各为一个丙烯单元。

本发明的供制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法包括将丙烯聚合成聚丙烯组分和将乙烯与3—20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分等两个步骤，此中，聚合和共聚的次序任选，这两个步骤均在上述烯烃聚合催化剂(1)存在下进行。

本发明的供制备丙烯嵌段共聚物的第二种方法包括将丙烯聚合



成聚丙烯组分和将乙烯与 3—20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分等两个步骤，此中，聚合和共聚的次序任选，这两个步骤均在上述烯烃聚合催化剂(2)存在下进行。

本发明的供制备丙烯嵌段共聚物的第三种方法包括将丙烯聚合成聚丙烯组分和将乙烯与 3—20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分等两个步骤，此中，聚合和共聚的次序任选，这两个步骤均在烯烃聚合催化剂(3)存在下进行，而烯烃聚合催化剂(3)则形成自：

[I-3]一种通过下列各物接触而得的接触产物：

(A)一种固体钛催化剂组分，

(B)一种有机金属化合物催化剂组分，以及任选地，

(D)一种至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；

[II-3](D)一种至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；以及任选地，

[III]一种有机金属化合物催化剂组分。

在本发明的供制备丙烯嵌段共聚物的第三种方法，催化剂(3)中的接触产物[I-3]可用预聚过的催化剂组分[Ia-3]替代，后者系在供形成接触产物[I-3]和催化剂组分存在下将含 2 或更多个碳原子的烯烃进行预聚合而得，预聚合到对 1g 固体钛催化剂组分(A)而言生成的预聚物达到 0.01—2000g 为准。

本发明的供制备丙烯嵌段共聚物的第四种方法包括将丙烯聚合成聚丙烯组分和将乙烯与 3—20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分等两个步骤，此中，聚合和共聚的次序任选，这两个步骤均在烯烃聚合催化剂(4)存在下进行，而烯烃聚合催化剂(4)则形成自：

[I-4](A-2)一种固体钛催化剂组分，它包括镁、钛、卤素和(D)一种至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；

[Ⅲ-4](C)一种用上式(c-i)表示的有机硅化合物和/或(D)一种至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；以及

[Ⅲ]一种有机金属化合物催化剂组分。

在供制备丙烯嵌段共聚物的第四种方法中，烯烃聚合催化剂(4)可被烯烃聚合催化剂(4a)所替代，丙烯聚合催化剂(4a)则形成自：

[Ia-4]一种预聚过的催化剂组分，得自2或更多个碳原子的烯烃的预聚，预聚时需存在：

(A-2)一种固体钛催化剂组分，含镁、钛、卤素和(D)一种至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物，以及

(B)一种有机金属化合物催化剂组分，

预聚至对1g固体钛催化剂组分(A-2)而言，所形成的预聚物量达到0.01—2000g为准；

[I-4](C)一种用上述(c-i)表示的有机硅化合物和/或(D)至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；以及任选地，

[Ⅲ]有机金属化合物催化剂组分。

本发明的供制备丙烯嵌段共聚物的第五种方法包括将丙烯聚合成聚丙烯组分和将乙烯与3—20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分等两个步骤，此中，聚合和共聚的次序任选，这两个步骤均在烯烃聚合催化剂(5a)存在下进行，而烯烃聚合催化剂(5a)则形成自：

[Ia-5]一种预聚过的催化剂组分，它得自具2或更多个碳原子的烯烃的预聚，预聚时需存在：

(A)固体钛催化剂

(B)有机金属化合物催化剂组分，以及

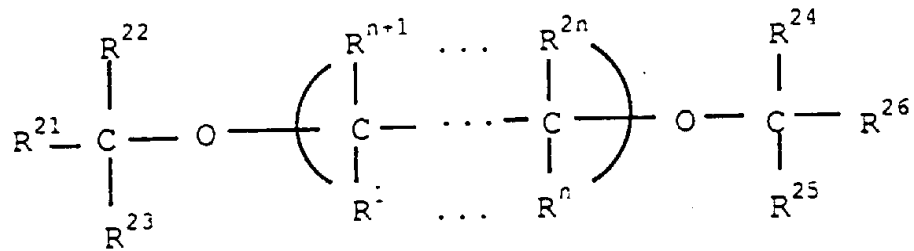
(E)用下式(c-iii)表示的有机硅化合物：



式中 R 和 R<sup>1</sup> 各为烃基，n 为一个满足条件 0 < n < 4 的数；  
 预聚至对 1g 下述固体钛催化剂组分(A)而言，所形成的预聚物量  
 达到 0.01—2000g，

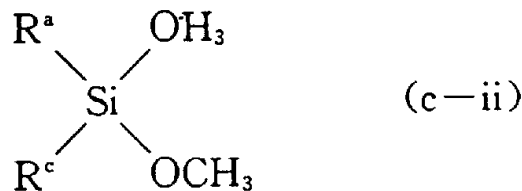
[ II -5](C)一种用上式(c-i)表示的有机硅化合物；以及任选地，  
 [ III ]一种有机金属化合物催化剂组分。

在本发明中，至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物  
 (D)最好用下式表示：



式中 n 为满足条件 2 ≤ n ≤ 10 的整数；R<sup>1</sup> 至 R<sup>26</sup> 各为至少有一个选自一个由碳，氢，氧，卤素，氮，硫，磷，硼和硅组成的原子组的原子的取代基；从 R<sup>1</sup> 至 R<sup>26</sup>，最好从 R<sup>1</sup> 至 R<sup>2n</sup> 的任意结合，可以一起形成除苯环外的一种环；且化合物的主题可含除碳之外的原子。

在本发明中，有机硅化合物(C)最好用下式(c-ii)表示：



式中 R<sup>a</sup> 和 R<sup>c</sup> 分别独立地为环戊基，取代环戊基，环戊烯基，取代环戊烯基，环戊二烯基，取代环戊二烯基或其与 Si 相邻的碳为仲碳或叔碳的烃基。

根据本发明的供制备丙烯嵌段共聚物的方法，可以制得具有下列性质的丙烯嵌段共聚物：

(i) 丙烯嵌段共聚物中的沸腾庚烷不溶组分具有不小于 0.970 的五元等规度  $[M_5]$ ，系使用  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱从式 (1) 算得；且具有 0.0020—0.0050 的三元规整度  $[M_3]$ ，系使用  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱从式 (2) 算得。

(ii) 丙烯嵌段共聚物中的 23°C 正癸烷可溶组分具有不小于 2dl/g 的特性粘度  $[\eta]$ ，系在 135°C 于十氢化萘中测得。

图 1 表示本发明的制备新的烯烃聚合催化剂 (1) 或 (1a) 的步骤的一个实例。

图 2 表示本发明的制备新的烯烃聚合催化剂 (2) 或 (2a) 的步骤的一个实例。

图 3 表示本发明的制备丙烯嵌段共聚物的第三种方法中所用的烯烃聚合催化剂的制法步骤的一个实例，同时表示使用该催化剂以制备丙烯嵌段共聚物的一个方法的步骤。

图 4 表示本发明中的制备丙烯嵌段共聚物的第四种方法中所用的烯烃聚合催化剂的制法步骤的一个实例，同时表示使用该催化剂以制备丙烯嵌段共聚物的一个方法的步骤。

图 5 表示本发明的制备丙烯嵌段共聚物的第五种方法中所用的烯烃聚合催化剂的制法步骤的一个实例，同时表示使用该所述催化剂以制备丙烯嵌段共聚物的一个方法的步骤。

以下对本发明的新型烯烃聚合催化剂，应用该新型催化剂制备聚丙烯或丙烯嵌段共聚物的工艺以及应用本发明的特殊催化剂制备丙烯嵌段共聚物的工艺过程作详细的说明。

此处所用“聚合”一词的含义并不限于“均聚合”，也可包括“共聚”。此外，“聚合物”一词的意义也不仅限于“均聚物”，也可包含“共聚物”。

首先说明本发明之新型烯烃聚合催化剂。

本发明之烯烃聚合催化剂 (1) 由下述方式形成：

[I-1]使下述物质接触而得的产品：

- (A)一种由镁、钛、卤素和电子给予体组成的催化剂组分，
- (B)一种有机金属化合物催化剂组分，和
- (C)一个由下式(c-i)所示之有机硅化合物：



式中 n 为 1, 2 或 3; 当 n 为 1 时,  $R^a$  即为一个仲或叔烷基; 当 n 为 2 或 3 时, 至少有一个  $R^a$  为仲或叔烷基, 而复数个的  $R^a$  可以相同或不同;  $R^b$  为一含 1—4 个碳原子的烷基; 当 4-n 为 2 或 3 时, 2 以上的  $OR^b$  可以相同或不同;

[I-1](D)一个具有至少两个被复数个碳原子隔开的醚键的化合物; 以及任选地,

[III]一种有机金属化合物催化剂组分。

催化剂(1)中的接触产物[I-1]可被一种预聚过的催化剂组份[Ia-1]取代, 这种预聚过的催化剂可由下述方法制得, 即在形成接触产物[I-1]之催化剂存在下使含 2 个或 2 个以上碳原子的烯烃化合物进行预聚合, 使每 1 克固体钛催化剂组分(A)所形成的预聚体量控制在 0.01 至 2,000 克之间。

更详细地说, 本发明的烯烃聚合催化剂(1a)由下述物质形成:

[Ia-1]一种预聚合过的催化剂, 该预聚合过的催化剂系在形成接触产物[I-1]的催化剂组份的存在下使含有 2 个或 2 个以上碳原子的烯烃进行预聚合而得, 预聚体的量为, 相对于 1 克固体钛催化剂组份(A)而言为 0.01—2,000 克;

[I-1](D)多醚化合物; 以及任选地,

[III]有机金属化合物催化剂组分。

图 1 系说明本发明的烯烃聚合催化剂(1)或(1a)之制备步骤之一例。

本发明的烯烃聚合催化剂(2)由下述物质形成:

[I-2]使下述组分接触而得的接触产物：

(A)一种固体钛催化剂组分，

(B)一种有机金属化合物催化剂组份和，

(D)一种含有至少两个被复数个碳原子隔开的醚键的化合物；

[II-2](C)一种由上述式(c-i)表示的有机硅化合物；以及，任选地，

[III]一种有机金属化合物催化剂组份。

本发明之烯烃聚合催化剂(2a)由下述物质形成：

[Ia-2]一种预聚合过的催化剂，它是在有形成接触产物[I-1]的催化剂组分存在下使含2个或2个以上碳原子的烯烃预聚合而制得，预聚体的量为，相对于1克固体钛催化剂组分(A)而言为0.01至2,000克。

[II-2](C)由上式(c-i)所代表的有机硅化合物；以及，任选地

[III]有机金属化合物催化剂组分。

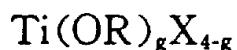
图2系说明本发明的烯烃聚合催化剂(2)或(2a)的制备步骤之一例。

下面对形成本发明的烯烃聚合催化剂的每一组份详加说明

(A)固体钛催化剂组份

固体钛催化剂组份(A)可通过使如下所述的镁化合物，钛化合物和电子供给体相互接触而制得，

用于制备固体钛催化剂组份(A)的钛化合物，包括例如，由下式所表示的四价钛化合物：



其中R为烃基，X为卤原子，而g为满足条件 $0 \leq g \leq 4$ 的数。

具体地说，这类钛化合物包括：

诸如 $\text{TiCl}_4$ ， $\text{TiBr}_4$ 和 $\text{TiI}_4$ 之类的四卤化钛；

诸如  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{O-正-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$  和  $\text{Ti}(\text{O-异-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$  之类的烷氧基钛的三卤化物。

二烷氧基钛的二卤化物, 诸如  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{O-正-C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{Cl}_2$  和  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$  等;

三烷氧基钛的单卤化物, 如  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{O-正-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$  和  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$  等; 以及

四烷氧基钛类, 如  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O-正-C}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O-异-C}_4\text{H}_9)_4$  和  $\text{Ti}(\text{O-2-乙基己基})_4$  等。

在这些钛化合物中, 以含卤素的化合物为佳, 更为合适者为钛的四卤化物, 其中尤以四氯化钛为最好。这些钛化合物可以单独被使用, 也可以混合使用。而且, 它们可以用烃化合物或卤代烃化合物加以稀释。

用于制备固体钛催化剂组分(A)的镁化合物, 包括那些具有还原性以及那些不具有还原性的化合物。

具有还原性的镁化合物可含有一个镁-碳键或镁-氢键, 具体地说, 具有还原特性的镁化合物有二甲基镁, 二乙基镁, 二丙基镁, 二丁基镁, 二戊基镁, 二己基镁, 二癸基镁, 氯化乙基镁、氯化丙基镁, 氯化丁基镁, 氯化己基镁, 氯化戊基镁, 丁基乙氧基镁, 乙基丁基镁和氢化丁基镁。这些镁化合物可以单独使用, 也可以结合使用, 或以它们与后述的有机金属化合物的络合物的形式应用。而且, 这些镁化合物可以是液态或固态, 且可以金属镁与相应的化合物反应而生成。此外, 它们也可以在用上述方法制备催化剂的同时由金属镁生成。

不具还原性的镁化合物的例子有卤化镁类, 如氯化镁, 溴化镁, 碘化镁和氟化镁; 烷氧基卤化镁类, 如氯化甲氧基镁, 氯化乙氧基镁, 氯化异丙氧基镁, 氯化丁氧基镁和氯化辛氧基镁; 卤化芳氧基镁类, 如氯化苯氧基镁和氯化甲苯氧基镁; 烷氧基镁类, 如乙

氧基镁，异丙氧基镁，丁氧基镁，正辛氧基镁和 2-乙基己氧基镁；芳氧基镁类，如苯氧基镁和二甲苯氧基镁；以及羧酸镁类如月桂酸镁和硬脂酸镁。

这些不具还原性的镁化合物可以是那些由从上述具有还原性的镁化合物衍生的，也可以是在制备催化剂组分的过程中形成的。为了制得不具还原性的镁化合物，可以使还原性镁化合物与卤素或诸如聚硅氧烷之类的含有活泼性碳-氧键的化合物，含卤素的硅烷化合物，含卤素的铝化合物，醇，酯，酮和醛等化合物相接触。

除上述那些镁化合物外，也可使用这些镁化合物与其他金属的配位化合物或复合物，或这些镁化合物与其他金属化合物之混合物。两种或多种镁化合物联合起来使用也可。

除上面提到的镁化合物外，其他各种镁化合物也可被用于固体钛催化剂组份(A)之制备，但是，在最终制得之固体钛催化剂组份(A)中所含之镁化合物最好以含卤镁化合物形式存在。因此，如果使用的是不含卤的镁化合物，则最好在催化剂制备过程中使该不含卤的镁化合物需与含卤化合物相作用。

在前面所得到的镁化合物中，以非还原性镁化合物为宜。含卤镁化合物更为适宜。特别适宜者为氯化镁，氯化烷氧基镁和氯化芳氧基镁。

本发明所用的固体钛催化剂组份(A)可以由上述之镁化合物与前述之钛化合物和电子给予体(a)相作用而制得。

制备固体钛催化剂组分(A)所用的电子给予体之实例包括醇类，酚类，酮类，醛类，羧酸类，有机酰卤以及醚类，酯类，酰胺类或有机，无机酸酐类，氨，胺类，腈类，异氰酸酯类，含氮环状化合物和含氧环状化合物，除了后述之多醚化合物(D)。

具体地说，电子给予体化合物包括：

1 至 18 个碳原子的醇类，如甲醇，乙醇，丙醇，戊醇，己醇，辛

醇,2-乙基己醇,十二醇,十八醇,油醇,苯甲醇,苯乙醇,枯基醇,异丙醇和异丙基苯甲醇;

1至18个碳原子的含卤素的醇类如,三氯甲醇,三氯乙醇和三氯己醇;

6至20个碳原子的酚类,它们可能含有低级烷基,如苯酚,甲酚,二甲酚,乙基苯酚,丙基苯酚,壬基酚,枯基酚和萘酚;

3至15个碳原子的酮类,如丙酮,甲乙酮,甲异丁酮,乙酰基苯,二苯甲酮,乙酰丙酮和苯醌;

2至15个碳原子的醛类,如乙醛,丙醛,辛醛,苯甲醛,甲苯甲醛和萘甲醛;

2至30个碳原子的有机酯类,如甲酸甲酯,乙酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸辛酯,乙酸环己酯,丙酸乙酯,丁酸甲酯,戊酸乙酯,氯乙酸甲酯,二氯乙酸乙酯,甲基丙烯酸甲酯,巴豆酸乙酯,环己酸乙酯,苯甲酸甲酯,苯甲酸乙酯,苯甲酸丙酯,苯甲酸丁酯,苯甲酸辛酯,苯甲酸环己酯,苯甲酯苯酯,苯甲酸苯甲酯,甲基苯甲酸甲酯,甲基苯甲酸乙酯,甲基苯甲酸戊酯,乙基苯甲酸乙酯,茴香酸甲酯,马来酸正丁酯,甲基丙二酸二异丁酯,环己烯酸二正己酯,5-降冰片烯-2,3-二羧酸二乙酯(diethyl nadiate),四氢化酞酸二异丙酯,苯二甲酸二乙酯,苯二甲酸二异丁酯,苯二甲酸二正丁酯,苯二甲酸二-2-乙基己酯, $\gamma$ -丁内酯, $\delta$ -戊内酯,香豆素,苯酐和碳酸乙酯;

2至20个碳原子的醚类,如甲醚,乙醚,异丙醚,丁醚,戊醚,茴香醚和二苯醚环氧基对甲烷。

酰胺类,如N,N-二甲基乙酰胺,N,N-二甲基苯甲酰胺和N,N-二甲基甲基苯甲酰胺;

胺类,如甲胺,乙胺,二甲胺,二乙胺,1,2-乙二胺,四亚甲基二胺,六亚甲基二胺,三丁胺和三苄胺;



腈类，如乙腈，苄腈和三聚腈；

酸酐类，如乙酸酐，邻苯二甲酸酐，苯甲酸酐；

吡咯类，如吡咯，甲基吡咯和二甲基吡咯；

吡咯啉；

吡咯烷；

吡啶；

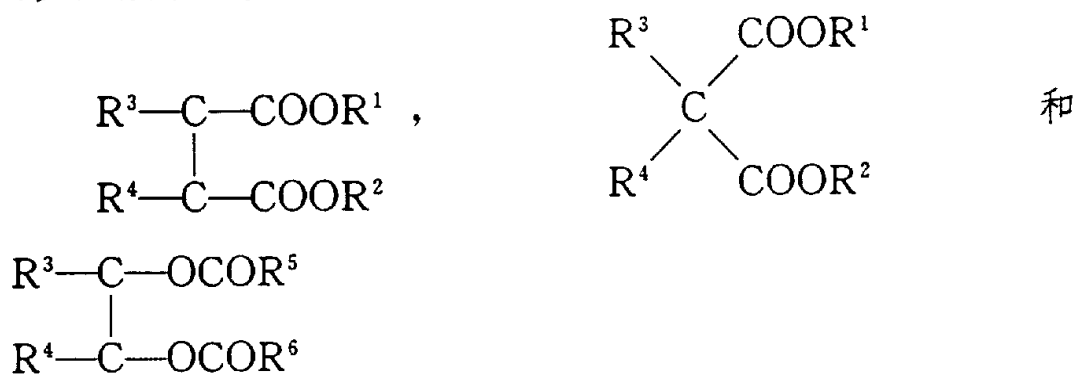
吡啶类，如吡啶，甲基吡啶，乙基吡啶，丙基吡啶，二甲基吡啶，乙基甲基吡啶，三甲基吡啶，苯基吡啶，苄基吡啶，和氯化吡啶鎓；

含氮环状化合物，如哌啶，喹啉和异喹啉类；

含氧环状化合物，如四氢呋喃，1,4-桉树脑，1,8-桉树脑，蒽脑呋喃，甲基呋喃，二甲基呋喃，二苯基呋喃，苯并呋喃，香豆满，苯并二氢化呋喃，四氢化吡喃，吡喃和二氢化吡喃。

除这些化合物之外，也可应用水和阴离子型，阳离子型和非离子型表面活性剂。

而且，有机酯化合物中最好的例子为含有下述结构式所示骨架的多元羧酸酯类：



在上述结构式中， $\text{R}^1$  为取代的或未取代的烃基， $\text{R}^2$ ， $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  各为一个氢原子或为取代或未取代的烃基， $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  各为一个氢原子或取代或未取代的烃基，最好是， $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  中至少一个为取代或未取代烃基。 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  可以相互联结而形成环状结构。如果  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^6$

中任何一个烃基被取代，则取代基中即含有一个 N, O 或 S 之类的杂原子，并含有一个诸如 C-O-C, COOR, COOH, OH, SO<sub>3</sub>H, -C-N-C- 或 NH<sub>2</sub> 之类的基团。

多羧酸酯类的例子有：

脂肪族多元羧酸酯类，如琥珀酸二乙酯，琥珀酸二丁酯，甲基琥珀酸二乙酯，2-甲基戊二酸二异丁酯，甲基丙二酸二乙酯，乙基丙二酸二乙酯，异丙基丙二酸二乙酯，丁基丙二酸二乙酯，苯基丙二酸二乙酯，二乙基丙二酸二乙酯，二丁基丙二酸二乙酯，马来酸单辛酯，马来酸二辛酯，马来酸二丁酯，丁基马来酸二丁酯，丁基马来酸二乙酯， $\beta$ -甲基戊二酸二异丙酯，乙基琥珀酸二烯丙酯，富马酸二-2-乙己酯，衣康酸二乙酯，和柠康酸二辛酯；

