

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F297/08

C08F 2/42

C08F 4/642 C08F 4/654

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95191444.8

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1070505C

[22] 申请日 1995.10.2

[21] 申请号 95191444.8

[30] 优先权

[32] 1994.10.5 [33] IT [31] MI94A002028

[86] 国际申请 PCT/EP95/03896 1995.10.2

[87] 国际公布 WO96/11218 英 1996.4.18

[85] 进入国家阶段日期 1996.8.1

[73] 专利权人 蒙特尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72] 发明人 G·科林纳 T·达洛科 M·加林贝蒂

E·阿尔比扎蒂 L·诺力斯蒂

[56] 参考文献

US4739015 1988. 4. 19 C08F4/28

US5280074 1994. 1. 18 C08L23/06

审查员 徐 键

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书 6 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 烯烃(共)聚合方法

[57] 摘要

一种或几种式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (式中 R 是氢或 1—10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基) 的烯烃的多步骤合法, 它包括: (A) 第一步骤合, 其中在钛 催化剂或钒催化剂存在下制备第一种烯烃聚合物; (B) 处理步骤, 其中使前述的催化剂失活, 并使金属茂化合物载于步骤 (A) 生成的烯烃聚合物上; (C) 第二步骤合, 其中一种或几种烯烃在步骤 (B) 得到的产物存在下进行聚合。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种或几种通式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, 其中 R 是氢或含 1-10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基, 所述的烯烃的多步聚合法, 其特征在于它包括:

5 (A) 第一步聚合, 其中一种或几种所述的烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 在催化剂的存在下于一个或几个反应器中聚合成烯烃均聚物或共聚物, 所述的催化剂含有烷基铝化合物与含无 $\text{M}-\pi$ 键的选自 Ti 和 V 的过渡金属 M^{I} 的化合物及活性卤化镁的固体成分间的反应产物;

10 (B) 处理步骤, 其中将第一聚合步骤 (A) 得到的产物以任何顺序:

(a) 与能使所述步骤 (A) 中存在的催化剂失活的化合物接触;

(b) 与含有至少一个 $\text{M}-\pi$ 键的选自 Ti、Zr、V 或 Hf 的过渡金属 M 的化合物和任选的烷基铝化合物接触;

15 (C) 第二步聚合, 其中一种或几种所述的烯烃在所述的处理步骤得到的产物存在下, 于一个或几个反应器中进行聚合,

步骤 (A) 所生成的聚合物的量占步骤 (A) 和 (C) 所生成的聚合物的总量的 10~90% (重量)。

20 2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (A) 所生成的烯烃均聚物或共聚物的孔隙度, 以孔隙百分数表示, 大于 5%。

3. 按照权利要求 2 所述的方法, 其中步骤 (A) 所生成的烯烃均聚物或共聚物的孔隙度, 以孔隙百分数表示, 大于 10%。

25 4. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中活性卤化镁是 MgCl_2 、过渡金属 M^{I} 的化合物选自: 卤化钛、Ti 的卤醇化物、 VCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 、V 的卤醇化物。

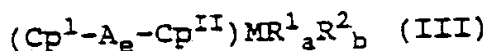
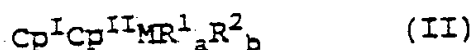
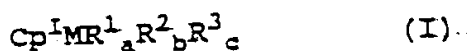
5. 按照权利要求 4 所述的方法, 其中 Ti 化合物选自: TiCl_4 、 TiCl_3 和式 $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{I}})_m\text{X}_n$ 的卤醇化物, 式中 R^{I} 是含 1-12 个碳原子的烃基或 $-\text{COR}^{\text{I}}$ 基团, X 是卤素, $(m+n)$ 是 Ti 的价数。

30 6. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中第一聚合步骤 (A) 所用的催化剂固体组分是平均直径为 10-150 μm 的球形颗粒。

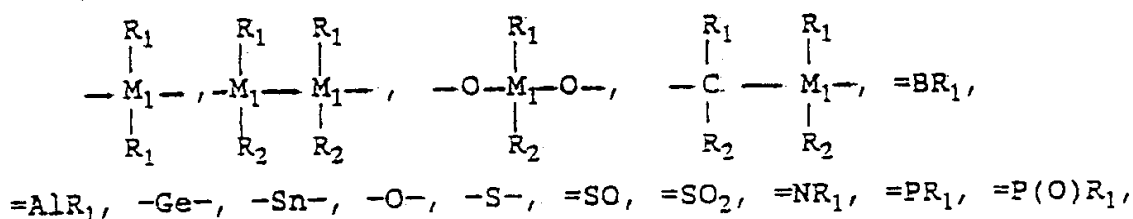
7. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中过渡金属 M 的化合物含有至少一个与金属配位的配体 L, 所述的配体 L 具有含共轭 π 电子的单环

或多环结构。

8. 按照权利要求 7 所述的方法, 其中过渡金属 M 的化合物选自:

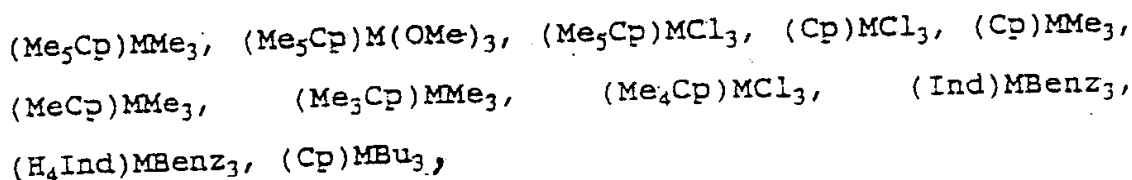


其中 M 是 Ti、V、Zr 和 Hf; Cp^{I} 和 Cp^{II} 可以相同或不同, 可为环戊二烯基基团或取代的环戊二烯基基团; 在所述的环戊二烯基基团上的两个或多个取代基可以形成一个或多个含 4-6 个碳原子的环; R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不相同, 可为氢原子、卤素、含 1-20 个碳原子的烷基或烷氧基、芳基、含 6-20 个碳原子的烷芳基或芳烷基, 含 1-20 个碳原子的酰氧基、烯丙基、含硅原子的取代基; A 是链烯基桥或选自具有下列结构的基团:



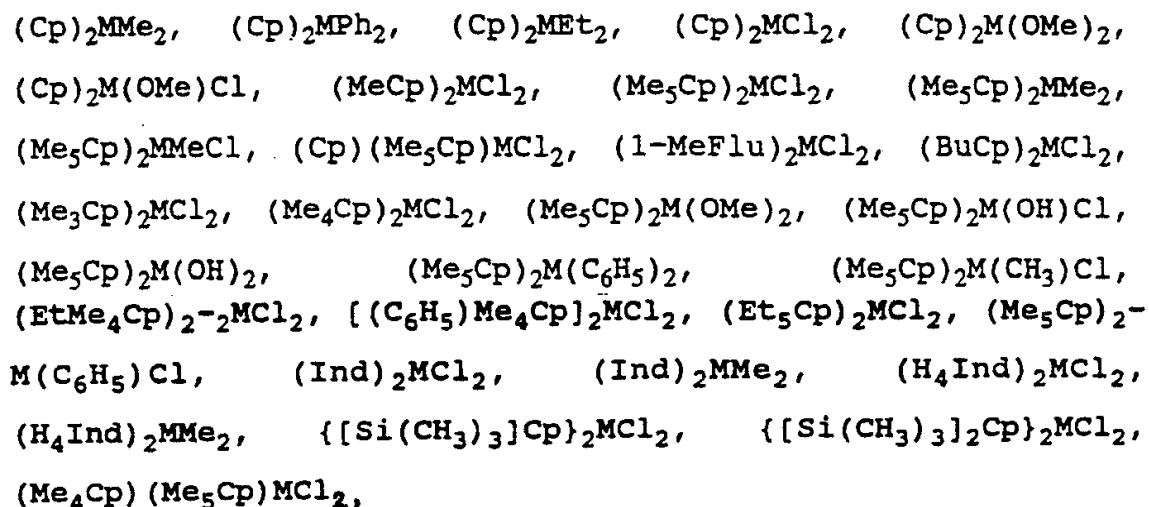
其中 M_1 是 Si、Ge 或 Sn, R_1 和 R_2 可以相同或不相同, 可为含 1-4 个碳原子的烷基或含 6-10 个碳原子的芳基; a、b、c 独立地是 0-4 的整数; e 是 1-6 的整数, 两个或几个 R^1 、 R^2 和 R^3 基团可以形成一个环。

9. 按照权利要求 7 所述的方法, 其中过渡金属化合物选自具有下列结构的化合物:



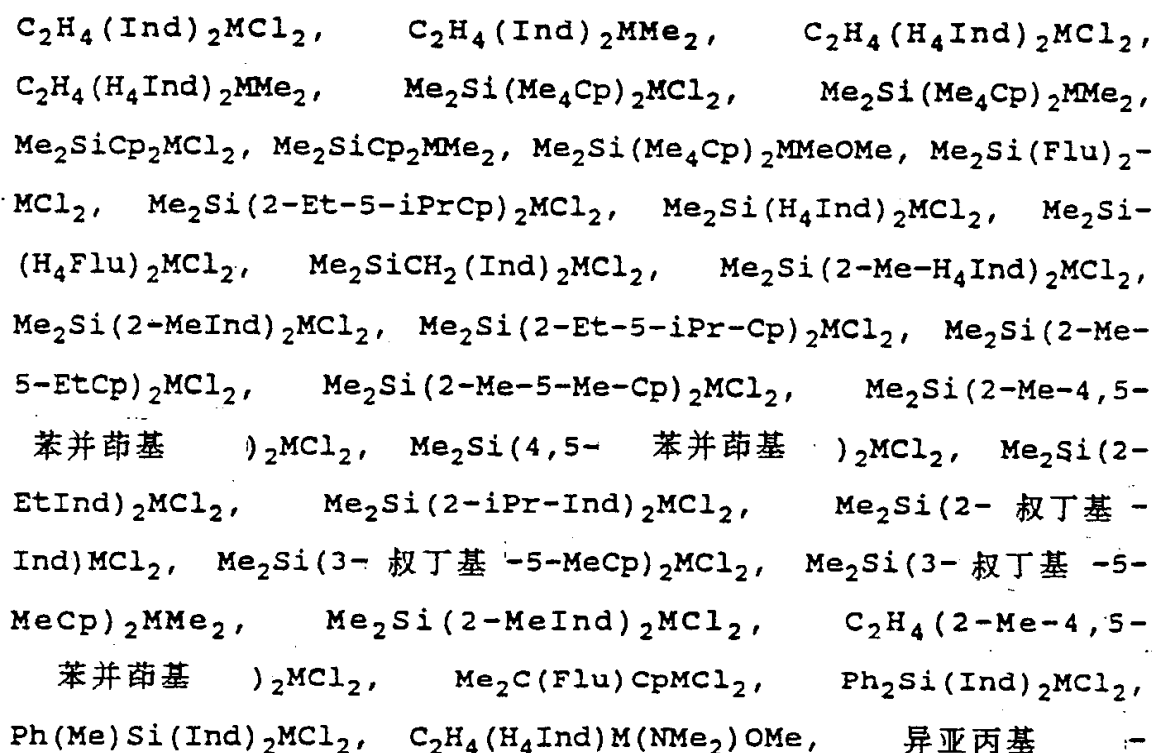
上述简化式中符号的意义如下: Me = 甲基、Et = 乙基、iPr = 异丙基、Bu = 丁基、Ph = 苯基、Cp = 环戊二烯基、Ind = 茚基、 H_4Ind = 4, 5, 6, 7-四氢茚基、Flu = 芴基、Benz = 苯甲基、M = Ti、Zr 或 Hf。

10. 按照权利要求 7 所述的方法, 其中过渡金属化合物选自具有下列结构的化合物:



上述简化式中符号的意义如下: Me = 甲基、Et = 乙基、iPr = 异丙基、Bu = 丁基、Ph = 苯基、Cp = 环戊二烯基、Ind = 茚基、H₄Ind = 4, 5, 6, 7-四氢茚基、Flu = 芴基、Benz = 苯甲基、M = Ti、Zr 或 Hf.

11. 按照权利要求 7 所述的方法, 其中过渡金属化合物选自具有下列结构的化合物:



(3-叔丁基-Cp)(Flu)MCl₂, Me₂C(Me₄Cp)(MeCp)MCl₂,
 MeSi(Ind)₂MCl₂, Me₂Si(Ind)₂MMe₂, Me₂Si(Me₄Cp)₂MCl(OEt),
 C₂H₄(Ind)₂M(NMe₂)₂, C₂H₄(Me₄Cp)₂MCl₂, C₂Me₄(Ind)₂MCl₂,
 Me₂Si(3-Me-Ind)₂MCl₂, C₂H₄(2-Me-Ind)₂MCl₂, C₂H₄(3-Me-
 Ind)₂MCl₂, C₂H₄(4,7-Me₂-Ind)₂MCl₂, C₂H₄(5,6-Me₂-Ind)₂MCl₂,
 5 C₂H₄(2,4,7-Me₃Ind)₂MCl₂, C₂H₄(3,4,7-Me₃Ind)₂MCl₂, C₂H₄(2-Me-
 H₄Ind)₂MCl₂, C₂H₄(4,7-Me₂-H₄Ind)₂MCl₂, C₂H₄(2,4,7-Me₃-
 H₄Ind)₂-MCl₂, Me₂Si(4,7-Me₂-Ind)₂MCl₂, Me₂Si(5,6-Me₂-
 Ind)₂MCl₂, Me₂Si(2,4,7-Me₃-H₄Ind)₂MCl₂,

10 上述简化式中符号的意义如下: Me = 甲基、Et = 乙基、iPr = 异
 丙基、Bu = 丁基、Ph = 苯基、Cp = 环戊二烯基、Ind = 茚基、H₄Ind =
 4, 5, 6, 7-四氢茚基、Flu = 芴基、Benz = 苯甲基、M = Ti、Zr 或
 Hf.

12. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中第一聚合步骤 (A) 中所用
 15 的催化剂含有烷基铝化合物、作为外电子给体的给电子化合物与含有至
 少一种选自 Ti 和 V, 并且不含 M^I-π键的过渡金属 M^I的化合物、活性卤
 化镁和作为内电子给体的给电子化合物的固体组分之间的反应产物。

13. 按照权利要求 12 所述的方法, 其中作为外电子给体的电子给化
 合物选自通式 R₁R₂Si(OR)₂的硅化合物, 式中 R¹和 R²可以相同的或不同,
 20 可为 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基, R 是 1-4 个碳原子的烷基。

14. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中能使步骤 (A) 中所用催
 化剂失活的化合物选自: CO、COS、CS₂、CO₂、O₂、炔系化合物、丙二
 烯系化合物和通式为 R_{y-1}XH 的化合物, 式中 R 是氢或含 1-10 个碳原
 子的烃基, X 是 O、N 或 S, y 是 X 的价数。

25 15. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中能使步骤 (A) 的催化剂
 失活的化合物是水。

16. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (B) 中将第一聚
 合步骤 (A) 得到的产物:

(a) 与含有具失活作用的化合物的脂族烃类溶剂的溶液、悬浮
 30 液或分散液接触, 这种化合物与 M^I的摩尔比大于 50; 和

(b) 用溶液处理, 该溶液含有过渡金属 M 的化合物和烷基铝化
 合物、该铝氧烷化合物选自三烷基铝, 其中烷基具有 1-12 个碳原子,

和含有重复单元 $-(R_4)AlO-$ 的线型或环状铝氧烷化合物, 式中 R_4 是 1-12 个碳原子的烷基或 6-10 个碳原子的环烷基或芳基, 所述的铝氧烷化合物含有 1-50 个重复单元。

17. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中在聚合步骤 (C) 期间, 至少有一个反应器要加入处理步骤 (B) 得到的产物以及同时或分别加入烷基铝化合物, 该烷基铝化合物选自三烷基铝, 其中烷基具有 1-12 个碳原子, 和含有重复单元 $-(R_4)AlO-$ 的线型或环状铝氧烷化合物, 式中 R_4 是 1-12 个碳原子的烷基或 6-10 个碳原子的环烷基或芳基, 所述的铝氧烷化合物含有 1-50 个重复单元。

18. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中聚合步骤 (A) 在液相中进行, 所述的液相由烃溶剂或一种或几种烯烃 $CH_2=CHR$ 组成; 且其中聚合步骤 (C) 在至少一个流化床或机械搅拌床的气相反应器中进行。

19. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (A) 和 (C) 的聚合都在流化床或机械搅拌床的气相反应器中进行。

20. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中处理步骤 (B) 在气相环管反应器中进行。

21. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (A) 所生成的聚合物的量占步骤 (A) 和 (C) 所生成的聚合物的总量的 20-80% (重量)。

22. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于它包括:

(A) 第一聚合步骤, 其中丙烯有或没有乙烯和/或一种或几种烯烃 $CH_2=CHR^{II}$, 式中 R^{II} 是含 2-10 个碳原子的烃基, 于一个或几个反应器中在含有烷基铝化合物, 有或没有作为外电子给体的电子给体化合物, 与含有至少一种选自钛和钒的并且不含 $M^I-\pi$ 键的过渡金属 M^I 的化合物、活性卤化镁和有或没有一种作为内电子给体的电子给体化合物的固态组分反应产物的催化剂存在下聚合, 得到烯烃聚合物, 该聚合物的多孔性大于 10%, 以孔隙率表示, 由乙烯和/或 $CH_2=CHR^{II}$ 构成的单元含量小于 20% (重量), 由丙烯构成的单元含量大于 80% (重量), 在二甲苯中的不溶解度大于 60%;

(B) 处理步骤, 其中将所述的步骤 (A) 得到的产物以任何顺序:

(a) 与能使步骤 (A) 中的催化剂失活的化合物接触;

(b) 与含有至少一个 $M-\pi$ 键的选自 Ti、Zr、V 或 Hf 的过渡金属 M 的化合物相接触, 还可以与烷基铝化合物相接触;

10:12:28 00:03:59

(C) 第二聚合步骤, 其中一种或几种烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, 式中 R 是氢或含 1-10 个碳原子的烷基, 环烷基或芳基, 于 1 个或几个反应器中在步骤 (B) 中得到的产物存在下聚合, 得到基本上是非晶的烯烃 (共) 聚合物, 其量占步骤 (A) 和 (C) 生成的聚合物总量的 20-80 % (重量)。

说明书

5

烯烃（共）聚合方法

本发明涉及在两个或多个反应器中进行的烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ （其中 R 是氢或含 1 - 10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基）的多步聚合的方法。在至少一个反应器中，一种或几种所述的烯烃在含有烷基铝化合物与载于活性卤化镁上的 Ti 和 / 或 V 化合物的反应产物的催化剂存在下
10 进行聚合得到烯烃聚合物。在至少一个其它反应器中，一旦第一个反应器中的催化剂体系失活，一种或几种所述的烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 就在通过将所述的烯烃聚合物与含有至少一个 $\text{M} - \pi$ 键的过渡金属 M 的化合物接触而得到的产物存在下进行聚合，直接在反应器中得到新的聚合物组合
15 物。

在两个或几个反应器中进行的烯烃多步聚合工艺，在专利文献中是熟知的，并且在工业实践中具有特别的意义。因为在任一反应器中，有可能独立地变更工艺参数如温度、压力、单体类型和浓度、氢或其它分子量调节剂的浓度，所以多步聚合在控制最终产物的组成和性能方面比
20 一步聚合法灵活得多。

通常进行多步聚合时，是在不同的步骤 / 反应器中应用同样的催化剂：在一个反应器中得到的产物出料后直接送至下一步骤 / 反应器，而不改变催化剂的性质。

多步法可用于例如制备宽分子量分布（MWD）的烯烃（共）聚合物，
25 方法是在不同的反应器中生成各种不同分子量的聚合物种。在各个反应器中的分子量，也可以说最终产物的 MWD 的范围，通常可以用不同浓度的分子量调节剂（优选为氢）控制。通过丙烯和丙烯与乙烯的混合物的顺序聚合法，多步法也可用来制备高抗冲的丙烯共聚物。在第一步中，丙烯均聚或与少量乙烯和 / 或含 4 - 10 个碳原子的烯烃共聚得到立体
30 规整的聚合物；在第二步中，乙烯和丙烯的混合物在第一步时得到的含催化剂的聚合物存在下聚合，得到冲击强度改进的聚丙烯组合物。

这类工艺在例如美国专利 4, 521, 566 中有叙述。在所述的专利中，

具有高冲击强度的聚丙烯组合物是用多步法制备的，该方法包括至少有一步是丙烯的均聚和至少有一步是乙烯/丙烯混合物的聚合，这两步聚合都是在含有载于活性卤化镁上的钛化合物的催化剂存在下进行的。

