

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810173087.7

[51] Int. Cl.

C07F 7/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 5 月 6 日

[11] 公开号 CN 101423526A

[22] 申请日 2003.12.26

[21] 申请号 200810173087.7

分案原申请号 200380110217.8

[30] 优先权

[32] 2003.3.28 [33] JP [31] 2003-90161

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 池永成伸 冈田圭司 高安裕
井上则英 广田成俊 兼吉宽矛
船谷宗人 川合浩二 川原信夫
古城真一 柏典夫 森亮二

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

权利要求书 1 页 说明书 149 页 附图 1 页

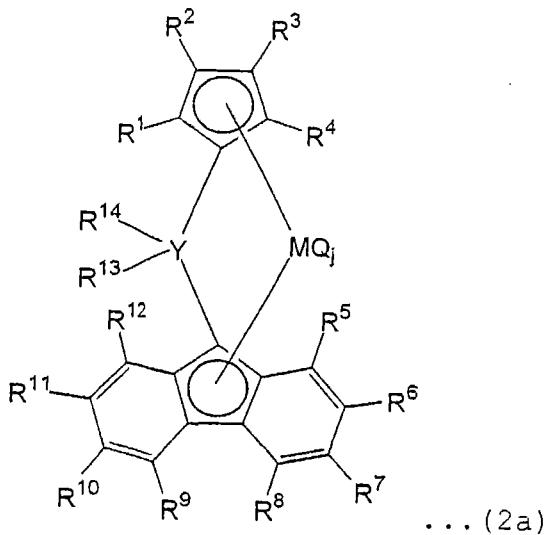
[54] 发明名称

丙烯共聚物，聚丙烯组合物及其用途，过渡金属化合物和烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

本发明提供具有优异的柔性和耐冲击性、耐热性和低温热封性的丙烯/1-丁烯无规共聚物；含有该共聚物的聚丙烯组合物；由该组合物制成的片材和(拉伸)薄膜以及包括以上组合物层的复合薄膜。该共聚物包含 60 至 90mol% 的丙烯单元和 10 至 40mol% 的 1-丁烯单元，并且三单元组全同立构规整度为 85 至 97.5%，分子量分布(M_w/M_n) 为 1 至 3，特性粘度为 0.1 至 12dl/g，熔点(T_m) 为 40 至 120°C， T_m 和 1-丁烯单元含量(Mmol%) 满足关系式： $146\exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125\exp(-0.032M)$ 。本发明还提供用作烯烃聚合催化剂组分的过渡金属化合物和含有该过渡金属化合物用于烯烃聚合的催化剂。

1. 一种由以下结构式(2a)所代表的过渡金属化合物(2a):



其中每个 R¹ 和 R³ 是氢, R² 和 R⁴ 相同或不同地选自烃基和含硅的基团, R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹² 和 R¹³ 相同或不同地选自氢、烃基和含硅的基团, 并且相邻的取代基 R⁵ 至 R¹² 可以连接成环, R¹⁴ 是芳基, R¹³ 和 R¹⁴ 可以彼此相同或不同, 并且可以连接成环, M 是第 4 族过渡金属, Y 是碳原子, Q 可以相同或者不同地选自卤、烃基、阴离子配位体或者能用孤对电子配位的中性配位体, J 是 1 至 4 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的过渡金属化合物(3a), 其中在结构式(2a)中的每个 R¹³ 和 R¹⁴ 同时是芳基。

3. 一种烯烃聚合催化剂, 其包括:

- (A) 一种过渡金属化合物(2a)或者(3a), 和
- (B) 至少一种选自以下的化合物:
 - (B-1) 一种有机金属化合物,
 - (B-2) 一种有机铝氧化合物和
 - (B-3) 一种能够通过与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物。

丙烯共聚物，聚丙烯组合物及其用途，过渡金属化合物和烯烃聚合催化剂

本申请是申请日为 2003 年 12 月 26 日、申请号为 200380110217.8、发明名称为“丙烯共聚物，聚丙烯组合物及其用途，过渡金属化合物和烯烃聚合催化剂”的专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种丙烯/1-丁烯无规共聚物，一种丙烯弹性体，一种含有该丙烯/1-丁烯无规共聚物的聚丙烯组合物，含有该聚丙烯组合物的片材、薄膜和取向薄膜以及包括含有该聚丙烯组合物层的聚丙烯复合薄膜。

本发明还涉及一种具有新型和特殊结构，有效作为烯烃聚合催化剂组分的过渡金属化合物以及含有该过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂。

而且，本发明涉及一种聚烯烃树脂组合物，更具体地，涉及含有特定丙烯聚合物和特定弹性体的聚烯烃树脂组合物。

背景技术

聚丙烯是用途广泛的热塑性模塑材料，具有优异的性能包括高硬度，耐热性以及透明性。另一方面，聚丙型的柔性和耐冲击性的不足使其通常与软橡胶组分结合。尽管结合软橡胶组分弥补了聚丙烯的柔性和耐冲击性的不足，但是产生的聚丙烯组合物的耐热性降低了。而且，这种聚丙烯组合物还要求有提高的低温热封性。

因此，需要具有优异柔性和耐冲击性能以及足够的耐热性和低温热封性的聚丙烯组合物。

同时，结晶聚丙烯具有优异的机械性能，包括拉伸强度，硬度，表面硬度和耐冲击强度；光学性能包括光泽和透明性以及包括无毒性和无气味在内的食品卫生性能。这些性能提供了广泛的应用，尤其是用于食品包装。然而，由结晶聚丙烯组成的单层膜在热封温度下收缩使得在热封这类膜时存在困难。因此，结晶聚丙烯薄膜通常结合包含聚合物，例如低密度聚乙烯或丙烯/乙烯无规共聚物的热封层。

由这样的聚合物制得的热封层要求：

- (1)在比基质薄膜(结晶聚丙烯薄膜)低得多的温度下是可热封的;
- (2)具有很少随时间而变坏的高热封强度;
- (3)与基质薄膜具有良好的粘合性;
- (4)和基质薄膜一样透明, 或者比其更透明;
- (5)在储存期间不发生粘连;
- (6)不会粘附到制袋机或者装料机和包装机的夹具上; 以及
- (7)具有出众的抗刮擦性。

但是传统的热封材料不满足所有这些性能。例如低密度聚乙烯薄膜尽管在低温下能够热封, 但是热封强度差, 与基质薄膜的粘合差, 透明度低, 并且易于粘附到包装夹具上。

丙烯/乙烯无规共聚物能够满足上述性能(2)至(7), 但是不能满足性能(1)。因此, 包括含有丙烯/乙烯无规共聚物的热封层的聚丙烯复合薄膜具有窄范围的热封温度。因此, 这些复合薄膜通过自动包装或制袋机的热封要求严格控制热封温度。目前为止, 提出用于热封材料的其它材料包括丙烯/乙烯无规共聚物和乙烯/ α -烯烃共聚物的共混物。这种共混物相对于丙烯/乙烯无规共聚物, 低温热封性有所改善, 但是它们的透明度差。

本申请人发现含有 55 至 85wt% 的丙烯, 并且通过差示扫描量热器测得结晶熔化热在 20 和 80J/g 之间的丙烯/1-丁烯无规共聚物, 由于其高透明和优异的低温热封性有效地用作热封材料。本申请人已提出过用于聚丙烯薄膜的热封层, 由含有 50wt% 或更多的丙烯/1-丁烯无规共聚物和等规聚丙烯的组合物形成(JP-A-S54-114887)。含有上述组合物的热封层具有优异的低温热封性和抗粘连性, 但是对于从丙烯/乙烯无规共聚物形成的热封层抗粘连和抗刮擦性相当差。本申请人还提出了具有优异热封性的复合薄膜(JP-B-S61-42626); 这种复合薄膜包含等规聚丙烯膜和含有包含 10 至 40wt% 的丙烯/1-丁烯共聚物和结晶丙烯/ α -烯烃无规共聚物的组合物的热封层。

而且, 这些聚丙烯薄膜需要进一步改进以满足高速包装的需要。例如, 优异的滑爽性和抗粘连性, 以及增强的低温热封性都是需要的。

JP-A-H08-238733 公开了包括含有茂金属催化的丙烯/1-丁烯共聚物和结晶丙烯/ α -烯烃无规共聚物的热封层的复合薄膜。该文献中有一个问题, 就是当丙烯/1-丁烯共聚物的熔点在 70°C 左右时, 结晶速率的

下降导致生产率的低下。并且当丙烯/1-丁烯共聚物的量大时，薄膜的可塑性和外观会更加恶化。

茂金属化合物作为用于烯烃聚合的均相催化剂是近来的热点。自从 W.Kaminsky 等人报道了全同立构聚合(Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507(1985)), 利用茂金属的烯烃聚合, 特别是 α -烯烃的有规立构聚合被很多人研究。

在使用茂金属化合物的 α -烯烃聚合反应中, 发现得到的 α -烯烃聚合物的立构规整性和分子量根据使用的化合物而有广泛的变化, 在化合物中, 在配位体的环戊二烯基环上引入取代基或者将两个环戊二烯基环桥连。

例如, 在配位体中环戊二烯基环和芴基环桥连的茂金属化合物的存在下, 丙烯聚合将产生有规立构聚合物, 例如:

当聚合通过二甲基亚甲基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆催化的间规聚丙烯(J. Am. Chem. Soc., 110, 6255(1988));

通过在上述化合物的环戊二烯基的第三位上引入甲基, 即在二甲基亚甲基(3-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆催化下的半等规聚丙烯(JP-A-H03-193796); 以及

通过在上述化合物的环戊二烯基的第三位上引入叔丁基, 即在二甲基亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆催化的等规聚丙烯(JP-A-H06-122718)。而且, 当芴基环的第三位和第六位引入叔丁基时(即二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆), 二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆能够催化丙烯聚合提供较高的全同立构规整度(WO01/27124)。

关于对分子量的影响:

当环戊二烯基环和芴基环之间的桥连基团变成二苯基亚甲基基团(即二苯基亚甲基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆)时, 二甲基亚甲基(环戊二烯基)(芴基)二氯化锆能够生产出具有较高分子量的间规聚丙烯(JP-A-H02-274703);

当桥连基团改成二苯基亚甲基(即二苯基亚甲基(3-(2-金刚烷基)-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆)时, 二甲基亚甲基(3-(2-金刚烷基)-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆能够生产出具有较高分子量的等规-半等规聚丙烯

(Organometallics, 21, 934(2002)); 以及

当环戊二烯基环的第五位上引入甲基时(即二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆), 二甲基亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆能够生产出具有较高分子量的等规聚丙烯(JP-A-2001-526730)。

相反, 当催化剂组分的环戊二烯基环的两个相邻位置上引入取代基时, 得到具有较低分子量的聚丙烯(JP-A-2001-526730 和 JP-A-H10-226694); 例如, 二甲基亚甲基(3-叔丁基-2-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆和二甲基亚甲基(3,4-二甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆均能够催化聚合, 以致得到分别相对于二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆和二苯基亚甲基(3-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆具有较低分子量的聚丙烯。

同时, 配位体中在两个非相邻的位置(例如第三位和第五位)上具有取代基的环戊二烯基与芴基通过(烷基)(芳基)亚甲基基团或二芳基亚甲基基团桥连的茂金属化合物的合成没有成功。这归因于由于芴金属盐和五元环被例如供电子烃基取代的 6,6-二苯基富烯衍生物之间的反应困难, 使得通过已有方法制备这种配位体困难。而且, 用JP-A-H10-226694 公开的方法在两个不相邻的位置选择性地引入取代基困难。

通常, 含有茂金属化合物的聚合催化剂需要在聚合活性、立构规整性和分子量控制方面进一步改进。尤其是, 含有如JP-A-H10-298221 中描述的茂金属化合物的聚合催化剂能够使乙烯和丙烯共聚, 同时避免结垢, 但是所得到的共聚物的分子量显著地低于用该催化剂得到的丙烯均聚物的分子量。

JP-A-H10-120733 描述的茂金属化合物的聚合催化剂使乙烯和丙烯共聚, 从而提供无结垢的较高分子量的共聚物。然而, 由于这种聚合催化剂基本上需要离子化合物和茂金属化合物的特定结合, 它的通用性相当受限制。

如上所述, 烯烃聚合, 例如乙烯和丙烯的共聚, 用这些含有茂金属化合物的催化剂还几乎不能生产具有高分子量的聚合物。

本发明目的在于解决前述问题。本发明已开发出其配位体中在两

个不相邻的位置上有取代基的环戊二烯基环和芴基环通过芳基取代的碳原子桥连，用作烯烃聚合催化剂组分的新型过渡金属化合物，以及含有该过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂。本发明基于这些发现而完成。

聚烯烃树脂，例如丙烯嵌段共聚物具有很多应用，包括日用必需品，厨房用具，包装膜，家用电器，机器部件，电器部件以及汽车部件。由于高产率，这些产品和部件主要通过注塑制造。当含有丙烯嵌段共聚物的树脂组合物注塑时，在模塑制品上在横向流动方向模塑制品产生称作流痕或虎纹的圆形波纹。表面可见的流痕破坏了模塑制品的外观，以致根据需要通过着色或类似方法掩盖它们。为了掩盖或遮掩从含有丙烯嵌段共聚物的树脂组合物得到的模塑制品上的流痕，将该树脂组合物注入高温模具中。然而，这个方法要求专门的模具，并且模塑周期延长了，引起生产率的问题。

另一方面，JP-A-H10-1573 公开了含有茂金属催化的丙烯嵌段共聚物和 α -烯烃共聚物橡胶的组合物。该茂金属催化的丙烯嵌段共聚物由于丙烯单体的 1,3-插入或 2,1-插入近似 1% 的发生率，其结晶度低。结果，它们的熔点下降到约 150°C，而使用钛催化剂制备的丙烯嵌段共聚物的熔点为 160°C 或者高几度。并且，该茂金属催化的丙烯嵌段共聚物具有比使用钛催化剂制备的丙烯嵌段共聚物更低的拉伸强度和弯曲强度性能及硬度。因此，由于其相对于包含钛催化的丙烯嵌段共聚物和 α -烯烃共聚物橡胶的组合物的较差的机械强度性能，含有茂金属催化的丙烯嵌段共聚物和 α -烯烃共聚物橡胶的组合物的实际应用还没有实现。

发明内容

本发明的目的是提供具有优异的柔性、耐冲击性、耐热性以及低温热封性的丙烯/1-丁烯无规共聚物，含有该丙烯/1-丁烯无规共聚物的聚丙烯组合物，以及能够获得的具有良好的模塑性和出众的透明度，低温热封性，抗粘连性和机械强度比如抗刮擦性的聚丙烯复合薄膜。

根据本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)具有：

(1)含量为 60 至 90 mol% 源自丙烯的单元和含量为 10 至 40 mol%

源自 1-丁烯的单元;

- (2)三单元组全同立构规整度由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定为 85 至 97.5%;
- (3)分子量分布(M_w/M_n)通过凝胶渗透色谱(GPC)测量为 1 至 3;
- (4)特性粘度在 135°C 下在蔡烷测量为 0.1 至 12 dl/g;
- (5)熔点(T_m)通过差示扫描量热计测量为 40 至 120°C; 并且
- (6)熔点(T_m)和 1-丁烯组成单元(mol%) 的含量(M)的关系为:

$$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)。$$

根据本发明的聚丙烯组合物含有 5 至 95wt% 的聚丙烯(PP-A)和 95 至 5wt% 的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR), 该丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)具有:

(1)含量为 60 至 90 mol% 源自丙烯的单元和含量为 10 至 40 mol% 源自 1-丁烯的单元;

- (2)三单元组全同立构规整度由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定为 85 至 97.5%;
- (3)分子量分布(M_w/M_n)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定为 1 至 3;
- (4)特性粘度在 135°C 下在蔡烷中测量为 0.1 至 12 dl/g;
- (5)熔点(T_m)通过差示扫描量热计测量为 40 至 120°C; 并且
- (6)熔点(T_m)和 1-丁烯组成单元(mol%) 的含量(M)的关系为:

$$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)。$$

根据本发明的聚丙烯复合薄膜包括结晶聚丙烯层(I)和置于该结晶聚丙烯层(I)的至少一个面上的聚丙烯组合物层(II), 该聚丙烯组合物层(II)包括含有 0 至 95wt% 的结晶聚丙烯(PP-A)和 5 至 100wt% 的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的聚丙烯组合物(CC-2), 该丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)具有:

(1)含量为 60 至 90 mol% 的源自丙烯的单元和含量为 10 至 40 mol% 源自 1-丁烯的单元;

- (2)三单元组全同立构规整度由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定为 85 至 97.5%;
- (3)分子量分布(M_w/M_n)通过凝胶渗透色谱(GPC)测量为 1 至 3;
- (4)特性粘度在 135°C 下在蔡烷中测量为 0.1 至 12 dl/g;
- (5)熔点(T_m)通过差示扫描量热计测量为 40 至 120°C; 并且
- (6)熔点(T_m)和 1-丁烯组成单元(mol%) 的含量(M)的关系为:

$$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)。$$

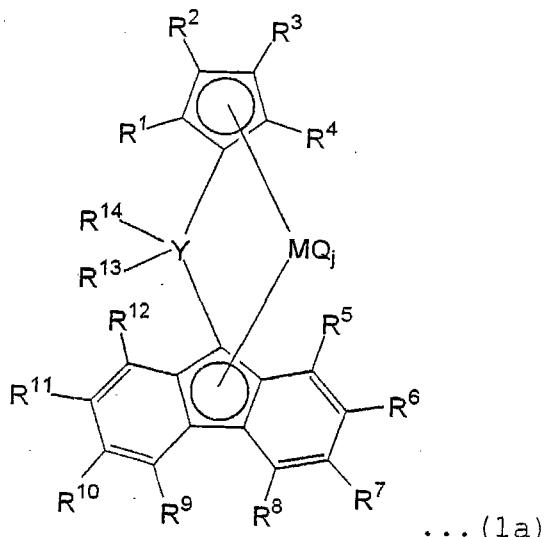
该丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)优选通过丙烯和 1-丁烯在包含下列组分的烯烃聚合催化剂的存在下共聚得到:

(1a)一种过渡金属化合物,

(1b)一种有机铝氧化合物, 和/或

(2b)一种能够通过与过渡金属化合物(1a)反应形成离子对的化合物, 以及任选地

(c)一种有机铝化合物; 过渡金属化合物(1a)具有结构式(1a):



其中, R^3 为烃基或含硅的基团; R^1 , R^2 和 R^4 可以相同或不同, 每个是氢原子、烃基或含硅基团; R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同, 每个是氢原子、烃基或含硅基团; R^5 至 R^{12} 相邻的取代基可以连接起来形成环; R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同, 可以连接起来形成环; M 代表第 4 族过渡金属; Y 代表碳原子; Q 代表卤原子, 烃基, 阴离子配位体或能用孤对电子配位的中性配位体, 当多于一个时可以相同或不同; j 为 1 至 4 的整数。

根据本发明的片材或薄膜含有该聚丙烯组合物。

本发明的取向薄膜通过在至少一个方向上取向片材、薄膜或复合薄膜而得到。

根据本发明的丙烯弹性体(PBER)含有(1):

(a)50 至 85 mol%源自丙烯的单元,

(b)5 至 25 mol%源自 1-丁烯的单元和

(c)10 至 25 mol%源自乙烯的单元, 同时源自丙烯的单元和源自乙

烯的单元的摩尔比为 89/11 至 70/30(丙烯含量/乙烯含量); 以及

根据 JIS 6301 测量的拉伸模量(YM)不超过 40MPa。

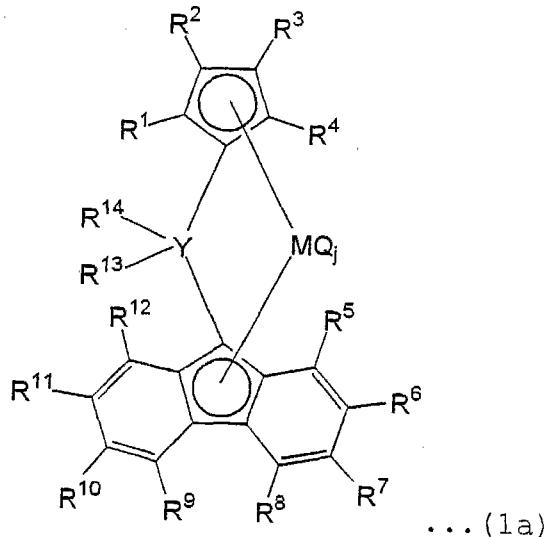
该丙烯弹性体(PBER)优选通过在一种烯烃聚合催化剂的存在下,使丙烯、乙烯和 1-丁烯共聚而得到, 该催化剂包括:

(1a)一种过渡金属化合物,

(1b)一种有机铝氧化合物, 和/或

(2b)一种能够通过与过渡金属化合物(1a)反应形成离子对的化合物, 以及任选地

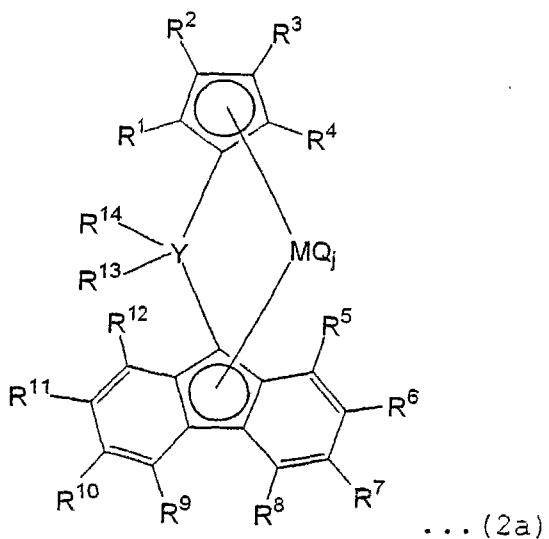
(c)一种有机铝化合物; 该过渡金属化合物(1a)具有结构式(1a):



其中, R^3 为烃基或含硅的基团; R^1 , R^2 和 R^4 可以相同或不同, 每个是氢原子、烃基或含硅基团; R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同, 每个是氢原子、烃基或含硅基团; R^5 至 R^{12} 相邻的取代基可以连接起来形成环; R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同, 可以连接起来形成环; M 代表第 4 族过渡金属; Y 代表碳原子; Q 代表卤原子, 烃基, 阴离子配位体或能用孤对电子配位的中性配位体, 当多于一个时可以相同或不同; j 为 1 至 4 的整数。

本发明的另外目的是提供用作烯烃聚合催化剂组分的新型过渡金属化合物, 含有该过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂以及制备高分子量烯烃聚合物的方法。

根据本发明的过渡金属化合物由结构式 (2a)表示:



其中， R^1 和 R^3 均是氢原子； R^2 和 R^4 可以相同或不同，每个是烃基或含硅基团； R^5 ， R^6 ， R^7 ， R^8 ， R^9 ， R^{10} ， R^{11} ， R^{12} 和 R^{13} 可以相同或不同，每个为氢原子、烃基或含硅基团； R^5 至 R^{12} 相邻的取代基可以连接起来形成环； R^{14} 为芳基； R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同，可以连接起来形成环；M代表第4族过渡金属；Y代表碳原子；Q代表卤原子，烃基，阴离子配位体或能用孤对电子配位的中性配位体，当多于一个时可以相同或不同；j为1至4的整数。

根据本发明的过渡金属化合物(3a)具有结构式(2a)，其中 R^{13} 和 R^{14} 均为芳基。

根据本发明的烯烃聚合催化剂含有(A)过渡金属化合物(2a)或(3a)，和(B)至少选自以下的一种化合物：

- (B-1)一种有机金属化合物，
- (B-2)一种有机铝氧化合物以及
- (B-3)一种能够通过与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物。

根据本发明生产烯烃聚合物的方法包括在烯烃聚合催化剂存在下，使一种或多种选自乙烯和 α -烯烃的单体聚合，其中至少一种单体是乙烯或丙烯。

在制备烯烃聚合物的方法中，过渡金属化合物(2a)或(3a)优选以在载体上负载的方式使用。

含有前述过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂能够使一种或多种选

自己烯和 α -烯烃的单体聚合，产生具有非常高分子量的烯烃共聚物。该一种或多种单体基本上至少含有乙烯或丙烯。

鉴于上述背景技术，本发明进一步的目标是提供包含特定丙烯聚合物和特定弹性体的聚烯烃树脂组合物，以及该聚烯烃树脂组合物的用途。

根据本发明的聚烯烃树脂组合物含有丙烯聚合物(PP-C)和选自茂金属催化的弹性体(EL-1)至(EL-4)的至少一种弹性体，基于 100 重量份的丙烯聚合物(PP-C)，含有该弹性体的量为 10 重量份或更多；其中

弹性体(EL-1)是丙烯/乙烯无规共聚物，其中：

I)源自丙烯的组成单元和源自乙烯的组成单元的含量的摩尔比为 80/20 至 20/80；

II)特性粘度 $[\eta]$ 为 1.5 dl/g 或更大；

III)重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定为 1.0 至 3.5；以及

IV)基于 2,1-插入的不规则结合的丙烯单体与所有丙烯组成单元之比通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定为 1.0 mol% 或更低；

弹性体(EL-2)是乙烯与 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物，其中：

I)源自乙烯的组成单元与源自 α -烯烃的组成单元的含量的摩尔比为 80/20 至 20/80；

II)特性粘度 $[\eta]$ 为 1.5 dl/g 或更大；

III)重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定为 1.0 至 3.5；以及

IV)基于 2,1-插入的不规则结合的 α -烯烃单体与所有 α -烯烃组成单元之比通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定为 1.0 mol% 或更低；

弹性体(EL-3)是丙烯与 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物，其中：

I)源自丙烯的组成单元与源自 α -烯烃的组成单元的含量的摩尔比为 80/20 至 20/80；

II)特性粘度 $[\eta]$ 为 1.5 dl/g 或更大；

III)重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)通过凝胶渗

透色谱(GPC)测定为 1.0 至 3.5;