脂环族多元羧酸酯类，如 1,2-环己烷二羧酸二乙酯，1,2-环己烷二羧酸二异丁酯，四氢苯二甲酸二乙酯和 5-降冰片烯-2,3-二羧酸二乙酯；

芳香族多元羧酸酯类有，苯二甲酸单乙酯，苯二甲酸二甲酯，苯二甲酸甲乙酯，苯二甲酸单异丁酯，苯二甲酸二乙酯，苯二甲酸乙异丁酯，苯二甲酸二正丙酯，苯二甲酸二异丙酯，苯二甲酸二正丁酯，苯二甲酸二异丁酯，苯二甲酸二正庚酯，苯二甲酸二-2-乙基己酯，苯二甲酸二正辛酯，苯二甲酸二新戊酯，苯二甲酸二癸酯，苯二甲酸苯丁酯，苯二甲酸二苯酯，萘二甲酸二乙酯，萘二甲酸二丁酯，偏苯三酸三乙酯和偏苯三醇二丁酯；以及

杂环多元羧酸酯类，如 3,4-呋喃二羧酸酯。

多元羧酸酯的其他一些例子为长链二元羧酸酯类，如己二酸二乙酯，己二酸二异丁酯，癸二酸二异丙酯，癸二酸二正丁酯，癸二酸二正辛酯和癸二酸二-2-乙基己酯。

在上述化合物中，用于本发明作为电子给予体(a)较为合适者为羧酸酯类，更为合适者为多元羧酸酯类，而特别合适者为苯二甲

酸酯类。

两种或两种以上这类化合物可以混合使用。

由结构式(c-iii)所代表的硅化合物也可用作电子给予体，该结构式后面将会提到。

当将钛化合物，镁化合物和电子给予体加在一起并使之相互接触时，可以应用一种载体化合物以便制备支持于载体上的固体钛催化剂组分(A)。

这类载体的例子包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{TiO}_2$ ， $\text{ZnO}$ ， $\text{Zn}_2\text{O}$ ， $\text{SnO}$ ， $\text{BaO}$ ， $\text{ThO}$  和树脂类，如苯乙烯二乙烯基苯共聚物。在这些载体化合物中， $\text{SiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{ZnO}$  和  $\text{Zn}_2\text{O}$  较为合适。

上述化合物可在硅，磷和铝等其他试剂存在下相互作用。

固体钛催化剂组分(A)可以通过使钛化合物，镁化合物和电子给予体相互作用而制取，此中可用任何一种已知的工艺过程。

下面，简要叙述一些制备固体钛催化剂组分(A)的已知方法的例子。

(1)一种工艺包括，使含有镁化合物，电子给予体和烃类溶剂的溶液与钛化合物相接触，这一操作可在使溶液与一种有机金属化合物相接触而生成一种固体沉淀之后进行，也可以与之同时进行。

(2)一种工艺包括，使镁化合物和电子给予体形成的配位化合物与一种有机金属化合物相接触，然后再使该反应产物与钛化合物相作用。

(3)一种工艺为，使一无机载体与一有机镁化合物的反应产物与钛化合物相接触，此时最好亦有电子给予体存在，在该工艺中，可事先使该反应产物与含卤化合物和/或有机金属化合物相接触。

(4)一种工艺包括，从有机或无机载体和含有镁化合物和电子给予体，以及任选地也含烃类溶剂的混合物制得载有镁化合物的无

机或有机载体，然后再将此载体与钛化合物相接触。

(5)一种工艺包括，使含有镁化合物，电子给予体，以及任选地也可含有烃类溶剂，的溶液与无机或有机载体相接触，以得到一种固体钛催化剂组成，其上载有镁和钛。

(6)一种工艺包括，使一液体有机镁化合物与含卤素的钛化合物相接触。在此工艺中，电子给予体至少使用一次。

(7)一种工艺包括，使一液体有机镁化合物与含卤素的钛化合物相接触，然后使该反应产物亦与钛化合物相作用。在该工艺中，至少有一次用到电子给予体。

(8)一种工艺包括，使一含烷氧基的镁化合物与一含卤的钛化合物相接触。在此工艺中，电子给予体至少要用到一次。

(9)一种工艺包括，使一含烷氧基的镁化合物与一电子给予体所形成的配位化合物与钛化合物相接触。

(10)一种工艺包括，使含烷氧基的镁化合物与一电子给予体形成的配位化合物与钛化合物相接触，然后，并使该反应产物与钛化合物相接触。

(11)一种工艺包括，使镁化合物，电子给予体和钛化合物以任意的次序相接触。在该反应中，每个反应成分都可以用电子给予体和/或有机金属化合物或含卤的硅化合物之类的反应助剂进行预处理。此工艺中最好至少使用到一次电子给予体。

(12)一种工艺包括，使一不具有还原能力的液体镁化合物与一液体钛化合物相接触以制备固体镁/钛络合物，反应时最好应有一电子给予体存在。

(13)一种工艺包括，进一步使工艺(12)之反应产物与钛化合物相接触。

(14)一种工艺包括，使工艺(11)或(12)所得之产物再次与电子给予体和钛化合物相接触。

(15)一种工艺包括,将镁化合物和钛化合物,以及任选地和电子给予体,进行粉化,以得到一种固体并用卤素或卤素化合物或芳香族烃处理该固体。该工艺可包含一个只将镁化合物粉化的步骤,一个将镁化合物和电子给予体形成的配位化合物粉化的步骤或一个将镁化合物和钛化合物粉化的步骤。再则,在粉碎以后,固体可先用一反应助剂预处理,再用卤素之类的反应物处理之。该类反应助剂有有机金属化合物和含卤的硅化合物。

(16)一种工艺包括,先粉化镁化合物,再使该粉状化合物与钛化合物相接触。在此工艺中,在粉化阶段和/或作用阶段最好要用到电子给予体或反应助剂。

(17)一种工艺包括,用卤素,卤素化合物或芳香族烃处理工艺(11)至(16)中任何一个工艺的产物。

(18)一种工艺包括,使金属氧化物,有机镁化合物和一含卤素化合物的反应产物与钛化合物相接触,必要时,也与电子给予体同时接触。

(19)一种工艺包括,使有机酸镁盐,烷氧基镁或芳氧基镁之类的镁化合物与钛化合物和/或含卤烃以及必要时一种电子给予体相接触。

(20)一种工艺包括,使含有至少一种镁化合物和一个烷氧基钛的溶液与钛化合物和/或一种电子给予体相接触。在此过程中,最好使含卤硅化合物之类的含卤化合物与之共存。

(21)一种工艺为,使一不具还原能力的镁化合物与一有机金属化合物相反应而获得一种固体镁/金属(铝)配位化合物沉淀,然后使此生成物与电子给予体和钛化合物相作用。

供制备固体钛催化剂组分(A)用的各反应物成分之用量随所采用的工艺而异,而且不可能作一般性的规定。然而,例如电子给予体的用量为0.01至5mol,最好为0.1至1mol,钛化合物的用量为

0.01 至 1,000mol, 最好为 0.1 至 200mol, 两者均基于 1mol 镁化合物。

上述方法制得的固体钛催化剂组份的基本成份为镁, 钛, 卤素和电子给予体。

在此固体钛催化剂组份(A)中, 卤素/钛的原子比率为 2 至 200, 较好者为 4 至 100; 电子给予体/钛的 mol 比约为 0.2 至 10; 镁/钛原子比率约为 1 至 100, 最好为 2 至 50。

### (B) 有机金属催化剂组份

作为有机金属催化剂组份(B), 周期表 I 至 III 族中的有机金属化合物可被应用。其例子有:

[B-1] 由下式表示的有机金属化合物:



式中  $R^1$  和  $R^2$  各为一个具有 1 至 15 个碳原子的烃基, 碳原子数为 1 至 4 则更好,  $R^1$  和  $R^2$  可以相同, 也可以不同, X 为卤素原子, m, n, p 和 q 为满足下述条件的数:  $0 < m \leq 3$ ,  $0 \leq n < 3$ ,  $0 \leq p < 3$ ,  $0 \leq q < 3$  以及  $m+n+p+q=3$ ;

[B-2] 铝和 I 族金属之烷基络合物, 如下式所示:



式中  $H^1$  为 Li, Na 或 K, 而  $R^1$  与上述同; 以及

[B-3] 周期表 II 或 III 族金属的二烷基化合物, 如下式所示:



式中  $R^1$  和  $R^2$  一如上述, 而  $M^2$  为 Mg, Zn 或 Cd。

有机铝化合物[B-1]的例子有:

式  $R^1_m Al(OR^2)_{3-m}$  所示之化合物, 式中  $R^1$  和  $R^2$  与前述相同, m 为满足条件  $1.5 \leq m < 3$  的数;

式  $R^1_m AlX_{3-m}$  所示之化合物, 其中  $R^1$  与前述相同, X 为卤素, m 最好为满足条件  $0 < m < 3$  之数。

式  $R_m^1AlH_{3-m}$  所示之化合物，其中  $R^1$  与前述相同， $m$  为能满足条件  $2 \leq m < 3$  之数；以及

式  $R_m^1Al(OR^2)_nX_q$  所示之化合物，其中  $R^1$  和  $R^2$  与前述相同， $X$  为卤素， $m, n$  和  $q$  为能满足下述条件之数： $0 < m \leq 3, 0 \leq n < 3, 0 \leq q < 3$  和  $m+n+q=3$ 。

更具体地说，铝化合物[B-1]之例子有；

三烷基铝类，如三乙基铝和三丁基铝；

三链烯基铝类，如三异戊二烯基铝；

二烷基铝烷氧化合物，如乙氧基二乙基铝和丁氧基二丁基铝；

倍半烷氧基烷基铝，如倍半乙氧基乙基铝和倍半丁氧基丁基铝；

部分烷氧基化之烷基铝类，如那些含有平均组成如下式之化合物： $R_{2.5}^1Al(OR^2)_{0.5}$ ；

卤化二烷基铝，如氧化二乙基铝，氯化二丁基铝和溴化二乙基铝；

倍半卤化烷基铝基，如倍半氯化乙基铝，倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝；

部份卤化之烷基铝类，如二卤化烷基铝，例如二氯化乙基铝，二氯化丙基铝和二溴化丁基铝；

氢化二烷基铝类，如氢化二乙基铝和氢化二丁基铝；

部分氢化烷基铝类，如二氢化烷基铝，如二氢化乙基铝和二氢化丙基铝；以及

部分烷氧化的卤化烷基铝类，如氯化乙氧基乙基铝，氯化丁氧基丁基铝和溴化二氧基乙基铝。

与铝化合物(B-1)相似的化合物有，分子中至少两个铝原子由一个氧或氮原子相连的有机铝化合物。

这类化合物的例子有：

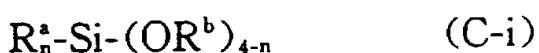
$(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ ,  
 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ ,  
 $(C_2H_5)_2AlNC_2H_5Al(C_2H_5)_2$  和  
 铝氧烷类, 如甲基铝氧烷。

属于化合物 [B-2] 之化合物有, 例如,  $LiAl(C_2H_5)_4$  和  $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

在上述化合物中, 有机铝化合物最适用。

### (C) 有机硅化合物

有机硅化合物 (C) 为下列述式 (C-i) 所示之化合物;



其中  $n$  为 1, 2 或 3; 当  $n$  为 1 时,  $R^a$  为一个仲烷基或叔烷基; 当  $n$  为 2 或 3 时, 至少其中一个  $R^a$  为仲烷基或叔烷基。 $R^a$  可以相同或不同; 而  $R^b$  为一个 1 至 4 个碳原子的烷基; 当  $4-n$  为 2 或 3 时,  $R^b$  可以相同或不同。

在式 (c-i) 所示之有机硅化合物中, 仲烷基或叔烷基包括环戊基, 环戊烯基和环戊二烯基以及它们的取代物, 并且, 烯基中与 Si 相邻接之碳原子为仲碳或叔碳原子。

更具体地说, 取代环戊基为, 具有烷基取代基的环戊基, 如 2-甲基环戊基, 3-甲基环戊基, 2-乙基环戊基, 2-正丁基环戊基, 2,3-二甲基环戊基, 2,4-二甲基环戊基, 2,5-二甲基环戊基, 2,3-二乙基环戊基, 2,3,4-三甲基环戊基, 2,3,5-三甲基环戊基, 2,3,4-三乙基环戊基, 四甲基环戊基以及四乙基环戊基;

取代的环戊烯基包括具有烷基取代基的环戊烯基, 如 2-甲基环戊烯, 3-甲基环戊烯基, 2-乙基环戊烯基, 2-正丁基环戊烯基, 2,3-二甲基环戊烯, 2,4-二甲基环戊烯基, 2,5-二甲基环戊烯基, 2,3,4-三甲基环戊烯基, 2,3,5-三甲基环戊烯基, 2,3,4-三乙基环戊烯基, 四甲基环戊烯基和四乙基环戊烯基;

取代的环戊二烯基包括具有烷基的环戊二烯基，如 2-甲基环戊二烯基，3-甲基环戊二烯基，2-乙基环戊二烯基，2-正丁基环戊二烯基，2,3-二甲基环戊二烯基，2,4-二甲基环戊二烯基，2,5-二甲基环戊二烯基，2,3-二乙基环戊二烯基，2,3,4-三甲基环戊二烯基，2,3,5-三甲基环戊二烯基，2,3,4-三乙基环戊二烯基，2,3,4,5-四甲基环戊二烯基，2,3,4,5-四乙基环戊二烯基，1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯基和 1,2,3,4,5-五乙基环戊二烯基。

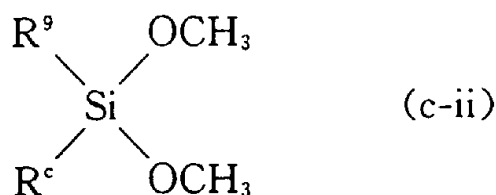
烃基中与 Si 相邻接的为仲碳原子的烃基为异丙基、仲丁基、仲戊基和  $\alpha$ -苄基；以及

烃基中与 Si 相邻接的为叔碳原子的烃基有，叔丁基，叔戊基， $\alpha$ ， $\alpha'$ -二甲基苄基和金刚烷基。

应 n 为 1 时，式(c-i)所代表的有机硅化合物包括，三烷氧基硅烷类如环戊基三甲氧基硅烷，2-甲基环戊基三甲氧基硅烷，2,3-二甲基环戊基三甲氧基硅烷，环戊基三乙氧基硅烷，异丁基三乙氧基硅烷，叔丁基三乙氧基硅烷，环己基三甲氧基硅烷，环己基三乙氧基硅烷，2-原冰片基三甲氧基硅烷和 2-原冰片基三乙氧基硅烷；

当 n 为 2 时，式(c-i)所代表之有机硅化合物包括二烷氧基硅烷类，如二环戊基二乙氧基硅烷，叔丁基甲基二甲氧基硅烷，叔丁基甲基二乙氧基硅烷，叔戊基甲基二乙氧基硅烷，二环己基二甲氧基硅烷，环己基甲基二甲氧基硅烷，环己基甲基二乙氧基硅烷和 2-金刚烷基甲基二甲氧基硅烷。

当 n 为 2 时，式(c-i)所代表的有机硅化合物中较好的为下式(c-ii)所代表的二甲氧基化合物：



式中  $R^a$  和  $R^c$  独立地各为环戊基，取代环戊基，环戊烯基，取代的

环戊烯基，环戊二烯基，取代的环戊二烯基或其与 Si 相邻接的碳原子为仲碳或叔碳原子的烃基。

式(c-ii)所代表的有机硅化合物包括，举例说来，二环戊基二甲氧基硅烷，二环戊烯基二甲氧基硅烷，二环戊二烯基二甲氧基硅烷，二叔丁基二甲氧基硅烷，二(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二(3-甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2-乙基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2,3-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2,4-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2,5-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2,3-二乙基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2,3,4-三甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2,3,5-三甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2,3,4-三乙基环戊基)二甲氧基硅烷，二(四甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二(四乙基环戊基)二甲氧基硅烷，二(2-甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(3-甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(2-乙基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3-二甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(2,4-二甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(2,5-二甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3,4-三甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3,5-三甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3,4-三乙基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(四甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(四乙基环戊烯基)二甲氧基硅烷，二(2-甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(3-甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2-乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2-正丁基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3-二甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,4-二甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,5-二甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3-二乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3,4-三甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3,5-三甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3,4-三乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(2,3,4,5-四乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷，二(1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯

基)二甲氧基硅烷, 二(1,2,3,4,5-五乙基环戊二烯基)二甲氧基硅, 二叔戊基二甲氧基硅烷, 二( $\alpha, \alpha'$ -二甲基苄基)二甲氧基硅烷, 二(金刚烷基)二甲氧基硅烷, 金刚烷基-叔丁基二甲氧基硅烷, 环戊基-叔丁基二甲氧基硅烷, 二异丙基二甲氧基硅烷。二仲丁基二甲氧基硅烷, 二仲戊基二甲氧基硅烷和异丙基-仲丁基二甲氧基硅烷。

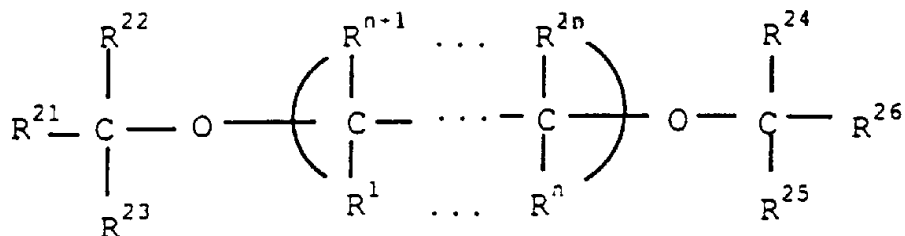
当  $n$  为 3 时式(c-i)所代表的有机硅化合物为单烷氧基硅烷, 如三环戊基甲氧基硅烷, 三环戊基乙氧基硅烷, 二环戊基甲基甲氧基硅烷, 二环戊基乙基甲氧基硅烷, 二环戊基甲基乙氧基硅烷, 二环戊基二甲基甲氧基硅烷, 环戊基二乙基甲氧基硅烷和环戊基二甲基乙氧基硅烷。

这些化合物当中, 较好的为二甲氧基硅烷类, 特别适合的为(c-ii)所代表的二甲氧基硅烷化合物, 具体地说, 应用较多的为二环戊基二甲氧基硅烷, 二-叔丁基二甲氧基硅烷, 二(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷, 二(3-甲基环戊基)二甲氧基硅烷或二-叔戊基二甲氧基硅烷。

#### (D)多醚化合物

本发明所用的具有至少两个被复数个原子所隔开之醚键的化合物(以后称作“多醚化合物”)中在两个醚键之间的原子至少一种选自碳, 硅, 氧, 硫, 磷和硼这一组元素, 且该原子的数目不少于两个。在该多醚化合物中, 较合适的是那些在其醚键中间的原子上具有较大体积取代基的一类化合物。这种较大体积的取代基最好为直链, 支链或环状结构, 其所含碳原子数为 2 个或更多。最好为 3 个或 3 个以上。特别适合的取代基应具有支链或环链结构。此外, 在两个醚键之间以有 2 个以上碳原子为好, 特别好的为 3 至 20 个, 而碳原子数为 3 至 10 则更加好, 最为适宜的碳原子数为 3 至 7 个。该多醚中至少含有两个醚键。

举例说来, 上述之多醚化合物可用下式表示:



其中  $n$  为满足条件  $2 \leq n \leq 10$  之整数,  $R^1$  至  $R^{26}$  各为含有至少一个原子选自碳、氢、氧、卤素、氮、硫、磷、硼和硅的取代基;  $R^1$  至  $R^{26}$  之间的次序是任选的, 较好的为  $R^1$  至  $R^{2n}$ , 它们在一起形成除苯环以外的环状结构; 且该化合物的主链上可含碳原子以外的原子。

如上所示的多醚化合物包括, 2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-枯基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷, 3-(1-苯基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2-(2-氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2(1-十氢化萘基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2-(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷, 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷, 2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷, 2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷, 2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷, 2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷, 2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷, 2,2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2,2-双(2-环己基己基)-1,3-二甲氧基丙烷, 2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基

丙烷,2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷,2,2-二异丁基-1,3-二丁氧基丙烷,2-异丁基-2-异丙基-1,3-甲氧基丙烷,2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1,3-二甲基氧基丙烷,2-(1-甲基丁基)-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二叔丁基-1,3-二甲基丙烷,2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2-苯基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-苯基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-苄基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环戊基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环己基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷,2,3-二苯基-1,4-二乙氧基丁烷,2,3-二环己基-1,4-二乙氧基丁烷,2,2-二苄基-1,4-二乙氧基丁烷,2,3-二环己基-1,4-二乙氧基丁烷,2,3-二异丙基-1,4-二乙氧基丁烷,2,2-双(对-甲基苯基)-1,4-二甲氧基丁烷,2,3-双(对-氯苯基)-1,4-二甲氧基丁烷,2,3-双(对-氟苯基)-1,4-二甲氧基丁烷,2,4-二苯基-1,5-二甲氧基戊烷,2,5-二苯基-1,5-二甲氧基己烷,2,4-二异丙基-1,5-二甲氧基戊烷,2,4-二异丁基-1,5-二甲氧基戊烷,2,4-二异戊基-1,5-二甲氧基戊烷,3-甲氧基甲苯四氢呋喃,3-甲氧基甲基二噁烷,1,3-二异丁氧基丙烷,1,2-二异丁氧基丙烷,1,2-二异丁氧基己烷,1,3-二异戊氧基丙烷,1,3-二异新戊氧基己烷,1,3-二新戊氧基丙烷,2,2-四亚甲基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-五亚甲氧-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-六亚甲基-1,3-二甲氧基丙烷,1,2-双(甲氧基甲基)环己烷,2,8-二氧杂螺[5,5]十一烷,3,7-二氧杂二环[3,3,1]壬烷,3,7-二氧杂