欧洲专利申请EP - A - 433989描述了一种制备含有20 - 99% (重量) 其中包含至少95% (重量) 丙烯单元的结晶(共)聚合物和1 - 80% (重量) 其中包含20 - 90% (重量) 乙烯单元的非晶乙烯/丙烯共聚物的聚丙烯组合物的方法。该方法分两步进行：第一步在液态丙烯中进行，生成结晶丙烯(共)聚合物；第二步在烃溶剂中进行，生成非晶乙烯/丙烯共聚物。在两个步骤中，所用的催化剂都是由手性金属茂和铝氧烷组成的催化剂。

欧洲专利申请EP - A - 433990描述了用二步法制备与EP - A - 433989所述相似的以丙烯为基础的聚合物组合物，其中结晶丙烯(共)聚合物是在第一步中于液态丙烯中聚合而制得的，而非晶乙烯/丙烯共聚物是在第二步中通过气相聚合而制得的。同样，两个反应器中都使用同样的由手性金属茂和铝氧烷组成的催化剂。

德国专利申请DE 4130429描述了一种完全在气相中进行的制备嵌段共聚物的多步法。在第一步中制备由丙烯均聚物或共聚物组成的母体，其量为总产物的45 - 95% (重量)；第二步在前面所述的聚丙烯母体及包含在其中的催化剂存在下制备含0.1 - 79.9% (重量) 乙烯单元的乙烯/ α -烯烃的共聚物，其量为总产物的5 - 55% (重量)。上述两步中都是用同样的金属茂催化剂在气相中进行聚合。

现有技术的这些方法有许多不足，其中之一在于在不同的工艺步骤中应用相同的催化剂，因而在各个步骤所得产物的特性并不总是最佳的。例如，在用钛催化剂的多步法制备非均相共聚物的情况下，第二步制得的橡胶状共聚物的性能就较差。事实上，已经知道用钛催化剂制成的乙烯/丙烯共聚物含有较长的相同单体单元的链段，所以产物的弹性就较差。

现已发现，在多步法的不同步骤中使用不同的催化剂体系有可能制得宽范围的烯烃聚合物组合物。具体地说，本发明的方法包括：第一步在钛催化剂或钒催化剂的存在下制备烯烃聚合物；第二步是使第一步所用的催化剂失活；第三步是在所述的烯烃聚合物以及含至少一个M - π 键的选自Ti、Zr、V或Hf的过渡金属M的化合物和/或其反应产

物的存在下，使一种或几种烯烃聚合，所述的烯烃可以与第一步中聚合的烯烃相同或不同。

本发明方法的特征在于它包括：

5 (A) 第一步聚合，其中一种或几种所述的烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 在催化剂的存在下于一个或几个反应器中聚合成烯烃均聚物或共聚物，所述的催化剂含有烷基铝化合物与含无 $\text{M} - \pi$ 键的选自 Ti 和 V 的过渡金属 M^{I} 的化合物及活性卤化镁的固体成分间的反应产物；

(B) 处理步骤，其中将第一聚合步骤 (A) 得到的产物以任何顺序：

10 (a) 与能使所述步骤 (A) 中存在的催化剂失活的化合物接触；

(b) 与含有至少一个 $\text{M} - \pi$ 键的选自 Ti、Zr、V 或 Hf 的过渡金属 M 的化合物和任选的烷基铝化合物接触；

15 (C) 第二步聚合，其中一种或几种所述的烯烃在所述的处理步骤得到的产物存在下，于一个或几个反应器中进行聚合。

在一个优选的具体实施方案中，第一聚合步骤 (A) 中制得的均聚物或共聚物具有多孔性，按孔隙率 % 表示，大于 5 %，优选大于 10 %，更优选大于 15 %。

20 最好，第一聚合步骤 (A) 制得的聚合物具有大孔性的特征。通常，所述的聚合物中 40 % 以上的孔隙的孔径大于 $10000 \text{ \AA}$ 。

以孔隙率表示的多孔性和孔径分布由下述的汞法测定。

当在步骤 (C) 中制备橡胶状共聚物时，在第一聚合步骤 (A) 所制得的聚合物的多孔性，使得它能在气相中反应而不会有特别的问题。

25 第一聚合步骤 (A) 得到的聚合物的量通常大于 $1000 \text{ g} / \text{g}$ 固体组分，优选大于 $2000 \text{ g} / \text{g}$ ，更优选大于 $3000 \text{ g} / \text{g}$ 。

第一聚合步骤 (A) 得到的聚合物的量优选占步骤 (A) 和 (C) 中得到的聚合物总量的 10 - 90 % (重量)，更优选为 20 - 80 % (重量)。

第一聚合步骤 (A) 中所用的催化剂含有下列两组分间的反应产物：

30 (i) 一种含有选自 Ti 和 V 的并不含 $\text{M}^{\text{I}} - \pi$ 键的过渡金属 M^{I} 的化合物的载于活性卤化镁上的固体组分。该固体组分也可含有给电子化合物 (内电子给体)。一般地说，当固体组分是用作丙烯、1 - 丁烯和

类似的 α -烯烃的立体规整聚合的催化剂时要用内电子给体，此时需要较高的立体规整性，以便得到全同指数高于 90 的聚合物。

(ii) 一种烷基铝化合物和任选的一种电子给体化合物（外电子给体）。

- 5 当在第一步聚合 (I) 中制备立体规整聚合物，例如高全同指数的丙烯聚合物时，外电子给体用来赋予催化剂必要的立体规整性。但是，当用如欧洲专利 EP - A - 361493 所述的二醚类作为内电子给体时，催化剂本身的立体规整性已足够高，因此需要外电子给体。

- 10 活性卤化镁，优选为 $MgCl_2$ ，用作 Ziegler-Natta 催化剂的载体，这在专利文献中已广为人知。美国专利 4,298,718 和 4,495,338 首先报道将这些化合物用于 Ziegler-Natta 催化剂中。由这些专利可知，用作烯烃聚合催化剂组分的载体或助载体的活性卤化镁可以通过 X-射线谱来表征，在该 X-射线谱图中通常在非活化卤化物谱图中出现的最强衍射线的强度已减弱，并被卤素置换，卤素的最高强度位置与最强衍射线位置相比，向更低的衍射角方向移动。

过渡金属 M^I 的化合物最好选自：卤化钛、卤素-钛的醇化物、 VCl_3 、 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、卤素-钒的醇化物。

- 20 在钛的化合物中，优选的是 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 和式 $Ti(OR^I)_mX_n$ 的卤素-钛的醇化物，式中 R^I 是含 1-12 个碳原子的烷基或 COR^I 基团，X 是卤素， $(m+n)$ 是钛的价数。

催化剂组分 (i) 最好是平均直径约 10-150 μm 的球形颗粒。制备呈球形颗粒的所述组分的适合方法可参见例如专利 EP - A - 395083、EP - A - 553805、EP - A - 553806，这些专利的有关制备方法和产物表征的内容均在此作为参考文献。