IV)基于 2,1-插入的不规则结合的丙烯单体与所有丙烯组成单元之比通过 ^{13}C -NMR 谱测定为 1.0 mol%或更低;

V)熔点(Tm)根据 DSC 测量为不超过 150°C, 或者超出了可测量的范围;

弹性体(EL-4)是乙烯、丙烯和 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物，其中：

I)源自乙烯的组成单元与源自丙烯的组成单元的含量的摩尔比为 80/20 至 20/80;

II)源自乙烯和源自丙烯的组成单元(EP)与源自 $\text{C}_{4-20} \alpha$ -烯烃的组成单元(OL)的含量的摩尔比((EP)/ (OL))为 99/1 至 20/80 ;

III)特性粘度 $[\eta]$ 为 1.5 dl/g 或更大;

IV)重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定为 1.0 至 3.5;

V)通过 ^{13}C -NMR 谱测定，基于 2,1-插入的不规则结合的丙烯单体与所有丙烯组成单元之比为 1.0 mol%或更低，基于 2,1-插入的不规则结合的 α -烯烃单体与所有 α -烯烃组成单元之比为 1.0 mol%或更低;

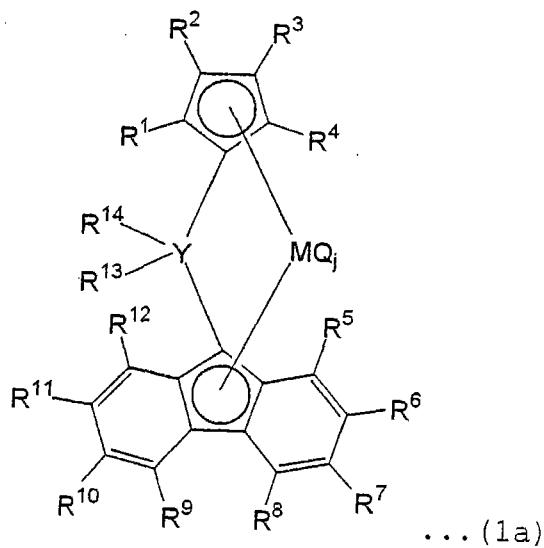
茂金属催化剂包含：

(1a)一种过渡金属化合物，

(1b)一种有机铝氧化合物， 和/或

(2b)一种能够通过与过渡金属化合物(1a)反应形成离子对的化合物，以及任选地

(c)一种有机铝化合物；该过渡金属化合物(1a)具有结构式(1a):



其中, R^3 为烃基或含硅的基团; R^1 , R^2 和 R^4 可以相同或不同, 每个是氢原子、烃基或含硅基团; R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同, 每个是氢原子、烃基或含硅基团; R^5 至 R^{12} 相邻的取代基可以连接起来形成环; R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同, 可以连接起来形成环; M 代表第 4 族过渡金属; Y 代表碳原子; Q 代表卤原子, 烃基, 阴离子配位体或能用孤对电子配位的中性配位体, 当多于一个时可以相同或不同; j 为 1 至 4 的整数。

本发明的弹性体(EL-1)至(EL-4)优选在 40℃ 或以上聚合得到。

聚烯烃树脂组合物基于 100 重量份的丙烯聚合物(PP-C)可以含有 20 重量份的弹性体(EL-1)至(EL-4)。

在该聚烯烃树脂组合物中的丙烯聚合物(PP-C)可以是丙烯均聚物或丙烯和乙烯或 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物, 其:

I)熔点(T_m)通过 DSC 测定为 140℃ 或更高; 以及

II)熔体流动速率(MFR)在 230℃、负载为 2.16 Kg 条件下测量为 0.01 至 1000 g/10 min。

聚烯烃树脂组合物中的丙烯聚合物(PP-C)可以是丙烯均聚物或丙烯和乙烯和/或 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物, 其重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定为 1.0 至 4.0。

聚烯烃树脂组合物中的丙烯聚合物(PP-C)可以用镁负载的钛催化剂制备。

聚烯烃树脂组合物中的丙烯聚合物(PP-C)可以用茂金属催化剂制备。

聚烯烃树脂组合物中的丙烯聚合物(PP-C)可以含有主要用负载在氯化镁上的四氯化钛的催化剂体系制备的聚合物部分(A1)和用茂金属催化剂制备的聚合物部分(A2)，且聚合物部分(A1)和(A2)的重量比((A1)/(A2))为1/99至99/1。

聚烯烃树脂组合物中的丙烯聚合物部分(A2)通过¹³C-NMR谱测定，基于2,1-插入或1,3-插入的不规则结合的丙烯单体与所有丙烯组成单元之比可以为0.2 mol%或更低。

聚烯烃树脂组合物可以通过制备丙烯聚合物(PP-C)以及接着制备弹性体(EL-1)至(EL-4)而得到。

聚烯烃树脂组合物也可以通过用茂金属催化剂制备丙烯聚合物部分(PP-C2)，接着制备弹性体(EL-1)至(EL-4)，并加入主要用负载在氯化镁上的四氯化钛催化剂体系得到的丙烯聚合物部分(PP-C1)而得到。

聚烯烃树脂组合物还可以通过混合如上所述制备的丙烯聚合物部分(PP-C1)和弹性体(EL-1)至(EL-4)而得到。

这种聚烯烃树脂组合物的用途包括用于一般用途的注塑制品，用作汽车部件、家用电器部件、容器和医疗设备部件的注塑制品、中空容器、薄膜、片材和纤维。

附图说明

图1是实施例1b制备的非取向片材的横截面示意图。

具体实施方式

下文将详细描述根据本发明的聚丙烯组合物。该聚丙烯组合物包含下文描述的聚丙烯和特定的丙烯/1-丁烯共聚物。

本发明中使用的聚丙烯(PP-A)可以选自众多常规的聚丙烯。该聚丙烯可以是均聚丙烯或者含有少量例如10mol%或更少，优选少于5 mol%源自除丙烯以外的烯烃单元的丙烯无规共聚物。在本发明中，优选使用丙烯无规共聚物。

用于丙烯无规共聚物的其它烯烃包括除丙烯以外的2至20个碳原

子的 α -烯烃，例如乙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十六碳烯和4-甲基-1-戊烯。

对于用于本发明，通过使用已知的固体钛催化剂组分的常规方法生产的聚丙烯是合适的。茂金属催化的聚丙烯也适合使用。

本发明的聚丙烯(PP-A)理想地具有100至165°C，优选120至165°C的熔点。当结合到聚丙烯组合物中时，理想地该聚丙烯的熔点在上述范围内并且高于稍后描述的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的熔点。聚丙烯(PP-A)的熔点(TmA)比丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的熔点高10至100°C，优选高20至90°C。

理想地，聚丙烯(PP-A)的熔体流动速率(MFR)(ASTM D1238，230°C，2.16 Kg载荷)通常为0.1至400 g/10min，优选0.5至100 g/10 min，其分子量分布(Mw/Mn)超过3，理想地为4至15。

聚丙烯(PP-A)的硬度通常高于丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的硬度。

根据本发明的聚丙烯复合薄膜包括由结晶聚丙烯(PP-B)形成的基质层(1)。本发明的结晶聚丙烯可以选自通常用于薄膜的那些聚丙烯。优选地，结晶聚丙烯(PP-B)的全同立构指数(I.I.)(沸腾正庚烷不溶物的含量)为75%或更高，优选75至99%，密度为0.89至0.92 g/cm³，在230°C的熔融指数(就是熔体流动速率)为0.1至10 dg/min。尽管本文使用的结晶聚丙烯是均聚丙烯，可以使用含有少量例如5 mol%或更少源自除丙烯以外的其它烯烃单元的丙烯无规共聚物而不会负面影响本发明的目的。这种烯烃包括除丙烯以外的2至20个碳原子的 α -烯烃，例如乙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十六碳烯和4-甲基-1-戊烯。本发明中使用的结晶聚丙烯(PP-B)可以通过传统的工艺使用已知的固体钛催化剂组分或茂金属催化剂组分而得到。结晶聚丙烯(PP-B)可以任选地含有添加剂，包括热稳定剂、紫外光吸收剂、抗粘连剂、增滑剂和抗静电剂。

在本发明中，聚丙烯(PP-B)可以选自许多已知的聚丙烯用于形成结晶聚丙烯层。该聚丙烯可以为均聚丙烯或者含有少量，例如10 mol%或更低，优选少于5 mol%源自除丙烯以外的烯烃单元的丙烯无规共聚物。均聚丙烯由于其高硬度可以在本发明中优选使用。

丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)含有源自丙烯的单元为 60 至 90 mol%，优选 65 至 88 mol%，更优选 70 至 85 mol%，进一步优选 70 至 75 mol%，以及含有源自 1-丁烯的单元为 10 至 40 mol%，优选 12 至 35 mol%，更优选 15 至 30 mol%，进一步优选 25 至 30 mol%。当本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物的熔点为 75°C 或更低时，其在 45°C 下的结晶速率(1/2 结晶时间)为 10 分钟或更少，优选 7 分钟或更少。

丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)可以含 10mol% 或更少源自除丙烯和 1-丁烯外的烯烃的另外组成单元，例如源自乙烯的组成单元。

(2)丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的立构规整度(三单元组立构规整度，mm 分数)

丙烯/1-丁烯共聚物(PBR)的立构规整度可以基于三单元组立构规整度(mm 分数)评价。

mm 分数定义为在丙烯单元首尾相结合形成锯齿形结构的三单元组序列中在相同方向上变化的甲基的比例。mm 分数如下所述用 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定。

通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的 mm 分数包括研究属于(i)头尾结合的丙烯单元的三单元组序列以及(ii)头尾结合的丙烯和丁烯单元且丙烯单元在中间(第二单元)的三单元组序列的峰。

mm 分数从属于三单元组序列(i)和(ii)的第二单元(丙烯单元)中的侧链甲基的峰强度得到。具体情况在下文中描述。

通过将丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)完全溶解在由六氯丁二烯和少量氘化苯组成的锁定溶剂(lock solvent)中，在试样管中制备 NMR 样品，所得到的样品的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱在 120°C 下用完全质子去耦记录。测量条件为翻转角 45°，脉冲间隔为至少 3.4 T1 (T1 是对于甲基最长的自旋晶格松弛时间)。亚甲基和次甲基与甲基相比 T1 较短，以致在以上条件下样品中的所有碳的磁化恢复速率在 99% 或更大。化学位移基于四甲基硅烷作为标准：属于头尾结合的丙烯单元的五单元组序列 (mmmm) 中第三单元的甲基碳的峰设定在 21.593 ppm，而其它碳的峰相对于该峰确定。

关于上文记载的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱，在丙烯单元的侧链甲基上的碳给出的峰大致在 19.5 至 21.9 ppm 范围：第

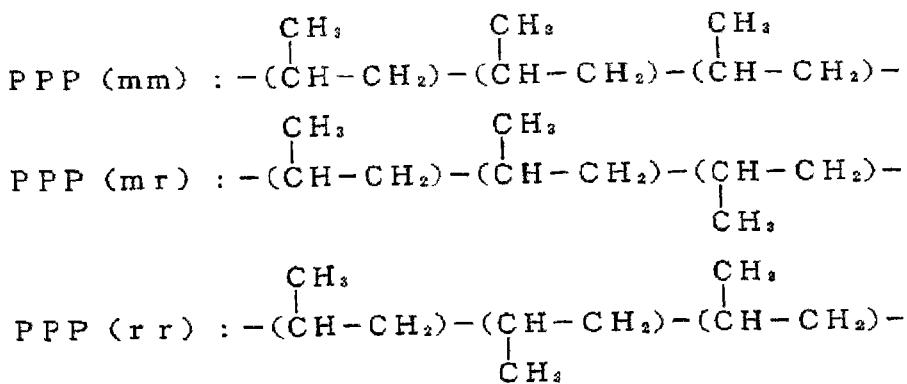
一个峰范围大约为 21.0 至 21.9 ppm, 第二个峰范围大约为 20.2 至 21.1ppm, 第三个峰范围大约为 19.5 至 20.2ppm。

在这些峰范围内, 在头尾结合的三单元组序列(i)和(ii)的第二单元(丙烯单元)中的侧链甲基上的碳给出的峰如表 1 所示。

表 1

化学位移		甲基碳的峰范围(19.5-21.9 ppm)		
		第一范围 21.0-21.9 ppm	第二范围 20.2-21.0 ppm	第三范围 19.5-20.2 ppm
头尾结合类型	序列(i)	PPP(mm)	PPP(mr)	PPP(rr)
	序列(ii)	PPB(mm) BPB(mm)	PPB(mr) BPB(mr) PPB(rr) BPB(rr)	

表中, P 代表源自丙烯的组成单元, B 代表源自 1-丁烯的组成单元。在表 1 所列的头尾结合的三单元组序列(i)和(ii)中, 由三个丙烯单元 PPP(mm), PPP(mr) 和 PPP(rr) 组成的三单元组序列(i)在下文中根据支链的甲基产生的锯齿形结构举例说明。这些对于 mm, mr 和 rr 结合的说明也适用于含有丁烯单元(PPB 和 BPB)的三单元组序列(ii)。



在第一范围内, mm 结合的三单元组序列 PPP、PPB 和 BPB 的第二丙烯单元中的甲基给出了谐振峰。第二范围显示了 mr 结合的三单元组序列 PPP、PPB 和 BPB 的第二丙烯单元中的甲基的谐振峰, 以及属于在 rr 结合的三单元组序列 PPB 和 BPB 的第二丙烯单元中的甲基的谐振峰。

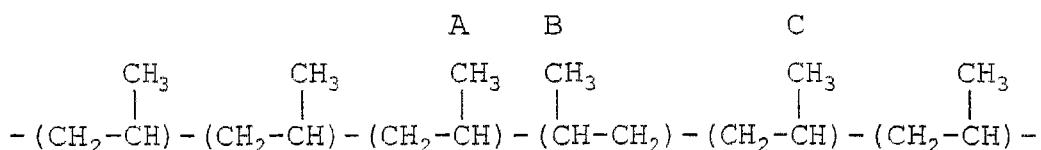
在第三范围内, rr 键合的三单元组序列 PPP 的第二丙烯单元中的甲基给出了谐振峰。因此, 丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的三单元组立

构规整度(mm 分数)是基于头尾结合的丙烯单元的(i)三单元组序列或者头尾结合并以丙烯单元作为第二单元的丙烯和丁烯单元的(ii)三单元组序列的第二丙烯单元中的侧链甲基, 根据 ^{13}C -NMR 谱测量(六氯丁二烯溶液, 以四甲基硅烷作为参比)的出现在 21.0 至 21.9 ppm (第一范围)的峰的面积相对于在 19.5 至 21.9 ppm(甲基碳范围)内出现的峰的总(100%)面积的比例(百分比)。特别地, 该 mm 分数可以从下列公式(1)得到:

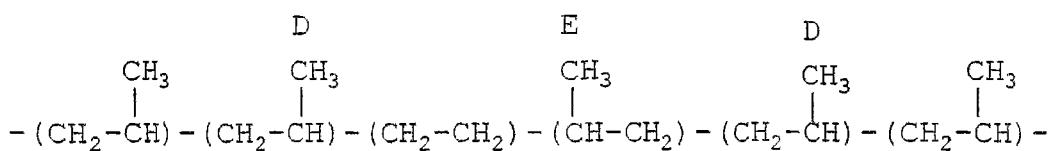
$$\text{mm 分数}(\%) = \frac{\text{甲基强度}[\text{PPP(mm)} + \text{PPB(mm)} + \text{BPB(mm)}]}{\text{甲基强度}[\text{PPP(mm)} + \text{PPB(mm)} + \text{BPB(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPB(mr)} + \text{BPB(mr)} + \text{PPP(rr)} + \text{PPB(rr)} + \text{BPB(rr)}]} \times 100$$

如上所述得到的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的 mm 分数范围为 85 至 97.5%, 优选 87 至 97%, 更优选 90 至 97%。重要的是, 本发明中的 mm 分数应该落在适中的范围内。在上述范围内的 mm 分数使共聚物具有较低的熔点, 同时含有相对较大量的丙烯。丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)除了头尾结合的三单元组序列(i)和(ii), 还含有较少量的包括如结构式(iii)、(iv)和(v)所示的不规则排列的结构单元。在这些其它丙烯单元中的侧链甲基也显示了在上述甲基碳范围内的峰(19.5 至 21.9 ppm)。

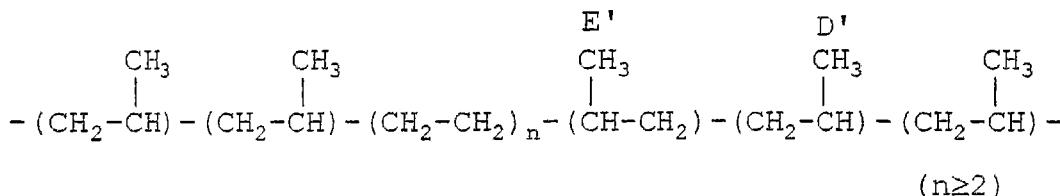
结构式(iii)



结构式(iv)



结构式(v)



如结构式(iii)、(iv)和(v)所示的这些结构单元的甲基中，甲基碳 A 和 B 分别在 17.3ppm 和 17.0ppm 给出谐振峰，在第一至第三峰的范围 (19.5 至 21.9ppm)。因为碳 A 和 B 并不涉及头尾结合形成三单元组丙烯序列，因此该三单元组立构规整度(mm 分数)的计算应该不包括它们。

同时，属于 C, D 和 D' 的甲基碳的峰出现在第二范围内，属于 E 和 E' 的甲基碳的峰出现在第三范围内。

因此，对于该甲基碳的第一至第三峰范围显示了属于 PPE-甲基(在丙烯-丙烯-乙烯序列中的侧链甲基)(接近 20.7ppm)、EPE-甲基(在乙烯-丙烯-乙烯序列中的侧链甲基)(接近 19.8ppm)、甲基 C、甲基 D、甲基 D'、甲基 E 和甲基 E' 的峰。

如上所述，甲基碳的峰范围以不同于头尾结合的三单元组序列(i)和(ii)的顺序显示属于甲基的峰。因此这些峰如下所述进行校准，通过上述公式确定 mm 分数。

PPE-甲基的峰面积能够从 PPE-次甲基(接近 30.6 ppm 处谐振)的峰面积获得。EPE-甲基的峰面积能够从 EPE-次甲基(接近 32.9 ppm 处谐振)的峰面积获得。

甲基 C 的峰面积能够从相邻的次甲基(接近 31.3 ppm 谐振)的峰面积获得。甲基 D 的峰面积是在结构单元(iv)中的 α, β 亚甲基碳(接近 34.3 ppm 和接近 34.5 ppm 处谐振)的组合峰面积的一半获得。甲基 D' 的峰面积能够在结构单元(v)中与甲基 E' 相邻的次甲基(接近 33.3 ppm 处谐振)的峰面积得到。

甲基 E 的峰面积能够从相邻的次甲基碳(接近 33.7 ppm 谐振)的峰面积得到。甲基 E' 的峰面积能够从相邻的次甲基碳(接近 33.3 ppm 处谐振)的峰面积得到。

因此，从第二和第三范围内的总的峰面积减去这些峰面积得到属于头尾结合的三单元组丙烯序列(i)和(ii)的甲基的峰面积。

通过上述相减得到的头尾结合的三单元组丙烯序列(i)和(ii)的甲基的峰面积放入上述公式中而计算出 mm 分数。

在谱图中发现的碳峰可以参考文献“Polymer, 30, 1350 (1989)”进行归属。

(3)特性粘度[η]

丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)于 135°C 下在萘烷测定的特性粘度[η]为 0.1 至 12 dl/g, 优选 0.5 至 10 dl/g, 更优选 1 至 5 dl/g。

(4)分子量分布

丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的分子量分布(Mw/Mn)根据凝胶渗透色谱(GPC)测定为 3 或更低, 优选 1.8 至 3.0, 更优选 1.9 至 2.5。

(5)无规性

丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)用于表示分布的单体序列的无规性的参数值 B 为 0.9 至 1.3, 优选 0.95 至 1.25, 更优选 0.95 至 1.2。

参数值 B 由 B.D. Cole-man 和 T.G. Fox (J. Polym. Sci., A1, 3183(1963)) 提出, 定义如下:

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

其中, P_1 和 P_2 分别是第一和第二单体的分数, P_{12} 是(第一单体)一(第二单体)序列相对于所有成对(dyad)单体序列的比例。

当 B 值为 1, 应用 Bernoulli 的统计。当 B 值小于 1($B < 1$)时, 共聚物以嵌段链的形式排列。另一方面, 当 B 值大于 1($B > 1$)时, 共聚物以交替链的形式排列。当 B 值为 2($B = 2$)时, 共聚物为交替共聚物。

(6)

丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的熔点根据差示扫描量热器测量为 40 至 120°C, 优选 50 至 100°C, 更优选 55 至 90°C。熔点(Tm)和 1-丁烯组成单元(mol%) 的含量(M) 满足关系式:

$$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M),$$

优选

$$146 \exp(-0.024M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M),$$

更优选

$$146 \exp(-0.0265M) \geq T \geq 125 \exp(-0.032M)。$$

当熔点和丁烯含量具有上述关系时, 该共聚物可以显示较低的熔

点，同时含有相对大量的丙烯。结果，该共聚物尽管熔点低，还是能够显示较高的结晶速率。

根据本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物可以含有少量的基于在丙烯序列中2,1-插入或1,3-插入的不规则结合(不规则排列)的丙烯单元。

当聚合时，虽然丙烯通常形成具有1,2-插入的(其中亚甲基结合催化剂)头尾结合序列，但是2,1-插入或1,3-插入也不经常发生。具有2,1-插入或1,3-插入的丙烯单元形成如结构式(iii), (iv)以及(v)表示的不规则排列的单元。关于立构规整性，2,1-插入和1,3-插入的丙烯单元相对于聚合物结构单元的比例可以基于从¹³C-NMR谱获得的数据，参考文献“Polymer, 30, 1350 (1989)”，通过下式来确定。

基于2,1-插入的不规则排列的丙烯单元的比例可以通过下式得到：

$$\begin{array}{l} \text{2,1 插入不规则} \\ \text{排列的单元的比例} \end{array} = \frac{\{0.5I\alpha\beta(\text{结构(iii)和(v)})+0.25I\alpha\beta(\text{结构(iv)})\}}{\{I\alpha\alpha+I\alpha\beta(\text{结构(iii)和(v)})+\\ 0.5(I\alpha\gamma+I\alpha\beta(\text{结构(iv)})+I\alpha\delta)\}} \times 100$$

当由于峰的重叠， $I\alpha\beta$ 等峰面积的确定困难时，可以用具有相应面积的碳的峰进行校准。

根据本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)可以含有相对于所有的丙烯结构单元0.01%或更大，特别是约0.01至1.0%的根据2,1-插入的不规则结合的丙烯单元。

在丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)中基于1,3-插入的不规则排列的丙烯单元的比例可以从 $\beta\gamma$ 峰(接近27.4 ppm谐振)获得。

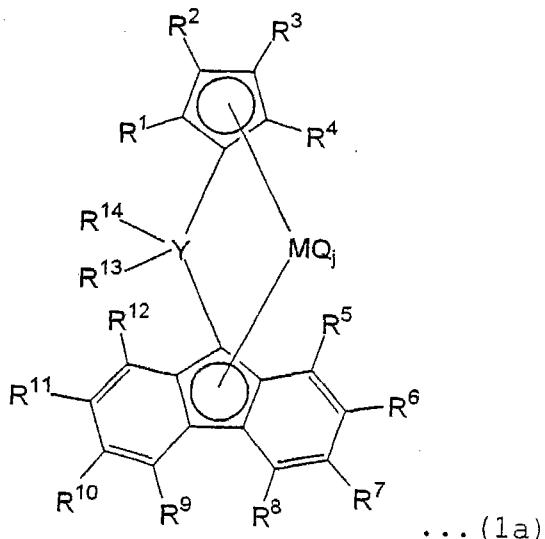
根据本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物可以含有0.05%或更小基于1,3-插入的不规则结合的丙烯单元。

用于制备根据本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的示范性方法将在下文中给出。

丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)可以在包括下列组分的烯烃聚合催化剂的存在下，通过将丙烯和1-丁烯共聚而制得：

一种过渡金属化合物(1a)，和至少一种选自有机铝氧化合物，和/或能够通过与过渡金属化合物(1a)反应形成离子对的化合物以及有机铝化合物的化合物。

上述过渡金属化合物(1a)具有结构式(1a):



其中, R^3 为烃基或含硅的基团; R^1 , R^2 和 R^4 可以相同或不同, 每个是氢原子、烃基或含硅基团; R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同, 每个是氢原子、烃基或含硅基团; R^5 至 R^{12} 相邻的取代基可以连接起来形成环; R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同, 可以连接起来形成环; M 代表第 4 族过渡金属; Y 代表碳原子; Q 代表卤原子, 烃基, 阴离子配位体或能用孤对电子配位的中性配位体, 当多于一个时可以相同或不同; j 为 1 至 4 的整数。

优选地, 结构式(1a)的过渡金属化合物(1a)中的 R^1 是烃基或含硅基团。

具有结构式(1a)的示范性化合物包括具有 C1 对称的桥连茂金属化合物, 例如异亚丙基(3-叔丁基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-叔丁基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-叔丁基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-叔丁基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基
(octamethyloctahydridodibenzofluorenyl))二氯化锆,

二苯亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯

化锆，

亚环己基(3-叔丁基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-叔丁基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-叔丁基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-叔丁基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-叔丁基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯

化锆，

亚环己基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-苯基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-苯基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-苯基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-苯基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-苯基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-苯基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-苯基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-苯基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-苯基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-苯基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-苯基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-苯基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-苯基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-苯基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-苯基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-苯基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二

氯化锆,

异亚丙基(3-金刚烷基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-金刚烷基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-金刚烷基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-金刚烷基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴

基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆;

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-呋喃基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-呋喃基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-呋喃基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-呋喃基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-呋喃基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-呋喃基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-呋喃基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-呋喃基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯

化锆，

亚环己基(3-呋喃基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-呋喃基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-呋喃基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-呋喃基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-呋喃基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-呋喃基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-呋喃基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-呋喃基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-噻吩基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-噻吩基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-噻吩基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-噻吩基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-噻吩基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-噻吩基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-噻吩基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-噻吩基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-噻吩基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-噻吩基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-噻吩基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-噻吩基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-噻吩基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-噻吩基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-噻吩基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-噻吩基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯

并芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
异亚丙基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化
锆，
异亚丙基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化
锆，
异亚丙基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二
氯化锆，
二苯亚甲基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
二苯亚甲基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化
锆，
二苯亚甲基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化
锆，
二苯亚甲基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)
二氯化锆，
亚环己基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
亚环己基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化
锆，
亚环己基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化
锆，
亚环己基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二
氯化锆，
苯基甲基亚甲基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
苯基甲基亚甲基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二
氯化锆，
苯基甲基亚甲基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二
氯化锆，
苯基甲基亚甲基(3-苯基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并
芴基)二氯化锆，
异亚丙基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
异亚丙基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯
化锆，

异亚丙基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

异亚丙基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二

苯并芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

亚环己基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

苯基甲基亚甲基(3-金刚烷基-3'-甲基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆,

异亚丙基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆,

二苯亚甲基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
二苯亚甲基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，
二苯亚甲基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，
二苯亚甲基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，
亚环己基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
亚环己基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，
亚环己基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，
亚环己基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，
苯基甲基亚甲基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
苯基甲基亚甲基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，
苯基甲基亚甲基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，
苯基甲基亚甲基(3-呋喃基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，
异亚丙基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
异亚丙基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，
异亚丙基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，
异亚丙基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，
二苯亚甲基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，
二苯亚甲基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

二苯亚甲基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

亚环己基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，

苯基甲基亚甲基(3-噻吩基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，以及以上茂金属化合物的二溴化物，二烷基化合物以及二烷氧基化合物以及除中心金属用铪或钛代替外与以上化合物相应的茂金属化合物。以上列出的化合物仅作为例子，并不限制本发明的范围。

本发明的丙烯弹性体(PBER)含有：

(a) 50 至 85 mol%，优选 60 至 85 mol%，更优选 65 至 80 mol% 源自丙烯的单元；

(b) 5 至 25 mol%，优选 5 至 20 mol%，更优选 5 至 15 mol% 源自 1-丁烯的单元；

(c) 10 至 25 mol%，优选 13 至 25 mol%，更优选 13 至 23 mol% 源自乙烯的单元；

丙烯含量和乙烯含量的摩尔比(丙烯/乙烯)为 89/11 至 70/30，优选 89/11 至 75/25，更优选 89/11 至 80/20。根据 JIS 6301 测量的该丙烯弹性体的拉伸模量(YM)为 40 MPa 或更小，优选 30 MPa 或更小，以及更

优选 20 MPa 或更小。

具有以上性能的丙烯弹性体(PBER)显示出高透明度，优异的柔性和与聚丙烯良好的相容性。

优选地，丙烯弹性体(PBER)进一步具有以下性能。

通过用于丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的方法测定的该丙烯弹性体(PBER)的 mm 分数为 85 至 97.5%，优选 87 至 97%，更优选 90 至 97%。重要的是，该 mm 分数应该在适中的上限。在上述特定范围内的 mm 分数使得该弹性体具有较低的熔点，同时含有相对大量的丙烯。

本发明的丙烯弹性体(PBER)的分子量分布(M_w/M_n)根据凝胶渗透色谱(GPC)测量为 1 至 3，优选 1.5 至 2.5。该丙烯弹性体(PBER)的特性粘度于 135°C 在蔡烷中测定范围为 0.1 至 5 dl/g，优选 1 至 3 dl/g。本发明的丙烯弹性体(PEER)的玻璃化转化温度(T_g)为 -15 至 -40°C，优选 -20 至 -35°C，以及没有熔点(T_m)。

本发明的丙烯弹性体(PBER)优选采用用于丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)的茂金属催化剂体系来制备。特别地，优选过渡金属化合物(1a)，更优选该过渡金属化合物(1a)中的 R^1 是烃基或含硅基团。

根据本发明的聚丙烯组合物(CC-1)含有，5 至 95 wt%，优选 20 至 95 wt%，以及更优选 40 至 90 wt% 的前述聚丙烯(PP-A)，95 至 5 wt%，优选 80 至 5 wt%，以及更优选 60 至 10 wt% 的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)。

本发明的聚丙烯组合物(CC-2)含有 0 至 95 wt%，优选 5 至 95 wt%，以及更优选 20 至 95 wt% 的结晶聚丙烯(PP-A)，5 至 100 wt%，优选 5 至 95 wt%，以及更优选 5 至 80 wt% 的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)。

聚丙烯组合物(CC-1)和(CC-2)可以通过已知的用于生产树脂组合物的方法来制备。例如聚丙烯(PP-A)和丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)可以被熔融捏合。

本发明的聚丙烯组合物(CC-1)和(CC-2)在不负面影响发明的目的的前提下，除了含有聚丙烯和丙烯/1-丁烯共聚物外，还可以含有添加剂或其它树脂。

添加剂包括成核剂，抗氧剂，盐酸吸收剂，热稳定剂，光稳定剂，紫外光吸收剂，润滑剂，抗粘连剂，抗静电剂，阻燃剂，颜料，染料，

分散剂，铜抑制剂，中和剂，发泡剂，增塑剂，消泡剂，交联剂，流动改性剂例如过氧化物，以及焊接强度改进剂。

常规用于聚烯烃树脂的添加剂，包括以上列出的那些可以不限制地采用。

抗氧剂包括酚基、硫基和磷基抗氧剂。酚基抗氧剂包括苯酚，例如2,6-二-叔丁基-对甲酚，(3,3-二甲基-4-羟基)硫基乙醇十八烷基酯， β -(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯酚)丙酸十八烷基酯，3,5-二-叔丁基-4-羟基基膦酸二(十八烷基)酯，2,4,6-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基基硫代)-1,3,5-三嗪，(4-羟基-3-甲基-5-叔丁基苯基)丙二酸二(十八烷基)酯，2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)，4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)，2,2'-亚甲基双[6-(1-甲基环己基)对甲酚]，双[3,5-双[4-羟基-3-叔丁基苯基]丁酸]乙二醇酯，4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-间甲酚)，1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷，双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)苯基]对苯二甲酸酯，1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基)苯基异氰脲酸酯，1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-2,4,6-三甲基苯，四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷，1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯，1,3,5-三[(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基乙氧基]异氰脲酸酯，2-辛基硫代-4,6-二(4-羟基-3,5-二-叔丁基)苯氧基-1,3,5-三嗪和4,4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)；以及多元酚/碳酸低聚酯，例如4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)的碳酸低聚酯(例如，聚合度为2至10)。

硫基抗氧剂包括二烷基硫代二丙酸酯，例如硫代二丙酸二月桂酯、二肉豆蔻酯和二(十八烷)；以及由烷基硫代丙酸例如丁基、辛基、月桂基和十八烷硫代丙酸和多元醇例如甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇和三羟乙基异氰脲酸酯之间形成的酯(例如四月桂基硫代丙酸季戊四醇酯)。

磷基抗氧剂包括亚磷酸三辛酯，亚磷酸三月桂酯，亚磷酸三癸酯，亚磷酸辛基二苯酯，亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯，亚磷酸三苯酯，亚磷酸三(丁氧基乙)酯，亚磷酸三(壬基苯)酯，二亚磷酸二(十八烷基)季戊四醇酯，四(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷亚磷酸酯，四(C₁₂₋₁₅烷基)-4,4'-异亚丙基三苯基二亚磷酸酯，四(十三烷

基)-4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯, 三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)亚磷酸酯, 三(单-和二-壬基苯基)亚磷酸酯, 氢化-4,4'-异亚丙基二苯酚多亚磷酸酯, 双(壬基苯基)·双[4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)]·1,6-己二醇二亚磷酸酯, 苯基·4,4'-异亚丙基二苯酚·季戊四醇二亚磷酸酯, 双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 双(2, 6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 三[4,4'-异亚丙基双(2-叔丁基苯酚)]亚磷酸酯, 苯基·二异癸基亚磷酸酯, 二亚磷酸二(壬基苯基)季戊四醇酯, 三(1,3-二-硬脂酰氧异丙基)亚磷酸酯, 4,4'-异亚丙基双(2-叔丁基苯酚) ·二(壬基苯基)亚磷酸酯, 9,10-二氢-9-氧杂-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物, 以及四(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯。

其它抗氧剂包括 6-羟基色原烷衍生物, 例如 α -、 β -、 γ -和 δ -生育酚及其混合物, 2-(4-甲基-penta-3-enyl)-6-羟基苯并二氢呋喃, 2,2,7-三甲基-5-叔丁基-6-羟基苯并二氢呋喃, 2,2,5-三甲基-7-叔丁基-6-羟基苯并二氢呋喃, 2,2,5-三甲基-6-叔丁基-6-羟基苯并二氢呋喃和 2,2-二甲基-5-叔丁基-6-羟基苯并二氢呋喃的 2,5-二甲基取代产物, 2,5,8-三甲基取代产物和 2,5,7,8-四甲基取代产物。

示范性的盐酸吸收剂包括由 $M_xAl_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$ (其中, M 是 Mg, Ca 或 Zn; A 是除羟基之外的阴离子; x, y 和 z 各是正数; a 是 0 或者正数) 代表的复合物, 例如 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, $Mg_6Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot 5H_2O$, $Mg_5Al_2(OH)_{14}CO_3 \cdot 4H_2O$, $Mg_{10}Al_2(OH)_{22}(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mg_6Al_2(OH)_{16}HPO_4 \cdot 4H_2O$, $Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, $Zn_6Al_2(OH)_{16}SO_4 \cdot 4H_2O$, $Mg_6Al_2(OH)_{16}SO_3 \cdot 4H_2O$ 和 $Mg_6Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ 。

光稳定剂包括羟基二苯甲酮类, 例如 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮, 2-羟基-4-n-辛氧基二苯甲酮, 2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮以及 2,4-二羟基二苯甲酮; 苯并三唑, 例如 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑, 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑以及 2-(2'-羟基-3',5'-二-叔-戊基苯基)苯并三唑; 苯甲酸酯, 例如水杨酸苯酯, 水杨酸对叔丁基苯酯, 2,4-二-叔丁基苯基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯以及十六烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基

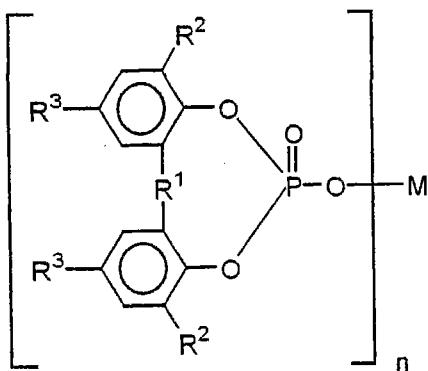
苯甲酸酯；镍化合物，例如 2,2'-硫代双(4-叔-辛基苯酚)镍酸盐(nickelate)，[2,2'-硫代双(4-叔-辛基苯酚氧)]-n-丁胺镍酸盐以及(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)磷酸单乙酯镍酸盐；取代丙烯腈，例如丙烯酸 α -氰基- β -甲基- β -(对甲氧基苯基)甲酯；草酸二酰胺，例如 N'-2-乙基苯基-N-乙氧基-5-叔丁基苯基草二酰胺，以及 N-2-乙基苯基- N'-2-乙氧基苯基草二酰胺；以及受阻胺化合物，例如，双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)癸二酸酯，聚[{(6-(1,1,3, 3-四甲基丁基)亚氨基} -1,3,5- triadine-2,4-diyl {4-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)亚氨基} 环己烷]以及 2-(4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基)乙醇和琥珀酸二甲酯的缩合物。

润滑剂包括脂肪烃，例如固体石蜡，聚乙烯蜡和聚丙烯蜡；高级脂肪酸，例如癸酸，月桂酸，肉豆蔻酸，棕榈酸，十七酸，硬脂酸，花生酸和二十二酸，及其金属盐，例如其锂盐，钙盐，钠盐，镁盐和钾盐；脂肪醇，例如棕榈醇，正十六醇和硬脂醇；脂肪酰胺，例如己酰胺(caproic amide)，辛酰胺(caprylic amide)，癸酰胺，月桂酸酰胺，肉豆蔻酰胺，棕榈酰胺，硬脂酰胺和芥酸胺；脂肪族化合物和醇的酯；以及氟化合物，例如氟烷基羧酸，及其金属盐以及氟烷基磺酸的金属盐。

抗粘连剂包括无机化合物的细微颗粒，例如二氧化硅，氧化铝，硅酸铝以及硅藻土；和有机化合物的细微颗粒，例如聚乙烯，交联聚乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯以及交联聚甲基丙烯酸甲酯。

聚丙烯组合物可以含有这些添加剂的量为 0.0001 至 10 wt%。这些添加剂能使本发明的聚丙烯组合物提供具有进一步改善的性能平衡，耐久性，可涂饰性，可印刷性，抗刮擦性以及模塑可加工性的模塑制品。

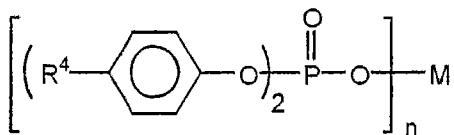
如上所述，本发明的聚丙烯组合物可以含有成核剂。在此，本领域已知的各种成核剂可以没有限制地使用。尤其是芳族磷酸盐，二苯亚甲基山梨醇以及下面给出的其它成核剂是优选的成核剂。



以上结构式中， R^1 是氧原子，硫原子或1至10个碳原子的烃基； R^2 和 R^3 可以相同或不同，每个为氢原子或1至10个碳原子的烃基； R^2 ， R^3 ，或 R^2 和 R^3 可以连接起来形成环；M是化合价为1至3的金属原子；n是1至3的整数。

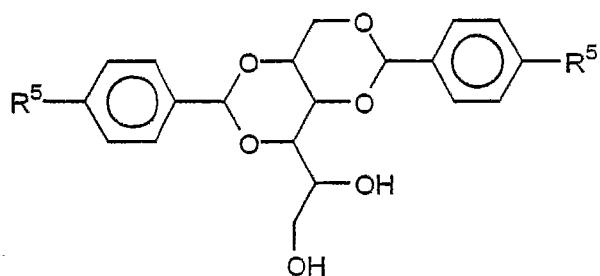
具有这种结构式的成核剂包括2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸钠，2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸钠，2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸锂，2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸锂，2,2'-亚乙基-双(4-异丙基-6-叔丁基苯基)磷酸钠，2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸锂，双[2,2'-硫代双(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸]钙，双[2,2'-硫代双(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸]钙，双[2,2'-硫代双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸]镁，双[2,2'-硫代双(4-叔辛基苯基)磷酸]镁，2,2'-亚丁基-双(4,6-二-甲基苯基)磷酸钠，2,2'-亚丁基-双(4,6-二-丁基苯基)磷酸钠，2,2'-叔辛基亚甲基-双(4,6-二-甲基苯基)磷酸钠，2,2'-叔辛基亚甲基-双(4,6-二-丁基苯基)磷酸钠，双-(2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸)钙，双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸]镁，双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸]钡，2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基)磷酸钠，2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸钠，(4,4'-二甲基-5,6'-二-叔丁基-2,2'-双苯基)磷酸钠，双[(4,4'-二甲基-6,6'-二-叔丁基-2,2'-双苯基)磷酸]钙，2,2'-亚乙基-双(4-m-丁基-6-叔丁基苯基)磷酸钠，2,2'-亚甲基-双(4,6-二-甲基苯基)磷酸钠，2,2'-亚甲基-双(4,6-二-乙基苯基)磷酸钠，2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸钾，双[2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸]钙，双[2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸]镁，双[2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸盐]钡，三[2,2'-

亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸]铝，三[2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸]铝，及其混合物。其中，2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸钠是优选的。



在上述结构式中， R^4 是氢原子或1至10碳原子的烃基；M是化合价为1至3的金属原子；n是1至3的整数。

具有这种结构式的成核剂包括双(4-叔丁基苯基)磷酸钠，双(4-叔甲基苯基)磷酸钠，双(4-叔乙基苯基)磷酸钠，双(4-异丙基苯基)磷酸钠，双(4-叔辛基苯基)磷酸钠，双(4-叔丁基苯基)磷酸钾，双(4-叔丁基苯基)磷酸钙，双(4-叔丁基苯基)磷酸镁，双(4-叔丁基苯基)磷酸锂，双(4-叔丁基苯基)磷酸铝及其混合物。其中，双(4-叔丁基苯基)磷酸钠是优选的。



在以上结构式中，每个 R^5 是氢原子或1至10碳原子的烃基。

具有这种结构式的成核剂包括1,3,2,4-二苯亚甲基山梨醇，1,3-苯亚甲基-2,4-p-甲基苯亚甲基山梨醇，1,3-苯亚甲基-2,4-p-乙基苯亚甲基山梨醇，1,3-p-甲基苯亚甲基-2,4-苯亚甲基山梨醇，1,3-p-乙基苯亚甲基-2,4-苯亚甲基山梨醇，1,3-p-甲基苯亚甲基-2,4-p-乙基苯亚甲基山梨醇，

1,3-p-乙基苯亚甲基-2,4-p-甲基苯亚甲基山梨醇，
1,3,2,4-二(p-甲基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-乙基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-正丙基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-异丙基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-正丁基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-仲丁基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-叔丁基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(2',4'-二甲基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-甲氧基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-乙氧基苯亚甲基)山梨醇，
1,3-苯亚甲基-2-4-p-氯苯亚甲基山梨醇，
1,3-p-氯苯亚甲基-2,4-苯亚甲基山梨醇，
1,3-p-氯苯亚甲基-2,4-p-甲基苯亚甲基山梨醇，
1,3-p-氯苯亚甲基-2,4-p-乙基苯亚甲基山梨醇，
1,3-p-甲基苯亚甲基-2,4-p-氯苯亚甲基山梨醇，
1,3-p-乙基苯亚甲基-2,4-p-氯苯亚甲基山梨醇，
1,3,2,4-二(p-氯苯亚甲基)山梨醇，及其混合物。其中，1,3,2,4-二苯
亚甲基山梨醇，
1,3,2,4-二(p-甲基苯亚甲基)山梨醇，
1,3,2,4-二(p-乙基苯亚甲基)山梨醇，
1,3-p-氯苯亚甲基-2-4-p-甲基苯亚甲基山梨醇，
1,3,2,4-二(p-氯苯亚甲基)山梨醇，及其混合物为优选。

其它成核剂包括芳族羧酸的金属盐和脂肪族羧酸的金属盐，例如苯甲酸铝，p-叔丁基苯甲酸铝，己二酸钠，噻吩羧酸钠和吡咯羧酸钠。

无机化合物，例如滑石也可以用作成核剂。聚丙烯组合物(CC-1)和(CC-2)均可以含有成核剂的量为0.001至10 wt%，优选0.01至5 wt%，特别优选0.1至3 wt%。

另一树脂的例子包括热塑性树脂和热固性树脂，包括α-烯烃均聚物，例如聚乙烯和聚-1-丁烯，α-烯烃共聚物，α-烯烃和乙烯基单体的共聚物，改性烯烃聚合物，例如马来酸酐改性的聚丙烯，尼龙，聚碳

酸酯，ABS 树脂，聚苯乙烯，聚氯乙烯，聚苯醚，石油树脂以及酚醛树脂。

此外，本发明的聚丙烯组合物(CC-1)和(CC-2)均可以含有无机填料。其例子包括：

粉状填料，包括天然硅酸和硅酸盐，例如细微粉末滑石，高岭石，煅烧粘土，叶蜡石，绢云母和钙硅石；碳酸盐，例如沉淀碳酸钙，重质碳酸钙和碳酸镁；氢氧化物，例如氢氧化铝和氢氧化镁；氧化物，例如氧化锌，锌白和氧化镁；以及合成硅酸和硅酸盐，例如水合硅酸钙，水合硅酸铝，水合硅酸以及硅酸酐；

片状填料，包括云母；

纤维填料，包括碱式硫酸镁晶须，钛酸钙晶须，硼酸铝晶须，海泡石，PMF(加工过的矿物纤维)，硬硅钙石，钛酸钾和硅磷灰石；以及 balloon 填料，包括玻璃气球和飞灰气球。

这些填料中，细微粉末滑石在本发明中优选使用。特别优选细微粉末滑石的平均粒径为 0.2 至 3 μm ，特别是 0.2 至 2.5 μm 。

理想地，该细微粉末滑石含有平均直径为 5 μm 或以上的颗粒的量为 10 wt% 或更小，优选 8 wt% 或更小。滑石的平均粒径可以通过液相沉淀法测量。

本发明使用的滑石优选的平均纵横比(纵向或横向长度与厚度的比值)为 3 或更大，特别为 4 或更大。

本发明的无机填料，特别是滑石，可以在使用之前进行表面处理，但是这并不是必须的。该表面处理能够以化学方式进行，例如，使用处理剂，例如硅烷偶联剂，高级脂肪酸，脂肪酸的金属盐，不饱和有机酸，有机钛酸酯，树脂酸以及聚乙二醇，或者用物理方式。

表面处理的无机填料，例如滑石使聚丙烯组合物表现出优异的焊接强度，可涂饰性以及成型可加工性。

上述的无机填料可以两种或多种结合使用。如果需要，在本发明中有机填料例如高级苯乙烯，木质素和再生橡胶可以和无机填料一起使用。

本发明的聚丙烯组合物(CC-1)显示了优异的耐热性和低温热封性，以及适度的柔性和耐冲击性。聚丙烯组合物除了可以有利地用于生产

本发明公开的片材或薄膜，还可以用于生产注塑制品例如容器，拉伸吹塑制品以及具有改进的耐冲击性用于杀菌袋装食品的容器。

本发明的聚丙烯组合物(CC-1)具有其它各种应用，包括家用电器部件，例如外壳和洗衣机器；汽车内部件，例如装饰，内部仪表板，柱盖(column cover)；汽车外部件，例如防护板(fender)，保险杠，side mole，挡泥板和反光镜罩(mirror cover)；以及普通的各种商品。

上述的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)可以用不饱和羧酸或其酐进行部分或全部改性。改性的丙烯/1-丁烯无规共聚物能够显示出增强的重叠包装(overlap packaging)性能和对于金属的粘合性。

根据本发明的聚丙烯组合物得到的片材或薄膜的厚度为 1 至 2000 μm ，优选 2 至 1500 μm 。

从聚丙烯组合物得到的片材或薄膜具有优异的柔性和耐冲击性，透明性，低温热封性，抗粘连性以及机械强度如抗刮擦性。因此，它适合用作透明和柔性片材和密封膜。

本发明的片材或薄膜可以通过已知的用于聚烯烃片材或薄膜的生产方法制造。示范性的方法包括挤出，例如流延薄膜挤出和吹塑薄膜挤出，及压延。由于本发明的聚丙烯组合物具有在熔点和结晶速率之间优异的平衡，其通过上述方法用高生产率提供具有良好外观的片材或薄膜。

根据本发明的层压品包括结晶聚丙烯层(I)和放置在结晶聚丙烯层(I)的至少一个面上的聚丙烯树脂组合物层(II)。该结晶聚丙烯层(I)的厚度范围为 1 至 2000 μm ，优选 2 至 1500 μm ，聚丙烯组合物层(II)的厚度为 0.1 至 200 μm ，优选 0.2 至 150 μm 。

本发明的层压品具有优异的透明度，低温热封性，抗粘连性和机械强度如抗刮擦性。因此，它适合用作密封膜。

本发明的层压品可以通过已知的用于聚烯烃层压品的生产方法来生产。优选的方法包括共挤出。由于本发明的聚丙烯组合物具有在熔点和结晶速率之间的优异平衡，因此其能够通过上述方法用高生产率提供具有良好外观的片材或薄膜。

根据本发明的片材，薄膜或层压品(或者说复合膜)可以不取向或者至少在一个方向取向。这种未取向或取向的片材或薄膜可以通过用传

统的方法在任何一个面或两个面上进行电晕处理。

取向薄膜适合用作密封膜或收缩膜。特别地，从本发明的聚丙烯组合物可得到的取向薄膜由于其优异的收缩性作为收缩膜是理想的。取向可以通过常规用于拉伸聚烯烃薄膜的方法进行。具体的例子包括筒式取向，拉幅和管式取向。拉伸比为 1.5 至 30 倍，通常为 3 至 15 倍。

本发明的片材，薄膜，层压品，取向薄膜和取向层压品可以单独使用，或者为了较高的阻透性和刚性，可以与另一薄膜层压。这种层压膜包括聚烯烃膜，聚苯乙烯膜，聚酯膜，聚酰胺膜，及其取向薄膜，聚烯烃膜和阻气膜的层压品，铝箔，纸和金属化膜。优选的层压方法包括挤出层压和干燥层压。

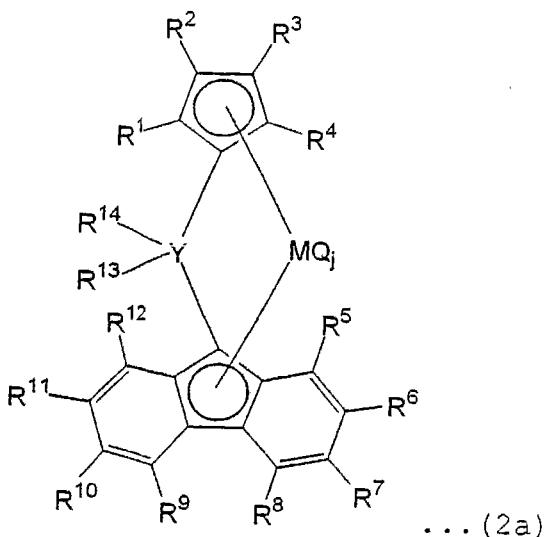
这些含有本发明的聚丙烯组合物的片材，薄膜和层压品具有优异的透明度，柔性，抗粘连和热封性。特别地，它们甚至在较低温度下能够热封，从而提供了宽范围的热封温度。并且，它们热封具有足够的强度。该膜甚至在长期储存后，热封强度仍没有改变，因此确保了稳定的热封。通过对本发明的片材，薄膜或层压品进行取向而得到的薄膜具有出众的热封性，抗粘连性和收缩性。