二环[3,3,0]辛烷,3,3-二异丁基-1,5-氧代壬烷,6,6-二异丁基二氧庚烷,1,1-二甲氧基甲基环戊烷,1,1-双(二甲氧基甲基)环己烷,1,1-双(甲氧基甲基)二环[2,2,1]庚烷,1,1-二甲氧基甲基环戊烷,2-甲基-2-甲氧基甲基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环己基-2-乙氧基甲基-1,3-二乙氧基丙烷;2-环己基-2-甲氧基甲基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基环己烷,2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基环己烷,2-环己基-2-甲氧基甲基-1,3-二甲氧基环己烷,2-异丙基-2-甲氧基甲基-1,3-二甲氧基环己烷,2-异丁基-2-甲氧基甲基-1,3-二甲氧基环己烷,2-环己基-2-乙氧基甲基-1,3-二氧基环己烷,2-环己基-2-乙氧基甲基-2,3-二甲氧基环己烷,2-异丙基-2-乙氧基甲基-1,3-二乙氧基环己烷,2-异丙基-2-乙氧基甲基-1,3-二甲氧基环己烷,2-异丁基-2-乙氧基甲基-1,3-二乙氧基环己烷,2-异丁基-2-乙氧基-1,3-二甲氧基环己烷,三(对-甲氧基苯基)膦,甲基苯基双(甲氧基甲基)硅烷,二苯基双(甲氧基甲基)硅烷,甲基环己基双(甲氧基甲基)硅烷,二叔丁基双(甲氧基甲基)硅烷,环己基叔丁基在(甲氧基甲基)硅烷和异丙基叔丁基双(甲氧基甲基)硅烷。

在这些化合物中,较为适宜的有1,3-二醚类,特别是2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二环己基-1,3-甲氧基丙烷,2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷和2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷。这些化合物既可以单独使用,也可以混合使用。

### 〔Ⅲ〕有机金属化合物催化剂组分

在本发明中,与前述有机金属化合物催化剂组份(B)相同之组分可以用作有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕。

有机金属化合物催化剂组分〔Ⅲ〕之类型可以与用于制备接触产

物〔I-1〕或预聚合催化剂〔Ia-1〕之有机金属催化剂组份(B)相同或不同。但是，催化剂(1)或(1a)的形成可以用有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕，也可以不用，就是说，催化剂组份〔Ⅲ〕可以任意地用或不用。

不管在催化剂(2)，(2a)，(3)，(3a)，(4)，(4a)和(5a)(这几种催化剂将在后提到)的制备时使用或不用有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕，上述说明均可适用。

烯烃聚合催化剂(1)和(1a)

按照本发明，烯烃聚合催化剂(1)由下述物质形成：

〔I-1〕以下述物质作用生成之接触产物：

(A)固体钛催化剂组分，

(B)有机金属化合物催化剂组分，以及可用可不用的，

(C)有机硅化合物，如式(c-i)所示。

〔I-1〕(D)多醚化合物；以及可用可不用的，

〔Ⅲ〕上述有机金属化合物催化剂组份。

按照本发明，烯烃聚合催化剂(1a)由下述物质制得：

〔Ia-1〕以烯烃预聚合而制得之预聚合催化剂组份，该预聚合烯含2个或多个碳原子，所用之预聚合催化剂组份与形成接触产物〔I-1〕之催化剂相同，所形成的烯烃预聚合物的数量为0.01至2,000克，以1克固体钛催化剂组份(A)为计算基础。

〔I-1〕(D)多醚化合物；和必要时，

〔Ⅲ〕有机金属化合物催化剂组份，已如上述。

当接触产物〔I-1〕以使固体钛催化剂组分(A)，有机金属化合物催化剂组份(B)和特殊的有机硅化合物(C)相接触而制备时，有机金属化合物催化剂组份(B)的用量一般为0.1至100mmol，较为合适的为0.5至50mmol，以固体钛催化剂组分中(A)中所含1克原子钛为计算基础，有机硅化合物(C)的用量一般0.1至50mol，较为合

适则为 0.5 至 30mol，更为合适者则为 1 至 10mol，相对于 1mol 钛原子计。

在该化合物(A)、(B)和(C)相作用时，加料次序并无特定限制。

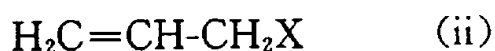
在本发明中，较为理想的是，在催化剂组份(A)、(B)和(C)之作用产物[I-1]的存在下使含 2 个或多个碳原子的烯烃预聚合而得到的预聚合催化剂[Ia-1]。

含 2 个或多个碳原子的烯烃预聚单体有：

直链状  $\alpha$ -烯烃，如乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，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，和 1-廿碳烯；

环烯烃类，如环戊烯，环庚烯，降冰片烯，5-乙基-2-降冰片烯，四环十二烯，2-乙基-1,4,5,8-二甲撑-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘；和

由下式(i)和(ii)所示之烯烃：



式中 X 为一环烷基，芳香基或  $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{---M---R}^2 \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$ ，M 为碳或硅原子， $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各为一烃基而  $\text{R}^3$  为 H 或烃基。

式(i)中环烷基 X 的例子包括环戊基，环己基，环庚基。芳香基 X 之例子有苯基，甲苯基，二甲苯基和萘基。

$\text{R}^1$ ， $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  所表示的烃基例子有烷基，如甲基，乙基，丙基和丁基；芳香基，如苯基，萘基；和降冰片基。烃基  $\text{R}^1$ ， $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  中可含硅，和卤素。

式(i)和(ii)所代表的烯烃的例子有，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊烯，3-乙基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，4,4-二甲基-

1-己烯, 4,4-二甲基-1-戊烯, 4-乙基-1-己烯, 3-乙基-2-己烯, 烯丙基萘, 烯丙基降冰片烷, 苯乙烯, 二甲基苯乙烯, 乙烯基萘, 烯丙基甲基, 烯丙基苯, 乙烯基环己烷, 乙烯基环戊烷, 乙烯基环庚烷和烯丙基三烷基硅烷。

其中, 以 3-甲基-1-丁烯, 3-甲基-1-戊烯, 3-乙基-1-己烯, 乙烯基环己烷, 烯丙基三甲基硅烷, 二甲基苯乙烯和丙烯为较好, 更好些的为 3-甲基-1-丁烯, 乙烯基环己烷和烯丙基三甲基硅烷; 特别好的为 3-甲基-1-丁烯。

这些烯烃可以两种多种混合使用。

本发明所用之预聚合催化剂[Ia-1]的制备, 可以通过使上述烯烃化合物进行预聚合, 控制其预聚体的量为 0.01 至 2,000 克, 或更好些控制在 0.1 至 200 克, 以 1 克固体钛催化剂组份(A)计。

在预聚合时, 固体钛催化剂组份(A)的浓度要求在 0.01 至 200mmol 之间, 较好为 0.05 至 100mmol 之间, 以每升聚合体积中所含之钛原子计。

在制备预聚合催化剂[Ia-1]时, 有机金属化合物催化剂组份(B)和有机硅化合物(C)的用量与制备前述之接触产物[I-1]时相同。

预聚合的进行, 举例说来, 可以将烯烃加入催化剂组份中, 此时要有羧聚剂烃介质的存在, 以便使聚合在温和条件下进行。

所用惰性溶剂的例子有脂肪烃, 如丙烷, 丁烷, 戊烷, 己烷, 庚烷, 辛烷, 癸烷, 十二烷和煤油; 脂环烃类, 如环戊烷, 环己烷和甲基环戊烷; 芳香烃类, 如苯, 甲苯和二甲苯; 卤代烃类, 如氯化乙烯和氯化苯; 以及上述烃的混合物。其中, 特别适合者的脂肪烃。

对于预聚合的温度, 并无特殊的限制, 只要生成的预聚体实质上并不溶解该惰性溶剂中。一般地说, 温度范围为-20℃至+100℃, 比较合适的为-20℃至+80℃, 而 0℃至+40℃则尤为合适。

在预聚合过程中，需要应用氢气之类的分子量调节剂。

预聚合可间歇进行，本连续进行或连续进行。

在制备接触产品[I-1]和预聚合催化剂[Ia-1]时，其他对催化剂形成有利的化合物也可以与上述之组份共同使用。例如，可以与有机硅化合物(C)共同使用一种电子给予体(b)。

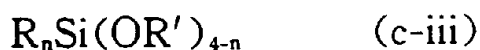
作为电子给予体(b)可应用的有电子给予体(9)，它用于制备固体钛催化剂组分(A)以及下述之含氮化合物，含氧化合物，和含磷化合物。

含氮化合物的可用于电子给予体(b)的例子有 2,6-取代哌啶，3,5-取代哌啶，和取代的亚甲基二胺类，如 N,N,N',N'-四甲基亚甲基二胺，N,N,N',N'-四乙基亚甲基二胺，1,3-二苄基咪唑啉和 1,3-二苄基-2-苄基咪唑啉。

含磷化合物可用作电子给予体(b)的例子有亚磷酸酯类，如亚磷酸三乙酯，亚磷酸三正丙酯，亚磷酸三异丙酯，亚磷酸三正丁酯，亚磷酸三异丁酯，亚磷酸二乙基-正丁酯和亚磷酸二乙基苯酯。

可用作电子给予体(b)之含氧化合物的例子有，2,6-取代四氢吡喃和 2,5-取代四氢吡喃。

而且，亦可应用以(c-iii)所示之有机硅化合物(E)：



其中 R 和 R' 各为烃基，n 为满足条件  $0 < n < 4$  的数字。

上述(c-iii)之有机硅化合物的具体例子有：

三甲基甲氧基硅烷，三甲基乙氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，二异丙基二甲氧基硅烷，二苄基二甲氧基硅烷，苄基甲基二甲氧基硅烷，二苄基二乙氧基硅烷，双-邻甲苯基乙氧基硅烷，双-间甲苯基二甲氧基硅烷，双-对甲苯基二甲氧基硅烷，双-对甲苯基二乙氧基硅烷，双-乙基苄基二甲氧基硅烷，乙基三甲氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，甲基

三甲氧基硅烷, 正-丙基三乙氧基硅烷, 癸基三甲氧基硅烷, 癸基三乙氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷,  $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 乙基三乙氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 正丁基三乙氧基硅烷, 苯基三乙氧基硅烷,  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷, 氯三乙氧基硅烷, 乙基三异丙基硅烷, 乙烯基三丁氧基硅烷, 硅酸乙酯, 硅酸丁酯, 三甲基苯氧基硅烷, 甲基三烯丙氧基硅烷, 乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基硅烷), 乙烯基三乙酰氧基硅烷和二甲基四乙氧基硅烷。

(c-iii)所示之有机硅化合物(E)可以与由式(c-i)所表示的有机硅化合物(C)相同。

当以下述物质制备烯烃聚合催化剂(1)(或(1a))时:

[I-1]接触产物(或[Ia-1]预聚合催化剂),

[II-1]由多醚化合物(D)组成的电子供给体, 和必要时,

[III]有机金属化合物催化剂, 作为电子给予体[III]的有机金属化合物(D)的用量为 0.001 至 5,000mol, 较好些为 0.01 至 1,000mol, 此对以含于接触产物[I-1]或预聚体催化剂[Ia-1]中的钛原子为 1mol 计。

有机金属催化剂组份[III], 如果用到的话, 其用量为 1 至 2,000mol, 较好为 2 至 1000mol, 以 1mol 钛为计算基础。

当烯烃聚合催化剂由接触产物[I-1](或预聚合催化剂[Ia-1]), 多醚化合物(D)(电子给予体[III])和有机金属化合物组份[III]时, 其他有用化合物, 如前述之电子给予体与体(a)和(b)可以应用如果需要的话。

应用本发明之由接触产物[I-1](或预聚催化剂[Ia-1])包括特殊的催化剂组份和由聚醚化合物(O)组成的电子给予体所形成的烯烃聚合催化剂(1)(或(1a)), 就可以制得具有更高等规度的聚丙烯和含有高度等规度聚丙烯链段和较高聚合物的橡胶体成份的丙烯嵌段共

聚物。

烯烃聚合催化剂(2)和(2a)

本发明之烯烃聚合催化剂由下述物质形成：

[I-2]接触产物，它由下列物质作用而成：

- (A) 固体钛催化剂组分，
- (B) 有机金属化合物催化剂组份，和
- (D) 多醚化合物；

[II-2](C) 有机硅化合物，以(c-i)式所示，以及，必要时，

[III] 有机金属化合物催化剂组份，如前所述。

本发明之烯烃聚合催化剂(2a)由如下物质形成：

[Ia-2] 预聚合催化剂，它以使含 2 个或多个碳原子的烯烃在形成接触产物[I-1]时所用之催化剂组份存在条件下预聚合而制得，聚合物的生成量控制在 0.01 至 2,000 克，以 1 克固体钛催化剂组份(A)为基础计算；

[II-2](C) 由式(c-i)所示之有机金属化合物；以及必要时；

[III] 如前述之有机金属化合物。

当接触产物[I-2]以固体钛催化剂组份(A)，有机金属化合物组分(B)和聚醚(D)作用而制得时，有机金属化合物组分(B)的一般用量为 0.1 至 100mmol，较好为 0.5 至 50mmol，以固体钛催化剂组份(A)中所含 1 mol 钛原子计，而多醚化合物(D)一般用量为 0.1 至 50mol，较好为 0.5 至 30mol，更好为 1 至 10mol，以 1mol 钛原子计。

至于加(A)，(B)，和(D)诸成分的次序，并无限制。

预聚合催化剂[Ia-2]的制备方法与制备预聚合催化剂[Ia-1]相同，只是用聚醚化合物(D)取代有机硅化合物(C)。

含 2 个或多个碳原子的与制备[Ia-1]相同  $\alpha$ -烯烃可以用于制备预聚体催化剂[Ia-2]。

在这些  $\alpha$ -烯烃中，较好的为丙烯，1-丁烯，1-戊烯，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊基，3-乙基-1-己烯，乙烯基环己烷，烯丙基三甲基硅烷，和二甲基苯乙烯，它们当中更可适合的为丙烯，3-甲基-1-丁烯，和乙烯基环己烷，烯丙基三甲基硅烷。这些  $\alpha$ -烯烃可以两种或多种混合起来使用。

最好预聚合按下述方式进行，所形成之预聚体量为 0.01 至 2,000 克，较好为 0.1 至 200 克，以 1 克固体钛催化剂(A)计。

当烯烃聚合催化剂(2)(或(2a))由接触产品[I-2](或预聚催化剂[Ia-2])、(e-i)所示之有机硅化合物(c)(电子给予体[II-2])和必要时加机金属化合物催化剂组分[III]时，有机硅化合物(C)(电子给予体[II-2])的用量通常为 0.001 至 5,000mol，较好为 0.01 至 1,000mol，以含于接触产物[I-2]或预聚体[Ia-2]中 1mol 钛原子计。

有时也用到有机金属化合物催化剂组份[III]，其用是为 1 至 2,000mol，较好为 2 至 1,000mol，以 1mol 钛原子计。

当烯聚合催化剂由接触产物[I-2](或预聚合催化剂[Ia-2])，特殊有机硅化合物(C)(电子给予体[II-2])和有机金属化合物催化剂组份[III]制取时，有利于该催化剂形成的其他组份亦可以与上述组份配合使用。例如，前面提到的电子给予体(a)和(b)，必要时就可以应用。

如果应用本发明的烯烃聚合催化剂(c)(或(2a))，该催化剂由接触产物[I-2](或预聚合催化剂[Ia-2])形成，它包含特殊的催化剂组份和特殊有机硅化合物(C)，那么就可以制得比用通常烯烃聚合催化剂更高等规度的聚丙烯和由更高等规度聚丙烯链段和更大聚合度橡胶体成份的丙烯嵌段共聚物。

#### 制备均聚丙烯的工艺

依照本发明，制造均聚丙烯之第一个工艺为，在烯烃聚合催化剂(1)或(Ia)的存在下，使丙烯聚合以制备丙烯均聚物。

在本发明中，意图仅使丙烯聚合而制备均聚丙烯，但是丙烯也可以与少量的其他的 $\alpha$ -烯烃共聚，前提是不伤及本发明的目的。

其他可与丙烯共聚 $\alpha$ -烯烃的例子有，乙烯和含有4至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃，如1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，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，1-廿碳烯，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊烯，3-乙基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-己烯，4,4-二甲基-1-己烯，4,4-二甲基-1-戊烯，4-乙基-1-己烯和3-乙基-1-己烯。

除 $\alpha$ -烯烃之外其他烯烃化合物也可应用，如那些用于预聚合的烯烃化合物，和二烯化合物，这在以后关于丙烯嵌段共聚物之乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分时还会提到。

丙烯以外的其他烯烃的用量为，其聚合而形成的结构组份在最终聚丙烯产品中的含量不超过5% mol，最好不超过4% mol。

在本发明中，丙烯的聚合可在不同反应条件下，分两步或多步进行。

聚合可以采用溶剂悬浮聚合工艺，以液体丙烯作溶剂的悬浮聚合工艺，气相聚合工艺或类似的工艺。

在溶剂悬浮聚合工艺中，对聚合惰性的烃化物可以被用做聚合溶剂。例如，在有关预聚合时所述之烃化物，特别是，脂肪族烃化物可被应用。

在聚合反应体系中，接触产品[I-1]或预聚合催化剂组份[Ia-1]的用量一般约为0.0001至50mmol，较好些为0.001至10 mmol 钛，以1升聚合容积计。

电子给予体[II-1](聚醚化合物(D))的用量一般为0.001至5,000mol，最好为0.01至1,000mol，以1mol 钛为基础计算。有机金属化合物催化剂组份[III]可用亦可不用，如使用，其用量一般为1至2,000mol，最好为2至1,000mol，以反应体系中1mol 钛原子为

基础计算。

丙烯的聚合温度通常为 $-50^{\circ}\text{C}$ 至 $200^{\circ}\text{C}$ ，最好为 $50$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ ，压力一般为常压至 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ ，最好为 $2$ 至 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

丙烯的聚合可采用间歇式，半连续式或连续化工艺进行。

在丙烯聚合过程中，可用氢（链转移剂）以调节聚丙烯的分子量。在本发明中，氢的需用量不应多于 $0.5\text{mol}$ ，较好些为不超过 $0.4\text{mol}$ ，最好不超过 $0.3\text{mol}$ ，以 $1\text{mol}$ 丙烯为计算基础，当然，其具体用量随聚合体分子量大小而异。

应用本发明之烯烃聚合催化剂(1)或(1a)，制备均聚丙烯，只要使用少量的氢就可以制得具有高熔流速率和高等规度的丙烯均聚物。

如果使用前述的预聚合催化剂[Ia-1]以本发明的工艺制备均聚丙烯，那么在最后获得的均聚丙烯中预聚合形成之预聚体含量应为 $0.001$ 至 $3\%$ 重量，最好为 $0.005$ 至 $2\%$ 重量份。

在本发明之第二个制备均聚丙烯工艺中，丙烯在烯烃聚合催化剂(2)或(2a)存在下聚合，以形成丙烯均聚物。

第二种工艺制备均聚丙烯与第一种制备均聚丙烯之工艺相同，只是采用烯烃催化剂(2)或(2a)。

在制备均聚丙烯的第二种工艺聚合体系中，接触产品[I-2]或预聚合催化剂组份[Ia-2]的用量一般为约 $0.0001$ 至 $50\text{mmol}$ ，较好为约 $0.001$ 至 $10\text{mmol}$ ，以金属钛原子计，计算基础为 $1$ 升聚合容积。

电子给予体[II-2]（有机硅化合物(C)）的用量一般为 $0.001$ 至 $5,000\text{mol}$ ，较好为 $0.01$ 至 $1,000\text{mol}$ ，以 $1\text{mol}$ 金属钛为计算基础。有机金属化合物催化剂组份[III]可用亦可不用，必要时其用量一般为 $1$ 至 $2,000\text{mol}$ ，较好为 $2$ 至 $1,000\text{mol}$ ，以聚合体系中每 $1\text{mol}$ 钛原子计。

在本发明中，每单位量固体钛催化剂组份(A)对均聚丙烯的产率是高的，所以，在最终产品均聚丙烯中残留催化剂的含量（特别是卤素的含量）可以相当低。因此，可以省去从产品中去除残留催化剂的操作。而且，在模制均聚丙烯时，可以有效地消除模制品上的锈斑等缺点。

### 均聚丙烯

按照本发明的流程，以如上所述方法可获得高度等规度均聚丙烯。

依照本发明所得到的均聚丙烯以及如后所述的丙烯嵌段共聚物（在下文中时常通称为“丙烯聚合物”）的性质是参照它们的沸腾庚烷的不溶性组份(i)和 23℃时正癸烷的可溶性组份(ii)来说明的。沸腾庚烷的不溶性组份(i)主要是丙烯聚合物的结晶部分，23℃时正癸烷的可溶性组份(ii)主要是丙烯聚合物的非结晶或低结晶部分。

丙烯聚合物的沸腾庚烷不溶性组份(i)的数量明显地依赖于23℃时正癸烷的可溶性组份(ii)的数量。沸腾庚烷的不溶性组份(i)包含在正癸烷不溶性组份中。正癸烷不溶性组份是23℃时正癸烷可溶性组份的残渣，其数量按重量计通常不低于80%，按重量计不低于85%更好些，按重量计不低于90%还要好，按重量计不低于93%好得更多，按重量计不低于94%特别好，可是通常并不能限定其数量。假设23℃正癸烷可溶性组份(ii)也溶解于沸腾庚烷中，依据该假设来计算沸腾庚烷的不溶性组份(i)的数量。

按下述方法可得到丙烯聚合物的沸腾庚烷的不溶性组份(i)。

附有搅拌器的1升烧瓶装上3克聚合物样品，20毫克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和500毫升癸烷，于油浴上145℃时加热溶解聚合物试样。聚合物试样溶解后，于约8小时周期冷却所得到溶液到室温，于23℃水浴中再将它保持8小时，以便沉淀出聚合物。用G-4（或G-2）玻璃漏斗过滤分离所得到的含有沉淀出聚合物（23℃时