- 25 内电子给体的实例包括专利 EP - A - 361493、EP - A - 361494、EP - A - 362705 和 EP - A - 451645 所述的醚类、酯类，特别是多羧酸的酯类、胺类、酮类和 1,3-二醚类。

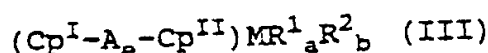
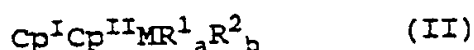
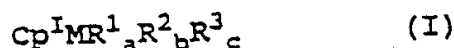
- 30 烷基铝化合物 (ii) 通常选自三烷基铝化合物，例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可以用三烷基铝与烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物的混合物如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$ 。

外电子给体可以与内电子给体相同或不同。当内电子给体是多羧酸

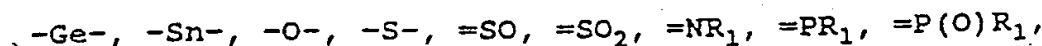
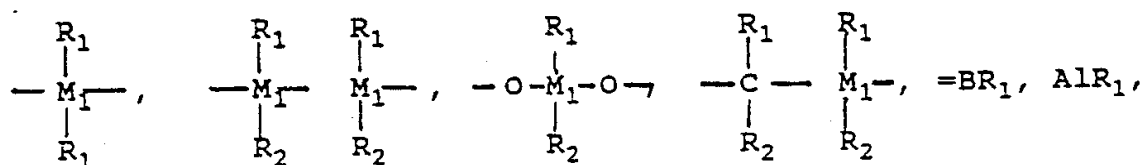
的酯如邻苯二甲酸酯时，外电子给体最好选自式 $R_1, R_2Si(OR)_2$ 的硅化合物，式中 R_1 和 R_2 是含 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基， R 是 1-4 个碳原子的烷基。这种硅烷的实例有甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷。

在处理步骤 (b) 中所用的过渡金属 M 的化合物是选自含有至少一个 $M-\pi$ 键的 Ti、V、Zr 和 Hf 的化合物。最好，所述的化合物含有至少一个具有含共轭 π 电子的单环或多环结构，并与金属 M 配位的配体 L 。

所述的 Ti、V、Zr 或 Hf 的化合物最好选自具有下列结构的组分：



其中 M 是 Ti、V、Zr 和 Hf； Cp^I 和 Cp^{II} 可以相同或不同，可为环戊二烯基基团或取代的环戊二烯基基团；在所述的环戊二烯基基团上的两个或多个取代基可以形成一个或多个含 4-6 个碳原子的环； R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不相同，可为氢原子、卤素、含 1-20 个碳原子的烷基或烷氧基、芳基、含 6-20 个碳原子的烷芳基或芳烷基，含 1-20 个碳原子的酰氧基、烯丙基、含硅原子的取代基； A 是链烯基桥或选自具有下列结构的基团：



其中 M_1 是 Si、Ge 或 Sn； R_1 和 R_2 可以相同或不相同，可为含 1-4 个碳原子的烷基或含 6-10 个碳原子的芳基； a 、 b 、 c 独立地是 0-4 的整数； e 是 1-6 的整数，两个或几个 R^1 、 R^2 和 R^3 基团可以形成一个环。

当 Cp 基团被取代时，取代基最好是含 1-20 个碳原子的烷基。

式 (I) 的代表性化合物包括：

$(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MMe}_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{M}(\text{OMe})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MCl}_3$, $(\text{Cp})\text{MCl}_3$, $(\text{Cp})\text{MMe}_3$,
 $(\text{MeCp})\text{MMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Cp})\text{MMe}_3$, $(\text{Me}_4\text{Cp})\text{MCl}_3$, $(\text{Ind})\text{MBenz}_3$, $(\text{H}_4\text{Ind})\text{MBenz}_3$,
 $(\text{Cp})\text{MBu}_3$.

5

式 (II) 的代表性化合物包括 :

10 $(\text{Cp})_2\text{MMe}_2$, $(\text{Cp})_2\text{MPh}_2$, $(\text{Cp})_2\text{MMe}_2$, $(\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $(\text{Cp})_2\text{M}(\text{OMe})_2$,
 $(\text{Cp})_2\text{M}(\text{OMe})\text{Cl}$, $(\text{MeCp})_2\text{MCl}_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{MMe}_2$,
 $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{MMeCl}$, $(\text{Cp})(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MCl}_2$, $(1\text{-MeFlu})_2\text{MCl}_2$, $(\text{BuCp})_2\text{MCl}_2$,
 $(\text{Me}_3\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{OMe})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{OH})\text{Cl}$,
 $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{OH})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{CH}_3)\text{Cl}$,
 $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Me}_4\text{Cp}]_2\text{MCl}_2$, $(\text{Et}_5\text{Cp})_2\text{MCl}_2$,
 $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$, $(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$, $(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
15 $(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MMe}_2$, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}]_2\text{MCl}_2$, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cp}]_2\text{MCl}_2$,
 $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MCl}_2$.

式 (III) 的代表性化合物包括 :

20 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MMe}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MMeOMe}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-5-iPrCp})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Flu})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCH}_2(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-5-iPr-Cp})_2\text{MCl}_2$,
25 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-EtCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-Me-Cp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5- 茚并萘基 })_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(4,5- 茚并萘基)_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-EtInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-iPr-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-叔丁基-Ind})\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-叔丁基-5-MeCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-叔丁基-5-MeCp})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-4,5- 茚并萘基 })_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})\text{CpMCl}_2$, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
30 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})\text{M}(\text{NMe}_2)\text{OMe}$, 异亚丙基 $-(3\text{-叔丁基-Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$,

- $\text{Me}_2\text{C}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{MeCp})\text{MCl}_2$, $\text{MeSi}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}(\text{OEt})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{Me}_4(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 5 $\text{C}_2\text{H}_4(3\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(5,6\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(3,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(5,6\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,4,7\text{-Me}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$.

10

上述简化式中符号的意义如下：Me = 甲基、Et = 乙基、iPr = 异丙基、Bu = 丁基、Ph = 苯基、Cp = 环戊二烯基、Ind = 茚基、H₄Ind = 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基、Flu = 苄基、Benz = 苯甲基、M = Ti、Zr 或 Hf，优选为 Zr。

- 15 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ 型化合物及其制法可分别参见欧洲专利申请 EP - A - 485822 和 485820，这些专利的内容在此作为参考。

- $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-叔丁基-5-MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-苯并茚基})\text{ZrCl}_2$ 型化合物及其制法可分别参见美国专利 5, 132, 262 和欧洲专利申请 EP - A - 549900，这些专利的内容在此作为参考。

- 20 第一聚合步骤 (A) 可以在一个或多个反应器中于液相或气相中进行。液相可由惰性烃类溶剂组成 (悬浮法)，也可由一种或几种烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 组成 (液态单体法)。气相聚合可以在熟知的流化床或机械搅拌床中进行。