本发明的片材，薄膜，层压品，取向薄膜和取向层压品(或说复合膜)具有异常的透明度、抗刮擦性和抗粘连性，从而容许高速包装。因此，它们适用于，例如食品包装，缠绕包装(packed wrapping)和纤维包装。

下文将顺序描述结构式(2a)的过渡金属化合物，示范性的优选过渡金属化合物，过渡金属化合物的生产方法，过渡金属化合物在烯烃聚合催化剂中的优选实施方式以及在含有本发明的过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂的存在下的烯烃聚合。

过渡金属化合物

根据本发明的过渡金属化合物具有结构式(2a):

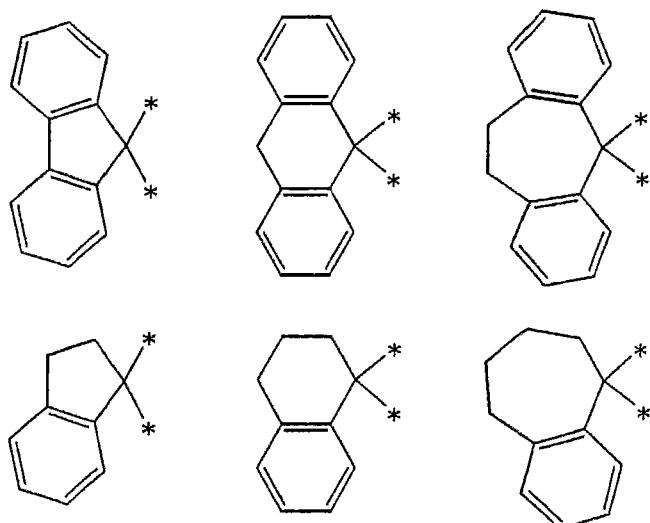


其中，R¹和R³均为氢原子；R²和R⁴可以相同或不同，每个为氢原子、烃基或含硅基团；R⁵，R⁶，R⁷，R⁸，R⁹，R¹⁰，R¹¹，R¹²和R¹³可以相同或不同，每个为氢原子，烃基或含硅基团。

烃基包括直链烃基，例如甲基，乙基，正丙基，烯丙基，正丁基，正戊基，正己基，正庚基，正辛基，正壬基和正癸基；支链烃基例如异丙基，叔丁基，戊基，3-甲基戊基，1,1-二乙基丙基，1,1-二甲基丁基，1-甲基-1-丙基丁基，1,1-二丙基丁基，1,1-二甲基-2-甲基丙基和1-甲基-1-异丙基-2-甲基丙基；饱和环烃基，例如环戊基，环己基，环庚基，环辛基，降冰片基(norbornyl)和金刚烷基；不饱和环烃基，例如苯基，甲苯基，萘基，联苯基，菲基和蒽基；被不饱和环烃基取代的饱和烃基，例如苄基，枯基，1,1-二苯基乙基和三苯甲基；以及含杂原子的烃基，例如甲氧基，乙氧基，苯氧基，呋喃基，N-甲氨基，N,N-二甲氨基，N-苯氨基，吡咯基和噻吩基。

含硅基团包括三甲基甲硅烷基，三乙基甲硅烷基，二甲基苯基甲硅烷基，二苯基甲基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基。R⁵至R¹²的相邻取代基可以连接成环。取代芳基的例子包括苯并芳基，二苯并芳基，八氢二苯并芳基，八甲基八氢二苯并芳基和八甲基四氢环五芳基。

R¹⁴是芳基。其例子包括上述的不饱和环烃基，用不饱和环烃基取代的饱和烃基，以及含杂原子的不饱和环烃基，例如呋喃基，吡咯基和噻吩基。R¹³和R¹⁴可以相同或不同，并且可以连接成环。这些取代基的例子包括：



*：与环戊二烯基和芴基连接

在结构式(2a)中，环戊二烯基环的取代基 R^2 和 R^4 优选为 1 至 20 碳原子的烃基。1 至 20 碳原子的烃基的例子包括前述的烃基。更优选地， R^2 是庞大的取代基，例如叔丁基，金刚烷基或三苯甲基， R^4 是比 R^2 空间上较小的取代基，例如甲基，乙基或正丙基。此处的“空间上较小”意味着取代基的体积较小。

结构式(2a)中的芴基环上的取代基 R^5 至 R^{12} 中， R^6 、 R^7 、 R^{10} 和 R^{11} 中任意两个或多个基团优选为 1 至 20 个碳原子的烃基。1 至 20 个碳原子的烃基例子包括前述的烃基。为了容易合成配位体，这些基团优选是对称的： R^6 和 R^{11} 是相同的基团， R^7 和 R^{10} 是相同的基团。在这些优选的实施方式中， R^6 和 R^7 形成脂肪环(AR-1)， R^{10} 和 R^{11} 形成与脂肪环(AR-1)相同的脂肪环(AR-2)。

关于结构式(2a)，将环戊二烯基和芴基环桥连在一起的 Y 是碳原子。Y 的取代基 R^{13} 和 R^{14} 优选均为具有 6 至 20 个碳原子的芳基。这些取代基可以相同或不同，可以连接成环。6 至 20 个碳原子的示范性的芳基包括上述的不饱和环烃基，不饱和环烃基取代的饱和烃基和含杂原子的不饱和环烃基。 R^{13} 和 R^{14} 可以相同或不同，可以连接成环。其优选的例子包括亚芴基，10-氢亚蒽基(10-hydroanthracenylidene)和二苯并亚环庚烯。

结构式(2a)中，M 代表第 4 族过渡金属，例如 Ti，Zr 或 Hf；Q 代表卤原子，烃基，阴离子配位体或能用孤对电子配位的中性配位体，当有多个时可以相同或不同；j 为 1 至 4 的整数。当 j 为 2 或更大时，

Q可以相同或不同。卤素包括氟、氯、溴和碘。烃基的例子如上所述。示范性的阴离子配位体包括烷氧基，比如甲氧基、叔丁氧基和苯氧基；羧酸酯基比如乙酸酯基和苯甲酸酯基团；以及磺酰基，例如甲磺酰基和甲苯磺酰基。能够通过孤对电子配位的中性配位体包括有机磷化合物，例如三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦和二苯基甲基膦；以及醚类，例如四氢呋喃、二乙醚、二氧己环和1,2-二甲氧基乙烷。优选地，至少一个Q为卤原子或烷基。

示范性优选的过渡金属化合物

用于本发明的优选的过渡金属化合物包括二苯亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苯亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，二(p-甲苯基)亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二(p-甲苯基)亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(2,7-

二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3,5-二甲基环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆, 二(p-叔丁基苯基)亚

甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-(2-金刚烷基)-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-乙基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二(p-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-2,5-二甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，(甲基)(苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，(甲基)(苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，(甲基)(苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，(甲基)(苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，(p-甲苯基)(苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，(p-甲苯基)(苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，(p-甲苯基)(苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，(p-甲苯基)(苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，二苄基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，二苄基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苄基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆，二苄基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆，亚芴基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆，亚芴基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆，亚芴基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化

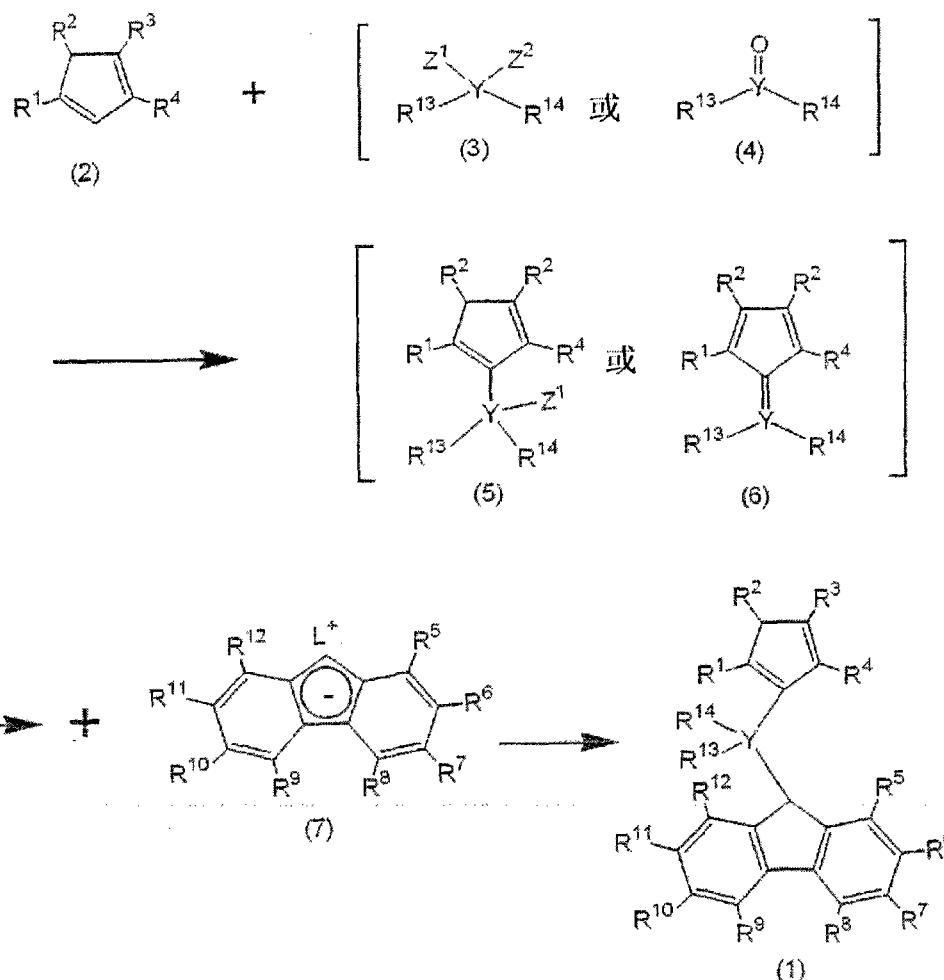
锆, 亚芴基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化锆, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二甲基锆, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二甲基锆, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二甲基锆, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二甲基锆, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化钛, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化钛, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化钛, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化钛, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化铪, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化铪, 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化铪和二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(八甲基八氢化二苯并芴基)二氯化铪。本发明的过渡金属化合物不限于以上化合物, 并且所有满足权利要求书中规定要求的所有化合物都包括在内。

过渡金属化合物的制备方法

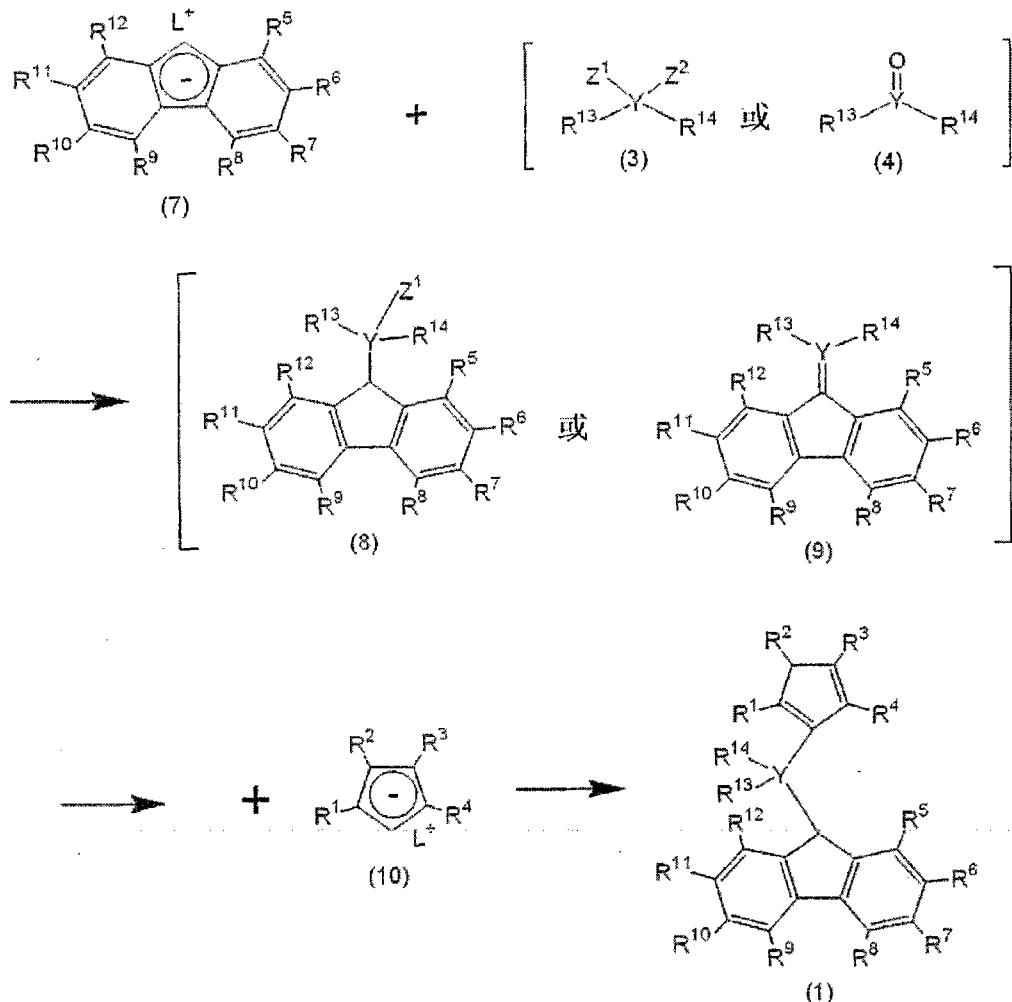
过渡金属化合物, 例如结构式(2a)的化合物, 可以如下所述进行合成。

首先, 结构式(2a)表示的化合物的前体化合物(1)通过如下所示的一系列步骤[A]或[B]制备:

[A]



[B]



其中, R^1 至 R^{14} 以及 Y 如结构式(2a)所定义; L 是碱金属; Z^1 和 Z^2 可以相同或不同, 每个为卤素或阴离子配位体; 结构式中所显示的一种示范性的形式(1), (2)和(5), 每个可以是仅在环戊二烯基环的双键的位置不同的异构体, 或者这些异构体的混合物。

在反应过程[A]或[B]中, 使用的碱金属可以是锂, 钠或钾; 碱土金属可以是镁或钙; 卤可以为氟、氯、溴或碘; 阴离子配位体可以为烷氧基, 例如甲氧基, 叔-丁氧基或苯氧基, 羧酸酯基例如乙酸酯或苯甲酸酯, 或磺酸酯基团例如甲磺酰基或甲苯磺酰基。

下面描述从前体化合物(1)制备茂金属化合物的示范性方法。在-80至200°C的反应温度下, 将通过反应过程[A]或[B]获得的前体化合物(1)在有机溶剂中与碱金属、氢化碱金属或有机碱金属接触, 形成二碱金属盐(dialkali metal salt)。在此使用的有机溶剂的例子包括脂肪烃, 例如

戊烷，己烷，庚烷，环己烷和萘烷；芳香烃，例如苯、甲苯和二甲苯；醚例如四氢呋喃，二乙醚，二氧己环和1,2-二甲氧基乙烷；以及卤代烃，例如二氯甲烷和氯仿。反应中使用的示范性碱金属包括锂、钠和钾；示范性碱金属氢化物包括氢化钠和氢化钾；示范性有机碱金属包括甲基锂、丁基锂和苯基锂。

其后，上述反应得到的二碱金属盐在有机溶剂中与由以下结构式(11)代表的化合物反应得到结构式(2a)的茂金属化合物：



其中，M是选自周期表第4族的金属；Z是卤素，阴离子配位体或者能通过孤对电子配位的中性配位体，并且可以相同或不同；k是3至6的整数。具有结构式(11)的优选化合物包括三价或四价的氟化钛，氯化钛，溴化钛和碘化钛；四价的氟化锆，氯化锆，溴化锆和碘化锆；四价的氟化铪，氯化铪，溴化铪和碘化铪；及其和醚，例如四氢呋喃，乙醚，二氧己环和1,2-二甲氧基乙烷的配合物。此处使用的有机溶剂如上所述。在二碱金属盐和结构式(11)的化合物的反应优选是等摩尔反应，并且在-80至200°C的反应温度下在有机溶剂中进行。所得到的茂金属化合物可以通过例如萃取、重结晶和升华而被分离和纯化。以上得到的本发明的过渡金属化合物的鉴别可以通过质子NMR谱、¹³C-NMR谱、质谱分析和元素分析进行。

过渡金属化合物在烯烃聚合催化剂中优选的实施方式

下面将给出本发明的过渡金属化合物用于烯烃聚合催化剂的优选实施方式。当本发明的过渡金属化合物用于形成烯烃聚合催化剂时，催化剂组分优选包括：

(A)该过渡金属化合物，

(B)至少一种化合物，选自：

(B-1)一种有机金属化合物，

(B-2)一种有机铝氧化合物和

(B-3)一种能够通过与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物，以及任选地

(C)一种颗粒载体。

下文详细描述每种组分。

(B-1)有机金属化合物

本发明使用的有机金属化合物(B-1)是选自第 1, 2, 12 和 13 族的有机金属化合物，例如：

(B-1a)有机铝化合物，表示为：



其中， R^a 和 R^b 可以相同或不同，各自为 1 至 15 的烃基，优选 1 至 4 个碳原子， X 为卤原子， $0 < m \leq 3$ ， $0 \leq n < 3$ ， $0 \leq p < 3$ ， $0 \leq q < 3$ 并且 $m+n+p+q=3$ ，例如三甲基铝，三乙基铝，三异丁基铝和二异丁基氢化铝；

(B-1b)第 1 族金属和铝的烷基配位化合物，表示为：



其中， M^2 是 Li, Na 或 K， R^a 是 1 至 15 的烃基，优选 1 至 4 个碳原子，例如 $LiAl(C_2H_5)_4$ 和 $LiAl(C_7H_{15})_4$ ；

(B-1c) 第 2 族或 12 族金属的二烷基化合物，表示为：



其中， R^a 和 R^b 可以相同或不同，各自为 1 至 15 个碳原子的烃基，优选 1 至 4 个碳原子， M^3 为 Mg, Zn 或 Cd。

上述有机金属化合物(B-1)中，优选有机铝化合物。有机金属化合物(B-1)可以单独或两种或多种结合应用。

(B-2)有机铝氧化合物

本发明中使用的有机铝氧化合物(B-2)可以为常规的铝氧烷或 JP-A-H02-78687 公开的不溶于苯的有机铝氧化合物。

例如常规的铝氧烷可以通过下列方法制备，并且通常在烃溶剂中作为溶液得到。

(1)将有机铝化合物，例如三烷基铝，加入到含有吸收水的化合物或含有结晶水的盐(例如氯化镁水合物，硫酸铜水合物，硫酸铝水合物，硫酸镍水合物或三氯化铈水合物)的烃介质悬浮液中，使有机铝化合物与吸收水或结晶水反应。

(2)使水、冰或水蒸气直接与有机铝化合物，例如三烷基铝，在如苯，甲苯，二乙醚或四氢呋喃的介质中反应。

(3)有机铝化合物，例如三烷基铝，与有机锡氧化物，例如二甲基

锡氧化物或二丁基锡氧化物在如癸烷、苯或甲苯的介质中反应。

铝氧烷可以含有少量有机金属组分。当溶剂和未反应的有机铝化合物从回收的铝氧烷溶液中蒸馏出去，残余物可以重新溶解在溶剂中或混悬在对于铝氧烷的不良溶剂中。制备铝氧烷中使用的有机铝化合物的例子包括作为有机铝化合物(B-1a)列出的那些化合物。在那些化合物中，优选三烷基铝和三环烷基铝，特别优选三甲基铝。有机铝化合物可以单独或者两种或多种结合应用。

本发明的苯不溶有机铝氧化合物理想地含有能够溶解在60°C苯中的Al组分，按照Al原子，其量为10%或更小，优选5%或更小，特别优选2%或更小。就是说，有机铝氧化合物优选在苯中不溶或几乎不溶。有机铝氧化合物(B-2)可以单独或两种或多种结合使用。

(B-3)通过与过渡金属化合物反应能够形成离子对的化合物

通过与过渡金属化合物(A)反应能够形成离子对的化合物(B-3)(下文“电离离子化合物”)可以选自，例如JP-A-H01-501950，JP-A-H01-502036，JP-A-H03-179005，JP-A-H03-179006，JP-A-H03-207703，JP-A-H03-207704和美国专利第5321106号的路易斯酸，离子化合物，硼烷化合物以及碳硼烷化合物。而且，杂多化合物和同多化合物也可以采用。这些电离离子化合物(B-3)可以单独或者两种或多种结合使用。当本发明的过渡金属化合物与作为辅助催化剂组分的有机铝氧化合物(B-2)例如甲基铝氧烷结合使用时，得到的烯烃聚合催化剂对烯烃化合物将显示出特别高的聚合活性。

除了过渡金属化合物(A)和至少一种有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)和电离离子化合物(B-3)的化合物(B)外，烯烃聚合催化剂可以任选地含有载体(C)。

(C)载体

本发明中使用的载体(C)是颗粒或微粒状态的无机或有机固体化合物。优选的无机化合物包括多孔氧化物，无机氯化物，粘土，粘土矿物和离子交换层状化合物。

适合的多孔氧化物包括 SiO_2 ， Al_2O_3 ， MgO ， ZrO_2 ， TiO_2 ， B_2O_3 ， CaO ， ZnO ， BaO ， ThO_2 及其复合物和混合物，例如天然或合成沸石， $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ， $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ， $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 以及

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 。这些物质中，优选主要组分为 SiO_2 和/或 Al_2O_3 的多孔氧化物。多孔氧化物根据其类型以及如何制备而具有各种性能。本发明使用的载体理想地粒径范围为 5 至 $300\mu\text{m}$ ，优选 10 至 $200\mu\text{m}$ ，比表面积为 50 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 100 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙体积为 0.3 至 $3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。载体可以任选地在使用前于 100 至 1000°C 下，优选于 150 至 700°C 下煅烧。

适合的无机氯化物包括 MgCl_2 , MgBr_2 , MnCl_2 和 MnBr_2 。无机氯化物可以直接或经过球磨机或振动式研磨机研磨后使用。另外的用前处理是将无机氯化物溶解在溶剂例如乙醇中，然后借助于分离剂作为微粒被分离出。

本发明使用的粘土主要包括粘土矿物。本发明使用的离子交换层状化合物具有结晶结构，其中通过离子键堆积形成的平面与具有弱键强度的彼此平行，并含有可交换的离子。大多数粘土矿物是离子交换层状化合物。粘土、粘土矿物和离子交换层状化合物可以是天然或合成的。粘土、粘土矿物和离子交换层状化合物的例子包括粘土，粘土矿物和具有层状结晶结构例如六方最紧密堆积结构，锑结构， CdCl_2 结构或 CdI_2 结构的离子结晶化合物。示范性粘土和粘土矿物包括高岭土，膨润土，木节土，陶土，水铝英石，硅铁土，叶蜡石，云母，蒙脱土，蛭石，绿泥石，坡缕石，高岭石，珍珠陶土，地开石和多水高岭土。示范性离子交换层状化合物包括多价金属，例如 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 和 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的结晶酸式盐。优选地，本发明的粘土和粘土矿物经化学处理。化学处理可以是，例如除去粘附在表面的杂质的表面处理或影响粘土结晶结构的处理。这些化学处理的例子包括酸处理，碱处理，盐处理和有机物质处理。

本发明使用的离子交换层状化合物可以根据其离子可交换性，通过用较大和体积较大的离子来取代层间可交换的离子，而扩大层间距。这种较庞大的离子在层状结构中起支撑柱的作用，通常称为柱(pillars)。层状化合物的层间不同化合物的引入称为插层。用于插层的客体化合物包括阳离子无机化合物例如 TiCl_4 和 ZrCl_4 ，金属醇盐例如 $\text{Ti}(\text{OR})_4$,

$\text{Zr}(\text{OR})_4$, $\text{PO}(\text{OR})_3$ 和 $\text{B}(\text{OR})_3$ (其中 R 是烃等), 以及金属氢氧化物离子例如 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^{+}$ 。这些化合物可以单独或者两种或多种联合使用。这些化合物的插层可以在通过金属醇盐例如 $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ 和 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ (其中, R 是烃等)的水解而得到的聚合物的存在下, 或者在胶态无机化合物例如 SiO_2 的存在下进行。示范性柱包括由于金属氢氧化物离子被插入层间后加热脱水而发生的氧化物。在无机化合物中, 粘土和粘土矿物, 特别是蒙脱土, 蛤石, 针钠钙石, 带云母和合成云母为优选。

示范性的有机化合物包括粒径为 5 至 $300\mu\text{m}$ 的颗粒或颗粒状固体。具体的例子包括主要包含 2 至 14 个碳原子 α -烯烃如乙烯, 丙烯, 1-丁烯和 4-甲基-1-戊烯的(共)聚合物; 主要包含乙烯基环己烷和苯乙烯的(共)聚合物及其改性物。

除了前述的过渡金属化合物(A), 至少一种有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)和电离离子化合物(B-3)的化合物(B), 以及任选的载体(C)外, 本发明的烯烃聚合催化剂可以任选地含有特定的有机化合物组分(D)。

(D)有机化合物组分

本发明的有机化合物组分(D)可以为了改进聚合活性并获得具有增强性能的聚合物而选择地使用。有机化合物的例子包括, 但不局限于乙醇, 酚类化合物, 羧酸, 磷化合物以及磺酸酯。

在进行聚合时, 上述组分可以按照任何加入顺序任意使用。下面给出一些例子:

- (1) 将组分(A)单独加入聚合反应器中。
- (2) 将组分(A)和(B)按照任意顺序加入聚合反应器中。
- (3) 将组分(A)负载在载体(C)上的催化剂组分和组分(B)按照任意顺序加入到聚合反应器中。
- (4) 将组分(B)负载在载体(C)上的催化剂组分和组分(A)按照任意顺序加入到聚合反应器中。
- (5) 将组分(A)和(B)负载在载体(C)上的催化剂组分加入到聚合反应器中。

在上述方法(2)至(5)中, 两种或多种催化剂组分当加入到聚合反应

器时可以预先相互接触。在组分(B)负载在载体上的方法(4)和(5)中，未负载的组分(B)根据需要也可以按照任意顺序加入。负载的组分(B)和未负载的组分(B)可以相同或不同。组分(A)负载在组分(C)上或组分(A)和(B)负载在组分(C)上的固体催化剂组分可以用烯烃预聚合。另一催化剂组分可以负载在预聚的固体催化剂组分上。

在用于根据本发明的烯烃聚合物的生产方法中，一种或多种烯烃在前述的烯烃聚合催化剂的存在下聚合或共聚得到烯烃聚合物。聚合可以通过液相聚合工艺进行，例如溶液聚合或悬浮聚合，或气相工艺进行。液相聚合可以用惰性烃溶剂进行。其例子包括脂肪烃，例如丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷和煤油；脂环烃，例如环戊烷，环己胺和甲基环戊烷；芳烃，例如苯、甲苯和二甲苯；卤代烃，例如氯乙烯，氯苯和二氯甲烷及其混合物。烯烃自身可以作为溶剂使用。

在烯烃聚合催化剂存在下进行烯烃聚合中，组分(A)的用量为每升反应体积 10^{-8} 至 10^{-2} mol，优选 10^{-7} 至 10^{-3} mol。组分(B-1)的用量为组分(B-1)与组分(A)中所有过渡金属原子(M)的摩尔比((B-1)/M)为 0.01 至 5000，优选 0.05 至 2000。组分(B-2)的使用量为根据铝计，组分(B-2)与组分(A)中所有过渡金属原子(M)的摩尔比((B-2)/M)为 10 至 5000，优选 20 至 2000。组分(B-3)的使用量为组分(B-3)与组分(A)中过渡金属原子(M)的摩尔比((B-3)/M)为 1 至 10，优选 1 至 5。

组分(D)的用量为：

在组分(B)为组分(B-1)的情况下，摩尔比((D)/(B-1))为 0.01 至 10，优选 0.1 至 5；

在组分(B)为组分(B-2)的情况下，摩尔比((D)/(B-2))为 0.01 至 2，优选 0.005 至 1；

在组分(B)为组分(B-3)的情况下，摩尔比((D)/(B-3))为 0.01 至 10，优选 0.1 至 5。

采用该烯烃聚合催化剂的烯烃聚合反应通常在-50 至+200°C，优选 0 至 170°C 下进行。聚合压力可以从大气压到 10 MPa(表压力)，优选从大气压到 5 MPa(表压力)。聚合可以分批、半连续或连续，并且在不同条件下两段或多段进行。得到的烯烃聚合物的分子量可以通过向聚合

反应系统中加入氢、通过控制聚合温度或通过改变组分(B)的量来调节。

当加入氢时，加入量基于 1 Kg 烯烃在 0.001 至 100 NL 之间。

对于本发明的聚合，至少一种单体优选自乙烯和 α -烯烃，其中乙烯或丙烯是基本单体。 α -烯烃的例子包括 3 至 20 个碳原子的直链或支链 α -烯烃，优选 3 至 10 个碳原子，例如丙烯，1-丁烯，2-丁烯，1-戊烯，3-甲基-1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，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 1-二十碳烯。适合的单体进一步包括 3 至 30 的环烯烃，优选 3 至 20 个碳原子，例如环戊烯，环庚烯，降冰片烯，5-甲基-2-降冰片烯，四环十二烯和 2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a -八氢化萘；极性单体，例如 α,β -不饱和羧酸，包括丙烯酸，甲基丙烯酸，富马酸，马来酸酐，衣康酸，衣康酸酐和双环[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸酐，及其与钠，钾，锂，锌，镁和钙的金属盐； α,β -不饱和羧酸酯，例如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丙基酯，丙烯酸异丙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸叔丁基酯，丙烯酸 2-乙基己酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸异丙酯，甲基丙烯酸正丁基酯和甲基丙烯酸异丁酯；乙烯基酯，例如醋酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，己酸乙烯酯，癸酸乙烯酯，月桂酸乙烯酯，硬脂酸乙烯酯和三氟醋酸乙烯酯；以及不饱和缩水甘油基，例如丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯和衣康酸单缩水甘油酯。并且聚合可以在乙烯基环己烷，二烯，多烯和芳香族乙烯系化合物的存在下进行；例如苯乙烯和单-或多-烷基苯乙烯，例如 o-甲基苯乙烯，m-甲基苯乙烯，p-甲基苯乙烯，o,p-二甲基苯乙烯，o-乙基苯乙烯，m-乙基苯乙烯和 p-乙基苯乙烯；含有官能团的苯乙烯衍生物，例如甲氧基苯乙烯，乙氧基苯乙烯，乙烯基苯甲酸，甲基苯甲酸乙烯酯，乙酸乙烯基酯，羟基苯乙烯，o-氯苯乙烯，p-氯苯乙烯和二乙烯基苯；以及 3-苯基丙烯，4-苯基丙烯和 α -甲基苯乙烯。

如上所述的烯烃聚合中，至少一个单体为乙烯或丙烯。当使用两种或多种单体时，优选乙烯或丙烯之一或乙烯和丙烯两者，其量相对于所有单体为 50mol% 或更多。上述的方法有利于生产例如乙烯/丙烯共聚物(EPR)，丙烯/乙烯共聚物(PER)，丙烯/乙烯无规共聚物(无规 PP)，

丙烯/乙烯嵌段共聚物(嵌段 PP)和丙烯/丁烯无规共聚物(PBR)。

接下来，将详细描述根据本发明的聚烯烃树脂组合物。

本发明的聚烯烃树脂组合物包含丙烯聚合物(PP-C)和弹性体(EL)。

下文详细描述用于本发明的聚烯烃树脂组合物的每种组分。

丙烯聚合物(PP-C)

用于结合到本发明的聚烯烃树脂组合物的丙烯聚合物(PP-C)可以是丙烯均聚物或丙烯和乙烯和/或 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物。

4 至 20 个碳原子的 α -烯烃包括 1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，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，1-二十碳烯，降冰片烯，四环十二碳烯，丁二烯，戊二烯，异戊二烯和己二烯。

丙烯聚合物(PP-C)理想地具有 140°C 或更高的熔点(Tm)，优选 145°C 或更高，更优选 150°C 或更高，甚至更优选 155°C 或更高。本文中，熔点(Tm)是通过差示扫描量热器(DSC)测量，其中聚合物样品在 240°C 下加热 10 分钟，冷却到 30°C 并在该温度保持 5 分钟，再以 10°C/min 的速率加热，从而得到结晶聚合物的熔融峰。较低的熔点是不利的，因为它们导致较差的机械强度比如硬度低。

丙烯聚合物(PP-C)理想地具有的熔体流动速率(MFR)，根据 ASTM D1238 在 230°C 并在 2.16 Kg 负载下测定为 0.01 至 1000 g/min，优选 0.05 至 500 g/min。

尽管丙烯聚合物(PP-C)可以没有限制地选自市售的丙烯聚合物，优选通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为 1 至 4，更优选 1.1 至 3.5。过度宽的分子量导致模塑制品不良的外观。

丙烯聚合物(PP-C)可以采用镁负载的钛催化剂体系或茂金属催化剂体系制备。

镁负载的钛催化剂体系理想地包含基本上含有钛、镁和卤的固体钛催化剂组分(I)，有机金属化合物催化剂组分(II)以及任选地给电子体(III)。

[固体钛催化剂组分(I)]

如上所述，固体钛催化剂组分(I)可以通过将镁化合物，钛化合物和给电子体接触而制备。

(镁化合物)

镁化合物包括有或无还原能力的那些镁化合物。

具有还原能力的镁化合物的例子包括由下式表示的有机镁化合物：



其中， $0 \leq n < 2$ ；R 代表氢原子，1 至 20 碳原子的烷基，芳基或环烷基；当 n 为 0 时，两个 R'可以相同或不同；X 为卤素。

具有还原能力的有机镁化合物的具体例子包括烷基镁化合物，例如二甲基镁，二乙基镁，二丙基镁，二丁基镁，二戊基镁，二己基镁，二癸基镁，辛基丁基镁和乙基丁基镁；烷基镁卤化物，例如乙基氯化镁，丙基氯化镁，丁基氯化镁，己基氯化镁和戊基氯化镁；烷基镁醇盐，例如丁基乙氧基镁，乙基丁氧基镁和辛基丁氧基镁；丁基镁氢化物和二氢化镁。

金属镁也可采用。

无还原能力的镁化合物的具体例子包括卤化镁例如氯化镁，溴化镁，碘化镁和氟化镁；烷氧基镁卤化物，例如甲氧基氯化镁，乙氧基氯化镁，异丙基氯化镁，丁氧基氯化镁和辛氧基氯化镁；芳氧基镁氯化物，例如苯氧基氯化镁和甲基苯氧基氯化镁；二烷氧基镁，例如二乙氧基镁，二异丙氧基镁，二丁氧基镁，二-n-辛氧基镁，二-2-乙基己氧镁和甲氧基乙氧基镁；二芳氧基镁，例如二苯氧基镁，二甲基苯氧基镁和苯氧基甲基苯氧基镁；羧酸镁，例如月桂酸镁和硬脂酸镁。

无还原能力的镁化合物可以为衍生自具有还原能力的镁化合物的化合物，或可以是在制备催化剂组分时衍生的化合物。无还原能力的镁化合物能够通过衍生自具有还原能力的镁化合物，通过将具有还原能力的镁化合物与例如聚硅氧烷化合物，含卤素的硅烷化合物，含卤素的铝化合物，含酯、含醇或含卤素的化合物或具有 OH 基团或活性碳-氧键的化合物相接触。

有或无还原能力的镁化合物可以各自与其它金属如铝，锌，硼，铍，钠或钾形成配位化合物，或各自可以是与其它金属化合物的混合

物。镁化合物可以单独或两种或多种结合应用。

上述镁化合物中的固体镁化合物可以通过使用给电子体(i)而被液化。给电子体(i)的例子包括醇，酚，酮，醛，醚，胺，吡啶和金属酸酯。

其具体例子包括：

1至18个碳原子的醇，例如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，戊醇，己醇，2-乙基己醇，辛醇，十二烷醇，十八烷醇，油醇，苯甲醇，苯乙醇，枯基醇，异丙醇和异丙基苯甲醇；

1至18个碳原子的含卤醇，例如三氯甲醇，三氯乙醇和三氯己醇；

烷氧基醇，例如2-丙氧基乙醇，2-丁氧基乙醇，2-乙氧基丙醇，3-乙氧基丙醇，1-甲氧基丁醇，2-甲氧基丁醇和2-乙氧基丁醇；

6至20个碳原子可以有较低级烷基的酚类，例如苯酚，甲酚，二甲苯酚，乙基苯酚，丙基苯酚，壬基苯酚，枯基苯酚和萘酚；

3至15个碳原子的酮，例如丙酮，丁酮，甲基异丁基酮，苯乙酮，苯甲酮和苯醌；

2至15个碳原子的醛，例如乙醛，丙醛，辛醛，苯甲醛，甲苯甲醛和萘甲醛；

2至20个碳原子的醚，例如甲醚，乙醚，异丙醚，丁醚，戊醚，四氢呋喃，茴香醚和二苯醚；

胺类，例如三甲胺，三乙胺，三丁胺，三苯胺和四甲基乙二胺；

吡啶类，例如吡啶，甲基吡啶，乙基吡啶和二甲基吡啶；以及

金属酸酯类，例如四乙氧基钛，四正丙氧基钛，四异丙氧基钛，四丁氧基钛，四己氧基钛，四丁氧基锆和四乙氧基锆。这些可以单独或者两种或多种结合使用。

上述化合物中，特别优选醇、烷氧醇和金属酸酯。

通过利用给电子体(i)进行固体镁化合物的溶解通常是将这两种物质接触，并且任选地加热混合物。接触温度范围为0至200°C，优选20至180°C，更优选50至150°C。

溶解可以在烃溶剂或类似物的存在下进行。示范性的烃溶剂包括脂肪烃，例如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷，十四烷和煤油；脂环烃，例如环戊烷，甲基环戊烷，环己烷，甲基环己烷，环辛

烷和环己烯；芳香烃，例如苯，甲苯和二甲苯；以及卤代烃，例如二氯乙烷，二氯丙烷，三氯乙烯，氯苯和2,4-二氯甲苯。

除了以上列出的那些外，还有很多镁化合物能够用于制备固体钛催化剂组分(I)。镁化合物优选在最终的固体钛催化剂组分(I)中作为含卤镁化合物存在；因此，当使用的镁化合物不含卤，优选使其在制备期间与含卤化合物相接触。

特别地，优选无还原能力的镁化合物，特别优选含卤的镁化合物。在这些化合物中，优选氯化镁，烷氧基氯化镁以及芳氧基氯化镁。

(钛化合物)

本文使用的钛化合物优选为四价。示范性的四价钛化合物包括由下式代表的物质：



其中，R为烃基，X为卤原子并且 $0 \leq g \leq 4$ 。这些化合物的典型例子包括四卤化钛，例如 TiCl_4 ， TiBr_4 和 TiI_4 ；三卤化烷氧基钛，例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)}\text{Cl}_3$ ， $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}\text{Cl}_3$ ， $\text{Ti(On-C}_4\text{H}_9\text{)}\text{Cl}_3$ ， $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}\text{Br}_3$ 和 $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9\text{)}\text{Br}_3$ ；二卤化二烷氧基钛，例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$ ， $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}_2$ ， $\text{Ti(On-C}_4\text{H}_9\text{)}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Br}_2$ ；单卤化三烷氧基钛，例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_3\text{Cl}$ ， $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Cl}$ ， $\text{Ti(O n-C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{Cl}$ 和 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Br}$ ；以及四烷氧基钛，例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_4$ ， $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4$ ， $\text{Ti(O n-C}_4\text{H}_9\text{)}_4$ ， $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9\text{)}_4$ 和 Ti(O 2-乙基己基)_4 。

这些物质中，优选四卤代钛，特别优选四氯化钛。钛化合物可以单独或两种或多种结合使用。钛化合物可以和芳香烃一起使用，或者可以用烃或卤代烃稀释。

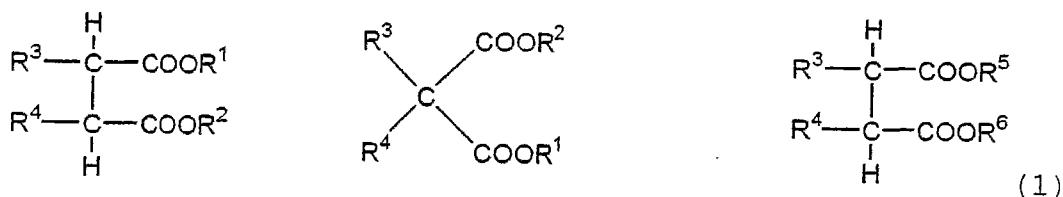
(给电子体(ii))

固体钛催化剂组分(I)的制备优选包括给电子体(ii)。示范性的给电子体(ii)包括下列的酰基卤，酰胺，腈，酸酐，有机酯和聚醚。

具体例子包括2至15个碳原子的酰基卤，例如乙酰氯，苯甲酰氯，甲苯甲酰氯，茴香酰氯；酰胺，例如N,N-二甲基乙酰胺，N,N-二乙基苯甲酰胺和N,N-二甲基甲苯甲酰胺；腈，例如乙腈，苯基氰和苄基腈；酸酐，例如乙酸酐，邻苯二甲酸酐和苯甲酸酐；以及2至18个碳原子的有机酯，例如甲酸甲酯，乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸乙烯酯，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，环己羧酸乙酯，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，苯甲酸苯酯，苯甲酸苄酯，甲苯甲酸甲酯，甲苯甲酸乙酯，甲苯甲酸戊酯，乙基苯甲酸乙酯，茴香酸甲酯，茴香酸乙酯，乙氧基苯甲酸乙酯， γ -丁内酯， δ -戊内酯，香豆素，邻苯二甲酸酯和碳酸乙酯。

有机酯的例子进一步包括其骨架由以下结构式(1)的任意一个表示的多价羧酸酯：



其中，R¹代表取代或非取代的烃基；R²，R⁵和R⁶各自代表氢或取代或非取代的烃基；R³和R⁴各自代表氢或取代或非取代的烃基，并且这两者中至少有一个优选为取代或非取代的烃基；R³和R⁴可以连接成环状结构；并且当烃基R¹至R⁶被取代时，取代基含有杂原子，例如N，O或S而形成如C-O-C，COOR，COOH，OH，SO₃H，-C-N-C-或NH₂的基团。

多价羧酸酯的具体例子包括脂肪族聚羧酸酯，脂环族聚羧酸酯，芳香聚羧酸酯和杂环聚羧酸酯。

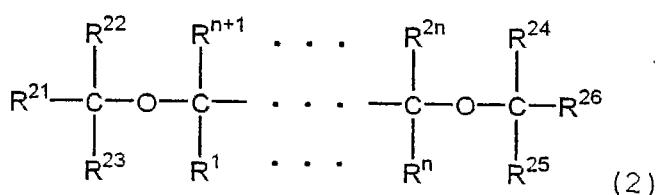
其骨架由结构式(1)代表的多价羧酸酯的优选例子包括丁二酸二乙酯，丁二酸二丁酯，甲基丁二酸二乙酯，甲基丁二酸二芳酯， α -甲基戊二酸二异丁酯， β -甲基戊二酸二异丙酯，甲基丙二酸二异丁酯，乙基丙二酸二丁酯，乙基丙二酸二乙酯，异丙基丙二酸二乙酯，异丙基丙二酸二丁酯，丁基丙二酸二丁酯，苯基丙二酸二丁酯，二乙基丙二酸二乙酯，二丁基丙二酸二丁酯，二丁基丙二酸二乙酯，马来酸正丁酯，甲基马来酸二丁酯，丁基马来酸二丁酯，富马酸二-2-乙基己酯，环己烯羧酸二正己基酯，diethyl nadate，四氢邻苯二甲酸二异丙酯，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸单乙酯，邻苯二甲酸二丙酯，邻苯二甲酸二异丁酯，邻苯二甲酸二异丙酯，邻苯二甲酸乙基异丁酯，邻苯二甲

酸二-n-丁酯，邻苯二甲酸二-n-庚酯，邻苯二甲酸二-n-辛酯，邻苯二甲酸二-2-乙基己酯，邻苯二甲酸二(2-甲基戊基)酯，邻苯二甲酸二(3-甲基戊基)酯，邻苯二甲酸二(4-甲基戊基)酯，邻苯二甲酸二(2,3-甲基丁基)酯，邻苯二甲酸二(3-甲基己基)酯，邻苯二甲酸二(4-甲基己基)酯，邻苯二甲酸二(5-甲基己基)酯，邻苯二甲酸二(3-乙基戊基)酯，邻苯二甲酸二(3,4-二甲基戊基)酯，邻苯二甲酸二(2,4-二甲基戊基)酯，邻苯二甲酸二(2-甲基己基)酯，邻苯二甲酸二(2-甲基辛基)酯，邻苯二甲酸二癸酯，邻苯二甲酸二苯酯以及这些苯二甲酸二酯的混合物，萘二羧酸二乙酯，萘二羧酸二丁酯，偏苯三酸三乙酯，偏苯三酸三丁酯，3,4-呋喃二羧酸二丁酯，己二酸二乙酯，己二酸二丁酯，癸二酸二辛酯和癸二酸二丁酯。

这些物质中，优选使用邻苯二甲酸二酯。

示范性的给电子体进一步包括借助多个原子存在的至少两个醚键的化合物(下文中这种化合物也称作“聚醚”)。聚醚的例子包括其中醚键之间的原子为碳，硅，氧，氮，磷，硼，硫或至少它们中的两个的化合物。这些化合物中，优选的化合物是醚键间的原子上键合相对庞大的取代基，并且在2个或多个的醚键之间的原子包括多个碳原子。

例如，优选由下列结构式(2)代表的聚醚：



其中， n 是 $2 \leq n \leq 10$ 的整数， R^1 至 R^{26} 各自代表具有至少一个元素选自碳，氢，氧，卤，氮，硫，磷，硼和硅的取代基； R^1 至 R^{26} 的任意基团，优选 R^1 至 R^{2n} 可以联合形成除苯环外的环；主链可以含有除碳以外的原子。

聚醚化合物的具体例子包括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-s-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-(p-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,
2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷,
2-(2-氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,
2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷,
2-(p-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-苯甲基-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-双(p-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,
2,2-双(2-环己基乙基)-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,
2,2-二苯甲基-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,
2-二异丁基-2-异丙基-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-1,3-二甲氧基丙烷,
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-苯甲基-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(p-甲基苯基)-1,4-二甲氧基丁烷,
2,3-双(p-氯代苯基)-1,4-二甲氧基丁烷,
2,3-双(p-氟代苯基)-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-甲氧基甲基四氢呋喃,
3-甲氧基甲基二氧己环,
1,2-二异丁氧基丙烷,
1,2-二异丁氧基乙烷,
1,3-二异戊氧基乙烷,
1,3-二异戊氧基丙烷,
1,3-二异新戊氧基乙烷,
1,3-二新戊氧基丙烷,
2,2-四亚甲基-1,3-二甲氧基丙烷,
2,2-五亚甲基-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)双环[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-环己基-2-乙氧基甲基-1,3-二乙氧基环己烷，
 2-环己基-2-乙氧基甲基-1,3-二甲氧基环己烷，
 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以及 2-异丁基-2-乙氧基甲基-1,3-二甲氧基环己烷。

示范性聚醚进一步包括三(p-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，环己基叔丁基双(甲氧基甲基)硅烷和异丙基叔丁基双(甲氧基甲基)硅烷。

聚醚化合物中，优选 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷，2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷，2-异丙基-2-异苯基-1,3-二甲氧基丙烷，2,2-二环己基-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。

上述给电子体(ii)中，优选有机酯和聚醚，更优选采用芳香族二酯

例如苯二甲酸二酯和聚醚。给电子体可以单独或两种或多种结合应用。而且，由于上述列出的给电子体应该含在最终的固体钛催化剂组分(I)中，在制备固体钛催化剂组分(I)过程中能够形成给电子体的化合物即使它们不恰好是上述化合物，也可以使用。在这种情况下，也可以使用这些化合物形成两种或多种的给电子体(ii)。

(固体钛催化剂组分(I)的制备)

有各种方法可用于从上述化合物制备固体钛催化剂组分(I)，没有限制。下文描述示范性的制备方法，其中使用的有机金属化合物作为有机金属化合物(II)而在稍后详细描述。

(1)基本上由镁化合物，给电子体(i)以及烃溶剂组成的溶液任选地和有机金属化合物相接触，引起固体的沉淀。在沉淀期间或之后，将液态钛化合物加入反应溶液中形成固体组分。该固体组分与芳香烃、液态钛化合物和给电子体(ii)通过接触至少一次，优选数次，而与之反应。

(2)来自液态有机镁化合物和无机或有机载体间接触的产物任选地与有机金属化合物接触，而引起固体的沉淀。在沉淀期间或之后，将液态钛化合物加入反应溶液中形成固体组分。然后该固体组分通过与芳香烃、液态钛化合物和给电子体(ii)通过接触至少一次，优选数次，而与之反应。在与芳香烃等反应前，固体组分可以与含卤的化合物和/或有机金属化合物接触。

[有机金属化合物催化剂组分(II)]

有机金属化合物催化剂组分(II)优选含有选自周期表第 13 族的金属。特别地，优选有机铝化合物，有机硼化合物以及第 1 族元素和铝或硼的烷基配位化合物。例如，有机铝化合物可以由下式表示：



其中， R^a 代表 1 至 12 个碳原子的烃基， X 代表卤或氢， n 范围为 1 至 3。

R^a 指定的 1 至 12 个碳原子的烃基包括烷基，环烷基和芳基。其具体例子包括甲基，乙基，正丙基，异丙基，异丁基，戊基，己基，辛基，环戊基，环己基，苯基和甲苯基。

这种有机铝化合物的例子包括三烷基铝，例如三甲基铝，三乙基

铝，三异丙基铝，三异丁基铝，三辛基铝和三-2-乙基己基铝；三烯基铝，例如三异戊二烯基铝；二烷基铝卤化物，例如氯化二甲基铝，氯化二乙基铝，氯化二异丙基铝，氯化二异丁基铝和溴化二甲基铝；烷基铝倍半卤化物，例如甲基铝倍半氯化物，三氯化乙基铝，异丙基铝倍半氯化物，丁基铝倍半氯化物，乙基铝倍半溴化物；烷基铝二卤化物，例如二氯化甲基铝，二氯化乙基铝，二氯化异丙基铝和二溴化乙基铝；以及烷基铝氢化物，例如氢化二乙基铝，氢化二异丁基铝和二氢化乙基铝。

具有下列化学式的化合物也可以作为有机铝化合物使用：



其中， R^a 与如上所述的相同； Y 代表- OR^b , - $OSiR^c_3$, - $OAlR^d_2$, - NR^e_2 , - SiR^f_3 或 - $N(R^g)AlR^h_2$ 基团； n 为 1 或 2； R^b , R^c , R^d 和 R^h 每个为甲基，乙基，异丙基，异丁基，环己基或苯基等； R^e 是氢原子或甲基，乙基，异丙基，苯基或三甲代甲硅烷基； R^f 和 R^g 每个为甲基或乙基等。

这些有机铝化合物的例子包括：

(I) 由 $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ 表示的化合物，例如二甲基甲氧基铝，二乙基乙氧基铝和二异丁基甲氧基铝。

(II) 由 $R^a_n Al(OSiR^c)_{3-n}$ 表示的化合物，例如 $Et_2Al(OSiMe_3)$, $(iso\text{-}Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 和 $(iso\text{-}Bu)_2Al(OSiEt_3)$ 。