正癸烷的不溶性组份)的悬浮液,在减压条件下干燥。于是,用索氏抽提器在不少于6小时周期内,用庚烷提取已干燥过的1.5克聚合物。接着,沸腾庚烷不溶性组份(i)以提取残渣形式被得到。

按本发明所获得的均聚丙烯包含如上所述的此种沸腾庚烷的不溶性组份(i),按重量计其数量不低于80%,按重量计不低于90%更好些,按重量计不低于93%还要好,按重量计不低于95%特别好。

这种沸腾庚烷的不溶性组份(i)主要是由丙烯衍生的单元所组成,但是在某些情况下,该组份是从其它烯烃链衍生出的一部分单元,而并不是丙烯,这些烯烃是在制备均聚丙烯时所用到过的。均聚丙烯的沸腾庚烷不溶性组份(i)包含的从其它烯烃(而不是丙烯)衍生的单元数量按摩尔数计不超过5%,按摩尔数计不超过4%更好些。

如上所述,均聚丙烯(丙烯聚合物)的结晶部分是以它的沸腾庚烷不溶性组份(i)来评价的,换言之,可用沸腾庚烷的不溶性组份(i)的五元等规度 $[M_5]$ 和五元规整度 $[M_3]$ 来评价结晶部份,它的细节叙述如下。

(i-1)按本发明所获得的均聚丙烯的沸腾庚烷的不溶性组份(i),希望它的五元等规度 $[M_5]$ 不低于0.97,0.97至0.995更好些,0.980至0.995还要好,0.982至0.995尤其好。

由 $^{13}\text{C}$ -NMR谱和下式(1)可测定沸腾庚烷不溶性组份(i)的五元等规度的数值:

$$[M_5] = \frac{[P_{mmmm}]}{[P_w] - 2([S_{\alpha\gamma}] + [S_{\alpha\delta^+}] + 3[T_{\delta^+\delta^+})]} \quad (1)$$

其中

$[P_{mmmm}]$ 是在五个丙烯单元序列中第三个丙烯单元上甲基基团的吸收强度,在该序列中五个单元彼此间等规地键合,

$[P_w]$ 是丙烯单元中全部甲基基团的吸收强度,

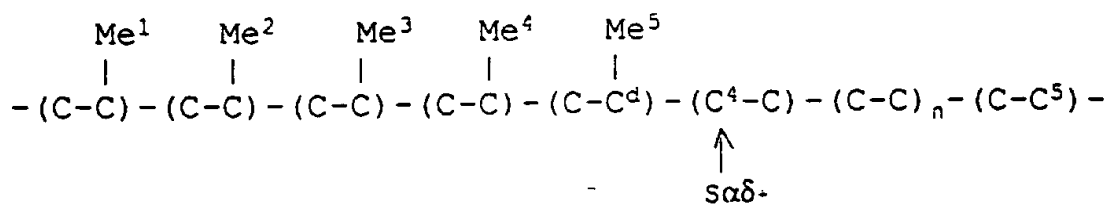
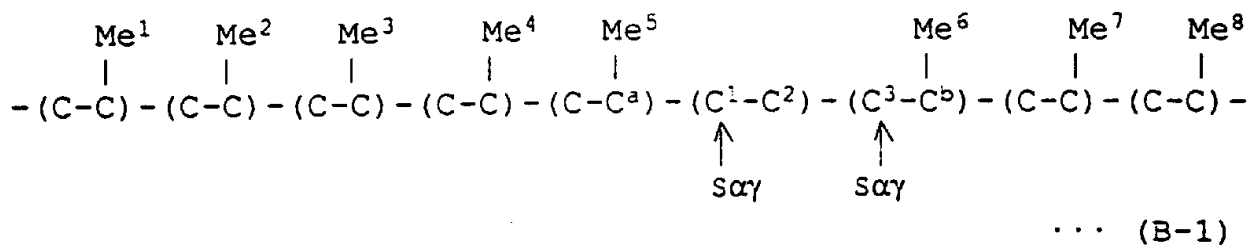


在各丙烯单元中全部甲基基团(如,  $Me^1, Me^2, Me^3 \dots$ )的吸收强度以  $[P_w]$  表示, 那末, 上述(A)式所表示的沸騰庚烷不溶性组份(丙烯聚合物)立构整齐度可用由下式(1A)所得到的五元等规度的数值进行估价

$$[M_{5,}] = \frac{[P_{mmmm}]}{[P_w]} \quad (1A)$$

其中  $[P_{mmmm}]$  和  $[P_w]$  的意义按上述定义。

而且, 当沸騰庚烷不溶性组份所包含的组份有少量不是从丙烯而是从其它烯烃链衍生出的组份单元, 举例而言, 少量的乙烯单元, 所述的不溶性组份可用下述(B—1)或(B—2)式表示。(B—1)式表示, 在一个丙烯单元序列中包含一个乙烯单元, (B—2)式表示, 在一个丙烯单元序列中有包含两个或更多个乙烯单元的链。



(n 是 0 或正整数)

在上述情况下, 为了测定五元等规度, 从理论上讲, 应当扣除不是五元等规丙烯单元序列中第三单元上甲基基团的其它甲基基团(式(B—1)和(B—2)中分别为  $Me^4, Me^5, Me^6$  和  $Me^7$ )的吸收强度。

然而，已观察到这些甲基基团的吸收重叠在其它甲基基团的吸收上，因此，很难定量测定这些甲基基团的吸收强度。

由于这个原因，用式(B—1)表示的沸騰庚烷不溶性组份的立体整齐度被评价时，扣除了仲碳原子( $C^1$ )在 $^{13}C$ -NMR 谱中的吸收强度( $S\alpha\gamma$ )，该碳原子是在乙烯单元中，与丙烯单元中叔碳原子( $C^a$ )键合，还扣除了仲碳原子( $C^3$ )的吸收强度，该碳原子是在丙烯单元中，与乙烯单元中的仲碳原子( $C^2$ )键合。

换句话说，不是五元等规丙烯单元序列中第三个丙烯单元上甲基基团，而是其它甲基基团( $Me^4, Me^5, Me^6$  和  $Me^7$ )的吸收强度，是通过从  $P_w$  中减去等于主链中仲碳( $C^1$  或  $C^3$ )的吸收强度( $S\alpha\gamma$ )两倍的数值而予以扣除，在主链该位置上距离上述仲碳原子最近的两个叔碳原子，一个( $C^a$  或  $C^b$ )位于  $\alpha$  位，另一个( $C^b$  或  $C^a$ )位于  $\gamma$  位。

当评价式(B—2)所表示的沸騰庚烷不溶性组份的立体整齐度时，扣除了仲碳原子( $C^4$ )在 $^{13}C$ -NMR 谱的吸收强度( $S\alpha\delta^+$ )，该碳原子位置由两个或更多个乙烯单元所构成的乙烯单元链中，与丙烯单元中叔碳原子( $C^d$ )键合，还要扣除仲碳原子( $C^6$ )的吸收强度( $S\alpha\delta^+$ )，该碳原子位于丙烯单元中，并且与两个或更多个乙烯单元构成的乙烯单元链中的仲碳原子( $C^5$ )键合。

换句话说，不是五元等规丙烯单元序列中第三个丙烯单元上的甲基基团，而是其它甲基基团( $Me^4, Me^5, Me^6$  和  $Me^7$ )的吸收强度是通过从  $P_w$  中减去等于主链中仲碳( $C^4$  或  $C^6$ )的吸收强度 [ $S\alpha\delta^+$ ] 值的两倍而予以扣除在主链该位置上，距离上述仲碳原子最近的两个叔碳原子，一个( $C^d$  或  $C^c$ )位于  $\alpha$  位，另一个( $C^c$  或  $C^d$ )位于  $\delta$  位或更远位置。

因此，上述式(B—1)或(B—2)所表示的沸騰庚烷不溶性组份的立体整齐度可用下式(1B)所得到的数值 [ $M_s''$ ] 来估价。



可利用<sup>13</sup>C-NMR 谱的吸收强度由下述公式(2)求得其五元规整度 [M<sub>3</sub>], 希望其值在 0.0020 至 0.0050, 0.0023 至 0.0045 更好些, 0.0025 至 0.0040 还要好。

$$[M_3] = \frac{[Pmrm] + [Pmrmr] + [Pmrrr] + [Prmrr] + [Prmmr] + [Prrrr]}{[Pw] - 2([Sa\gamma] + [Sa\delta^+]) + 3[R\delta^+\delta^+]} \dots (2)$$

其中

[Pw], [Sa $\gamma$ ], [(Sa $\delta^+$ )]和[T $\delta^+\delta^+$ ]含意与公式(1)所下的定义相同,

[Pmrm]是用  $\lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner$  表示的五元丙烯单元序列中第三个丙烯单元上甲基基团的吸收强度, 式中  $\lrcorner$  和  $\lrcorner$  各是一个丙烯单元;

[Pmrmr]是用  $\lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner$  表示的五元丙烯单元序列中第三个丙烯单元上甲基基团的吸收强度, 其中  $\lrcorner$  和  $\lrcorner$  各为一个丙烯单元;

[Pmrrr]是用  $\lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner$  表示的五元丙烯单元序列中第三个丙烯单元上甲基基团的吸收强度, 其中  $\lrcorner$  和  $\lrcorner$  各为一个丙烯单元;

[Prmrr]是用  $\lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner$  表示的五元丙烯单元序列中第三个丙烯单元上甲基基团的吸收强度, 其中  $\lrcorner$  和  $\lrcorner$  各为一个丙烯单元;

[Prmmr]是用  $\lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner$  表示的五元丙烯单元序列中第三个丙烯单元上甲基基团的吸收强度, 其中  $\lrcorner$  和  $\lrcorner$  各为一个丙烯单元;

[Prrrr]是用  $\lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner \lrcorner$  表示的五元丙烯单元序列中第三个丙烯单元上甲基基团的吸收强度, 其中  $\lrcorner$  和  $\lrcorner$  各为一个丙烯单元。

公式(2)中, [Pmrm], [Pmrmr], [Pmrrr], [Prmrr], [Prmmr]和[Prrrr]各表示在每种五元丙烯单元序中第三个丙烯单元上甲基基团的吸收强度, 这些五元丙烯单元序列的结构是五个甲基基团中三个的方向相同, 其它两个方向不一致(此种结构在下文中称为“M<sub>3</sub>结构”)。这就是说, 由公式(2)求得的五元规整度[M<sub>3</sub>]数值表示出丙烯单元序列中 M<sub>3</sub> 结构的比例。

当丙烯聚合物的沸腾庚烷不溶性组份仅为丙烯聚合物单元构成

时，立体整齐度可由下式(2A)求得的五元规整度 $[M_3']$ 数值来估价：

$$[M_3'] = \frac{[Pmrm] + [Pmrmr] + [Pmrrr] + [Prmrr] + [Prmmr] + [Prrrr]}{[Pw]} \dots (2A)$$

式中 $[Pmrm]$ ， $[Pmrmr]$ ， $[Pmrrr]$ ， $[Prmrr]$ ， $[Prmmr]$ ， $[Prrrr]$ 和 $[Pw]$ 的意义如同公式(2)所述。

后面更为详尽叙述此种丙烯聚合物的五元等规度 $[M_5]$ 和五元规整度 $[M_3]$ 。

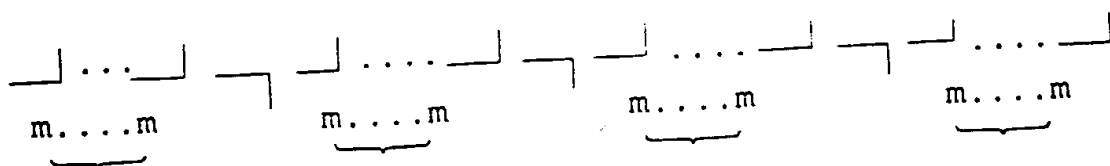
如上所述，按本发明获得的均聚丙烯的沸騰庚烷的不溶性组份，希望由公式(1)所得到的五元等规度不低于0.974，由公式(2)所得到的五元规整度为0.0020至0.0050。

此种沸騰庚烷的不溶性组份具有极其长的内消旋链(即在丙烯单元序列中， $\alpha$ -甲基碳的方向彼此都相同)。

一般而言，五元规整度 $[M_3]$ 数值较小时，聚丙烯具有较长的内消旋链。但是，当五元等规度 $[M_5]$ 值极高，五元规整度 $[M_3]$ 值极低时，五元规整度 $[M_3]$ 较高的聚丙烯可能具有较长内消旋链，其前提是五元等规度 $[M_5]$ 值几乎相同。

举例而言，具有下述结构(a)的一种聚丙烯与具有下述结构(b)的聚丙烯相对比，由结构(a)所表示的聚丙烯具有 $M_3$ 结构，它比不具有 $M_3$ 结构的用结构(b)所表示的聚丙烯具有较长的内消旋链。(在本例中，假设结构(a)和(b)各由1,003个丙烯单元组成)。

结构(a)



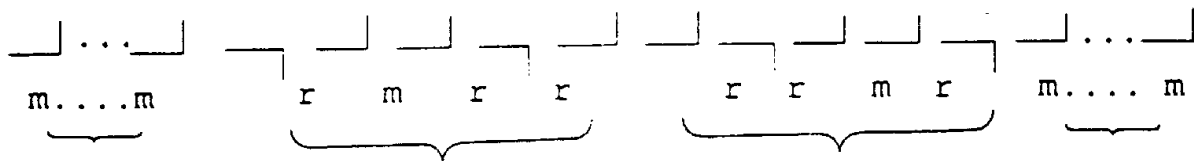
内消旋链

内消旋链

内消旋链

内消旋链

结构(b)



内消旋链      内消旋链      内消旋链      内消旋链

结构(a)表示的聚丙烯的五元等规度 $[M_5]$ 是 0.986, 结构(b)表示的聚丙烯的五元等规度 $[M_5]$ 是 0.985, 两值几乎相同。然而, 具有 $M_3$ 结构的结构(a)所表示的聚丙烯中, 内消旋链平均包含 497 个丙烯单元, 而在不具有 $M_3$ 结构的结构(b)所表示的聚丙烯中, 内消旋链平均包含 250 个丙烯单元。这意味着, 在五元等规度 $[M_5]$ 数值极高的聚丙烯中, 包含在丙烯单元序列中用“r”(外消旋)表示的结构比例极低。因此, 包含“r”结构(外消旋链)数较多的此种聚丙烯, 即具有 $[M_3]$ 结构的聚丙烯, 它与包含极少“r”结构(外消旋链)的聚丙烯, 即不具有 $[M_3]$ 结构的聚丙烯对比时, 前者比后者有较长内消旋链。

本发明的丙烯聚合物是具有 $M_3$ 结构的可按上述结构(a)表示的结晶性很高的聚丙烯。在这种聚合物中, 沸腾庚烷不溶性组份的五元等规度 $[M_5]$ 范围在 0.97 至 0.995 之间, 沸腾庚烷的不溶性组份的五元规整度 $[M_3]$ 范围在 0.0020 至 0.0050 之间。本发明的此种丙烯聚合物与常规的高结晶性聚丙烯相比较, 前者比后者刚性更强, 更耐热, 更耐湿。

如果沸腾庚烷的不溶性组份的五元规整度 $[M_3]$ 超出 0.0020 至 0.005 范围, 这种丙烯聚合物的刚性和耐热性可能变差。

在本发明中, 沸腾庚烷的不溶性组份的 $^{13}\text{C}$ -NMR 测量, 举例来说可用下述方法进行。这就是说, 0.35 克不溶性组份溶解于 2.0 毫升六氯代丁二烯中, 所得到的溶液通过 G2 的玻璃漏斗过滤, 把 0.5 毫升氘化苯添加到滤液, 所得到的混合物置于内径 10mm 的

NMR 管中，采用日本电光实验室有限公司生产的核磁共振测量装置(GX—500型)，于 120℃时测量<sup>13</sup>C 的核磁共振谱。积分次数为 10,000 或更高些。

(i—3)用 X-射线衍射法测得，由本发明所获得的均聚丙烯的沸腾庚烷的不溶性组份具有的结晶度，通常不低于 60%，不低于 65% 更好些，在 65—95% 还要好，65 至 90% 特别合适。

X-射线衍射法按如下进行，采用 180℃压模机，将(沸腾庚烷的不溶性组份)试样压制成正方形板，立即将板用水冷却，以获得压片。采用 RigaKu DenKi K.K. 生产的 Rotor Flex RU300 测量仪(输出:50KV,250mA)，测量压片结晶度。在该测量中，利用透射法，旋转试样进行测量。

如上所述，用本发明所获得的均聚丙烯最希望包含具有上述性质的高等规性的沸腾庚烷不溶性组份(i)。

(ii)按本发明所获得的均聚丙烯中所包含的 23℃正癸烷的可溶性组份的数量希望按重量计不超过 5%。

按照 ASTM D—1238 于 230℃时，负载为 2.16 公斤下，测量按本发明所获得的均聚丙烯的熔体流动速率(MFR)，希望 MFR 是 0.001 至 1,000 克/分，0.01 至 500 克/10 分更好些，0.05 至 300 克/10 分还要些，0.08 至 200 克/10 分特别合适。

于 135℃，在十氢化萘中测量均聚丙烯的特性粘度 $[\eta]$ ，希望其值为 0.1 至 20dl/g，0.5—15dl/g 更好些，0.7—12dl/g 还要好。

如果需要的话，按本发明获得的均聚丙烯可与各种添加剂结合起来使用，如成核剂，橡胶组份，热稳定剂，老化稳定剂，抗静电剂，防滑移剂，防粘剂，防雾剂，润滑剂，染料，颜料，天然油，合成油，腊和填充剂。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法包括以下步骤：  
丙烯聚合形成聚丙烯组份以及乙烯和 3 至 20 碳原子的  $\alpha$ -烯炔共聚形成乙烯/ $\alpha$ -烯炔共聚物组份，次序可随意，聚合和共聚步骤是在由下述物质构成的烯炔聚合催化剂(1)存在下进行：

[I-1]将下列物质接触而获得的接触产品：

(A)固体钛催化剂组份，

(B)有机金属化合物催化剂组份，和

(C)有机硅化合物；

[II-1](D)至少存在两个醚键的化合物；和任选地，

[III]如上所述的有机金属催化剂组份。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物时第一种方法中，可用由下述物质构成的烯炔聚合催化剂(1a)替代烯炔聚合催化剂(1)：

[Ia-1]为了形成接触产物[I-1]，在有催化剂组分存在下，通过预聚合 2 个或更多碳原子烯炔而获得的预聚合的催化剂组分，在预聚合过程中，按 1 克固体钛催化剂组分(A)计算，所形成的预聚合物数量是 0.01 至 2,000 克；

[II-1](D)穿过多原子至少存在两个醚键的化合物；和随意地

[III]有机金属化合物催化剂组份。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法中，可以制备出具有如后所述性质的丙烯嵌段共聚物。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的方法的一个例子是包括下述步骤的方法：在烯炔聚合催化剂存在下先聚合丙烯以形成一种聚丙烯组份，接着共聚乙烯和 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯炔以形成乙烯/ $\alpha$ -烯炔共聚物组份。

另一个例子是包含下述步骤的方法：在烯炔聚合催化剂存在下，先共聚乙烯和 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯炔以形成乙烯/ $\alpha$ -烯炔共

聚物组份，接着聚合丙烯以形成一种聚丙烯组份。

在本发明中，较好的方法是先形成一种聚丙烯组份，接着形成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份，在下文中主要叙述这种流程。

#### 制备聚丙烯组份

按照本发明制备一种丙烯嵌段共聚物的方法中，在有烯烃聚合催化剂(1)或(1a)存在下，聚合丙烯以制备聚丙烯组份。

在本发明中，在制备聚丙烯组份时最好仅聚合丙烯，但是丙烯可与丙烯以外的其它少量 $\alpha$ -烯烃共聚，其前提是，无损于发明的目的。

能与丙烯共聚的其它 $\alpha$ -烯烃的实例包括乙烯和4至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃，例如1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十四烯，1-十六烯，1-十八烯，1-二十碳烯，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊烯，3-乙基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-己烯，4,4-二甲基-1-己烯，4,4-二甲基-1-戊烯，4,4-乙基-1-己烯和3-乙基-1-己烯。

还可以使用的是 $\alpha$ -烯烃之外的其它烯烃，如预聚合所用的烯烃，还可使用为制备丙烯嵌段共聚物的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份所用的如后所述的二烯化合物。

除了丙烯之外烯烃的用量，是使由之衍生的单元在生成的聚丙烯中最终存在量，以摩尔计不超过5%，以摩尔计不超过4%更好些。

在本发明中，丙烯的聚合反应可在不同反应条件下以两步或更多步进行。

聚合作用可用一种溶剂悬浮聚合过程进行，也可利用以液态丙烯作溶剂的悬浮聚合过程进行，或用气相聚合过程或类似过程进行。

在溶剂悬浮聚合过程中，可用对聚合无活性的碳氢化合物作为聚合反应溶剂。举例而言，可以采用在预聚合反应中叙述过的碳氢

化合物，尤其是脂肪族碳氢化合物。

在聚合体系中，所用的接触产品〔I-1〕或预聚合的催化剂组份〔Ia-1〕的数量通常约为 0.0001 至 50mmol，约 0.001 至 10mmol，根据 1 升聚合中的钛原子来算。依据 1mol 钛原子来算，电子给体〔II-1〕(聚醚化合物(D))的用量通常为 0.001 至 5,000mol, 0.01 至 1,000mol 更好些。按聚合体系中 1mol 钛原子计算，有机金属化合物催化剂组份〔III〕用量可随意，通常为 1 至 2000mol, 2 至 1000mol 更好些。

丙烯聚合作用通常可在约 -50 至 200°C 温度下进行，约 50 至 100°C 更好些，压力通常在大气压至 100kg/cm<sup>2</sup> 下进行，约 2 至 50kg/cm<sup>2</sup> 更好些。