- 25 处理步骤 (B) 最好分两步进行，(a) 首先使聚合步骤 (A) 制得的聚合物与能使所述的步骤 (A) 中用的催化剂失活的化合物接触，然后 (b) 使 (a) 得到的产物与过渡金属 M 在烃类溶剂 (苯、甲苯、庚烷、己烷、液态丙烯等) 中的溶液接触。

- 30 处理步骤 (a) 所用的化合物的实例可选自通式为 R_{y-1}XH 的化合物，式中 R 是氢或含 1 - 10 个碳原子的烃基，X 是 O、N 或 S，y 是 X 的价数。

这种化合物的非限制性实例包括醇类、硫醇类、单或二烷基胺类、

NH_3 、 H_2O 和 H_2S 。优选的是X为O的那些化合物，其中特别优选的化合物是水。

其它可用于处理步骤(a)的化合物实例为CO、COS、 CS_2 、 CO_2 、 O_2 和炔系或丙二烯系化合物。

- 5 具失活作用的化合物和过渡金属M¹化合物之间的摩尔比最好要能保证步骤(A)的催化剂基本上失活。这个比值优选大于50，更优选大于150，特别优选大于250。

10 处理步骤(a)(其中这些失活化合物与步骤(A)制得的聚合物相互接触)可以用不同的方法进行。方法之一是使聚合物与含有具失活作用的化合物的烃类溶剂的溶液、悬浮液或分散液接触，时间可从1分钟至几小时。失活化合物在烃类溶剂中的分散液的一个实例是增湿的己烷。处理步骤(a)结束后，除去液体，使聚合物进行处理步骤(b)。

15 进行处理步骤(b)时最好应用过渡金属M的化合物在烃类溶剂中的溶液，该溶液含有溶解的烷基铝化合物，如三异丁基铝、三乙基铝和/或铝氧烷，例如聚甲基铝氧烷(MAO)、四异丁基铝氧烷或四(2,5-二甲基己基)-铝氧烷。烷基铝化合物与过渡金属M化合物的摩尔比大于2，优选在5和1000之间。进行所述的处理步骤(b)时，可使步骤(a)得到的聚合物悬浮在含有溶解的过渡金属M的化合物和任选的烷基铝化合物和/或铝氧烷的烃类溶剂中，通常操作温度为0-100℃，
20 优选为10-60℃，处理结束后除去溶剂。或者，将由(a)得到的聚合物与无水的过渡金属M的化合物溶液接触，该溶液含有极少量溶剂以使所述的化合物保持在溶液中。步骤(B)可以在一个环管反应器内于气相下进行，在反应器中，第一步聚合生成的聚合物在惰性气流的作用下进行循环。失活化合物和过渡金属M化合物的溶液，例如用喷射器
25 先后加到环管反应器的气相中，处理结束后得到流动性的产物。方便的是，在步骤(b)之前，将产物用能净化体系的化合物，例如烷基铝化合物进行处理。

30 含在步骤(B)得到的产物中的过渡金属M化合物的量(以金属计)变化范围很宽，它取决于所用的过渡金属M的化合物以及在各步骤中需要制备的产物的相对量。通常，这个量为 $1 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-3}$ g 金属M/g 产物，优选为 $5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$ ，更优选为 $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$ 。

第二聚合步骤 (C) 可以在液相或气相下于一个或几个反应器内进行。液相可由惰性烃类溶剂组成 (悬浮法), 或由一种或几种烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 组成 (液态单体法)。气相聚合可以在流化床反应器或机械搅拌床反应器内进行。在所述的步骤 (C) 期间, 通常是往聚合反应器内加入烷基铝化合物, 所述烷基铝化合物选自三烷基铝, 其中烷基是 1-12 个碳原子的烷基, 以及含有重复单元 $-(\text{R}_4)_2\text{AlO}-$ 的线型或环状的铝氧烷化合物, 其中 R_4 是 1-12 个碳原子的烷基或 6-10 个碳原子的环烷基或芳基, 所述的铝氧烷化合物含有 1-50 个重复单元。一般说来, 当步骤 (B) 中的处理 (b) 没有烷基铝化合物时, 才将烷基铝化合物加到聚合步骤 (C) 中。

本发明方法的优点体现在最终产品的质量和方法的灵活性两方面。事实上, 处理步骤 (B) 使得步骤 (A) 和 (C) 有可能应用不同的催化剂体系。

特别是, 如果没有处理步骤 (a), 步骤 (A) 中为了消耗催化剂自身的活性就需要生成大量的聚合物。但是, 这将导致所述的步骤的产物产量太大。结果是使生产出的最终产物中, 来自工艺步骤 (A) 的产物的比例将大大过量, 或者生产出来自步骤 (A) 和 (C) 的产物比例不平衡的最终产物, 而且聚合物颗粒的尺寸也不合适。

本发明的方法可用来制备宽范围的烯烃聚合物组合物。具体地说, 本发明的方法特别适合生产高抗冲的聚丙烯 (丙烯的多相聚合物)。在这种情况下, 有可能得到无较长的同单体单元链段的弹性共聚物, 所以得到的共聚物具有有用的弹性。

事实上, 本发明还包括丙烯多相聚物的制法, 其特征在于它包括:

(A) 第一聚合步骤, 其中丙烯或许乙烯和/或一种或几种烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{II}}$ (式中 R^{II} 是含 2-10 个碳原子的烷基) 于一个或几个反应器中在含有烷基铝化合物, 任选一种电子给体化合物 (外电子给体) 与含有至少一种选自钛和钒的并且不含 $\text{M}^{\text{I}} = \pi$ 键的过渡金属 M^{I} 的化合物, 活性卤化镁和任选一种电子给体化合物 (内电子给体) 的固态组分反应产物的催化剂存在下聚合, 得到烯烃聚合物, 该聚合物的多孔性 (以孔隙率表示) 大于 10%, 由乙烯和/或 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{II}}$ 构成的单元含量小于 20% (重量), 由丙烯构成的单元含量大于 80% (重量), 在二甲苯中的不溶解度大于 60%。

(B) 处理步骤，其中将所述的步骤(A)得到的产物以任何顺序：

(a) 与能使步骤(A)中的催化剂失活的化合物接触；

(b) 与含有至少一个M- π 键的选自Ti、Zr、V或Hf的过渡金属M的化合物和任选的烷基铝化合物相接触；

- 5 (C) 第二聚合步骤，其中一种或几种烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （式中R是氢或含1-10个碳原子的烷基，环烷基或芳基）于1个或几个反应器中在步骤(B)中得到的产物存在下聚合，得到基本上是非晶的烯烃（共）聚合物，其量占步骤(A)和(C)生成的聚合物总量的20-80%（重量）。

- 10 在所述的第一聚合步骤(A)中生成的聚合物最好是高等规度的丙烯均聚物或乙烯构成的单元和/或 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{I}}$ 构成的单元的含量小于10%（重量）的结晶的丙烯共聚物。