(III) 由 $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ 表示的化合物，例如 $Et_2AlOAlEt_2$ 和 $(iso\text{-}Bu)_2AlOAl(iso\text{-}Bu)_2$ 。

(IV) 由 $R^a_n Al(NR^e_2)_{3-n}$ 表示的化合物，例如 Me_2AlNMe_2 , $Et_2AlNHMe$, $Me_2AlNHEt$, $Et_2AlN(Me_3Si)_2$, 和 $(iso\text{-}Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ 。

(V) 由 $R^a_n Al(SiR^f_3)_{3-n}$ 表示的化合物，例如 $(iso\text{-}Bu)_2AlSiMe_3$ 。

(VI) 由 $R^a_n Al[N(R^g)\text{-}AlR^h_2]_{3-n}$ 表示的化合物，例如 $Et_2AlN(Me)\text{-}AlEt_2$ 和 $(iso\text{-}Bu)_2AlN(Et)\text{-}Al(iso\text{-}Bu)_2$ 。

而且，与上述化合物类似的化合物，例如其中至少两个铝借助氧原子或氮原子结合的有机铝化合物也可以采用。其具体例子包括 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$, $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 和 $C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ 。而且，铝氧烷(有机铝氧化合物)，例如甲基铝氧烷也可以采用。

由下式表示的有机铝化合物也可以使用：



其中， R^a 、X 和 Y 与如上所述的相同。

有机硼化合物的例子包括三苯基硼，三(4-氟苯基)硼，三(3,5-二氟苯基)硼，三(4-氟甲基苯基)硼，三(五氟苯基)硼，三(p-甲苯基)硼，三(o-甲苯基)硼，三(3,5-二甲基苯基)硼，thehexylborane，二环己基硼烷，dicyamylborane，diisopinocamphenyl borane，9-硼二环[3.3.1]壬烷，儿茶酚硼烷，B-溴代-9-硼二环[3.3.1]壬烷，硼烷-三乙胺配合物以及硼烷-二甲硫配合物。

离子化合物也可以用作有机硼化合物。这种化合物的例子包括三乙铵四(苯基)硼，三丙基铵四(苯基)硼，三甲基铵四(p-甲苯基)硼，三甲基铵四(o-甲苯基)硼，三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼，三丙基铵四(o,p-二甲基苯基)硼，三(正丁基)铵四(p-三氟甲基苯基)硼，N,N-二甲基苯胺四(苯基)硼，二环己铵四(苯基)硼，三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐，N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐，双[三(正丁基)铵]九硼酸盐和双[三(正丁基)铵]十硼酸盐。

第 1 族元素和铝的烷基配位化合物包括下式代表的化合物：



其中， M^1 代表 Li，Na 或 K， R^j 代表 1 至 15 碳原子的烃基。

其具体例子包括 $LiAl(C_2H_5)_4$ 和 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

有机硼化合物和第 1 族元素与硼的烷基配位化合物的例子分别包括与有机铝化合物和第 1 族元素与铝的烷基配位化合物相应的化合物，除了铝用硼代替。

[给电子体(III)]

给电子体(III)的例子包括上述所列的作为给电子体(ii)在固体钛催化剂组分(I)的制备中使用的化合物，并进一步包括具有下列化学式的有机硅化合物：



其中 R 和 R' 各自为烃基，且 $0 < n < 4$ 。

由上式表示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，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-o-甲苯基二甲氧基硅烷，双-m-甲苯基二甲氧基硅烷，双-p-甲苯基二甲氧基硅烷，双-p-甲苯基二乙氧基硅烷，双-乙基苯基二甲氧基硅烷，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，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，n-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， γ -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，叔丁基三乙氧基硅烷，正丁基三乙氧基硅烷，异丁基三乙氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷， γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，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，环己基三甲氧基硅烷，环己基三乙氧基硅烷，2-降莰烷三甲氧基硅烷，2-降莰烷三乙氧基硅烷，2-降莰烷甲基二甲氧基硅烷，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(β -甲氧基乙氧基硅烷)，乙烯基三乙酰氧基硅烷，二甲基四乙氧基二硅氧烷，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，二环戊基二甲氧基硅烷，双(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷，双(2,3-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷，二环戊基二乙氧基硅烷，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，己烯基三甲氧基硅烷，二环戊基甲基乙氧基硅烷，环戊基二甲基甲氧基硅烷，环戊基二乙基甲氧基硅烷以及环戊基二甲基乙氧基硅烷。

其中，优选乙基三乙氧基硅烷，正丙基三乙氧基硅烷，叔丁基三乙氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，乙烯基三丁氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，苯基甲基二甲氧基硅烷，双-p-甲苯基二甲氧基硅烷，p-甲苯基甲基二甲氧基硅烷，二环己基二甲氧基硅烷，环己基甲基二甲氧基硅烷，2-降莰烷三乙氧基硅烷，2-降莰烷甲基二甲氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，二环戊基二甲氧基硅烷，己烯基三甲氧基硅烷，环戊基三乙氧基硅烷，三环戊基甲氧基硅烷和环戊基二甲基甲氧基硅烷。

给电子体(III)的进一步例子包括含氮的给电子体，例如 2,6-取代的哌啶，2,5-取代的哌啶，取代的亚甲基二胺(例如，N,N,N',N'-四甲基亚甲基二胺和 N,N,N',N'-四乙基亚甲基二胺)，以及取代的咪唑烷(例如，1,3-二苄基咪唑烷和 1,3-二苄基-2-苯基咪唑烷)；含磷的给电子体，例如亚磷酸酯，包括亚磷酸三乙酯，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；以及含氧给电子体，例如 2,6-取代的四氢吡喃和 2,5-取代的四氢吡喃。给电子体(III)可以单独或者两种或多种结合使用。

茂金属催化剂包含茂金属化合物(a)，至少一种选自有机金属化合物(b-1)，有机铝氧化合物(b-2)和能够通过与茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-3)，以及任选地含有微粒载体(c)。本文使用的有机金属化合物(b-1)，有机铝氧化合物(b-2)和能够通过与茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-3)和微粒载体(c)分别是指有机金属化合物(B-1)，有机铝氧化合物(B-2)，能够通过与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物(B-3)和载体(C)。

茂金属化合物(a)没有特别的限制，只要得到具有前述性能的丙烯聚合物(PP-C)。过渡金属化合物(1a)是茂金属化合物的优选例，特别是在结构式(1a)中 R¹ 是烃基或含硅基团的过渡金属化合物(1a)为优选。

在进行聚合时，催化剂组分可以任意地并且以任何加入顺序使用。下文给出了一些示范性的方法。

(1) 将组分(a)和至少一种选自有机金属化合物(b-1)，有机铝氧化合物(b-2)和电离离子化合物(b-3)的化合物(b)(下文简单用“组分(b)”表示)以任意顺序加入聚合反应器中。

(2) 将由组分(a)和组分(b)之间接触而得到的催化剂加入聚合反应器中。

(3) 将由组分(a)和组分(b)之间接触而得到的催化剂组分和组分(b)以任意顺序加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(b)可以相同或不同。

(4) 将组分(a)负载在微粒载体(c)上的催化剂组分和组分(b)以任意顺序加入聚合反应器中。

(5) 将组分(a)和(b)负载在微粒载体(c)上的催化剂组分加入聚合反

应器中。

(6) 将组分(a)和(b)负载在微粒载体(c)上的催化剂组分和组分(b)以任意顺序加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(b)可以相同或不同。

(7) 将组分(b)负载在微粒载体(c)上的催化剂组分和组分(a)以任意顺序加入聚合反应器中。

(8) 将组分(b)负载在微粒载体(c)上的催化剂组分、组分(a)和组分(b)以任意顺序加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(b)可以相同或不同。

(9) 将组分(a)和(b)负载在微粒载体(c)上而形成催化剂组分，随后将该催化剂组分与组分(b)接触产生的催化剂加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(b)可以相同或不同。

(10) 将组分(a)和(b)负载在微粒载体(c)上，并与组分(b)接触形成一种催化剂组分。将该催化剂组分和组分(b)加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(b)可以相同或不同。

组分(a)和(b)负载在微粒载体(c)上的固体催化剂组分可以与烯烃预聚合。预聚的固体催化剂组分通常基于 1g 固体催化剂组分含有聚烯烃的量为 0.1 至 1000 g，优选 0.3 至 500 g，特别优选 1 至 200g。

为了使聚合反应平稳地进行，可以任选地以在载体上负载的形式使用抗静电剂，防垢剂等。

在本发明中，丙烯聚合物(PP-C)的制备可以通过任何液相聚合，例如溶液聚合或悬浮聚合，以及气相聚合来进行。液相聚合可以利用惰性烃溶剂进行。示范性的惰性烃溶剂包括脂肪烃，例如丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷和煤油；脂环烃，例如环戊烷，环己烷和甲基环戊烷；芳香烃，例如苯，甲苯和二甲苯；卤代烃，例如氯乙烯，氯苯和二氯甲烷；及其混合物。将进行聚合的 α -烯烃自身也可以作为溶剂使用。

烯烃聚合的温度范围通常为 -50 至 200°C，优选 0 至 170°C。聚合压力范围通常为大气压到 10 MPa(表压力)，优选大气压到 5 MPa(表压力)。聚合反应可以分批、半连续或连续进行，并且可以在不同条件下两段或多段进行。在本发明中优选连续聚合。

在聚合中可以使用氢来控制聚合物的分子量或聚合的活性，并且

其量适宜的范围基于 1Kg 烯烃约为 0.001 至 100 NL。

本发明的丙烯聚合物(PP-C)可以用镁负载的钛催化剂体系, 茂金属催化剂体系或这两种体系进行制备。当这两种催化剂体系结合使用时, 由镁负载的钛催化剂体系催化的聚合得到聚合物(A1), 由茂金属催化剂体系催化得到聚合物(A2), 其重量比为 1/99 至 99/1。用镁负载的钛催化剂体系获得的丙烯聚合物(A1)和通过茂金属催化剂体系得到的丙烯聚合物(A2)可以以理想的重量比 1/99 至 99/1, 优选 5/95 至 95/5 混合。

由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱测定的茂金属催化的丙烯聚合物(A2)分别基于 2,1-插入或 1,3-插入的不规则结合的丙烯单体与所有丙烯结构单元之比为 0.2% 或更小。当基于 2,1-插入或 1,3-插入的不规则结合的丙烯单体的比例增加时, 所得到的树脂组合物的机械强度性能变坏。

弹性体(EL)

本发明用于聚烯烃树脂组合物的弹性体(EL)包括:

(EL-1)含有摩尔比为 80/20 至 20/80 的源自丙烯的组成单元和源自乙烯的组成单元的丙烯和乙烯的无规共聚物;

(EL-2)含有摩尔比为 80/20 至 20/80 的源自乙烯的组成单元和源自 α -烯烃的组成单元的乙烯和 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物;

(EL-3)含有摩尔比为 80/20 至 20/80 的源自丙烯的组成单元和源自 α -烯烃的组成单元的丙烯和 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物;

(EL-4)含有摩尔比为 80/20 至 20/80 的源自丙烯的组成单元和源自 α -烯烃的组成单元, 并含有摩尔比[(EP)/(OL)]为 99/1 至 20/80 的源自乙烯和源自丙烯的组成单元(EP)和源自 $\text{C}_{4-20}\alpha$ -烯烃的组成单元(OL)的乙烯、丙烯和 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物。

用于制备弹性体(EL)的示范性的 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃包括有 2 至 20 个碳原子的烯烃化合物, 例如 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 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, 1-二十碳烯, 降冰片烯, 四环十二碳烯, 丁二烯, 戊二烯, 异戊二烯和己二烯。

其它可用的化合物包括线性多烯化合物例如甲基己二烯, 辛二烯, 甲基辛二烯, 乙基辛二烯, 丙基辛二烯, 丁基辛二烯, 壬二烯, 甲基

壬二烯，乙基壬二烯，癸二烯，甲基癸二烯，十一碳二烯，甲基十一碳二烯，辛三烯，癸三烯和二乙烯基苯；以及环多烯化合物例如环戊二烯，环己二烯，乙基环己二烯，环庚二烯，二环戊二烯，二环己二烯，亚乙基降冰片烯，乙烯基降冰片烯，异亚丙基降冰片烯，甲基氢化茚(methylhydroindene)，二异亚丙基降冰片烯和丙烯基异降冰片二烯。

这些烯烃化合物可以单独或者两种或多种结合使用。上述化合物中，特别优选 1-丁烯，1-己烯和 1-辛烯。

弹性体(EL)的特性粘度 $[\eta]$ 于 135°C 在蔡烷中测定为 1.5 dl/g 或更大，优选 2.0 dl/g 或更大，更优选 2.5 dl/g 或更大。

弹性体(EL)的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定为 1.0 至 3.5，优选 1.1 至 3.0。

弹性体(EL)的密度理想地在 0.85 至 0.92 g/cm³ 范围内，优选 0.85 至 0.90g/cm³。

重要的是，用于本发明的聚烯烃组合物的弹性体(EL-1) 通过¹³C-NMR 谱测定，根据基于 2,1-插入的不规则结合的丙烯单体与所有丙烯组成单元之比为 1.0 mol% 或更低，优选 0.5 mol% 或更低，更优选 0.2 mol% 或更低。

并且，对于本发明的聚烯烃组合物重要的是弹性体(EL-2)通过¹³C-NMR 谱测定，基于 2,1-插入的不规则结合的 α-烯烃单体与所有 α-烯烃组成单元之比为 1.0 mol% 或更小，优选 0.5 mol% 或更小，更优选 0.2 mol% 或更小。

此外，本发明用于聚烯烃组合物的弹性体(EL-3)通过¹³C-NMR 谱测定基于 2,1-插入的不规则结合的丙烯单体与所有丙烯组成单元之比应该为 1.0 mol% 或更小，优选 0.5 mol% 或更小，更优选 0.2 mol% 或更小。

弹性体(EL-3)的熔点(Tm)根据 DSC 测定不超过 150°C 或超过可测量的范围。

并且重要的是，用于本发明聚烯烃组合物的弹性体(EL-4)通过¹³C-NMR 谱测定，基于 2,1-插入的不规则结合的丙烯单体与所有丙烯组成单元之比为 1.0 mol% 或更小，优选 0.5 mol% 或更小，更优选 0.2

mol%或更小，以及基于 2,1-插入的不规则结合的 α -烯烃单体与所有 α -烯烃组成单元之比为 1.0 mol%或更小，优选 0.5 mol%或更小，更优选 0.2 mol%或更小。

当弹性体(EL)具有较高比例的不规则结合的丙烯和 α -烯烃单体时，所得到的树脂组合物的机械强度性能将恶化并且模塑制品显示出较差的性能。因此，不规则结合的单体单元的比例期望在前述的限定内。

弹性体(EL)可以单独或者两种或多种结合使用。

弹性体(EL)可以采用用于合成丙烯聚合物(PP-C)的镁负载的钛催化剂体系或茂金属催化剂体系来制备。优选地，弹性体(EL)可以用含有过渡金属化合物(1a)的茂金属催化剂体系制备。

在本发明中，弹性体(EL)可以通过任何液相聚合例如溶液聚合或悬浮聚合，以及气相聚合来制备。液相聚合可以采用惰性烃溶剂进行。示范性的惰性烃溶剂包括脂肪烃，例如丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷和煤油；脂环烃，例如环戊烷，环己烷和甲基环戊烷；芳香烃，例如苯，甲苯和二甲苯；卤代烃，例如氯乙烯，氯苯和二氯甲烷；及其混合物。将聚合的 α -烯烃自身也可以作为溶剂。

烯烃聚合的温度通常为-50°C或以上，优选 40°C或以上，更优选 50°C或以上，甚至更优选 60°C或以上。较低的聚合温度导致产率不高，并且要求额外的排热步骤。

聚合压力范围通常为大气压到 10 MPa(表压力)，优选大气压到 5 MPa(表压力)。聚合反应可以分批、半连续或连续进行。并且能够在不同条件下两段或多段进行。

聚合中可以用氢来控制聚合物的分子量或聚合活性，其量基于 1Kg 烯烃适合在约 0.001 至 100NL 范围内。

弹性体(EL)的使用量，基于 100 重量份的丙烯聚合物(PP-C)为 10 重量份或更大，优选 20 重量份或更大，进一步优选 30 重量份或更大。本发明的聚烯烃树脂组合物当具有高含量的弹性体时能够显示更出众的机械强度性能，特别是弯曲强度性能。

对于本发明的聚烯烃树脂组合物的制备没有特别的限制，任何适合的方法都可以应用。例如，可以首先制备丙烯聚合物(PP-C)，随后再制备弹性体(EL)。聚烯烃树脂组合物也可以通过利用茂金属催化剂制

备丙烯聚合物(A2)，随后制备弹性体(EL)，并加入用基于负载在氯化镁上的四氯化钛的催化剂体系获得的丙烯聚合物(A1)而得到。并且，如上所述制备的丙烯聚合物(A1)和弹性体(EL)可以混合得到聚烯烃树脂组合物。

本发明的聚烯烃树脂组合物除了丙烯聚合物(PP-C)和弹性体(EL)之外，可以任选地含有无机填料(C)。

本发明使用的无机填料(C)包括滑石，粘土，碳酸钙，云母，硅酸盐，碳酸盐，玻璃纤维和硫酸钡。这些物质中，优选滑石和硫酸钡，并且特别优选滑石。理想地，滑石的平均粒径范围为1至5μm，优选1至3μm。无机填料(C)可以单独或两种或多种结合应用。

无机填料(C)的加入量基于100重量份的聚烯烃树脂组合物，可以为1至50重量份，优选2至40重量份，特别优选5至35重量份。

本发明含有上述重量比的丙烯聚合物(PP-C)、弹性体(EL)和任选的无机填料(C)的聚烯烃树脂组合物，在模塑中显示出优异的流动性能，并且提供模塑制品具有各方面性能的良好平衡，包括弯曲模量，耐冲击性，硬度，光泽和脆化温度。因此，根据本发明的树脂组合物适用作注塑材料，并且能够生产防止流痕的注塑制品。

本发明的聚烯烃树脂组合物在对发明的目的没有负面影响的情况下，除了丙烯聚合物(PP-C)，弹性体(EL)和无机填料(C)之外，可以任选地进一步含有添加剂。添加剂包括热稳定剂，抗静电剂，耐候稳定剂，光稳定剂，防老剂，抗氧化剂，脂肪酸的金属盐，软化剂，分散剂，填料，着色剂，润滑剂和颜料。

示范性的抗氧化剂包括常规的酚基，硫基和磷基抗氧化剂。

抗氧化剂可以单独或两种或多种结合应用。

理想地，基于100重量份的组合的丙烯聚合物(PP-C)、弹性体(EL)和任选的无机填料(C)，抗氧化剂的加入量为0.01至1重量份，优选0.05至0.3重量份。

示范性的光稳定剂包括受阻胺光稳定剂(HALS)和紫外光吸收剂。

受阻胺光稳定剂包括四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯(分子量：847)，AdekastabTM LA-52(分子量：847)，四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯，AdekastabTM LA-62(分子量：约

900), AdekastabTM LA-67(分子量: 约 900), AdekastaoTM LA-63(分子量: 约 2000), AdekastabTM LA-68LD(分子量: 约 1900)(可从 ASAHI DENKA CO., LTD. 得到), 以及 CHIMASSORBTM 944(分子量: 72,500, 可从 Ciba Specialty Chemicals 得到)。

紫外光吸收剂包括 TINUVINTM 326(分子量: 316), TINUVINTM 327(分子量: 357)和 TINUVINTM 120(分子量: 438)(可从 Ciba Specialty Chemicals 得到)。

光稳定剂可以单独或两种或多种结合使用。

受阻胺光稳定剂或紫外光吸收剂的使用量基于 100 重量份的组合丙烯聚合物(PP-C)、弹性体(EL)和任选的无机填料(C)为 0.01 至 1 重量份, 特别优选 0.1 至 0.5 重量份。

脂肪酸的金属盐中和了聚烯烃树脂组合物所含的催化剂, 也作为树脂组合物中填料(包括无机填料(C))和颜料的分散剂使用。脂肪酸的金属盐能使树脂组合物提供模塑制品优异的性能, 例如汽车内部装饰所要求的高强度。

示范性的脂肪酸金属盐包括硬脂酸钙(熔点: 158°C)和硬脂酸锂(熔点: 220°C)。

脂肪酸金属盐的添加量基于 100 重量份的组合丙烯聚合物(PP-C)、弹性体(EL)和任选的无机填料(C), 优选为 0.01 至 1 重量份, 特别优选 0.05 至 0.5 重量份。当脂肪酸金属盐的量在上述范围内, 它们能够有效地发挥作为中和剂和分散剂的作用, 并且从模塑制品的升华量也可以下降。

颜料可以是本领域技术人员所熟知的, 并且其例子包括无机颜料, 例如金属的氧化物、硫化物和硫酸盐, 以及有机颜料, 例如酞菁染料, 噻吖酮颜料和对联苯胺颜料。

颜料的添加量基于 100 重量份的组合丙烯聚合物(PP-C)、弹性体(EL)和任选的无机填料(C), 优选为 0.01 至 10 重量份, 特别优选 0.05 至 2 重量份。

为了制备本发明的聚烯烃树脂组合物, 丙烯聚合物(PP-C)、弹性体(EL)、选择性的无机填料(C)和添加剂可以用混合设备例如 Banbury 混合机, 单螺杆挤出机, 双螺杆挤出机或高速双螺杆挤出机进行混合,

或者熔融捏合。

丙烯聚合物(PP-C)和弹性体(EL)的特别确定的量能使本发明的聚烯烃树脂组合物显示出优异的机械强度性能以及在拉伸强度、弯曲模量和耐冲击性之间良好的平衡。并且，聚烯烃树脂组合物能够提供无流痕或不明显流痕，高透明和高光泽，使它们具有良好外观的模塑制品(包括注塑制品)。

根据本发明的注塑制品可以通过注塑聚烯烃树脂组合物而得到，并且具有良好的外观和优异的机械强度性能。它们应用广泛，无限制。其适合的应用包括汽车部件，例如汽车内部装饰包括门装饰和仪表板，以及汽车外部装饰包括保险杠和挡泥板；家用电器的部件，例如轻便电炉的炉体，饭煲和锅，以及洗衣机；容器，例如蓄电池槽；以及医疗器械部件，例如注射器，安瓿和陪替氏培养皿。

根据本发明的中空容器通过对聚烯烃树脂组合物吹塑、发泡成型或真空成型而制得，并具有优越的外观和优异的机械强度性能。它们用途广泛，没有限制，并且由于其出众的透明度和机械强度性能，适合用作固体洗涤剂，液体洗涤剂，润肤液，食品和饮用水的容器。

根据本发明的薄膜或片材通过对聚烯烃树脂组合物压延，薄膜铸塑或挤出成型而制得，并且具有出众的外观、透明度和机械强度性能。它们可以没有限制地用于各种用途，并且由于其透明度高，外观良好以及机械强度性能优异，而适合用作保护膜或片材。

根据本发明的纤维通过对聚烯烃树脂组合物熔融纺丝或其它纺丝技术而得到，并且具有优越的机械强度性能。它们可以没有限制地用于各种用途，并且适于制造绳索和无纺织物。

实施例

本发明将根据以下实施例进行更详细的描述，但是本发明并不被这些实施例所限制。

关于采用丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)、聚丙烯组合物(CC-1)或(CC-2)和聚丙烯组合物(CC-2)而制备的层压品的实施例和对比实施例在下文中描述。

[测定物理性能的方法]

[1-丁烯含量]

1-丁烯的含量利用 ^{13}C -NMR 测定。

[特性粘度 $[\eta]$]

特性粘度通过在 135°C 下在蔡烷中测定，并用 dl/g 表示。

[分子量分布(Mw/Mn)]

分子量分布(Mw/Mn)采用由 Millipore Co.Ltd. 制造的 GPC-150C，按照下列方法测定。

采用 TSK GNH HT 作为分离柱。柱的直径为 27mm，长为 600mm。柱温设定为 140°C。o-二氯苯(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)和 0.025 wt% 作为抗氧剂的 BHT(Takeda Chemical Industries, Ltd. 制造)用作流动相。流动相的流速为 1.0 ml/min，样品浓度为 0.1 wt%。样品的进样量为 500 μl ，并且差示折光计用作检测器。作为分子量为 $M_w < 1000$ 和 $M_w > 4 \times 10^6$ 的标准聚苯乙烯，采用由 Tosoh Co., Ltd 生产的聚苯乙烯，作为分子量 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ 的标准聚苯乙烯，采用由 Pressure Chemical Co., Ltd 生产的聚苯乙烯。

[B 值]

B 值的确定是在 10 mmØ 样品管中将大约 200mg 共聚物均匀溶解在 1ml 六氯丁二烯中而制成样品，并测量样品的 ^{13}C -NMR 谱，测量条件为测量温度为 120°C，测量频率为 25.05 MHz，谱宽为 1500 Hz，滤过宽度为 1500 Hz，脉冲重复时间为 4.2 秒以及积分时间为 2000 至 5000 次，从谱图中计算 P_1 ， P_2 和 P_{12} (P_1 为乙烯含量分数， P_2 为 1-丁烯含量分数， P_{12} 为乙烯-1-丁烯链在所有分子链的比例)。

[三单元组立构规整度]

^{13}C -NMR 谱采用六氯丁二烯溶液(基于四甲基硅烷)进行测量，并且测定出现在 21.0 至 21.9 ppm 的峰面积与所有出现在 19.5 至 21.9 ppm 的峰的面积(100%)之比。

[基于 2,1-插入的不规则结合的比例]

该比例参照 Polymer, 30, 1350(1989)，用上述方法利用 ^{13}C -NMR 谱测定。

[熔点(T_m)]

将大约 5mg 样品装入铝盘中，以 10 °C/min 的速率加热到 200 °C，

并在 200°C 下保持 5min。其后，以 20°C/min 的速率将温度降到室温，然后以 10°C/min 的速率升温。在升温中，从吸热曲线确定熔点。测量采用 DSC-7 仪器(由 Perkin Elmer Co., Ltd 制造)。