丙烯聚合作用可以分批，半连续或连续进行。

在丙烯聚合作用中，可用氢(链转移剂)来调节生成的聚丙烯分子量。在本发明中，希望所用的氢数量不超过 0.5mol，不超过 0.4mol 更好些，不超过 0.3mol 还要好，这是按 1mol 丙烯的数量计算的，然而用量依据生成聚合物的分子量而改变。

按照本发明，利用烯烃聚合催化剂(1)或(1a)制备聚丙烯组份的流程中，采用少量氢可以制备具有高熔体流动速率和高等规度的聚丙烯组份。

于 230°C 时，用 ASTM D-1238 方法，负载 2.16Kg 时测量所获得的聚丙烯组份的熔体流动速率(MFR)，希望为 0.001 至 1,000g/10min, 0.01—500g/10min 更好些，0.08 至 200g/10min 还要好。

于 135°C 时，在十氢化萘中测量聚丙烯组份的特性粘度 $[\eta]$ ，希望为 0.1 至 20dl/g, 0.5 至 15dl/g 更好些，0.7 至 12dl/g 还要好。

聚丙烯组份包含的 23°C 正癸烷可溶性组份的数量，通常期望按重量计不超过 5%，按重量计不超过 3% 更好些，按重量计不超过

2%还要好，按重量主不超过 1.5%格外地合适。

### 制备乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份

在本发明中，按上述方法制备聚丙烯组份后，当存在所得到的聚丙烯组份时，不必将制备聚丙烯组份所用的催化剂去活化，可共聚乙烯和 3 至 20 碳原子的  $\alpha$ -烯烃，以制备乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份。

能与乙烯共聚的 3 至 20 碳原子的  $\alpha$ -烯烃的实例包括丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二烯，1-十四烯，1-十六烯，1-十八烯，1-二十烯，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊烯，3-乙基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-己烯，4,4-二甲基-1-己烯，4,4-二甲基-1-戊烯，4-乙基-1-己烯和 3-乙基-1-己烯。

能与乙烯共聚的  $\alpha$ -烯烃，较合适的是丙烯，1-丁烯和 1-戊烯。这些  $\alpha$ -烯烃可以两种或更多种结合使用。

在这种共聚作用中，除了上述  $\alpha$ -烯烃以外，可以使用有关预聚合作用时前述过的烯烃以及二烯化合物。

二烯化合物实施例包括 1,3-丁二烯，1,3-戊二烯，1,4-戊二烯，1,3-己二烯，1,4-己二烯，1,5-己二烯，4-甲基-1,4-己二烯，5-甲基-1,4-己二烯，6-甲基-1,6-辛二烯，7-甲基-1,6-辛二烯，6-乙基-1,6-辛二烯，6-丙基-1,6-辛二烯，6-丁基-1,6-辛二烯，6-甲基-1,6-壬二烯，7-甲基-1,6-壬二烯，6-乙基-1,6-壬二烯，7-乙基-1,6-壬二烯，6-甲基-1,6-癸二烯，7-甲基-1,6-癸二烯，6-甲基-1,6-癸二烯，1,7-辛二烯，1,9-癸二烯，异戊二烯，丁二烯，亚乙基降冰片烯，乙烯基降冰片烯和二环戊二烯。这类二烯化合物可以两种或多种结合使用。

在共聚体系中，按 1 升聚合体计算，所用的聚丙烯组份的量为 10 至 1,000g，10 至 800g 更好些，30 至 500g 格外好。按 1 升聚合体中，在聚丙烯中所包含的固体钛催化剂组份(A)的钛原子计算，希望这种聚丙烯在体系中存在的数量通常为 0.0001 至 1mmol，约

0.001 至 0.5mmol 更好些。

按如上所述方法制备丙烯组份后，在将乙烯和 3 至 20 碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚时，可再添加催化剂组份至共聚体系。

举例而言，制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法中，可添加固体钛催化剂组份(A)，电子给体[Ⅱ-1](聚醚化合物(D))和金属有机催化剂组份[Ⅲ]。在这情况下，按 1 升聚合体积计算，固体钛催化剂组份(A)用量为 0.001 至 20mmol, 0.001 至 20mmol 更好些。按聚合体系中 1mol 钛原子计算，电子给体[Ⅱ-1]用量为 0.001 至 5,000mol, 0.01 至 1,000mol 更好些。按聚合体系中 1mol 钛原子计算，有机金属化合物催化剂组份[Ⅲ]用量可为 1 至 2,000mol, 约 2 至 1,000mol 更好些。

乙烯和  $\alpha$ -烯烃共聚作用可在气相中进行，或者在液相中进行。

以溶剂悬浮聚合过程进行的共聚作用情况下，上述惰性碳氢化合物可用作聚合溶剂。

在共聚作用中，倘若需要的话，可添加氢(链转移剂)以调节生成的共聚物分子量。

共聚通常在温度约 -50 至 200°C 时进行，约 20 至 100°C 更好些，压力通常为大气压至 100kg/cm<sup>3</sup>, 约 2 至 50kg/cm<sup>3</sup> 更好些。

共聚作用可以分批，半连续或连续进行。而且，可在不同反应条件下以两步或多步进行。

在上述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤中，可容易地获得具有高分子量的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。

按照上述制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法，易于制备包含高等规度聚丙烯组份并且含高分子量(高特性粘度 $[\eta]$ )橡胶组份的丙烯嵌段共聚物。

以下，叙述利用一种特殊稀烃聚合催化剂制备丙烯嵌段共聚物的第二至第五种方法。后面叙述用该流程所获得的丙烯嵌段共聚物

的性质。

固体钛催化剂组份(A),有机金属化合物催化剂组份(B)(或(Ⅲ)),用式(C-i)表示的有机硅化合物(C),至少具有被复数个原子隔开的两个醚键的化合物(多醚化合物)(D),以及用式(C-iii)表示的有机硅化合物(E),这些都与制备烯烃聚合催化剂时所用的化合物相同。

依据本发明制备丙烯嵌段共聚物的第二种方法包括:聚合丙烯以形成聚丙烯组份的步骤,共聚乙烯和3至20碳原子的 $\alpha$ -烯烃以形成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份,次序随意,聚合和共聚步骤都在烯烃聚合催化剂(2)存在下进行,这些催化剂由下述物质构成:

[I-2]将下列物质接触而获得的接触产品

(A)固体钛催化剂组份,

(B)有机金属化合物催化剂组份,和

(D)至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物;

[II-2](C)用式(C-i)表示的有机硅化合物,和随意地,

[Ⅲ]有机金属化合物催化剂组份。

通过该方法,制备出后述的一种特殊丙烯嵌段共聚物。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的第二种方法中,可用由下述物质构成的烯烃聚合催化剂(2a)替代烯烃聚合催化剂(2):

[Ia-2]为了形成接触产物[I-1],在有催化剂组份存在下,通过预聚合2个或多个碳原子烯烃而获得的一种预聚合的催化剂组份,在预聚合过程中,按1克固体钛催化剂组份(A)计算所生成的预聚物数量是0.01至2,000g;

[I-2](C)用式(C-i)表示的有机硅化合物;和随意地,

[Ⅲ]有机金属化合物催化剂组份。

在制备丙烯嵌段共聚物时第二种方法的丙烯聚合步骤中,接触产物[I-2]或预聚合的催化剂组份[Ia-2]用量通常为约0.0001至

50mmol, 约 0.001 至 10mmol 更好些, 这是按 1 升聚合体积内钛原子计算的。

按 1mol 钛原子计算, 电子给体〔Ⅱ-2〕(有机硅化合物(C))用量通常为 0.001 至 5,000mol, 0.01 至 1,000mol 更好些。可随意地使用有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕, 按聚合体系中 1mol 钛原子计算, 其量通常为 1 至 2,000mol, 2 至 1000mol 更好些。

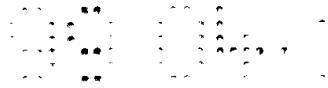
在该丙烯聚合步骤中, 可以用制备丙烯嵌段共聚物第一种方法中相同的能共聚的单体。诸如温度, 压力和步骤等聚合条件与制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法相同。

如果有烯烃聚合催化剂(2)或(2a)存在时聚合丙烯, 可制备出一种高等规性的聚丙烯组份。而且, 利用氢可易于调节分子量, 因此, 使用少量氢可制备出具有高熔体流动速率的聚丙烯组份。

在丙烯聚合步骤制备出的聚丙烯组份, 它的性质(MFR, 特性粘度 $[\eta]$ , 23℃正癸烷的可溶性组份等)与制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法所制备出的聚丙烯组份的性质相同。

在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤中, 以 1 升聚合体积计算, 聚丙烯用量为 10 至 1,000 克, 10 至 800 克更好些, 30 至 500g 尤其适合。依据 1 升聚合体积内, 在聚丙烯中所包含的固体钛催化剂组份(A)的钛原子计算, 这种聚丙烯通常希望以 0.0001 至 1mmol 数量存在, 0.001 至 0.5mol 更好些。

乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体系中可再添加固体钛催化剂组份(A), 电子给体〔Ⅱ-2〕(有机硅化合物(C))和有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕。在这种情况下, 按 1 升聚合体积计算, 固体钛催化剂组份(A)用量为 0.0001 至 20mmol, 0.001 至 20mmol 更好些。按聚合体系中 1mol 钛原子计算, 电子给体〔Ⅱ-2〕用量为 0.001 至 5,000mol, 0.01 至 1,000mol 更好些。按聚合体系中 1mol 钛原子计算, 有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕用量为 1 至 2,000mol, 约 2 至 1,000mol



更好些。

在上述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤中，可易于获得具有高分子量的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份。

按照上述制备丙烯嵌段共聚物的第二种方法，易于制备出包含高等规性聚丙烯组份并且含有高分子量(高特性粘度 $[\eta]$ )的橡胶组份的丙烯嵌段共聚物。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的第三种方法包括聚合丙烯以形成聚丙烯组份的步骤，以及共聚合乙烯和 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃以形成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份的步骤，次序任意，其中聚合和共聚步骤是在有烯烃聚合催化剂(3)存在下进行的，催化剂(3)由下列物质构成：

[I-3]将下列物质接触而获得的接触产物：

(A)固体钛催化剂组份，

(B)有机金属化合物催化剂组份，和

(D)至少存在两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；

[I-3](D)至少存在两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；  
和随意地，

[II]有机金属化合物催化剂组份。

通过该方法，可制备出如后所述的特殊丙烯嵌段共聚物。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的第三种方法，可用由下述物质构成的烯烃聚合催化剂(3a)代替烯烃聚合催化剂(3)。

[Ia-3]为了形成接触产物[I-3]，在存在催化剂组份条件下，通过预聚合 2 个或多个碳原子的烯烃所获得的预聚合催化剂，在预聚合过程中，以 1 克固体钛催化剂组份(A)计算，所形成的预聚物量是 0.01 至 2,000 克；

[I-3](D)至少存在两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；  
和随意地，

[Ⅲ]有机金属化合物催化剂组份。

为形成烯烃聚合催化剂(3a)的这种预聚合的催化剂组份[1a-3]是与为形成烯烃聚合催化剂(2a)的预聚合的催化剂组份[1a-2]相同。

当以上述组份形成在第三种方法中为制备丙烯嵌段聚合物所用的预聚合的催化剂或者烯烃聚合催化剂时,可以采用对生成催化剂有用的其它组份。举例而言,制备烯烃聚合催化剂(1)时所述的电子组体(a)和(b)可被采用。

制备丙烯嵌段共聚物的第三种方法的丙烯聚合步骤中,接触产品[I-3]或预聚合的催化剂组份[1a-3]的用量通常约为0.0001至50mmol,约0.001至10mmol更好些,这是基于1升聚合体积,按照钛原子得出的。基于1mol钛原子,电子给体[Ⅱ-3](多醚化合物(D))用量通常约为0.001至5,000mol,0.01至1,000mol更好些。可随意地使用金属有机化合物催化剂组份[Ⅲ],以聚合体系中1mol钛原子计算,通常数量为1至2,000mol,2至1000mol更好些。

在该丙烯聚合步骤中,可以利用为制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法所用过的相同的可共聚单体。诸如温度,压力和步骤等的聚合条件可与制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法的条件相同。

如果在有烯烃聚合催化剂(3)或(3a)存在下聚合丙烯,可制备出高等规性聚丙烯组份。而且,可易于借助于氢来调节分子量,因而用少量氢可制备出具有高熔体流动速率的聚丙烯组份。

在该丙烯聚合步骤中制备出的聚丙烯组份,它的性质与制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法中制备出的聚丙烯组份的性质相同。

在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤中,按1升聚合体积计算,聚丙烯组份的用量是10至1,000克,10至800克更好些,30至500克特别适合。按1升聚合体积内在聚丙烯中包含的固体钛催化剂组份(A)的

钛原子计算，期望这种聚丙烯的存在量通常约为 0.0001 至 1mmol，约 0.001 至 0.5mmol 更好些。

可进一步把固体钛催化剂组份(A)，电子给予体〔Ⅱ-3〕(多醚化合物(D))，有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕添加至乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体系。在这种情况下，基于 1 升聚合体积，固体钛催化剂组份(A)用量为 0.0001 至 20mmol, 0.001 至 20mmol 更好些。基于聚合体系中 1mol 钛原子，电子给体〔Ⅱ-3〕(多醚(D))用量为 0.001 至 2,000mol, 0.01 至 1,000mol 更好些。按聚合体系中 1mol 钛原子计算，有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕用量为 1 至 2,000mol, 约 2 至 1,000mol 更好些。

在上述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤中，可易于获得具有高分子量的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份。

按照上述制备丙烯嵌段共聚物的第三种方法，易于制备出包含高等规性聚丙烯组份并且含有高分子量(高特性粘度 $[\eta]$ )的橡胶组份的丙烯嵌段共聚物。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的第四种方法包括聚合丙烯以形成聚丙烯组份的步骤，以及共聚合乙烯和 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃以形成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份的步骤，次序任意，其中聚合和共聚步骤是在存在烯烃聚合催化剂(4)下进行的，催化剂(4)由下述物质构成：

〔Ⅱ-4〕(A-2)包含镁、钛、齿素的固体钛催化剂组份，以及(D)具有至少两个由复数个原子隔开的醚键的化合物；

〔Ⅱ-4〕(C)用式(C-i)表示的有机硅化合物和/或者(D)具有至少两个被复数个原子隔开的醚键的化合物；而且

〔Ⅲ〕有机金属化合物催化剂组份。

通过该方法，可制备出如后所述的特殊丙烯嵌段共聚物。

按照本发明制备一种丙烯嵌段共聚物的第四种方法中，可用由

下述物质构成的烯烃聚合催化剂(4a)替代烯烃聚合催化剂(4):

[Ia-4]在存在固体钛催化剂组份(A-2)和有机金属化合物催化剂组份(B)下,通过预聚合2个或多个碳原子的烯烃而获得的预聚合的催化剂组份,在预聚合过程中,按1克固体钛催化剂组份(A-2)计算,所形成的预聚物数量是0.01至2,000g;

[II-4](C)由式(C-i)表示的有机硅化合物和/或有(D)至少有两个被复数个原子隔开的醚键的化合物;和任意地,

[III]有机金属化合物催化剂组份。

为制备烯烃聚合催化剂(4)或(4a)所用的固体钛催化剂组份(A-2)可按照制备固体钛催化剂组份(A)所叙述的相同方法制备,有一点例外,即聚醚化合物(D)(电子给体)被用作主要组份。更详尽地讲,将镁化合物,钛化合物(两者在制备固体钛催化剂组份(A)时已叙述过)和多醚化合物(D)彼此接触,可制备出固体钛催化剂组份(A-2)。在制备固体钛催化剂组份(A-2)时,在作为电子给予体(a)的例子的化合物中,除了多醚化合物(D)之外的其它化合物可与多醚化合物结合使用。

为了形成固体钛催化剂组份(A-2),所用的每种组份的数量可变,其量依赖于所用方法,不能普遍地限定。然而,举例而言,以1mol 镁化合物计算,多醚化合物(D)用量为0.01至5mol,0.1至1mol 更好些,如果需要使用其它电子给体,按1mol 镁化合物计算,其量为0.01至1,000mol,0.1至200mol 更好些。

固体钛催化剂组份(A-2)包含镁、钛、齿素和聚醚化合物(D),在这种固体钛催化剂组份(A-2)中,齿素/钛原子比的范围约为2至200,约4至100 更好些;多醚化合物(D)/钛的摩尔比范围约0.01至100,约0.2至10 更好些;镁/钛原子比范围约为1至100,约2至50 更好些。

制备预聚合的催化剂组份[Ia-4]可按照制备预聚合的催化剂

[Ia-1]时叙述过的相同方式制备出，除了不采用有机硅化合物(C)这一点例外。

在制备预聚合的催化剂[Ia-4]时，固体钛催化剂组份(A-2)用量通常约为 0.0001 至 200mol，约 0.001 至 100mmol 更好些，这是基于 1 升聚合体积，按照钛原子得出的。基于 1mol 钛原子，有机金属化合物催化剂组份(B)用量通常为 0.01 至 100mol，0.5 至 50mol 更好些。

制备预聚合的催化剂[Ia-1]所用过的 2 个或多个碳原子的同样烯烃可用来制备预聚合的催化剂[Ia-4]。在这类烯烃中，较合适的烯烃是乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊烯，3-乙基-1-己烯，乙烯基环己烷，烯丙基三甲基硅烷和二甲基苯乙烯，在这类烯烃中，更合适的是丙烯，3-甲基-1-丁烯，乙烯基环己烷和烯丙基三甲基硅烷。这类烯烃可将两种可更多种结合使用。

这种预聚合作用的进行方式，最好使得按 1 克固体钛催化剂组份(A-2)计算，生成的预聚物的数量为 0.01 至 2,000 克，0.1 至 200 克更好些。

当在制备丙烯嵌段共聚物的第四种方法中所用的预聚合的催化剂或烯烃聚合催化剂是由上述组份构成时，对形成催化剂有用的其它组份可与上述组份结合使用。举例来说，如果需要的话，前述的制备烯烃聚合催化剂(1)时所用的电子给体(a)和(b)可被利用。

利用烯烃聚合催化剂(4)的丙烯聚合步骤中，基于 1 升聚合体积，按照钛原子计算，固体钛催化剂组份用量通常约为 0.0001 至 50mmol，约 0.001 至 10mmol 更好些。基于聚合体系中 1mol 钛原子，电子给体[II-4](有机硅化合物(C)和/或多醚化合物(D))用量通常为 0.001 至 5,000mol，0.01 至 1,000mol 更好些。基于 1mol 钛原子，有机金属化合物催化剂组份[III]用量通常为 1 至 2,000mol，2 至 1000mol 更好些。

基于 1 升聚合体积，按照钛原子计算，在利用烯烃聚合催化剂 (4a) 的丙烯聚合步骤中，预聚合的催化剂 [Ia-4] 用量通常约为 0.0001 至 50mmol，约 0.001 至 10mmol 更好些。基于聚合体系中 1mol 钛原子，电子给体 [II-4] (有机硅化合物 (C) 和/或者聚醚化合物 (D)) 的用量通常为 0.001 至 5,000mol, 0.001 至 1,000mol 更好些。基于 1mol 钛原子，有机金属化合物催化剂组份 [III] 用量通常为 1 至 2,000mol, 2 至 1,000mol 更好些。

在该丙烯聚合步骤中，可以利用为制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法所用过的相同的可共聚单体。诸如温度，压力和步骤等的聚合条件可与制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法的条件相同。

如果在存在烯烃聚合催化剂 (4) 或 (4a) 下聚合丙烯，可制备出高等规性聚丙烯组份。而且，借助于氢可易于调节分子量，因而用少量氢可制备出具有高熔体流动速率的聚丙烯组份。

为制备丙烯嵌段共聚物的第四种方法的丙烯聚合步骤中，基于 1 克固体钛催化剂组份 (A-2)，可获得聚丙烯组份的量为 5,000 至 300,000 克, 10,000 至 200,000 克更好些，然而其数量依赖于聚合条件而变化。

在该丙烯聚合步骤中制备出的聚丙烯组份，它的性质与制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法中制备出的聚丙烯组份的性质相同。

在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤中，基于 1 升聚合体积，聚丙烯组份的用量是 10 至 1,000 克, 10 至 800 克更好些, 30 至 500 克特别适合。按 1 升聚合体积内在聚丙烯中所含有固体钛催化剂组份 (A-2) 的钛原子计算，期望这种聚丙烯的存在量通常约为 0.0001 至 1mmol, 约 0.001 至 0.5mmol 更好些。

可进一步把固体钛催化剂组份 (A-2)，电子给体 [II-4] (有机硅化合物 (C) 和/或者聚醚化合物 (D))，有机金属化合物催化剂组份添加至乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体系。在这种情况下，基于 1 升聚合体

积, 固体钛催化剂组份(A-2)用量为 0.0001 至 30mmol, 0.001 至 5mmol 更好些。基于聚合体系中 1mol 钛原子, 电子给予体〔Ⅱ-4〕(有机硅化合物(C)和/或聚醚化合物(D))用量为 0.001 至 5, 000mol, 0.01 至 1,000mol 更好些。基于聚合体系中 1mol 钛原子, 有机金属化合物催化剂组份〔Ⅲ〕用量为 1 至 2,000mol, 约 2 至 1, 000mol 更好些。

在上述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃的共聚步骤中, 可易于获得具有高分子量的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份。

按照上述制备丙烯嵌段共聚物的第四种方法, 易于制备出包含高等规性聚丙烯组份并且含有高分子量(高特性粘度 $[\eta]$ )的橡胶组份的丙烯嵌段共聚物。

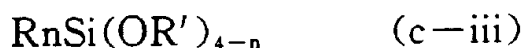
按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的第五种方法包括聚合丙烯以形成聚丙烯组份的步骤, 以及共聚合乙烯和 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃以形成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份的步骤, 次序任意, 其中聚合和共聚步骤是在存在烯烃聚合催化剂(5a)下进行的, 催化剂(5a)由下述物质构成:

〔Ia-5〕在有如下组份存在下, 通过预聚合 2 个或多个碳原子的烯烃而获得的预聚合的催化剂组份

(A) 固体钛催化剂组份,

(B) 有机金属化合物催化剂组份, 和

(E) 用下式表示的有机硅化合物



式中 R 和 R' 各为碳氢化合物基团, n 是满足  $0 < n < 4$  条件的数, 在预聚合过程中, 基于 1 克固体钛催化剂组份(A), 所形成的预聚物的量为 0.01 至 2,000 克;

〔Ⅱ-5〕(C)用式(C-i)表示的有机硅化合物, 和任意地

〔Ⅲ〕有机金属化合物催化剂组份。



通过该方法，可制备出如后所述的特殊丙烯嵌段共聚物。

用上式(c-iii)表示的有机硅化合物(E)可与聚合催化剂[Ia-1]时所述的式(c-i)表示的有机硅化合物(C)相同，但是化合物(E)与化合物(C)相同更合适。

预聚合的催化剂[Ia-5]可按照制备预聚合的催化剂[Ia-1]所叙述过的相同方式制备出，有一点例外，用式(c-iii)表示的有机硅化合物(E)替代用式(c-i)表示的有机硅化合物(C)。

为制备预聚合的催化剂[Ia-1]所用过的2个或多个碳原子的相同烯烃可用来制备预聚合的催化剂[Ia-5]。

在这类烯烃中，适合作为制备预聚合的催化剂[Ia-5]的可预聚单体的有丙烯，1-丁烯，1-戊烯，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊烯，3-乙基-1-己烯，乙烯基环己烷，烯丙基三甲基硅烷和二甲基苯乙烯，在这类单体中，更合适的是丙烯，3-甲基-1-丁烯和乙烯基环己烷，烯丙基三甲基硅烷。这类烯烃可两种或多种结合使用。

当线性烯烃用作可预聚合的单体，由式(c-i)表示的有机硅化合物(c)用作式(c-iii)表示的有机硅化合物更合适。当支链烯烃用作可预聚的单体时，具有低级烷基基团或低级烷氧基基团的有机硅化合物更适合于用作由式(c-iii)表示的有机硅化合物(E)。

具有低级烷基基团或低级烷氧基基团的有机硅化合物的具体例子包括：

三甲基甲氧基硅烷，三甲基乙氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，二异丙基二甲氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，苯基甲基二甲氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，双邻甲苯基二甲氧基硅烷，双间甲苯基二甲氧基硅烷，双对甲苯基二甲氧基硅烷，双对甲苯基二乙氧基硅烷，双乙基苯基二甲氧基硅烷，乙基三甲氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，正丙基三乙氧基硅烷，癸基三甲氧基硅烷，癸基三乙



氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷,  $\gamma$ -氯代丙基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 乙基三乙氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 正丁基三乙氧基硅烷, 苯基三乙氧基硅烷,  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷, 氯代三乙氧基硅烷, 乙基三异丙氧基硅烷, 乙烯基三丁氧基硅烷, 硅酸乙酯, 硅酸丁酯, 三甲基苯氧基硅烷, 甲基三烯丙氧基硅烷, 乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基硅烷), 乙烯基三乙酰氧基硅烷和二甲基四乙氧基硅氧烷。

这种预聚合作用希望能以这样方式进行, 以致于所产生预聚合的数量为 0.01 至 2,000 克, 0.1 至 500 克更好些, 这是按 1 克固体钛催化剂组份(A)计算的。

制备丙烯嵌段共聚物的第五种方法所用的预聚合催化剂或烯烃聚合催化剂是由上述组份构成时, 对形成催化剂有用的其它组份可与上述组份结合使用。举例而言, 如需要的话, 前述的制备烯烃聚合催化剂(1)的电子给体(a)和(b)可被使用。

在利用烯烃聚合催化剂(5a)的丙烯聚合步骤中, 基于 1 升聚合体积, 按照钛原子计算, 预聚合的催化剂[Ia-5]用量通常约为 0.0001 至 2mmol, 约 0.001 至 1mmol 更好些。基于 1mol 钛原子, 电子给体[II-5](有机硅化合物(C))用量通常为 0.001 至 5,000mol, 0.01 至 1,000mol 更好些。基于聚合体系中 1mol 钛原子, 可随意地使用有机金属化合物催化剂组份[III], 其量通常为 1 至 2000mol, 2 至 1,000mol 更好些。

在该丙烯聚合步骤中, 可以利用为制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法所用过的相同的可共聚单体。诸如温度, 压力和步骤等的聚合条件可与制备丙烯嵌段共聚物的第一种方法的条件相同。

如果在存在烯烃聚合催化剂(5a)下聚合丙烯, 可制备出高等规性聚丙烯组份。

在该丙烯聚合步骤中制备出的聚丙烯组份, 它的性质与制备丙



烯嵌段共聚物的第一种方法中制备出的聚丙烯组份的性质相同。

在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤中,基于1升聚合体积,聚丙烯组份的用量是10至1,000克,10至800克更好些,30至500克特别适合。基于1升聚合体积内在聚丙烯中包含的固体钛催化剂组份(A)的钛原子,期望这种聚丙烯存在量通常约为0.0001至1mmol,约0.001至0.5mmol更好些。

可进一步把固体钛催化剂(A),电子给予体[II-5](有机硅化合物(C)),有机金属化合物催化剂组份[III]添加至乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体系。在这种情况下,基于1升聚合体积,固体钛催化剂组份(A)用量可为0.0001至20mmol,0.001至20mmol更好些。电子给体[II-5](有机硅化合物(C))的用量,按聚合体系中1mol钛原子计算,可为0.001至5,000mol,0.01至1,000mol更好。基于聚合体系中1mol钛原子,有机金属化合物催化剂组份[III]用量可为1至2,000mol,约2至1,000mol更好些。

在上述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤中,可易于获得具有高分子量的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份。

按照上述制备丙烯嵌段共聚物的第五种方法,易于制备出包含高等规性组份并且含有高分子量(高特性粘度 $[\eta]$ )的橡胶组份的丙烯嵌段共聚物。

按照本发明制备丙烯嵌段共聚物的第一至第五种方法中,每单位数量的固体钛催化剂组份的丙烯嵌段共聚物的产额是高的,因此相对地降低了产品中催化剂残渣数量(尤其是卤素含量)。因此,可省略掉去除产品中包含的催化剂残渣的操作,而且,在所生成的丙烯嵌段共聚物的制模过程中,模具可有效地避免生锈。

#### 丙烯嵌段共聚物

根据上述制备丙烯嵌段共聚物的方法,可以得到具有如下性质的丙烯嵌段共聚物。



本发明中得到的丙烯嵌段共聚物含有在沸騰庚烷中不溶组份(i),其重量百分组成为 50—95%(w/w),较好为 70—93%(w/w),特别好 75—90%(w/w)。

这种不溶于沸騰庚烷的组份(i)基本上由丙烯形成的单元组成,但在某些情况下,它含有在制备聚丙组份和部分乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组份时使用的丙烯以外的其他烯烃形成的单元。例如:丙烯嵌段共聚物中不溶于沸騰庚烷的组份含有来源于丙以外烯烃构成的单元的量不超过 5%(mol),较好地不超过 4%(mol)。

本发明中得到的丙烯嵌段共聚物中不溶于沸騰庚烷的组份令人满意地具有下列性质。

(i-1)不溶于沸騰庚烷组份的五元等规度 $[M_5]$ 不少于 0.97,较好在 0.970—0.995,更好在 0.980—0.995,特别最好 0.982—0.995。

(i-2)不溶于沸騰庚烷组份的五元规整度 $[M_3]$ 为 0.0020—0.0050,较好在 0.0023—0.0045,更好地为 0.0025—0.0040。

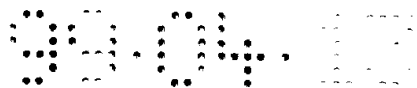
(i-3)利用 X-射线衍射测量,本发明中丙烯嵌段共聚物中不溶于沸騰庚烷的组份的结晶度通常不低于 60%,较好地不低于 65%,更好 65—95%,特别好 65—90%。

丙烯嵌段共聚物和均聚丙烯的五元等规度 $[M_5]$ 和五元规整度 $[M_3]$ 的测定方法相同。

本发明中得到的丙烯嵌段共聚物中不溶于沸騰庚烷组份是高度等规的。

(ii-1)本发明的丙烯嵌段共聚物含有 23°C 时溶于正癸烷的组分,它的重量百分含量令人满意地为 60 至 3%,较好地 50 至 3%,更好地 40 至 3%,特别好 300 至 3%。

(ii-2)当在 135 °C 下,以十氢化萘作溶剂测定 23°C 正癸烷可溶组分的特性粘度 $[\eta]$ 时,其结果令人满意。在使用催化剂(1),(1a),



(2), (2a) 制备共聚物时, 其数值不低于 2dl/g; 在使用催化剂 (3), (3a), (4), (4a) 或 (5a) 时, 其数值为低于 4dl/g; 较好为 4—20dl/g, 更好 5—15dl/g, 特别好 6—12dl/g。

这样, 该丙烯嵌段共聚物与用常规催化剂制备的共聚物相比, 其 23°C 正癸烷可溶组份具有较高的特性粘度  $[\eta]$ 。

(ii-3) 丙烯嵌段共聚物中 23°C 时, 正癸烷可溶组份所含来自乙烯的单元, 它的摩尔百分含量令人满意地为 30—60%, 较好地 35—50%。

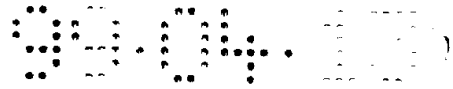
本说明书中按如下方法测定在丙烯高聚物中含有的 23°C 正癸烷可溶组份(橡胶组分)的量。

在装有搅拌器的 1 升圆底烧瓶加入 3 克高聚物样品, 20 毫克 2, 6-二-叔丁基-4-甲基苯酚和 500 毫升正癸烷, 油浴加热至 145 °C 的溶解高聚物样品。样品溶解后, 在 8 小时内将形成的溶液冷却至室温, 接着在 23°C 水浴中放置 8 小时以沉淀高聚物, 用沙芯漏斗 G4 (或 G-2) 过滤分离含有沉淀高聚物和可溶高聚物的正癸烷溶液, 滤液在 150 °C 和 10mmHg 条件下干燥至恒重, 并称重, 称得的重量就是可溶于上述混全溶剂中高聚物的重量, 计算其相对于样品高聚物的重量百分比。

如上所述, 要求本发明的丙烯嵌段共聚物含有不溶于沸腾庚烷的高度全同立构规整的组分(i)和溶于 23°C 正癸烷、有高特性粘度  $[\eta]$  的组份(ii)。

在用预聚过的催化剂制备丙烯嵌段聚合物时, 要求丙烯嵌段聚合物中预聚物的量控制在 0.001—3% (重量百分比), 较好地控制在 0.005—2% (重量百分比)。

本发明丙烯嵌段共合物具有令人满意的溶体流动速率。它的数值为 0.01—500 克/10 分钟, 较好在 0.05—300 克/10 分钟之间, 更好在 0.08—200 克/10 分钟之间(按照美国材料试验学会 D-1238



在 230 °C, 2.16 公斤负载下测得)。

本发明丙烯嵌段共聚物可根据需要与下列添加剂组合使用, 例如成核剂, 橡胶组分, 热稳定剂, 老化稳定剂, 抗静电剂, 防滑剂, 防粘剂, 防起雾剂, 润滑剂, 染料, 颜料, 天然油, 合成油, 蜡和填料。

使用本发明新颖烯烃聚合催化剂与用传统聚合催化剂相比, 在制备过程中仅使用少量的氢就可制备全同立构规整度极高的均聚丙烯。

使用本发明中新颖烯烃聚合催化剂制备丙烯嵌段共聚物的方法和根据本发明的其他方法可提供包含全同立构规整性极高的聚丙烯组分和高分子量的橡胶细分的丙烯嵌段共聚物。

#### 实施例

参照下列实施例进一步阐述本发明, 但不能认为本发明仅限于实施例。

下列实施例中高聚的物理性质可按下列方法测定。

100 份重量的每一个实施例中高聚物和 0.05 份重的四[(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸)亚甲酯]甲烷, 0.05 份重的磷酸三(混合单和二壬基苯基)酯。0.01 份重的硬酯酸钙混和, 混合物用螺杆直径为 20 毫米的挤压成粒机在 250 °C 时制成颗粒(成粒机产自 Thermo Plastci 公司)。

这种颗粒用注模机在 200 °C 下制成用于以下试验的美国材料试验(ASTM)标准样品(注模机产自 Toshiba Machine Co)。

按照美国材料试验(ASTM)标准测定方法测定这些样品的弯曲模数(FM), 热变形温度(HDT)和悬臂梁冲击强度(IZ)。弯曲模数(FM):

按 ASTM D-790 测定弯曲模数,

样品: 12.7cm × 12.7mm × 3.0mm。



### 热变形温度(HDT)

按 ASTM D-648 测定热变形温度,

样品:12.7cm×12.7mm×6.0mm。

### 悬臂梁式冲击强度(IZ)

按 ASTM D-256 测定,

样品:12.7cm×12.7mm×6.0mm(切口)。

### 实施例 1,均聚丙烯的制备

#### [固体钛催化剂细分(A)的制备]

95.2 克无水氯化镁,442 毫升癸烷和 390.6 克 2-乙基己醇组成混合物在 130 °C 下加热 2 小时产生均相溶液,加入 21.3 克邻苯二甲酸酐,在 130 °C 下搅拌 1 小时以溶解邻苯二甲酸酐。

产生的均相溶液冷却至室温,在维持 -20°C 条件下在 1 小时内将 75 毫升上述溶液滴加到 200 毫升四氯化钛中。滴完后,在 4 小时内将混合物加热至 110°C。然后加入 5.22 克邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),在相同温度下搅拌 2 小时。

二小时后,热过滤混合物以除去其中的悬浮固体。在 110°C 下加热得到的悬浮溶液 2 小时。

然后,热过滤分离出固体,它用 110°C 癸烷和己烷反复洗涤至滤液中检不出任何钛化合物为止。

如上制备的固体钛化合物催化剂组分(A)的浆状保存在癸烷中,但将一部分干燥以用以检测催化剂组分。

这样的固体钛化合物催化剂组分重量百分组成:2.3% 钛,61% 氯,19% 镁和 12.5% 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)。

#### [预聚过的催化剂[I]的制备]

在氮气保护下向一个装有搅拌器的 400 毫升四颈玻璃反应器中加入 100ml 纯化己烷,10mmol 三乙基铝,2.0mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS),和 1.0mmol 固体钛催化剂组分(A)(根据钛原子



计算)。然后以 3.2 升/小时的速度通入丙烯 1 小时，聚合温度保持 20℃。

丙烯通完后，用氮气清洗反应器，除去上清液，加入纯化己烷洗涤，洗涤操作重复二次。最后得到悬浮于纯化己烷中的预聚过的催化剂[I]，全部悬浮液储存在催化剂瓶中。

[聚合反应]

往 17 立升高压釜中加入 3kg 丙烯和 45 立升氢气，加热至 60℃。然后加入 15mmol 三乙基铝，15mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷(IPAMP)和 0.05mmol 预聚过的催化剂(I)(按钛原子计算)。体系温度提高至 70℃，保持温度 40 分钟，以使丙烯均聚。

结果见表 1

实施例 2

均聚丙烯的制备

[聚合]

在 17 立升高压釜中加入 3kg 丙烯和 20 立升氢气，加热至 60℃，然后加入 15mmol 三乙基铝，15mmol IPAMP 和 0.05mmol 实施例 1 中得到的预聚过的催化剂[I](按钛原子计算)。温度提高至 70℃，并保持 50 分钟以实施丙烯均聚。

结果见表 1

实施例 3

均聚丙烯的制备

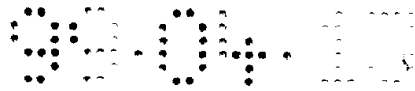
聚合反应

除了氢气的加入量为 8 升外，以实施例 2 相同的方法均聚丙烯。

结果见表 1

实施例 4

丙烯嵌段聚合物的制备



## 聚合反应

向 17 立升高压釜中加入了 3kg 丙烯和 50 立升氢气，加热至 60℃，然后加入 15mmol(三乙基铝, 15mmol IPAMP 和 0.05mmol 实施例 1 中的预聚过的催化剂 [I])(按钛原子计算)。温度提高至 70℃，保持温度 40 分钟以使丙烯均聚。

丙烯均聚后，打开排气阀门降压至大气压力。降压后按下列方式进行丙烯和乙烯的共聚。乙烯和丙烯分别以 240NI/hr 和 960NI/hr 的速度通入聚合反应器，调节通气口打开的程度，使反应器中的压力变成 10kg/cm<sup>2</sup>-G。聚合反应 70℃ 下进行 80 分钟。加入少量乙醇终止反应，并清除反应器中未反应气体。

结果见表 1

## 实施例 5

### 丙烯嵌段共聚物的制备

## 聚合反应

除了在共聚反应中，乙烯和丙烯的通入速度分别为 450NI/hr 和 750NI/hr 以外，以实施例 4 相同的方法进行聚合反应。

结果见表 1

## 实施例 6

### 丙烯嵌段共聚物的制备

## 聚合反应

除了丙烯聚反应中加入氢气量为 20 立升和均聚反应时间为 50 分钟外以实施例 4 相同的方法进行聚合反应。

结果见表 1

## 实施例 7

### 丙烯嵌段共聚物的制备

## 聚合反应

除了氢气加入量为 8 升和均聚反应时间为 50 分钟外，以实施

例 5 相同的方法进行聚合反应。

结果见表 1

对比例 1

制备预聚过的催化剂 [Iref]

在氮气保护下向装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中加入 100ml 纯化己烷, 30mmol 三乙基铝和 1.0mmol 中实施例 1 中的固体钛催化剂组分(A)(按钛原子计算)。然后丙烯以 3.2l/hr 的速度通入 1 小时, 聚合反应温度为 20℃。

丙烯通完后, 用氢气清洗反应器, 除去上清液和加入纯化己烷, 洗涤操作重复二次。得到悬浮于纯化己烷中的预聚过的催化剂。整个悬浮液转移至催化剂瓶中。

聚合反应

向 17 立升高压釜中加入 3kg 丙烯和 40 立升氢气, 加热至 60℃, 然后加入 15mmol 三乙基铝, 5mmol 二苯基二甲氧基硅烷 (DPMS) 和 0.05mmol 预聚过的催化剂 [Iref](按钛原子计算)。加热至 70℃ 并保持温度 25 分钟以使丙烯均聚。

丙烯均聚后, 打开放气阀降压至大气压力。

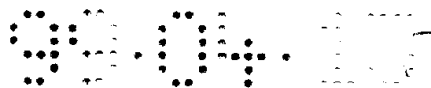
降压后以如下方法进行乙烯和丙烯的共聚反应。乙烯, 丙烯和氢气分别以 240Nl/hr, 960Nl/hr 和 5Nl/hr 的速度通入反应器中, 调节反应器的通气阀的打开程度, 使反应器中压力达到 10kg/cm<sup>-</sup>G。70℃ 下聚合反应进行 50 分钟, 加入少量乙醇终止反应, 清洗去未反应气体得到白色粉末, 在 80℃ 下减压干燥。

结果见表 1

对比实施例 2

除了共聚反应时间为 40 分钟外, 以和对比例 1 相同的方法进行丙烯和乙烯的共聚。

结果见表 1



### 对比例 3

#### 聚合反应

在 17 立升高压釜中加入 3kg 丙烯和 45 立升氢气，加热至 60℃，然后加入 15mmol 三乙基铝，5mmol DPMS 及 0.05mmol 预聚过的催化剂[Iref](按钛原子计算)。升温至 20℃，保温 25 分钟进行丙烯均聚。

丙烯均聚后，打开通气阀降至常压。降压后按如下方法进行乙烯和丙烯的共聚。乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 速度通入反应器中，调节反应器的通气阀打开的程度以使反应器中的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G，70℃下反应 50 分钟，加入少量乙醇终止聚合反应，除去反应器中未反应气体得到白色粉末，在 80℃下减压干燥。

结果见表 1

### 对比例 4

除了共聚反应时间为 40 分钟以外按对比例 3 相同的方法进行共聚反应。

结果见表 1

### 对比例 5

除了不进行乙烯和丙烯的共聚之外，按对比例 1 进行聚合反应  
结果见表 1

表 1

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[ $\eta$ ] dl/g
实施例 1	30,200	105	0.46	0.7	—	—
实施例 2	31,900	51	0.47	0.6	—	—
实施例 3	31,100	25	0.47	0.6	—	—
实施例 4	36,200	48	0.46	8.9	40.2	6.8
实施例 5	36,700	45	0.45	10.2	46.2	7.2
实施例 6	37,400	24	0.46	9.1	36.2	6.8
实施例 7	36,400	9	0.45	9.5	38.2	7.0
对比例 1	51,500	46	0.43	12.0	40.5	2.2
对比例 2	47,600	50	0.43	8.7	38.8	2.1
对比例 3	50,000	43	0.43	10.6	39.4	4.8
对比例 4	47,200	46	0.43	8.3	38.6	4.5
对比例 5	40,000	96	0.46	2.2	—	—

表 1(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>5</sub> ] (%)	[M <sub>3</sub> ] (%)			
实施例 1	—	96.0	98.9	0.25	—	—	—
实施例 2	—	96.4	98.3	0.27	—	—	—
实施例 3	—	96.9	98.3	0.25	—	—	—
实施例 4	0.8	94.4	98.8	0.32	17,100	118	7.0
实施例 5	1.2	94.3	98.6	0.31	16,600	115	7.6
实施例 6	0.8	94.7	98.8	0.28	16,300	115	7.7
实施例 7	0.9	94.9	98.8	0.30	16,000	114	8.0
对比例 1	2.4	89.8	96.2	0.35	14,000	108	3.5
对比例 2	2.2	89.6	96.8	0.35	14,300	110	2.7
对比例 3	2.7	89.6	96.2	0.37	14,600	110	4.8
对比例 4	2.5	89.7	96.7	0.34	14,900	111	4.3
对比例 5	—	90.5	96.8	0.27	—	—	—