- 步骤(C)制备的基本上非晶的烯烃（共）聚合物的非限制性的实例有乙烯和丙烯的弹性共聚物及乙烯和丙烯及有少量二烯烃的弹性三元
15 共聚物，其中乙烯构成的单元的含量约30-70%（重量）；由乙烯构成的单元的含量约30-70%（重量）的乙烯和丁烯的弹性共聚物及乙烯、丁烯和丙烯的弹性三元共聚物；高分子量（ $\eta > 1$ ）的无规聚丙烯。欧洲专利申请EP-A-586658、EP-A-604917和意大利专利申请MI-93A000943、MI-93A001405、MI-93A001406、MI-
20 93A001960和MI-93A001963中描述了这些共聚物的实例，参考这些专利时，涉及的是产物的表征和产物制备时所用的催化剂的部分。

聚合步骤(A)可方便地在液态丙烯中于一个或几个环管反应器中进行，或者在气相中于一个或几个流化床反应器或机械搅拌床反应器中进行。优选的是用流化床的气相法。

- 25 聚合步骤(C)最好在一个或几个用流化床的气相反应器中进行。也可以用其它的方法（例如悬浮聚合或用机械搅拌床的气相聚合）。

- 第一聚合步骤(A)生成的聚合物的多孔性（以孔隙率表示）优选大于15%，更优选大于20%。孔径分布是40%以上孔隙的孔径大于10000Å。对高孔隙率的聚合物，最好是90%以上孔隙的孔径大于
30 10000Å。

聚合步骤(C)生成的聚合物量占步骤(A)和(C)生成的聚合物的总量优选为25-75%，更优选为35-65%。

本发明的方法最好连续进行，聚合（A）和（C）两个步骤在气相流化床反应器中操作，步骤（B）则在气相环管反应器中完成。进行聚合步骤（A）时，最好是丙烯或其与乙烯和/或 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1\text{R}^2$ 烯烃的混合物在（A）中所述的催化剂存在下聚合，单体用量为 5 - 500 g /
5 g 催化剂。

下面的实施例更好地说明本发明，但并不限制本发明。

指出的性能用下面的方法测定：

— 孔隙率和氮法表面积：根据 B. E. T 法测定（所用设备：Carlo Erba 公司的 SORPTOMATIC 1800）

10 — 催化剂粒度：通过基于单色激光的光散射原理的方法用 “Malvern Instr. 2600” 的仪器测定。平均大小称为 P50

— 熔体指数 E（MIE）：根据 ASTM - D 1238 方法 E 测定。

— 熔体指数 F（MIF）：根据 ASTM - D 1238 方法 F 测定。

— 熔体指数比（F / E）：熔体指数 F 与熔体指数 E 的比值。

15 — 熔体指数 L（MIL）：根据 ASTM - D 1238，方法 L 测定。

— 流动性：为 100 g 聚合物流过一个孔径为 1.25 cm 和器壁与垂直方向倾斜成 20° 的漏斗所需要的时间。

— 密度：DIN 53194。

— 聚合物颗粒的形态和粒度分布：ASTM - D 1921 - 63。

20 — 溶于二甲苯的分数：通过将聚合物溶于沸二甲苯中，冷却到 25 °C 后测定不溶物含量来测定。

— 共聚单体含量：用红外光谱测定共聚单体的重量百分数。

— 有效密度：ASTM - D 792

— 孔隙率：用孔隙百分数表示的孔隙率通过压力下吸收汞的方法测定。所吸收的汞的体积即是孔的体积。这种测定方法应用的是与汞储器和高真空汞（ 1×10^{-2} mba）相连的标定的膨胀计（直径 3 mm）CD 3（Carlo Erba 公司）。将称量的试样（约 0.5 g）置于膨胀计中。然后将该装置处于高真空（ < 0.1 mmHg）下，并在此条件下保持 10 分钟。然后将膨胀计与汞储器相连通，使汞慢慢流向膨胀计，直至膨胀计内
25 所示的高度为 10 cm。关闭膨胀计通向真空泵的阀，用氮气（2.5 kg /
30 cm^2 ）对装置加压。在压力作用下，汞柱依材料多孔性不同而有不同程度的下降。一旦汞柱在膨胀计中的高度稳定不再下降，记录此时的高度

值，孔的体积可由方程 $V = R^2 \cdot \pi \cdot \Delta H$ 求出，式中 R 是膨胀计的半径， ΔH 是膨胀计中汞柱起始和最终的高度差（以 cm 计）。通过将膨胀计、膨胀计+汞、膨胀计+汞+试样称重，可以求出渗汞前的试样的表观体积值 V_1 ，试样的体积可用下式表示：

5
$$V_1 = [P_1 - (P_2 - P)] / D$$

式中 P 是试样的重量（ g ）， P_1 是膨胀计+汞的重量（ g ）， P_2 是膨胀计+汞+试样的重量（ g ）， D 是汞的密度（在 25°C 为 $13.546\text{g}/\text{cm}^3$ ）。孔隙率就可由式 $X = (100 \cdot V) / V_1$ 求出。

— 特性粘度（ IV ）：在 135°C 于四氢苯中测定。

10 实施例

实施例 1（比较例）

步骤（A）：PP 均聚物的制备

在 50ml 玻璃烧瓶内，将 0.0161g 按欧洲专利申请 EP - A - 395083 的实施例 3 制备的固体催化剂组分与在 8ml 无水己烷中的 0.799g 三乙基铝（TEAL）和 0.31g 环己基甲基二甲氧基硅烷（CMMS）进行预接触。
15 将该混合物导入到 4.25升 的不锈钢釜中，该不锈钢釜预先经过净化处理，首先用己烷在 80°C 连续洗涤 1 小时，然后再用气态丙烯在 80°C 吹扫 1 小时。下一步，在 30°C 下将 1752g 液态丙烯与 982ml 氢一起导入釜中。温度升至 70°C ，进行聚合 180 分钟，得到 248g 性能如下的聚丙烯：
20 $IV = 1.55\text{dl/g}$ ；二甲苯中不溶物 = 96% （重量）。

步骤（C）：乙烯和丙烯的共聚合

除去丙烯后，往上述同样的反应器中在温度 50°C 和 19.5巴 压力下加入 500g 液态丙烷。然后导入 7mmol 溶于 ISOPAR C 中的 M-MAO，让混合物与聚合物在 50°C 接触 10 分钟，在 50°C 下用蒸发除去丙烷，再用
25 气态丙烯在 50°C 进行清洗，以除去残留的丙烷。在 50°C 下，往上述反应器内所得的聚合物中加入 19.3g 乙烯和 41.6g 丙烯。通过导入含 60% （重量）乙烯的该两种单体的混合物进行聚合。在 50°C 和 9巴 下进行共聚合 120 分钟。得到 276g 性能如表 1 所示的共聚物。