[结晶度]

模塑厚度为 1.0mm 的压片。在模塑 24 hr 后，其结晶度通过 X 射线衍射测量方法测定。

[结晶速率]

用以上 DSC 仪器测定在 45°C 下的 1/2 结晶时间。

[拉伸实验]

根据 JIS K6781，以 200m/min 的拉伸速率测定在 MD 方向在屈服点的拉伸强度，断裂伸长率以及起始弹性模量。

[热封强度]

采用在下列实施例中制备的层压薄膜作为样品进行实验。将薄膜放置在另一个上面，并通过宽度为 5 mm 的密封棒在每个温度下以 2 Kg/cm² 的压力热封 1 秒，随后保持。

接着，从样品切下 15mm 宽的试样，并且当该热封部分以 200 mm/min 的十字头速度被剥离时，测量剥离强度，所得到的值就作为热封强度。

[浊度(雾度)]

根据 ASTM D1003 形成的薄膜在设定为 80°C 的烘箱中老化 1 天。测定老化前和后的浊度(雾度)。

[抗粘连性]

抗粘连性根据 ASTM D1893 评价。将用于测量热封强度(1)的样品膜切成 10cm 宽和 15cm 长的试样。将该试样放置在另一个上面，使聚丙烯组合物被层压在上面的表面互相面对。随后，将试样夹在两个玻璃板之间制成样品。将 20 Kg 的负载放在其上，并且在 50°C 的烘箱中保持。3 天后，取出样品，其剥离强度通过万能实验机测定，得到的值就作为抗粘连值(N/m)。

[滑移性能]

静摩擦系数和动摩擦系数根据 ASTM D1894 测量。

下文描述本发明的实施例和对比实施例中使用的聚丙烯和丙烯/1-

丁烯共聚物。在本发明的实施例和对比实施例中，下列用常规的固体钛催化剂组分催化聚合而制备的聚丙烯用作聚丙烯。聚丙烯-1(PP-1):丙烯无规共聚物(组分:丙烯 96.4mol%，乙烯 2.1mol%，1-丁烯 1.5mol%，MFR(230℃): 7.0g/10min, DSC 熔点: 142℃, 结晶度: 56%)

聚丙烯-2(PP-2): 丙烯无规共聚物(组分: 丙烯 95.0mol%，乙烯 3.5mol%，1-丁烯 1.5mol%，MFR(230℃): 1.5g/10min, DSC 熔点: 140℃, 结晶度: 52%)

聚丙烯-3(PP-3): 丙烯均聚物(特性粘度 $[\eta]$: 2.9dl/g, DSC 熔点: 164℃, 结晶度: 62%)

下面描述丙烯/1-丁烯共聚物(PBR)的制备实施例(实施例)。制备实施例(实施例)制备的丙烯/1-丁烯无规共聚物的性能显示在表 2 中。

实施例 1(PBR-1 的合成)

在 2000ml 用氮气彻底吹扫的聚合反应器中，于室温下装入 900ml 干燥己烷、60g 1-丁烯和三异丁基铝(1.0mmol)，将聚合反应器的内部温度升至 70℃ 并用丙烯加压到 0.7Mpa。将使 0.002mmol 的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)芴基二氯化锆与根据铝计 0.6mmol 的甲基铝氧烷(由 Tosoh Fine Chemical Co., Ltd 生产)接触而得到的甲苯溶液加入该聚合反应器中。聚合进行 30 分钟，同时保持内部温度 70℃，丙烯的压力 0.7 Mpa，然后加入 20ml 甲醇并因此停止聚合。减压后，聚合物从在 2L 甲醇中的聚合物溶液中沉淀出来，并在真空中于 130℃ 下干燥 12 小时。

得到 9.2g 的聚合物。该聚合物的熔点为 80.6℃，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.18dl/g。测量所得聚合物的物理性能。

结果显示在表 2 中。

实施例 2(PBR-2 的合成)

以与实施例 1 相同的过程进行聚合，除了装入 917ml 的己烷和 50g 的 1-丁烯，并且将二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)芴基二氯化锆改为二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)2,7-二叔丁基芴基二氯化锆。

得到 11.5g 聚合物。该聚合物的熔点为 86.3℃，特性粘度 $[\eta]$ 为 2.11dl/g。测量所得到的聚合物的物理性能。结果显示在表 2 中。

实施例 3(PBR-3 的合成)

以与实施例 1 相同的过程进行聚合，除了装入 800ml 的己烷和 120g 的 1-丁烯，并且聚合反应器的内部温度保持在 60°C。

得到 10.8g 聚合物。该聚合物的熔点为 69.0°C，特性粘度 $[\eta]$ 为 2.06dl/g。测量所得到的聚合物的物理性能。结果显示在表 2 中。

对比实施例 1(PBR-C1 的合成)

在用氮气彻底吹扫的 2L 高压釜中，装入 830ml 己烷，100g 的 1-丁烯和 1mmol 三异丁基铝，并且将温度升到 70°C，用加入的丙烯将总压力设置到 0.7Mpa。向该高压釜中，加入 1mmol 三乙基铝和根据 Ti 原子计 0.005mmol 的负载在氯化镁上的钛催化剂。聚合进行 30 分钟同时通过不断地加入丙烯使总压力保持在 0.7 Mpa。除以上外，聚合和后处理以与实施例 1 相同的方式进行。

得到 33.7g 聚合物。该聚合物的熔点为 11.0°C，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.91dl/g。测量所得到的聚合物的物理性能。

结果显示在表 2 中。

对比实施例 2(PBR-C2 的合成)

在对比实施例 2 中，装入 900ml 己烷，60g 1-丁烯和 1mmol 三异丁基铝，并将温度升到 70°C，用加入的丙烯将总压力设置到 0.7Mpa。将 0.30mmol 甲基铝氧烷和以 Zr 原子计 0.001mmol 的 rac-二甲基亚甲硅基-双{1-(2-甲基-4-苯基-1-茚基)}二氯化锆加入高压釜中。聚合进行 30 分钟，同时通过不断地加入丙烯使总压力保持在 0.7 Mpa。除以上外，聚合和后处理以与实施例 1 相同的方法进行。

得到 39.7g 的聚合物。该聚合物的熔点为 88.4°C，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.60dl/g。

对比实施例 3(PBR-C3 的合成)

聚合以与对比实施例 2 相同的方式进行，除了装入 842ml 的己烷和 95g 的 1-丁烯。得到 15.1g 的聚合物。该聚合物的熔点为 69.5°C，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.95dl/g。测量所得聚合物的物理性能。结果显示在表 2 中。

对于具有几乎相同熔点的实施例 3 的聚合物和对比实施例 3 的聚合物，通过 DSC 测定在 45°C 下的 1/2 结晶时间。

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
1-丁烯含量(mol%)	19.1	16.9	28.0
特性粘度[η](dl/g)	1.18	2.11	2.06
Mw/Mn	2.04	2.09	2.15
B 值	1.01	1.05	1.04
三单元组全同立构规整度(%)	96	96	95
基于 2,1-插入不规则结合的比例	0.1	0.1	0.2
熔点(℃)	80.6	86.3	66.5
146exp(-0.022M)	95.9	100.7	78.9
125exp(-0.032M)	67.8	72.8	51.0
146exp(-0.0265M)	88.0	93.3	69.5
1/2 结晶时间(min)			5.2

表 2(续)

	对比实施例 1	对比实施例 2	对比实施例 3
1-丁烯含量(mol%)	23.1	26.4	34.5
特性粘度[η](dl/g)	1.91	1.60	1.95
Mw/Mn	3.40	2.05	2.03
B 值	0.92	1.00	1.15
三单元组全同立构规整度(%)	99	99	99
基于 2,1-插入不规则结合的比例	<0.01	0.02	0.1
熔点(℃)	110.0	88.4	69.5
146exp(-0.022M)	87.8	81.7	68.3
125exp(-0.032M)	59.7	53.7	41.4
146exp(-0.0265M)	79.2	72.5	58.5
1/2 结晶时间(min)			33.1

实施例 4

在装备有螺杆直径为 40mm 的挤出机和宽度为 400mmT 形模的气刀系统铸塑机中，加入在实施例 1 制备的 70wt%聚丙烯-1 和 30wt%丙烯/1-丁烯无规共聚物，并且在树脂温度为 230℃，冷却温度为 30℃的条件下，模塑厚度为 50μm 的薄膜。所得到的薄膜的机械性能和热封性能显示在表 3 中。

实施例 5 和 6，对比实施例 4 至 6

在每个实施例中，重复实施例 4 的过程，除了使用如表 3 所述的丙烯/1-丁烯无规共聚物制备薄膜。所得到薄膜的评价结果显示在表 3 中。

表 3

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比实 施例 4	对比实 施例 5	对比实 施例 6
树脂组合物						
PP-1 %	70	70	70	70	70	70
PBR-1 %	30					
PBR-2 %		30				
PBR-3 %			30			
PBR-C1 %				30		
PBR-C2 %					30	
PBR-C3 %						30
拉伸试验						
屈服应力 MPa	14	15	13	15	15	14
断裂伸长%	650	650	650	650	650	650
初始弹性模量 MPa	490	530	430	590	570	490
雾度 %	2.0	1.8	1.6	1.8	2.6	2.4
雾度 %(80°C×1 天)	2.1	1.8	1.6	3.9	2.7	2.5
抗粘连性 N/m	0.2	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2
滑爽性						
静态	0.63	0.60	0.68	0.82	0.65	0.74
动态	0.51	0.46	0.54	0.74	0.59	0.60

实施例 7

在该实施例中，将在实施例 3 中制备的 50wt%丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR-3)和 50wt%聚丙烯-2(PP-2)的组合物用 40mmΦ的单螺杆挤出机造粒。将球粒加入装备有 300mm 宽的小方块的铸塑机中，在 230°C 的树脂温度下制备出厚度为 250μm 的片材。进一步，将得到的片材切成 9cm 大小的正方形，且该正方块用 desk 拉伸机在 MD 方向取向 5 倍。所得到的取向薄膜的收缩因数以下面的方法测量。结果显示在表 4 中。

[收缩因数]

将拉伸薄膜割开以制备 15mm×150mm(拉伸方向)大小的样品。将该样品浸入 90℃的热水中 10 秒钟, 从浸缩过的长度和收缩前的长度测定收缩因数。

对比实施例 7 和 8

在每个实施例中, 重复实施例 7 的过程, 除了使用具有如表 4 所述组成的丙烯/1-丁烯无规共聚物制备拉伸薄膜。所得到的拉伸薄膜的评价结果显示在表 4 中。

表 4

	实施例 7	对比实施例 7	对比实施例 8
树脂组成			
PP-2 %	50	50	50
PBR-3 %	50		
PBR-C1 %		50	
PBR-C3%			50
收缩因数(%)	32	25	28

[实施例 1b]

使用装备有螺杆直径为 30mm 挤出机(用于芯层), 螺杆直径为 25mm 的挤出机(用于两个密封层)和宽度为 200mm 的 T 形模的气刀系统两种三层铸塑机, 制备如图 1 所示的未拉伸片材的样品。该芯层包括聚丙烯-3(PP-3)。两个密封层包括基于 PP-1 和 PBR-2 总重量(100 重量份)的 75 重量份的聚丙烯-1(PP-1), 25 重量份的 PBR-2 和 0.1 重量份的防粘连剂。在该片材中, 芯层的厚度为 600μm 并且两个密封层的厚度为 80μm。

将所得到的未拉伸片材样品切成 10cm 大小的正方形, 并使用间歇式双轴拉伸机将样品拉伸 5×8 倍, 以制成厚度为 22 至 24μm 的双轴拉伸薄膜。拉伸在预热时间为 2 分钟, 拉伸温度为 160℃和对于薄膜在拉伸后的退火时间为 2 分钟这样的条件下进行。薄膜的物理性能显示在表 5 中。

实施例 2b

重复实施例 1b 的过程, 除了使用 PBR-3 代替实施例 1b 中在两个密封层中使用的 PBR-2 以制备厚度约为 22 至 24μm 的双轴拉伸薄膜。该薄膜的物理性能显示在表 5 中。

实施例 3b

重复实施例 2b 的过程，除了使用 50 重量份的聚丙烯-1 和 50 重量份的 PBR-3 来制备厚度约为 22 至 24 μm 的双轴拉伸薄膜。该薄膜的物理性能显示在表 5 中。

对比实施例 1b

重复实施例 1b 的过程，除了使用 PBR-C1 代替在两个密封层中使用的 PBR-2 以制备厚度约为 22 至 24 μm 的双轴拉伸薄膜。该薄膜的物理性能显示在表 5 中。

对比实施例 2b

重复实施例 1b 的过程，除了使用 PBR-C2 代替在两个密封层中使用的 PBR-2 以制备厚度约为 22 至 24 μm 的双轴拉伸薄膜。该薄膜的物理性能显示在表 5 中。

对比实施例 3b

重复实施例 1b 的过程，除了使用 PBR-C3 代替在两个密封层中使用的 PBR-2 以制备厚度约为 22 至 24 μm 的双轴拉伸薄膜。该薄膜的物理性能显示在表 5 中。

对比实施例 4b

重复对比实施例 3b 的过程，除了使用 50 重量份的聚丙烯-1 和 50 重量份的 PBR-C3 来制备厚度约为 22 至 24 μm 的双轴拉伸薄膜。该薄膜的物理性能显示在表 5 中。

在使用根据本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR-2,3)制备的双轴拉伸薄膜中，热封强度达到 2(N/15mm)的温度不高于 90℃，所以得到的薄膜与对比实施例 1b 相比具有显著优异的低温热封性。该薄膜具有好的抗粘连性和优异的在低温热封性和抗粘连性之间的平衡。

并且，本发明中使用的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR-2,3)与在对比实施例中使用的与 PBR-2,3 有相同熔点的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR-C2, C3)相比，具有相对较高的结晶速率，以致用 PBR-2,3 制备的双轴拉伸薄膜具有优异的热粘性和透明度。

表 5-1

	实施例		
	1b	2b	3b
聚丙烯-1(重量份)	75	75	50
PBR-2(重量份)	25		
PBR-3(重量份)		25	50
浊度(雾度)(%)	11.0	13.2	13.9
浊度随时间的变化(%)	13.3	14.3	14.0
滑爽性能/静摩擦	0.8	0.8	0.8
滑爽性能/动摩擦	0.6	0.6	0.7
抗粘连性(N/m)	0.14	0.14	0.27
热封强度(N/15mm)			
65℃		0	0.3
70℃	0	0.3	3.1
80℃	0.1	2.1	3.3
90℃	2.6	3.5	3.2
100℃	3.7	3.7	3.4
110℃	3.6	3.6	
120℃	3.6		
热粘性能(mm)			
80℃		300	255
90℃	300	220	100
100℃	210	120	40
110℃	125	60	15
120℃	40	25	15
130℃	20	15	
140℃	15	15	

表 5-2

	对比实施例			
	1b	2b	3b	4b
聚丙烯-1(重量份)	75	75	75	50
PBR-C1(重量份)	25			
PBR-C2(重量份)		25		
PBR-C3(重量份)			25	50
浊度(雾度)(%)	13.5	15.4	23.7	25.9
浊度随时间的变化(%)	17.3	17.2	26.6	27.9
滑爽性能/静摩擦	0.7	0.8	0.9	0.9
滑爽性能/动摩擦	0.6	0.6	0.7	0.7
抗粘连性(N/m)	0.15	0.13	0.14	0.26
热封强度(N/15mm)				
65°C			0	0.3
70°C			0.2	2.9
80°C	0	0	2.3	3.5
90°C	0.2	2.3	3.3	3.4
100°C	2.4	3.4	3.3	3.4
110°C	3.3	3.6	3.4	
120°C	3.5	3.6		
130°C	3.8			
热粘性能(mm)				
80°C				300
90°C		300	300	270
100°C	300	260	185	115
110°C	200	155	120	60
120°C	150	45	75	35
130°C	70	20	20	20
140°C	20	15	20	

下面描述关于结构式(2a)的过渡金属化合物和使用该过渡金属化合物的催化剂和聚合的实施例和对比实施例。

物理性能的测定方法

[聚合物中乙烯含量]

使用 JASCO Inc. 制造的傅立叶变换红外分光光度计 FT/IR-610，测定基于丙烯的甲基在平面摇摆振动在约 1155cm^{-1} 的面积和在由 C-H 伸缩振动引起的倍频吸收在 4325cm^{-1} 的吸收率，并从其比值，通过分析曲线(使用由 $^{13}\text{C-NMR}$ 标准化的标准样品制得)计算该聚合物中的乙烯含量。

[特性粘度 $[\eta]$]

使用由 Rigo Co. Ltd. 制造的自动动态粘度测量仪 VMR-053PC 和改进的 Ubbelohde 毛细管粘度计，测定于 135°C 下在蔡烷中的比粘度 η_{sp} ，并从下式计算特性粘度。

$$[\eta] = \eta_{sp}/\{C(1+K \cdot \eta_{sp})\}$$

(C: 溶液浓度[g/dl], K: 常数)

[重均分子量(Mw), 数均分子量(Mn)]

采用 Waters Co 制造的 Alliance GPC2000，通过以 1.0ml/min 的流动速率移动 $500\mu\text{l}$ 浓度为 0.1wt\% 的样品溶液，实行测量。作为标准聚苯乙烯，使用由 Tosoh Co. 制造的一种，测定该分子量作为转换成每个聚合物的分子量。

分离柱：TSK 凝胶 GMH6-HT 和 TSK 凝胶 GMH6-HTL，每个具有两根内径为 7.5mm 和长度为 300mm 的柱。

柱温： 140°C

流动相：邻二氯苯

检测器：差示折光计

[熔点(T_m)]

使用 Perkin Elmer Co. 制造的 Pyris1，在氮气氛(20ml/min)中将约 5mg 样品加热到 200°C ，并保持 10 分钟。此后，将样品以 10°C/min 的速度冷却到 30°C 并在 30°C 下保持 5 分钟。接着，当样品以 10°C/min 的速度加热到 200°C 时，从晶体熔融峰的峰值点测定熔点。

通过 $270\text{MHz} ^1\text{H-NMR}$ (JEOL GSH-270)、FD- 质谱法(JEOL SX-102A)等测定在下面合成实施例中得到的化合物的结构。

实施例 1c

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

(1) 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二苯基富烯的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子(chip)和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 2.73g 的 3-叔丁基-1-甲基-环戊二烯(20.1mmol)溶解在 30ml 的脱水四氢呋喃中。在冰浴中，向该溶液逐渐地逐滴加入 13.5ml 的正丁基锂/己烷溶液(1.58M: 21.3mmol)并在室温下搅拌 3 天。向该反应溶液中，加入 10.5ml 的六甲基磷酰胺(60.4mmol)并在室温下搅拌 1 小时。在冰浴中，向该溶液逐渐地逐滴加入通过将 3.87g 二苯甲酮(21.2mmol)溶解到 40ml 脱水四氢呋喃中而制备的溶液，并在室温下搅拌过夜。在冰浴中，向所得到的反应混合物中逐渐地逐滴加入 50ml 盐酸水溶液(1N)，并在室温下搅拌一些时间。将二乙醚加入该混合溶液以分离有机相。该有机相用饱和的碳酸氢钠水溶液、水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，此后，在减压下，将该干燥剂滤出，溶剂从滤液中馏出，从而得到暗红色的液体。该液体用使用 300g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且在减压下馏出该展开剂，并因此得到 3.28g(10.9mmol)的目标化合物，为红橙色的固体(收率：54%)。

(2)(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二苯基甲烷的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 1.75g 的芴(10.5mmol)溶解在 40ml 的脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 7.0ml 的正丁基锂/己烷溶液(1.58M: 11.1mmol)并在室温下搅拌过夜。溶剂在减压下馏出，并由此得到红橙色的固体。在手套箱中，向该红橙色固体加入 3.17g 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二苯基富烯(10.6mmol)，并溶解在 50ml 脱水二乙醚中。将该溶液搅拌 120 小时，同时在 50℃ 油浴中间歇回流，并在室温下搅拌 496 小时。在冰浴中，向所得到的反应混合物中逐渐地逐滴加入 50ml 的蒸馏水，并且将二乙醚加入该混合溶液以分离有机相。该有机相用蒸馏水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，此后，在减压下，将该干燥剂滤出，溶剂从滤液中馏出，从而得到红色的油。该红色的油从乙醇中再结晶并在减压下干燥，并因此得到 0.648g(1.39mmol)的目标化合物，为浅黄色的固体(收率：13%)。

(3)二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 0.642g 的(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(芴基)二苯基甲烷(1.38mmol)溶解在 40ml 的脱水二乙醚中。在室温下，向该溶液中逐渐地逐滴加入 1.85ml 正丁基锂/己烷溶液(1.58M:2.92mmol)。该溶液用回流搅拌 6 小时，并且此后在室温下搅拌过夜。在减压下将溶剂馏出，从而得到红橙色的固体。在手套箱中，向该固体加入 0.325g 四氯化锆(1.39mmol)，并在干冰/甲醇浴中冷却。向该反应混合物中，在干冰/甲醇浴中充分冷却的 50ml 脱水二乙醚通过管状管输送并搅拌 4 天，同时逐渐将温度返回到室温。将该反应混合物引入手套箱并且在减压下将溶剂馏出。残留的产物用 50ml 脱水己烷再制成浆液，并使用填满硅藻土的玻璃过滤器滤出。浓缩该滤液以制备一种固体，并且该固体用脱水二乙醚洗涤并在减压下干燥，并因此得到 35mg(0.056mmol) 的目标化合物，为红粉色固体。

而且，用少量的二氯甲烷洗涤残留在过滤器上的红橙色固体，在减压下将溶剂从滤液中馏出。得到的红棕色固体用少量的二乙醚洗涤，并在减压下干燥，并因此得到 11mg(0.018mmol) 的目标产物，为红粉色固体(收率：5%)。通过 ¹H-NMR 谱和 FD 质谱分析光谱进行鉴别。测量结果显示如下。

¹H-NMR 谱(CDCl₃, TMS 标准): /ppm 1.10(s,9H), 1.90(s,3H), 5.68(d,1H), 6.19(d,1H), 6.18-6.31(m,1H), 6.87-6.93(m,1H), 6.98-7.09(m,2H), 7.20-7.55(m,8H), 7.77-7.81(m,1H), 7.90-7.95(m,3H), 8.11-8.15(m,2H)

FD 质谱分析光谱: M/z=626(M⁺)

实施例 2C

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的合成

(1) (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二苯基甲烷的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 3.01g 3,6-二叔丁基-芴(10.8mmol)溶解在 80ml 脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 7.6ml 正丁基锂/己烷溶液(1.56M:11.9mmol)，并在室温下搅拌过夜。向该反应溶液中，

加入 50ml 通过将 4.86g 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二苯基富烯(16.2mmol)溶解在 50ml 脱水二乙醚中制备的溶液，并用回流搅拌 13 天。在冰浴中，向该反应混合物逐渐地逐滴加入 30ml 蒸馏水，并且此后加入二乙醚以分离有机相。该有机相用蒸馏水和饱和盐水洗涤。用无水硫酸镁干燥该有机相，此后滤出该干燥剂并且在减压下从滤液中馏出溶剂而得到红色的固体。该红色的固体用甲醇再结晶并在减压下干燥，并因此得到 4.42g(7.63mmol)的目标化合物，为浅黄色的固体(收率： 71%)。

(2)二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的合成

在 50ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 1.42g (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二苯基甲烷(2.45mmol)溶解在 30ml 的脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 5.0ml 正丁基锂/己烷溶液(1.56M:7.80mmol)并此后在室温下搅拌两天。溶剂在减压下馏出，从而得到浅橙色固体。用脱水戊烷洗涤该浅橙色的固体并在减压下干燥而制得浅橙色的固体。向该固体加入 30ml 脱水二乙醚并通过干冰/甲醇浴充分冷却，然后加入 0.515g 四氯化锆(2.21mmol)。将该混合物搅拌 3 天同时逐渐将温度返回到室温，此后将溶剂馏出。将该反应混合物引入手套箱并且用脱水戊烷再制成浆液，并使用填满硅藻土的玻璃过滤器滤出。浓缩该滤液以制备一种固体，并且该固体用少量的脱水甲苯洗涤并在减压下干燥，并因此得到 894mg(1.21mmol)的目标化合物，为红粉色固体(收率 49%)。

通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 FD 质谱分析光谱进行鉴别。测量结果显示如下。

$^1\text{H-NMR}$ 谱(CDCl_3 , TMS 标准): /ppm 1.11(s,9H), 1.41(s,9H), 1.42(s,9H), 1.88(s,3H), 5.62(d,1H), 6.12(d,1H), 6.17-6.21(m,1H), 6.95-7.02(m,2H), 7.10-7.45(m,7H), 7.79-7.82(m,2H), 7.91-7.97(m,3H), 8.04-8.07(m,2H)

FD 质谱分析光谱: $\text{M}/\text{z}=738(\text{M}^+)$

实施例 3C

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二氯化 锆的合成

(1) (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二苯基甲烷 的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 2.53g 2,7-二叔丁基-芴(9.10mmol)溶解在 70ml 脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 6.4ml 正丁基锂/己烷溶液(1.56M:9.98mmol)，并在室温下搅拌过夜。向该反应溶液中，加入通过将 3.01g 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二苯基富烯(10.0mmol)溶解在 40ml 脱水二乙醚中制备的溶液，并用回流搅拌 7 天。向该反应混合物中加入 100ml 盐酸水溶液(1N)，此后加入二乙醚以分离有机相。用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和盐水洗涤该有机相。该有机相用无水硫酸镁干燥，此后滤出该干燥剂并在减压下从滤液中馏出溶剂而得到红棕色的液体。该液体通过采用 180g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且在减压下馏出展开剂。残余使用甲醇再结晶并在减压下干燥，从而得到 1.65g(2.85mmol)的目标化合物，为浅黄色的固体(收率：31%)。