## 实施例 8

### 丙烯嵌段共聚物的制备

#### 预聚过的催化剂(I-2)的制备

在氧气保护下,在一个装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中加入 100ml 纯化己烷,10mmol 三乙基铝,2.0mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷(IPAMP)和 1.0mmol 固体钛催化剂组分(A)(按钛原子计算)。然后以 3.2l/hr 的速度通入丙烯 1 小时,聚合反应温度为 20℃。

丙烷通完后,用氮气清洗反应器,除去上层清液,加入纯化己烷洗涤,洗涤操作重复二次,得到悬浮于纯化己烷中的预聚过的催化剂(I-2)。悬浮液全部储存在催化剂瓶中。

#### 聚合反应

在 17 立升高压釜中加入 3kg 丙烯和 50 升氢气,加热至 60℃,然后加入 15mmol 三乙基铝。15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)和 0.05 mmol 预聚过的催化剂[I-2](按钛原子算)。升温至 70℃,保温 40 分钟以进行丙烯均聚反应。

均聚反应后,打开通气阀降至常压。降压后按如下方法进行乙烯和丙烯的共聚反应。乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 速度通入反应器中,调节反应器阀门的开展程度,以使其中的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。70℃下反应进行 80 分钟,加入少量乙醇终止反应,清洗去未反应的气体。

结果见表 2

## 实施例 9

### 丙烯嵌段共聚物的制备

除了乙烯和丙烯的通入速度分别为 450Nl/hr 和 750Nl/hr 外,按实施例 8 相同的方法进行聚合反应。

结果见表 2



### 实施例 10

#### 丙烯嵌段共聚物的制备

除了丙烯均聚反应中加入氢气的量为 20 升，丙烯均聚反应时间改为 50 分钟外，按实施例 8 相同的方法进行聚合进行反应。

结果见表 2

### 实施例 11

#### 丙烯嵌段共聚物的制备

除了丙烯均聚反应中加入氢气量为 8 升和均聚反应时间改为 50 分钟以外按实施例 8 相同的方法进行聚合反应。

结果见表 2

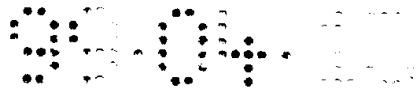
表 2

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[η] dl/g
实施例 8	34.700	50	0.45	8.4	40.1	6.6
实施例 9	35.100	48	0.44	10.0	46.2	7.0
实施例 10	34.700	27	0.46	8.5	37.0	6.8
实施例 11	35.000	11	0.44	8.9	40.3	7.0

表 2(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>5</sub> ] (%)	[M <sub>3</sub> ] (%)			
实施例 8	0.8	94.5	99.0	0.27	17,000	117	7.2
实施例 9	1.4	94.2	99.1	0.31	16,700	115	7.5
实施例 10	0.8	94.8	99.1	0.30	16,500	117	7.8
实施例 11	1.0	94.9	99.1	0.29	16,400	116	7.9

### 实施例 12



### 丙烯嵌段共聚物的制备

#### 聚合反应

在 17 立升高压釜中加入 3kg 丙烯和 40 升氢气, 加热至 60℃。然后加入 15mmol 三乙基铝, 15mmol IPAMP 和 0.05mmol 预聚过的催化剂 [I-2] (按钛原子计算)。升温至 70℃, 保温反应 40 分钟进行丙烯均聚。均聚反应后, 打开通气阀降至常压。接着按如下方法进行乙烯和丙烯的共聚反应, 乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 的速度通入反应器。调节反应器通气阀的开启程序以使反应器中的压力变为 10kg/cm<sup>2</sup>-G, 70℃下反应 80 分钟。加入少量乙醇终止反应, 清除反应器中未反应的气体。

结果见表 3

#### 实施例 13

### 丙烯嵌段共聚物的制备

除了在乙烯丙烯均聚反应中乙烯和丙烯通入聚合反应器的速率分别为 450Nl/hr 和 750Nl/hr 之外, 按实施例 12 相同的方式进行聚合反应。

结果见表 3

#### 实施例 14

### 丙烯嵌段共聚物的制备

除了在丙烯均聚反应中加入氢气量为 17 升和均聚反应时间改为 50 分钟之外, 按实施例 12 相同的方式进行聚合反应。

结果见表 3

#### 实施例 15

### 丙烯嵌段共聚物的制备

除了在丙烯均聚反应中氢气加入量为 7 升和均聚反应时间为 50 分钟之外, 按实施例 12 相同的方式进行反应。

结果见表 3

表 3

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[ $\eta$ ] dl/g
实施例 12	35,200	49	0.45	8.1	39.5	6.7
实施例 13	36,200	45	0.45	10.3	45.8	7.0
实施例 14	35,300	25	0.47	9.0	36.8	6.8
实施例 15	36,200	13	0.45	9.3	40.0	7.1

表 3(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>5</sub> ] (%)	[M <sub>3</sub> ] (%)			
实施例 12	0.9	94.4	98.8	0.27	17,100	117	7.0
实施例 13	1.2	94.3	98.6	0.33	16,500	116	7.6
实施例 14	0.9	94.6	98.6	0.29	16,200	115	7.7
实施例 15	0.9	94.9	98.8	0.29	16,200	115	8.0

## 实施例 16

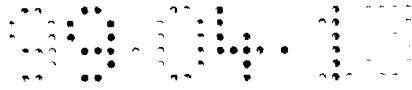
### 丙烯嵌段共聚物的制备

#### 制备固体钛催化剂组分(A—2)

将 95.2g 无水氯化镁, 442ml 癸烷和 390.6g 2-乙基己醇组成的混合物在 130℃ 下加热 2 小时, 得到均相溶液。加入 21.3g 邻苯二甲酸酐, 在 130℃ 搅拌 1 小时以溶解邻苯二甲酸酐。

均相溶液冷却至室温后, 取 7.5ml 上述溶液 1 小时内滴加至 200ml 保持在 -20℃ 下的四氯化钛中。加完后, 混合物的温度在 4 小时内升至 110℃, 然后加入 4.79ml 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基硅烷(IPAMP)。在此温度下搅拌 2 小时。

反应 2 小时后, 将混合物趁热过滤, 分离出悬浮在 275ml 四氢



化钛中的固体，将所得的悬液在 110℃ 加热 2 小时。

反应后，再热过滤分离出固体，用 110℃ 的癸烷和己烷反应复洗该固体，直至在滤液中检查不出含钛化合物。

如上制备的固体钛催化剂组分(A—2)成浆状保存在癸烷中，干燥其中一部分以分析其组成。

所获得的固体钛催化剂组分(A—2)的重量百分比组成为 2.3% 钛，62% 氯，22% 镁和 9.2% IPAMP。制备预聚过的催化剂[I—4]。

在装有搅拌器的 400ml 四颈反应器中在氢气保护下加入 100ml 纯化己烷，3mmol 三乙基铝和 1.0mmol 固体钛催化剂组分(A—2) (按钛原子计算)，然后以 3.2l/hr 的速度向反应器中通 1 小时的丙烯。聚合反应温度为 20℃。

通丙烯后，用氮气清洗反应器，除去上清液，加入纯化己烷洗涤，重复洗涤二次，得到悬浮于纯化己烷中的预聚过的催化剂[I—4]，整个悬浮液储存于催化剂瓶中。

#### 聚合反应

在 17 立升高压釜中加入 3kg 丙烯和 50 升氢气，加热至 60℃，然后加入 15mmol 三乙基铝，15mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷(IPAMP)和 0.03mmol 预聚过的催化剂[I—4] (按钛原子计算)。升温至 70℃，保温 40 分钟以使丙烯均聚。

丙烯均聚后，打开通气阀将高压釜降至常压。降压后按如下方法进行乙烯和丙烯的共聚反应。乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 速度通入反应器中，调节聚合容器通气阀开启程度，以使反应器的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。在 70℃ 下反应 80 分钟，加入少量的乙醇终止反应，清除反应器中未反应的气体。

结果见表 4

#### 实施例 17

#### 制备丙烯嵌段共聚物



除了用二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)代替 IPAMP 以外,按实施例 16 相同的方法进行聚合反应。

结果见表 4

#### 实施例 18

##### 制备丙烯嵌段共聚物

除了在乙烯与丙烯共聚反应中乙烯和丙烯分别以 450NI/hr 和 750NI/hr 的速度通入聚合反应器中以外,按实施例 16 相同的方法进行聚合。

结果见表 4

#### 实施例 19

##### 丙烯嵌段共聚物的制备

除了在丙烯均聚反应中加入氢气量为 20 升和均聚反应时间改为 50 分钟以外,按实施例 16 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 4

#### 实施例 20

##### 丙烯嵌段共聚物的制备

除了在丙烯均聚反应中加入氢气量为 8 升和均聚反应时间改为 50 分钟以外按实施例 16 相同的方法进行反应。

结果列于表 4

表 4

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[η] dl/g
实施例 16	77,600	44	0.46	8.3	38.2	6.7
实施例 17	77,200	40	0.47	8.0	37.6	6.9
实施例 18	80,200	43	0.45	10.2	45.2	7.4
实施例 19	72,400	22	0.46	8.8	38.0	6.7
实施例 20	70,000	10	0.45	8.4	39.6	7.0

表 4(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>5</sub> ] (%)	[M <sub>3</sub> ] (%)			
实施例 16	0.9	94.2	98.6	0.32	16,900	117	6.9
实施例 17	1.0	94.0	98.9	0.31	17,200	119	6.7
实施例 18	1.4	94.1	98.6	0.31	16,500	116	7.5
实施例 19	0.8	94.6	98.6	0.30	16,000	114	7.6
实施例 20	1.0	94.9	98.6	0.30	16.00	114	7.8

### 实施例 21

#### 丙烯嵌段共聚物的制备

#### 聚合反应

在 17 立升高压釜中加入 3kg 丙烯和 120 升氢气, 加热至 60℃, 然后, 加入 15mmol 三乙基铝, 15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPMS) 和 0.05mmol 预聚过的催化剂 (I) (按钛原子计算)。升温至 70℃, 使保温 35 分钟以完成丙烯的均聚反应。

丙烯均聚后, 打开高压釜上的通气阀降压至常压。

降压后按如下方法进行乙烯和丙烯的共聚。乙烯和丙烯分别 240Nl/hr 和 960Nl/hr 速度通入聚合反应器中。调节聚合容器通气阀的开启程度, 以使反应器中压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。70℃ 下进行反应 80 分钟, 加入少量乙醇终止聚合反应, 从反应器中清除未反应的气体。

结果列于表 5

### 实施例 22

#### 制备丙烯嵌段共聚物

除了在乙烯和丙烯共聚反应中乙烯和丙烯分别以 480Nl/hr 和 720Nl/hr 的速率通入聚合反应器中以外, 按实施例 21 中相同的方



法进行聚合反应。

结果列于表 5

实施例 23

### 制备丙烯嵌段共聚物

除了在丙烯均聚反应中加入氢气的量为 50 升和均聚反应时间改为 40 分钟以外，按实施例 21 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 5

实施例 24

### 制备丙烯嵌段共聚物

除了在丙烯均聚反应中加入氢气的量为 20 升和均聚反应时间改为 40 分钟外，按实施例 21 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 5

表 5

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23°C 正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[ $\eta$ ] dl/g
实施例 21	47,600	44	0.45	8.1	40.9	6.1
实施例 22	49,400	46	0.45	9.0	45.0	6.8
实施例 23	50,600	25	0.46	9.2	37.0	6.2
实施例 24	51,100	13	0.45	8.5	39.2	6.6

表 5(续)

编号	23°C 正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 °C	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸腾庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>n</sub> ] (%)	[M <sub>w</sub> ] (%)			
实施例 21	1.0	94.5	99.2	0.29	17,300	118	7.0
实施例 22	1.4	94.7	99.0	0.34	17,000	116	7.2
实施例 23	0.8	95.0	99.0	0.30	16,800	116	7.5
实施例 24	0.8	95.3	99.1	0.34	16,500	116	7.6



## 实施例 25

### 制备聚聚过的催化剂 [I-5]

在一个用氢气清洗过的 400ml 玻璃反应器中加入 200ml 纯化己烷，然后加入 20mmol 三乙基铝，4mmol 二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPMS) 和 2mmol 实施例 1 中的固体钛催化剂组分 (A) (按钛原子算)，然后以 7.3Nl/hr 的流速向反应器中通入丙烯以完成预聚反应。预聚丙烯的量为 3g/1g 固体钛催化剂组分 (A)。

预聚后，过滤混合物分离出固体，生成的固体即为预聚过的催化剂 [I-5]，它悬浮于癸烷中。

### 聚合反应

在 2-升高压釜中加入 800ml 纯化癸烷，然后在室温，丙烯气氛下再加入 0.75ml 三乙基铝，0.15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPMS) 和 0.015mmol 上面制得的预聚过的催化剂 [I-5] (按钛原子计算)。通入 1.8Nl 氢气后，在通入丙烯的条件下加热至 80°C。通入丙烯使聚合压力保持在 7 kg/cm<sup>2</sup>-G。

丙烯聚合反应进行 30 分钟后，将反应体和冷却至 60°C，解除反应釜的压力，然后通 20 分钟氮气以清除未反应的丙烯。

如上制备的聚丙烯含 1% (重量) 溶于 23°C 正癸烷可溶组分，其 23°C 正癸烷不溶组份的五元等规度为 0.980。

随后，向处于氮气保护下的系统中一次加入 20Nml 的氢气。然后在温度为 60°C，压力为 5kg/cm<sup>2</sup>-G 恒定条件下通入摩尔百分组成为 68% 丙烯和 32% 乙烯的混合气体，聚合反应进行 40 分钟。

反应结束后，在 60°C 下过滤生成的含高聚物的浆以除去液体组分，从而得到白色粉末状高聚物，在室温下用 1 己烷洗涤此粉末二次。

干燥的丙烯嵌段聚合物的产量为 210g 这样催化剂的活性为



14,000g/mmolTi。这种丙烯嵌段共聚物的熔体流动速度为 2.2g/10min。

这种嵌段共聚物的重量百分组成为 31%23℃正癸烷可溶组分和 69%23℃正癸烷不溶组分。

23℃正癸烷可溶组分的乙烯摩尔百分含量为 37%，它的特性粘度 $[\eta]$ 为 7.3dl/g。不溶于 23℃正癸烷的组分的熔体流动速度为 130g/10 分钟，它的五元等规度 $[M_5]$ 为 0.985。

#### 实施例 26

##### 制备丙烯嵌段共聚物

##### 制备预接触产物(Ib)

在氮气下，在一个装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中分别加入 100ml 纯化己烷，10mmol 三乙基铝，2.0mmol 二环戊基三甲氧基硅烷(DCPMS)和 1.0mmol 实施例 1 中制得的固体钛催化剂组分(A)(按钛原子计算)。然后混合物在 20℃下搅拌 1 小时。

接着，除去上清液，加入纯化己烷，这种洗涤操作重复二次，得到预接触产物(Ib)，将它重新悬浮于纯化己烷中，全部悬浮液保存于催化剂瓶中。

##### 聚反反应

在 17-立升高压釜中加入 3kg 聚丙烯和 45 升氢气。然后在室温下加入 15mmol 三乙基铝，15mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷(IRAMP)和 0.05mmol 预接触产物[Ib](按钛原子计算)。加热至 70℃，保温 40 分钟以完成丙烯均聚反应。

均聚反应后，打开通气阀降低高压釜中压力至常压。

降压后，按如下方法进行乙烯和丙烯共聚。乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 速度通入聚合反应器。调节通气阀的开启程度，使得反应器中压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。在 70℃下反应 80 分钟。加入少量乙醇终止聚合反应，清除反应器中未反应的气体，产生的

白色粉末在 80°C 下减压干燥。

### 实施例 27

#### 制备丙烯嵌段共聚物

##### 制备预聚过的催化剂 (Ic)

在氮气保护下，在一个装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中分别加入 100ml 纯化己烷，10mmol 三乙基铝和 2.0mmol 二叔丁基二甲氧基硅烷 (DTBMS) 和 1.0mmol 实施例 (1) 中制备的固体钛催化剂组分 (A) (按钛原子计算)。然后以 3.2l/hr 的速度通 1 小时的丙烯。聚合温度控制在 20°C。

通丙烯后，用氮气清洗反应器，除去上清液，加入纯化己烷，上述洗涤操作重复二次。得到预聚过的催化剂 [Ic] 将它重新悬浮于纯化己烷中，整个悬浮液保存在催化剂瓶中。

##### 聚合反应

在 17-升高压釜中加入 3kg 丙烯和 45 升氢气。加热至 60°C。然后分别加入 15mmol 三乙基铝，15mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷 (IPAMP) 和 0.05mmol 预聚过的催化剂 [Ic] (按钛原子计算)。升温至 70°C，保温 40 分钟完成丙烯的均聚反应。

均聚后，打开通气阀降压至大气压力。

降压后，按如下方法进行乙烯和丙烯共聚反应。乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 的速度通入聚合反应器。调节通气阀的开启程度，以使反应器的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。在 70°C 下聚合反应 50 分钟。加入少量乙醇终止反应。清除反应器中未反应气体。得到白色粉末在 80°C 下减压干燥。

结果列于表 6

### 实施例 28

#### 制备预聚过的催化剂 [Id]

除了用 DCPMS 代替 DTBMS 以外按实施例 27 相同的方法进



行预聚反应，以制备预聚过的催化剂[Id]。

### 聚合反应

除了用预聚过的催化剂[Id]代替预聚过的催化剂[Ic]，和用 2-异丙基-2-异丁基-1,3-二-甲氧基丙烷代替 IPAMP 以外，按实施例 27 相同的方法进行聚合反应。

结果表于表 6

表 6

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[η] dl/g
实施例 26	35.000	54	0.43	9.6	38.9	6.2
实施例 27	35.900	46	0.47	8.5	40.5	6.8
实施例 28	35.200	51	0.47	9.3	39.4	6.5

表 6(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸腾庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>3</sub> ] (%)	[M <sub>3</sub> ] (%)			
实施例 26	1.0	94.1	98.6	0.32	16,800	115	6.7
实施例 27	0.9	94.0	98.7	0.30	16,800	116	6.8
实施例 28	0.8	94.7	98.1	0.30	15,600	113	6.8

### 实施例 29

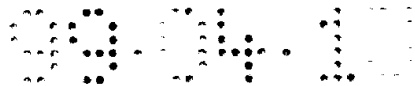
#### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 制备预接触产物[Ie]

除了用 IPAMP 代替 DCPMS 以外，重复实施例 26 中制备预接触产物(Ib)步骤。得到预接触产物[Ie]

#### 聚合反应

除了用预接触产物[Ie]代替[Ib]，用 DCPMS 代替 IPAMP 以



外，按实施例 26 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 7

### 实施例 30

#### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 制备预聚过的催化剂 [If]

除了用 IPAMP 代替 DCPMS 以外，按实施例 27 相同的方法进行预聚反应，以得到预聚过的催化剂 [If]。

#### 聚合反应

除了用预聚过的催化剂 [If] 代替预聚过的催化剂 [Ic] 和用 DTBMS 代替 IPAMP 以外，按实施例 27 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 7

### 实施例 31

#### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 制备预聚过的催化剂 [Ig]

除了用 2-异丙基-2-异丁基-1,3-二-甲氧基丙烷代替 DCPMS 以外，按实施例 27 相同的方法进行预聚反应，以得到预聚催化剂 [Ig]。

#### 聚合反应

除了用预聚过的催化剂 [Ig] 代替预聚过的催化剂 [Ic] 和用 DCPMS 代替 IPAMP 以外，按实施例 27 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 7

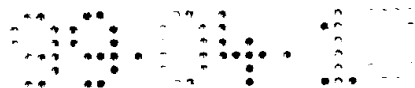


表 7

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[ $\eta$ ] dl/g
实施例 29	33,800	55	0.43	8.9	39.4	6.4
实施例 30	34,800	48	0.45	8.0	40.7	6.5
实施例 31	35,200	47	0.45	8.7	40.5	6.8

表 7(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>s</sub> ] (%)	[M <sub>3</sub> ] (%)			
实施例 29	0.7	94.1	98.8	0.30	16,500	116	6.9
实施例 30	0.9	94.3	98.8	0.30	16,900	117	6.4
实施例 31	0.7	94.5	98.1	0.32	15,700	113	7.0

### 实施例 32

#### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 聚合反应

除了用预接触产物[Ie]代替预接触产物[Ib]以外,按实施例 26 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 8

### 实施例 33

#### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 聚合反应

除了用预聚过的催化剂[Ig]代替预聚过的催化剂[Ic],和用 2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲氧基硅烷代替 IPAMP 以外,按实施例 27 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 8



表 8

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[η] dl/g
实施例 32	34,500	55	0.43	8.6	37.4	6.5
实施例 33	35,400	48	0.46	8.4	40.3	6.2

表 8(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>s</sub> ] (%)	[M <sub>2</sub> ] (%)			
实施例 32	0.8	94.0	98.7	0.26	16,600	115	6.7
实施例 33	1.0	94.0	98.2	0.29	15,700	112	6.5

### 实施例 34

#### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 预聚合反应

除了用二苯基二甲氧基硅烷代替 DTBMS 以外,按实施例 27 相同的方法进行预聚反应,以得到预聚过的催化剂 [Ih]

#### 聚合反应

除了用预聚过的催化剂 [In] 代替 [Ic],和聚合反应时间改为 35 分钟以外,按实施例 27 相同的方法进行聚合反应。

结果列于表 9

表 9

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[η] dl/g
实施例 34	45,300	49	0.47	9.0	40.2	6.0