实施例 2（比较例）

30 步骤（A）：PP 均聚物的制备

如实施例 1 的步骤 A 所述那样制备催化剂和丙烯均聚物。用 0.0132g 固体催化剂组分进行聚合，得到 209g 具有下列性能的均聚物： $IV = 1.57$

dl/g；二甲苯中不溶物=96.1%（重量）。

步骤（B）：用EBTHI-ZrCl₂处理（b）

除去丙烯1后，在温度50℃和19.5巴压力下往上述同样的反应器中加入500g液态丙烷。然后将0.005g在ISOPAR C中在25℃下与
5 11.7mmol的M-MAO预接触10分钟的EBTHI-ZrCl₂导入。让混合物在50℃下与聚合物接触10分钟。在50℃下用蒸发除去丙烷，再用气态丙烯在50℃下清洗，以除去残留的丙烷。

步骤（C）：乙烯和丙烯的共聚合

按实施例1步骤（C）所述的程序进行共聚合240分钟，得到381g
10 性能如表1所示的共聚物。

实施例3：

步骤（A）：PP均聚物的制备

如实施例1步骤（A）所述的方法制备催化剂和丙烯均聚物。用
0.0146g固体催化剂组分进行聚合，得到186g性能如下的均聚物：IV =
15 1.55dl/g；二甲苯中不溶物=95.9%（重量）。

步骤（B）：用水处理（a）和用EBTHI-ZrCl₂处理（b）

在丙烯脱气后，在上述同样的反应器中加入1000ml用0.0513g
H₂O增湿的己烷。让其在50℃下和氮气氛中与聚合物接触30分钟。
用虹吸法吸出液体，在室温下通过真空/通氮循环进行清洗。在50℃
20 温度和19.5巴压力下将500g液态丙烷加到所述的反应器中。然后导入0.005g在ISOPAR C中于25℃下与11.7mmol的M-MAO预接触10分钟的EBTHI-ZrCl₂。让聚合物在50℃下与该混合物接触10分钟。在50℃下通过蒸发除去丙烷，再用气态丙烯在50℃下进行清洗，以除去残留的丙烷。

25 步骤（C）：乙烯和丙烯的共聚合

按实施例1步骤（C）所述的程序进行共聚合50分钟，得到256g
性能如表1所示的共聚物。

实施例4（比较例）

步骤（A）：PP均聚物的制备

30 在50ml玻璃烧瓶内，将0.0187g按欧洲专利申请EP-A-395083的实施例3制备的固体催化剂组分与在8ml无水己烷中的1.48g三异丁基铝（TIBAL）和0.0706g环己基甲基二甲氧基硅烷（CMMS）进行预接

触。将该混合物导入到4.25升的不锈钢釜中，该不锈钢釜预先经过净化处理，首先用己烷在80℃洗涤1小时，然后再用气态丙烯在80℃吹扫1小时。然后在30℃下将1286g液态丙烯导入釜中。温度升至70℃，进行聚合120分钟，得到32g性能如下的均聚物： $IV = 5.68 \text{ dl/g}$ ；

5 二甲苯中不溶物：89.7%（重量）。

步骤（C）：乙烯和丙烯的共聚合

丙烯脱气后，在温度50℃和19.5巴压力下往上述同样的反应器中加入500g液态丙烷。然后导入9.38mmol溶于环己烷的TIBA0，让混合物与聚合物在50℃接触10分钟，在50℃下通过蒸发除去丙烷，再用
10 气态丙烯在50℃进行清洗，以除去残留的丙烷。在50℃下往上述的反应器内所得的产物中加入33.8g乙烯和72.9g丙烯。通过加入含60%（重量）乙烯的两种单体的混合物使共聚物的组分保持恒定。共聚合在50℃和15巴下进行245分钟。得到315g性能如表2所示的共聚物。

实施例5（比较例）

15 步骤（A）：PP均聚物的制备

催化剂和丙烯均聚物按实施例4步骤（A）所述的方法制备。用0.02g固体催化剂组分进行聚合，得到69g性能如下的均聚物： $IV = 4.69 \text{ dl/g}$ ；二甲苯中不溶物 = 82%（重量）。

步骤（B）：用EBTHI-ZrCl₂处理（b）

20 丙烯脱气后，在温度50℃和19.5巴压力下往上述同样的反应器中加入500g液态丙烷。然后导入0.004g在环己烷中于25℃下与9.38mmol的TIBA0预接触10分钟的EBTHI-ZrCl₂。让聚合物在50℃与该混合物接触10分钟，在50℃下通过蒸发除去丙烷，再用气态丙烯于50℃下进行清洗，以除去残留的丙烷。

25 步骤（C）：乙烯和丙烯的共聚合

按实施例1步骤（C）所述的程序进行共聚合54分钟，得到353g性能如表2所示的共聚物。

实施例6

步骤（A）：PP均聚物的制备

30 催化剂和丙烯均聚物按实施例4步骤（A）所述的方法制备。用0.0414g固体催化剂组分进行聚合，得到170g性能如下的均聚物： $IV = 4.4 \text{ dl/g}$ ；二甲苯中不溶物 = 85.3%（重量）。

步骤 (B) : 用水处理 (a) 和用 EBTHI - ZrCl₂ 处理 (b)

丙烯脱气后, 往上述的反应器中加入 1000ml 用 0.068 g H₂O 增湿的己烷。让其在 50 °C 和氮气中与聚合物接触 30 分钟。用虹吸法吸出液体。在室温下通过真空 / 通氮循环进行清洗。在温度 50 °C 和 19.5 巴压力下将 1.48 g 溶入 500 g 液态丙烷的 TIBAL 加到所述的反应器中。让聚合物与该混合物在 50 °C 接触 20 分钟。然后导入 0.020 g 在己烷中于 25 °C 下与 46.9mmol TIBAO 预接触 10 分钟的 EBTHI - ZrCl₂。让聚合物与该混合物在 50 °C 接触 10 分钟。在 50 °C 下通过蒸发除去丙烷, 再用气态丙烯在 50 °C 下进行清洗, 以除去残留的丙烷。

10 步骤 (C) : 乙烯和丙烯的共聚合

按实施例 1 步骤 (C) 所述的方法进行共聚合 81 分钟, 得到 260 g 性能如表 2 所示的共聚物。

表 1
实施例 1 - 3 的共聚物的性能

15

20

实施例		1	2	3
EPR	% (重量)	21.4	53.8	40.2
M.p. DSC *	°C	118	116	--
M.p. DSC *	°C	167	164	166
二甲苯可溶物	% (重量)	12.9	43.9	42
二甲苯不溶物	% (重量)	87.1	56.1	58
IV 均聚物	dl/g	1.55	1.57	1.55
IV 最终产物	dl/g	2.77	2.71	1.24

25

30

表 2

实施例 4 - 6 的共聚物的性能

实施例	No.	4	5	6
EPR	% (重量)	90	82	35
M.p. DSC *	°C	116	113	--
M.p. DSC *	°C	158	156	159
二甲苯可溶物	% (重量)	53.2	58.4	41.1
二甲苯不溶物	% (重量)	44.7	39.8	57.9
IV 均聚物	dl/g	5.68	4.69	4.4
IV 最终产物	dl/g	8.81	6.35	2.96

* 观察差示热分析图的100-180℃区段，PP均聚物和橡胶的半结晶部分（如生成的话）可能在这个区域内出现熔点峰。