表 9(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>2</sub> ] (%)	[M <sub>3</sub> ] (%)			
实施例 34	1.0	94.2	99.0	0.30	17,000	114	7.0

### 实施例 35

#### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 聚合反应

在 17-升高压釜中加入 3kg 丙烯和 50 升氢气, 加热至 60℃, 然后分别加入 15mmol 三乙基铝, 15mmol DTBMS 和 0.03mmol 实施例 16 中制备的预聚过的催化剂 [I4] (按钛原子计算)。升温至 70℃, 保温 40 分钟以完成丙烯的均聚反应。

上述反应后, 打开通气阀降压至常压。

降压后, 按如下方法进行丙烯和乙烯的共聚反应。乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 的速度通入聚合反应器中。调节反应器阀门的开启程序, 以使反应内的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。反应在 70℃ 下进行 80 分钟。加入少量乙醇终止聚合反应。清除反应器中未反应气体。生成的白色粉末在 80℃ 减压干燥。

结果见表 10

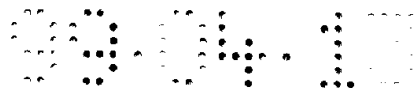
### 实施例 36

#### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 制备固体钛催化剂组分(A-2K)

除了用 4.48ml 的 2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷代替 IPAMP 以外, 重复制备固体钛催化剂组分(A-2)的步骤, 以得到固体钛催化剂组分(A-2K)。

这样得到 A-2K 的重量百分组成为 2.1% 钛, 63% 氯, 20% 镁



和 7.9% 2-异丙基-2-异丁基-1,3-二-甲氧基丙烷。

### 制备预聚过的催化剂[II]

在氮气氛保护下，向一个装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中分别加入 100ml 纯化己烷, 3mmol 三乙基铝和 1.0mmol 如上制备的固体钛催化剂组分(A-2K)(按钛原子计算)。然后以 3.5l/hr 的流速通 1 小时丙烯。聚合反应温度为 20℃。

通完丙烯后，用氢气清洗反应器，除去上层清液，加入纯化己烷，重复上述洗涤步骤二次，预聚过的催化剂[II]再将它重新悬浮于纯化己烷中，整个悬浮液保存在催化剂瓶中。

### 聚合反应

除了用预聚过的催化剂[II]代替预聚过的催化剂(Ij)和用 2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷代替 DTBMS 以外，按实施例 35 中相同的方法进行聚合反应。

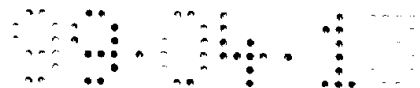
结果见表 10

表 10

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23℃正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[η] dl/g
实施例 35	75,000	43	0.46	8.7	37.2	6.7
实施例 36	73,900	48	0.45	9.0	39.2	6.4

表 10(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>n</sub> ] (%)	[M <sub>w</sub> ] (%)			
实施例 35	1.0	94.2	98.7	0.33	17,000	116	6.8
实施例 36	1.1	94.0	98.3	0.32	15,600	112	6.7



## 实施例 37

### 制备丙烯嵌段共聚物

#### 聚合反应

在一个 17 升高压釜中加入 3kg 丙烯和 45 升氢气，加热至 60℃，然后分别加入 15mmol 三乙基铝，15mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二-甲氧基丙烷(IPAMP)和 0.05mmol 实施例 1 中制备的预聚过的催化剂[I](按钛原子计算)。升温至 70℃，保温 40 分钟进行丙烯的均聚。

均聚结束后，打开高压釜通气阀降至常压。

降压后，按如下方法进行乙烯和丙烯的共聚。乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 的速度通入聚合反应。调节反应器上的通气阀的开启程度，以使反应器中的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G 70℃下反应 50 分钟，加入少量乙醇终止聚合反应，清除反应器中未反应气体。

结果列于表 11

## 实施例 138

### 丙烯嵌段共聚物

#### 聚合反应

在一个 17 升高压釜中放入 3kg 丙烯和 45 升氢气，加热至 60℃，然后分别加入 15mmol 二乙基铝，15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)和 0.05mmol 实施例 8 中制备的预聚过的催化剂[I-2](按钛原子计算)，升温至 70℃，保温 40 分钟进行丙烯的均聚反应。

均聚结束后，打开通气阀，使高压釜中压力降至常压。

降压后，按如下方法进行丙烯和乙烯的均聚。乙烯和丙烯分别以 240Nl/hr 和 960Nl/hr 的速度通入高压釜。调节高压釜通气阀的开启程度，以使釜内压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。在 70℃下聚合反应 50



分钟。加入少量乙醇终止反应，排除釜内未反应气体。

结果见表 11。

### 实施例 39

#### 制备均聚丙烯

#### 聚合反应

除了使用了实施例 8 中制得的预聚过的催化剂 [I-2] 以外，按实施例 1 中相同的方法进行聚合反应。

结果见表 11

### 实施例 40

#### 制备均聚丙烯

#### 聚合反应

除了使用了实施例 8 中制得的预过的催化剂 [I-2] 以外，按实施例 2 相同的方法进行聚合。

结果见表 11。

### 实施例 41

#### 制备均聚丙烯

#### 聚合反应

除了使用了实施例 8 中制得的预聚过的催化剂 [I-2] 和氢气用量为 8 外以外，按实施例 2 相同的方法进行聚合反应。

结果见表 11。

表 11

编号	活性 g/mol-Ti	熔体流动 速率 g/10 min	堆积比重 g/ml	23°C 正癸烷可溶组分		
				含量 wt%	乙烯含量 mol%	[ $\eta$ ] dl/g
实施例 37	35,400	46	0.45	9.6	38.6	2.5
实施例 38	36,400	52	0.45	9.1	37.0	2.3
实施例 39	31,100	112	0.46	1.0	—	—
实施例 40	29,800	56	0.47	0.8	—	—
实施例 41	29,900	29	0.47	0.8	—	—

表 11(续)

编号	23℃正癸烷不溶组分				弯曲模数 kg/cm <sup>2</sup>	热变形温度 ℃	悬臂梁式 冲击强度 kg·cm/cm
	乙烯含量 mol%	沸騰庚烷不溶组分					
		含量 wt%	[M <sub>2</sub> ] (%)	[M <sub>3</sub> ] (%)			
实施例 37	0.7	94.2	98.8	0.30	14,900	112	3.5
实施例 38	0.8	94.4	99.2	0.27	15,100	113	3.4
实施例 39	—	96.9	99.4	0.27	—	—	—
实施例 40	—	96.5	99.3	0.27	—	—	—
实施例 41	—	96.8	99.3	0.25	—	—	—

# 说明书附图

图 1

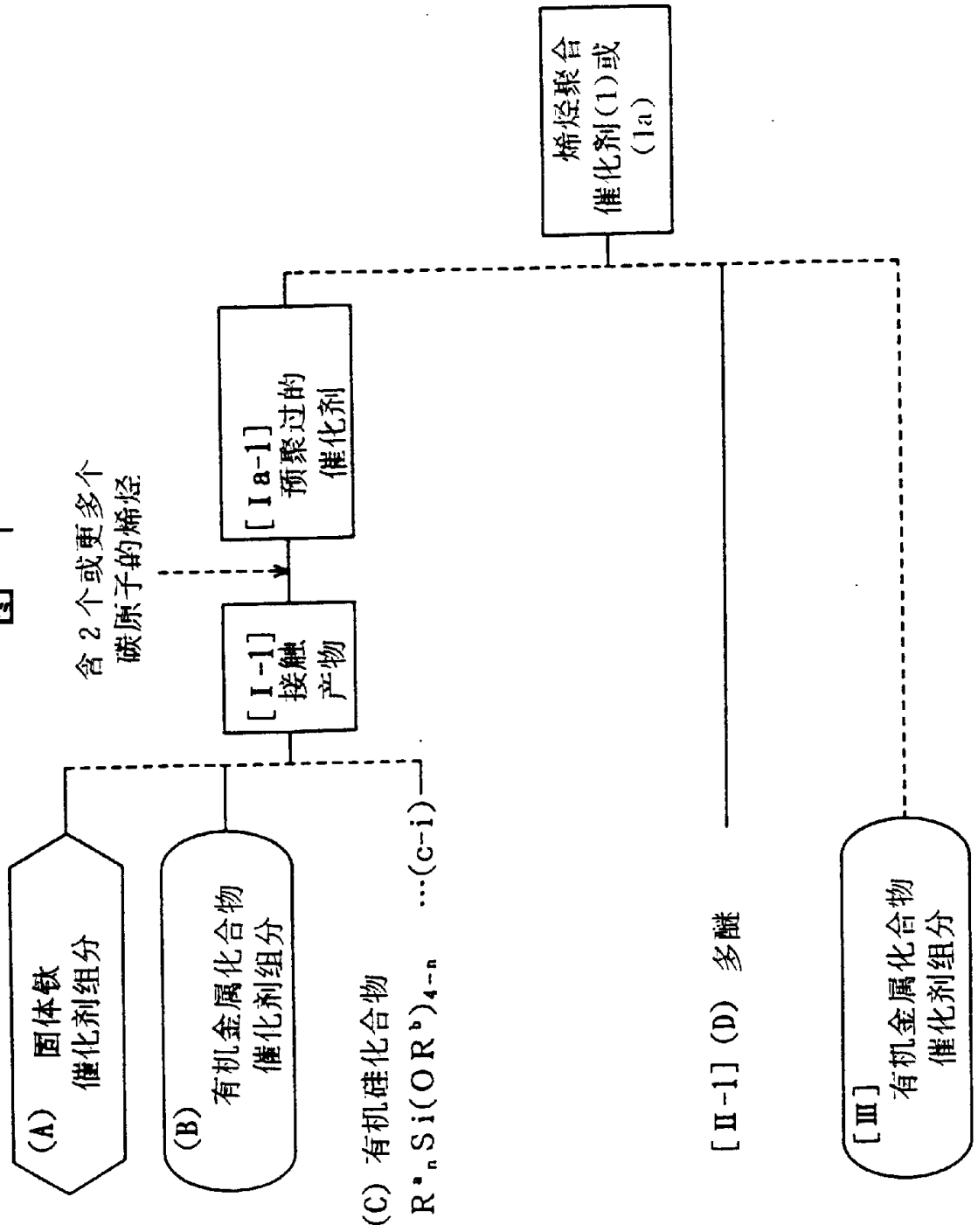


图 2

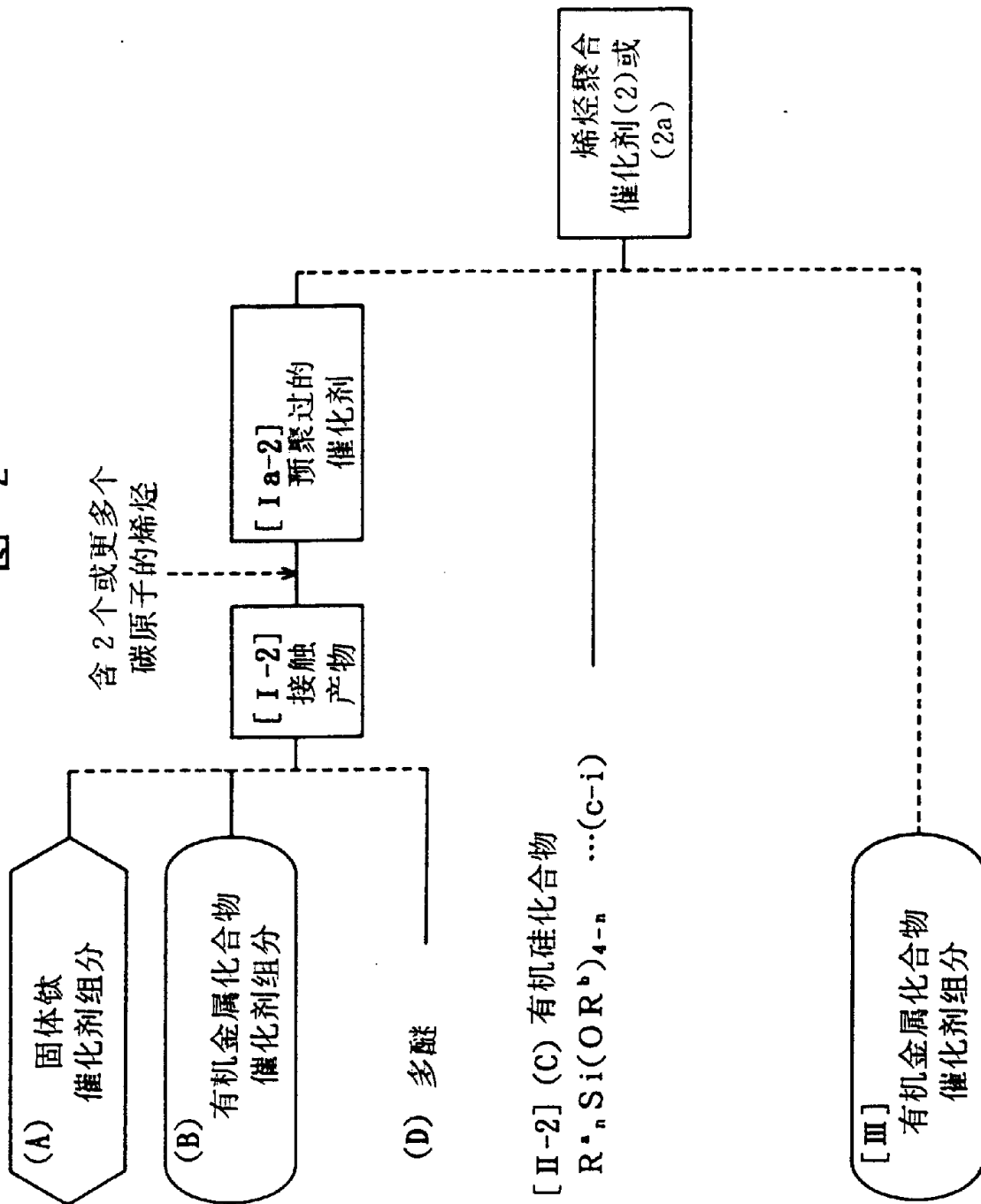


图 3

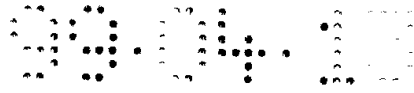
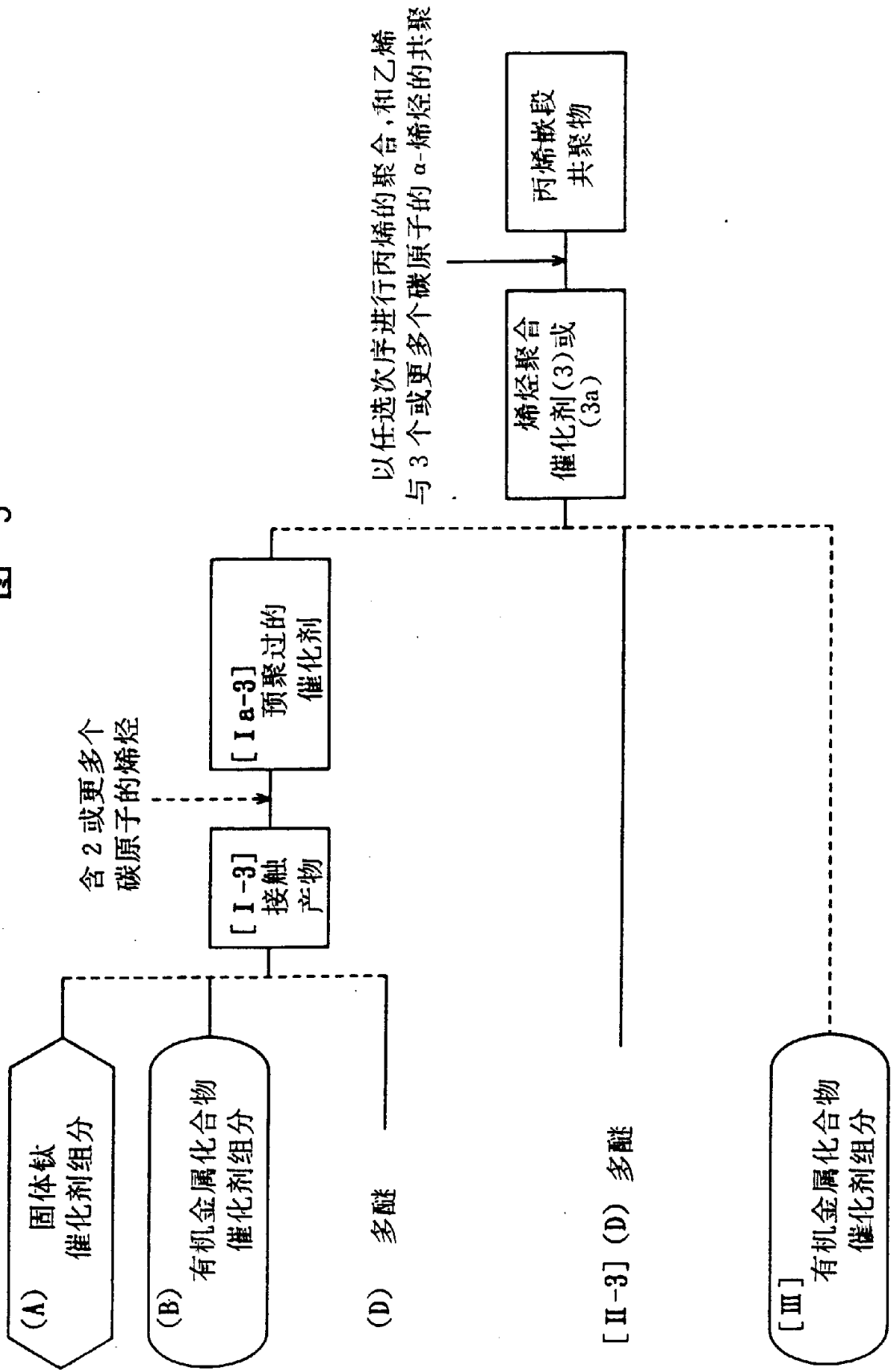


图 4

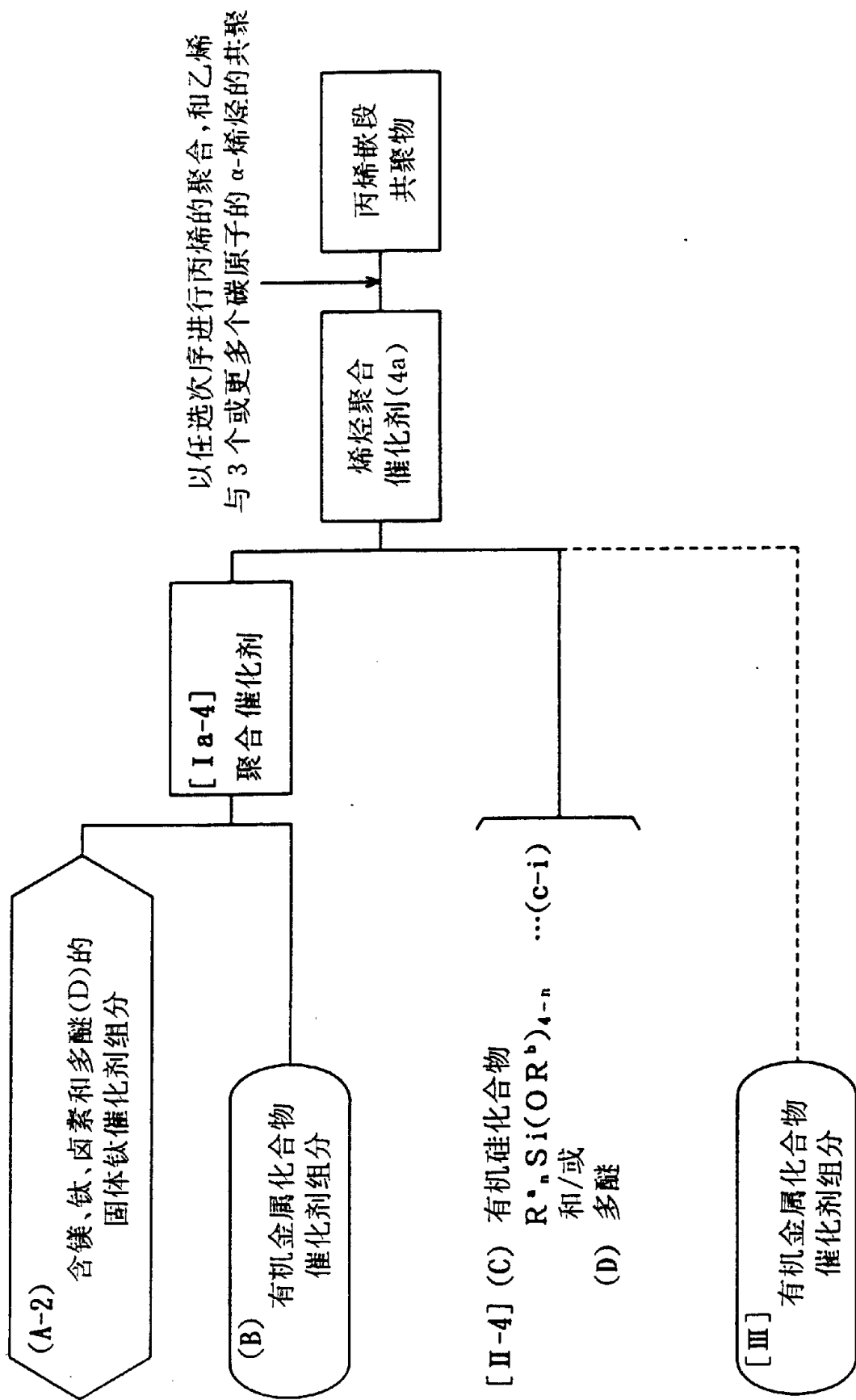


图 5