(2) 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基) 二氯化锆的合成

在 50ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的 Schlenk 烧瓶中，在氮气氛中，将 0.502g (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二苯基甲烷(0.868mmol)溶解在 30ml 的脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液逐渐地逐滴加入 1.40ml 正丁基锂/己烷溶液(1.56M:2.18mmol)并此后在室温下搅拌过夜。在减压下将溶剂馏出，从而得到橙色固体。该橙色固体用脱水戊烷洗涤并在减压下干燥而制得橙色固体。向该固体加入 30ml 脱水二乙醚并通过干冰/甲醇浴充分冷却，然后加入 0.206g 四氯化锆(0.882mmol)。将该混合物搅拌 2 天同时逐渐将温度返回到室温，此后在减压下将溶剂馏出。将该反应混合物引入手套箱并用脱水己烷再制成浆液，并且使用填满硅藻土的玻璃过滤器滤出。浓缩该滤液以制备一种固体，该固体用少量的脱水甲苯洗涤并在减压下干燥，并因此得到 140mg(0.189mmol)的目标化合物，为粉色固体(收率 22%)。

通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 FD 质谱分析光谱进行鉴别。测量结果显示如下。

$^1\text{H-NMR}$ 谱(CDCl_3 , TMS 标准): δ/ppm 0.99(s,9H), 1.09(s,9H), 1.12(s,9H), 1.91(s,3H), 5.65(d,1H), 6.14(d,1H), 6.23(m,1H) 7.03(m,1H), 7.18-7.46(m,6H), 7.54-7.69(m,2H), 7.80-7.83(m,1H), 7.95-8.02(m,5H)

FD 质谱分析光谱: $M/z=738(M^+)$

实施例 4c

二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

(1) 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二(对甲苯基)富烯的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫, 装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中, 在氮气氛中, 加入 1.56g 粉末氢氧化钾(27.8mmol)和 100ml 脱水二甲氧基乙烷。在室温下, 向该悬浮液中逐渐地逐滴加入 2.46g 3-叔丁基-1-甲基-环戊二烯(18.0mmol), 并在回流下搅拌 2 小时。向该反应溶液中, 逐渐地加入通过将 3.99g 4,4'-二甲基二苯甲酮(19.0mmol)溶解在 40ml 脱水二甲氧基乙烷中而制备的溶液, 并在回流下搅拌 3 天。在冰浴中, 向该反应混合物中逐渐地逐滴加入 50ml 盐酸水溶液(1N), 并在室温下搅拌一些时间。该有机相通过加入二乙醚分离并用饱和碳酸氢钠水溶液、水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥, 此后滤出干燥剂并在减压下从滤液中馏出溶剂而得到暗红色的液体。该液体通过采用 170g 硅胶(展开剂: 正己烷)的柱色谱提纯, 并且在减压下馏出展开剂, 因此得到 2.55g(7.76mmol)的目标化合物, 为红色的固体(收率: 43%)。

(2) (3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二(对甲苯基)甲烷的合成

在用氮气彻底吹扫, 装备有磁力搅拌子和三通旋塞的 200ml 三颈瓶中, 在氮气氛中, 将 0.373g 茄(2.25mmol)溶解在 60ml 脱水二乙醚中。在冰浴中, 向该反应溶液中逐渐地逐滴加入 1.6ml 正丁基锂/己烷溶液(1.56M:2.50mmol)并此后在室温下搅拌过夜。向该反应溶液中, 加入通过将 1.10g 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二(对甲苯基)富烯(3.36mmol)溶解在 60ml 脱水二乙醚中而制备的溶液, 并在回流下搅拌 10 天。在冰浴中, 向该反应混合物中逐渐地逐滴加入 30ml 蒸馏水, 此后有机层通

过加入二乙醚分离并用蒸馏水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，然后滤出干燥剂。溶剂在减压下从滤液中馏出而得到红棕色的液体。该红棕色的液体通过采用 80g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且在减压下馏出展开剂。残余产物用己烷再结晶并在减压下干燥，并因此得到 0.140g(0.282mmol)的目标化合物，为浅黄色固体(收率：13%)。

(3)二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

在 100ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的 Schlenk 烧瓶中，在氮气氛中，将 0.496g (3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二(对甲苯基)甲烷(1.00mmol)溶解在 20ml 的脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 1.35ml 正丁基锂/己烷溶液(1.58M:2.13mmol)并此后在室温下搅拌过夜。该反应溶液在干冰/甲醇浴中充分冷却，然后加入 0.231g 四氯化锆(0.990mmol)。将该溶液搅拌 4 天同时逐渐将温度返回到室温，此后该溶剂在减压下馏出。将该反应混合物引入手套箱并用脱水戊烷再制成浆液，然后用填满硅藻土的玻璃过滤器过滤。浓缩该滤液而制得一种固体，该固体用少量的脱水二乙醚洗涤并在减压下干燥，并因此得到目标化合物，为红粉色固体。

而且，残留在过滤器的粉色固体用少量的二氯甲烷洗涤，并且溶剂在减压下从滤液中馏出。得到的红粉色固体用少量的二乙醚洗涤并在减压下干燥，从而得到目标化合物，为红粉色固体。得到总量为 222mg(0.340mmol)的目标化合物(收率：34%)。通过 ¹H-NMR 谱和 FD 质谱分析光谱进行鉴别。测量结果显示如下。

¹H-NMR 谱(CDCl₃, TMS 标准): /ppm 1.09(s,9H), 1.90(s,3H), 2.32(s,6H), 5.67(d,1H), 6.17(d,1H), 6.34-6.37(m,1H), 6.88-6.93(m,1H), 6.98-7.24(m,6H), 7.46-7.53(m,2H) , 7.62-7.66(m,1H), 7.76-7.80(m,3H), 8.10-8.14(m,2H),

FD 质谱分析光谱: M/z=654(M⁺)

对比实施例 1c

二苯亚甲基(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

(1) 2-叔丁基-6,6 二苯基富烯的合成

在 300ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌器和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 4.75g 3-叔丁基-环戊二烯(38.9mmol)溶解在 100ml 的脱水四氢呋喃中。在冰浴中，向该溶液逐渐地逐滴加入 26ml 的正丁基锂/己烷溶液(1.58M: 41.1mmol)并在室温下搅拌过夜。在冰浴中，向该反应溶液中，加入 21ml 用分子筛 4A 干燥的六甲基磷酰胺(121mmol)并在室温下进一步搅拌 1 小时。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入通过将 10.2g 二苯甲酮(56.0mmol)溶解到 30ml 脱水四氢呋喃中而制备的溶液，并在室温搅拌 1 天。向得到的反应混合物中加入 100ml 盐酸水溶液(5%)。此后，将己烷加入该混合溶液以分离有机相。该有机相用水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，此后，将该干燥剂滤出，在减压下溶剂从滤液中馏出，从而得到茶褐色的油。该油用使用 400g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且展开剂在减压下馏出，并因此得到 4.42g(15.4mmol)的目标化合物，为橙色固体(收率：40%)。

(2)(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二苯基甲烷的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 0.76g 芒(4.57mmol)溶解在 40ml 脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 3.1ml 正丁基锂/己烷溶液(1.57M: 4.87mmol)并在室温下搅拌过夜。在减压下将溶剂馏出，并因而得到红橙色的固体。向该固体加入通过将 2.40g 2-叔丁基-6,6-二苯基富烯(8.38mmol)溶解在 150ml 脱水二乙醚中而制备的溶液，并在回流下搅拌 7 天。将反应混合物加入到 150ml 的盐酸水溶液(2%)中，然后向其中加入二乙醚以分离有机相。该有机相用水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，并将干燥剂滤出。在减压下将溶剂从滤液中馏出，从而得到棕色的油。该油用己烷再结晶，并因此得到 1.03g(2.28mmol)的目标化合物，为浅黄色的固体。该固体进一步用采用 100g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且展开剂在减压下馏出，并因此得到 0.370g(0.817mmol)的目标化合物，为黄色固体(收率：67%)。

(3)二苯亚甲基(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

在用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的 50ml Schlenk 烧瓶中，在氮气氛中，将 0.571g (3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二苯基甲烷(1.26mmol)溶解到 20ml 的脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 1.85ml 正丁基锂/己烷溶液(1.57M:2.90mmol)，并在室温下搅拌过夜。该反应溶液在干冰/甲醇浴中充分冷却，然后将 0.528g 四氯化锆和四氢呋喃(1:2)(1.40mmol)的配合物加入到该溶液中。将混合溶液搅拌 2 天同时逐渐将温度返回到室温，此后在减压下馏出溶剂。将该反应混合物引入手套箱，此后用脱水二乙醚再制浆，并用填满硅藻土的玻璃过滤器过滤。过滤器上存在的橙色固体用少量的脱水二氯甲烷洗涤，溶剂在减压下从滤液中馏出，并因此得到 565mg(0.922mmol) 的目标化合物，为红色固体(收率：73%)。

通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 FD 质谱分析光谱进行鉴别。测量结果显示如下。

$^1\text{H-NMR}$ 谱(CDCl₃, TMS 标准): /ppm 1.19(s,9H), 5.59(t,1H), 5.76(t,1H), 6.22(t,1H), 6.35-6.42(m,2H), 6.94-7.03(m,2H), 7.24-7.36(m,4H), 7.39-7.49(m,2H), 7.52-7.60(m,2H), 7.82-7.99(m,4H), 8.15-8.20(m,2H)

FD 质谱分析光谱: M/z=612(M⁺)

实施例 5c-乙烯聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，以 100L/hr 的速度通入乙烯，然后该高压釜在 50°C 下保持 20 分钟或更长。同时，在用氮气彻底吹扫的 30ml 带侧臂的烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物在实施例 1c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 0.5μmol 甲苯溶液和 0.5mmol 甲基铝氧烷(Al=1.53M)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入乙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝(Al=1.0M)的甲苯溶液，然后加入上述溶液，开始聚合。聚合于 50°C 下在大气压力下进行 3 分钟同时乙烯以 100L/hr 的速度连续通过，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，聚合物在减压下于 80°C 干燥 10 小时。得到 0.58g 的聚合物，聚合活性为 23.3Kg-PE/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的[η]值为 10.5dl/g, Mw 为 695,000, Mw/Mn 比为 3.6。

实施例 6c-乙烯聚合-

聚合在与实施例 5c 相同的条件下进行，除了加入在实施例 2c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到 1.02g 的聚合物，聚合活性为 41.0Kg-PE/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 15.1dl/g，Mw 为 1,066,000，Mw/Mn 比为 4.4。

实施例 7c-乙烯聚合-

聚合在与实施例 5c 相同的条件下进行，除了加入在实施例 3c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到 0.50g 的聚合物，聚合活性为 20.0Kg-PE/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 13.8dl/g，Mw 为 1,068,000，Mw/Mn 比为 4.2。

实施例 8c-乙烯聚合-

聚合在与实施例 5c 相同的条件下进行，除了在实施例 4c 中合成的二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆用作过渡金属化合物以及聚合时间为 2 分钟。得到 0.62g 聚合物，聚合活性为 37.3Kg-PE/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 10.4dl/g，Mw 为 672,000，Mw/Mn 比为 3.3。

对比实施例 2c-乙烯聚合-

聚合在与实施例 5c 相同的条件下进行，除了加入通过在 WO01/27124 的小册子中所描述的方法合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到 1.97g 的聚合物，聚合活性为 79.7Kg-PE/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 8.86dl/g，Mw 为 635,000，Mw/Mn 比为 3.4。

对比实施例 3c-乙烯聚合-

聚合在与实施例 5c 相同的条件下进行，除了加入通过在 WO01/27124 中所描述的方法合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到 1.69g 聚合物，聚合活性为 67.0Kg-PE/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 6.44dl/g，Mw 为 759,000，Mw/Mn 比为 4.0。

对比实施例 4c-乙烯聚合-

聚合以与实施例 5c 相同的条件进行，除了加入在对比实施例 1c 中合成的二苯基亚甲基(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到 1.77g 聚合物，聚合活性为 70.4Kg-PE/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 10.6dl/g，Mw 为 994,000，Mw/Mn 比为 4.5。

实施例 9c-丙烯聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，丙烯以 150L/hr 的速度通入，然后该高压釜在 50℃下保持 20 分钟或更长。同时，在 30ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂高压烧瓶(side-arm flask autoclave)中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物在实施例 1c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 5.0 μmol 甲苯溶液和 5.0mmol 甲基铝氧烷(Al=1.53M)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入丙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝(Al=1.0M)的甲苯溶液，然后加入上述溶液，开始聚合。聚合于 50℃下在大气压力下进行 30 分钟同时丙烯以 150L/hr 的速度连续通过，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，该聚合物在减压下于 80℃干燥 10 小时。得到的聚合物是 9.46g 的等规聚丙烯，聚合活性为 3.78Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 Tm 为 128.2℃， $[\eta]$ 值为 1.05dl/g，Mw 为 108,000，Mw/Mn 比为 1.8。

实施例 10c-丙烯聚合-

聚合并与实施例 9c 相同的条件下进行，除了加入在实施例 2c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到的聚合物是 1.30g 的等规聚丙烯，聚合活性为 0.52Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 Tm 为 136.7℃， $[\eta]$ 值为 0.89dl/g，Mw 为 88,000，Mw/Mn 比为 1.7。

实施例 11c-丙烯聚合-

聚合并与实施例 9c 相同的条件下进行，除了加入在实施例 3c 中合成的作为过渡金属化合物的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二氯化锆的 4.1 μmol 甲苯溶液。得到的聚合物是 3.58g 的等规聚丙烯，聚合活性为 1.73Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果

中，该聚合物的 T_m 为 133.8°C ， $[\eta]$ 值为 1.87dl/g ， M_w 为 $218,000$ ， M_w/M_n 比为 1.9 。

实施例 12c-丙烯聚合-

聚合在与实施例 9c 相同的条件下进行，除了加入在实施例 4c 中合成的二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到的聚合物是 10.1g 等规聚丙烯，聚合活性为 $3.99\text{Kg-PP}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的 T_m 为 128.0°C ， $[\eta]$ 值为 1.02dl/g ， M_w 为 $94,000$ ， M_w/M_n 比为 1.8 。

对比实施例 5c-丙烯聚合-

聚合在与实施例 9c 相同的条件下进行，除了加入通过在 WO01/27124 中所描述的方法合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到的聚合物是 0.72g 等规聚丙烯，聚合活性为 $0.28\text{Kg-PP}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的 T_m 为 133.6°C ， $[\eta]$ 值为 1.14dl/g ， M_w 为 $77,000$ ， M_w/M_n 比为 2.0 。

对比实施例 6c-丙烯聚合-

聚合在与实施例 9c 相同的条件下进行，除了加入通过在 WO01/27124 中所描述的方法合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到的聚合物是 0.91g 等规聚丙烯，聚合活性为 $0.37\text{Kg-PP}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的 T_m 为 142.4°C ， $[\eta]$ 值为 0.95dl/g ， M_w 为 $95,000$ ， M_w/M_n 比为 1.7 。

对比实施例 7c-丙烯聚合-

聚合在与实施例 9c 相同的条件下进行，除了加入在对比实施例 1 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆作为过渡金属化合物。得到的聚合物是 6.35g 等规聚丙烯，聚合活性为 $2.55\text{Kg-PP}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的 T_m 为 126.5°C ， $[\eta]$ 值为 0.33dl/g ， M_w 为 $26,000$ ， M_w/M_n 比为 1.6 。

实施例 13c-乙烯/丙烯共聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度通入，然后该高压

釜在 50℃下保持 20 分钟或更长。同时，在 30ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂高压烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物在实施例 1c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 2.5 μmol 甲苯溶液和 2.5mmol 甲基铝氧烷($\text{Al}=1.53\text{M}$)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入乙烯和丙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝($\text{Al}=1.0\text{M}$)的甲苯溶液，然后加入上述溶液，开始聚合。聚合于 50℃下在大气压力下进行 20 分钟同时乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度连续通过，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，该聚合物在减压下于 80℃干燥 10 小时。得到 16.4g 的聚合物，聚合活性为 19.8Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 18mol%， $[\eta]$ 值为 1.20dl/g。

实施例 14c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与实施例 13c 相同的条件下进行，除了乙烯以 50L/hr 的速度以及丙烯以 100L/hr 的速度通入。得到 19.9g 聚合物，聚合活性为 23.6Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 30mol%， $[\eta]$ 值为 1.23dl/g。

实施例 15c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与实施例 13c 相同的条件下进行，除了乙烯和丙烯分别以 75L/hr 和 75L/hr 的速度通入以及聚合时间是 10 分钟。得到 11.9g 聚合物，聚合活性为 28.6Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 46mol%， $[\eta]$ 值为 1.47dl/g。

实施例 16c-乙烯/丙烯共聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度通入，然后该高压釜在 50℃下保持 20 分钟或更长。同时，在 30ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂高压烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物在实施例 2c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的 2.5 μmol 甲苯溶液和 2.5mmol 甲基铝氧烷($\text{Al}=1.53\text{M}$)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入乙烯和丙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝($\text{Al}=1.0\text{M}$)的甲苯溶液，然后加入上

述溶液，开始聚合。聚合于 50℃下在大气压力下进行 20 分钟同时乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度连续通入，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，该聚合物在减压下于 80℃下干燥 10 小时。得到 4.49g 聚合物，聚合活性为 5.40Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 19mol%， $[\eta]$ 值为 0.88dl/g。

实施例 17c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与实施例 16c 相同的条件下进行，除了乙烯以 50L/hr 的速度以及丙烯以 100L/hr 的速度通入。得到 6.98g 聚合物，聚合活性为 8.39Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 37mol%， $[\eta]$ 值为 0.94dl/g。

实施例 18c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与实施例 16c 相同的条件下进行，除了乙烯和丙烯分别以 75L/hr 和 75L/hr 的速度通入。得到 8.89g 聚合物，聚合活性为 10.7Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 46mol%， $[\eta]$ 值为 1.30dl/g。

实施例 19c-乙烯/丙烯共聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度通入，然后该高压釜在 50℃下保持多于 20 分钟。同时，在 30ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂高压烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物在实施例 3c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二氯化锆的 2.5μmol 甲苯溶液和 2.5mmol 甲基铝氧烷 (Al=1.53M)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入乙烯和丙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝(Al=1.0M)的甲苯溶液，然后加入上述溶液，开始聚合。聚合于 50℃下在大气压力下进行 10 分钟同时乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度连续通过，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，该聚合物在减压下于 80℃下干燥 10 小时。得到 7.60g 聚合物，聚合活性为 18.3Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 14mol%， $[\eta]$ 值为 1.59dl/g。

实施例 20c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与实施例 19c 相同的条件下进行，除了乙烯以 50L/hr 的速度以及丙烯以 100L/hr 的速度通入。得到 9.53g 聚合物，聚合活性为 22.9Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 30mol%， $[\eta]$ 值为 1.55dl/g。

实施例 21c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与实施例 19c 相同的条件下进行，除了乙烯和丙烯分别以 75L/hr 和 75L/hr 的速度通入，以及聚合时间是 8 分钟。得到 7.94g 聚合物，聚合活性为 23.8Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 39mol%， $[\eta]$ 值为 1.65dl/g。

实施例 22c-乙烯/丙烯共聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度通入，然后该高压釜在 50℃下保持 20 分钟或更长。同时，在 30ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物在实施例 4c 中合成的二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 2.5 μ mol 甲苯溶液和 2.5mmol 甲基铝氧烷(Al=1.53M)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入乙烯和丙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝(Al=1.0M)的甲苯溶液，然后加入上述溶液，开始聚合。聚合于 50℃下在大气压力下进行 10 分钟同时乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度连续通过，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，该聚合物在减压下于 80℃下干燥 10 小时。得到 9.52g 聚合物，聚合活性为 22.9Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 19mol%， $[\eta]$ 值为 0.97dl/g。

实施例 23c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与实施例 22c 相同的条件下进行，除了乙烯以 50L/hr 的速度以及丙烯以 100L/hr 的速度通入。得到 12.0g 聚合物，聚合活性为 28.8Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 32mol%， $[\eta]$ 值为 1.17dl/g。

实施例 24c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与实施例 22c 相同的条件下进行，除了乙烯和丙烯分别以 75L/hr 和 75L/hr 的速度通入，以及聚合时间是 5 分钟。得到 8.82g 的聚合物，聚合活性为 42.4Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 43mol%， $[\eta]$ 值为 1.29dl/g。

对比实施例 8c-乙烯/丙烯共聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度通入，然后该高压釜在 50℃下保持 20 分钟或更长。同时，在 30ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 中公开的方法合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 2.5μmol 甲苯溶液和 2.5mmol 甲基铝氧烷 (Al=1.53M)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入乙烯和丙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝(Al=1.0M)的甲苯溶液，然后加入上述溶液，开始聚合。聚合于 50℃下在大气压力下进行 20 分钟同时乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度连续通过，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，该聚合物在减压下于 80℃下干燥 10 小时。得到 1.97g 聚合物，聚合活性为 2.35Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 31mol%， $[\eta]$ 值为 0.83dl/g。

对比实施例 9c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与对比实施例 8c 相同的条件下进行，除了乙烯以 50L/hr 的速度以及丙烯以 100L/hr 的速度通入。得到 2.52g 聚合物，聚合活性为 3.03Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 44mol%， $[\eta]$ 值为 1.00dl/g。

对比实施例 10c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与对比实施例 8c 相同的条件下进行，除了乙烯以 75L/hr 的速度和丙烯以 75L/hr 的速度通入。得到 3.29g 的聚合物，聚合活性为 3.95Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 59mol%， $[\eta]$ 值为 1.30dl/g。

对比实施例 11c-乙烯/丙烯共聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度通过，然后该高压釜在 50℃下保持 20 分钟或更多。同时，在 30ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 的小册子中公开的方法合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的 2.5 μ mol 甲苯溶液和 2.5mmol 甲基铝氧烷(Al=1.53M)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入乙烯和丙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝(Al=1.0M)的甲苯溶液，然后加入上述溶液，开始聚合。聚合于 50℃下在大气压力下进行 20 分钟同时乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度连续通过，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，该聚合物在减压下于 80℃下干燥 10 小时。得到 0.34g 聚合物，聚合活性为 0.40Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 29mol%，[η] 值为 0.58dl/g。

对比实施例 12c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与对比实施例 11c 相同的条件下进行，除了乙烯以 50L/hr 的速度以及丙烯以 100L/hr 的速度通入。得到 1.22g 聚合物，聚合活性为 1.49Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 45mol%，[η] 值为 0.78dl/g。

对比实施例 13c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与对比实施例 11c 相同的条件下进行，除了乙烯以 75L/hr 的速度和丙烯以 75L/hr 的速度通入。得到 2.19g 的聚合物，聚合活性为 2.63Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 63mol%，[η] 值为 1.18dl/g。

对比实施例 14c-乙烯/丙烯共聚合-

向内容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的玻璃高压釜中，加入 250ml 甲苯，乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度通入，然后该高压釜在 50℃下保持 20 分钟或更长。同时，在 30ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入作为过渡金属化合物在对比实施例 1c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

的 $2.5\mu\text{mol}$ 甲苯溶液和 2.5mmol 甲基铝氧烷($\text{Al}=1.53\text{M}$)的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向通入乙烯和丙烯的玻璃高压釜中，加入 1.0mmol 三异丁基铝($\text{Al}=1.0\text{M}$)的甲苯溶液，然后加入上述溶液，开始聚合。聚合于 50°C 下在大气压力下进行 10 分钟同时乙烯和丙烯分别以 25L/hr 和 125L/hr 的速度连续通入，加入少量的异丙醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入到用盐酸混合的过量甲醇中，沉淀的聚合物用过滤分离。此后，该聚合物在减压下于 80°C 下干燥 10 小时。得到 12.4g 聚合物，聚合活性为 $29.7\text{Kg-聚合物}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 21mol\% ， $[\eta]$ 值为 0.46dl/g 。

对比实施例 15c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与对比实施例 14c 相同的条件下进行，除了乙烯以 50L/hr 的速度以及丙烯以 100L/hr 的速度通过。得到 13.5g 聚合物，聚合活性为 $32.4\text{Kg-聚合物}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 35mol\% ， $[\eta]$ 值为 0.78dl/g 。

对比实施例 16c-乙烯/丙烯共聚合-

聚合在与对比实施例 14c 相同的条件下进行，除了乙烯以 75L/hr 的速度和丙烯以 75L/hr 的速度通过。得到 15.9g 的聚合物，聚合活性为 $38.2\text{Kg-聚合物}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 48mol\% ， $[\eta]$ 值为 0.72dl/g 。

聚合结果都显示在表 1c 和 2c 中。

表 1c-1

实施例	过渡金属化合物		MAO	聚合时间	收率	聚合活性
	种类	Zr 含量 [μmol]	Al 含量 [μmol]	[min]	[g]	[Kg/mmol-Zr·h]
9c	A	5	5	30	9.46	3.78
13c	A	2.5	2.5	20	16.4	19.8
14c	A	2.5	2.5	20	19.9	23.6
15c	A	2.5	2.5	10	11.9	28.6
5c	A	0.5	0.5	3	0.58	23.3
10c	B	5	5	30	1.3	0.52
16c	B	2.5	2.5	20	4.49	5.4
17c	B	2.5	2.5	20	6.98	8.39
18c	B	2.5	2.5	20	8.89	10.7
6c	B	0.5	0.5	3	1.02	41
11c	C	4.1	5	30	3.58	1.73
19c	C	2.5	2.5	10	7.6	18.3
20c	C	2.5	2.5	10	9.53	22.9
21c	C	2.5	2.5	8	7.94	23.8
7c	C	0.5	0.5	3	0.5	20
12c	D	5	5	30	10.1	3.99
22c	D	2.5	2.5	10	9.52	22.9
23c	D	2.5	2.5	10	12	28.8
24c	D	2.5	2.5	5	8.82	42.4
8c	D	0.5	0.5	2	0.62	37.3

表 1c-2

实施例.	聚合物中乙 烯含量	[η]	Mw	Mw/Mn	Tm
	[mol%]	[dl/g]	[×10 ³]	[-]	[°C]
9c	0	1.05	108	1.8	128.2
13c	18	1.2	-	-	-
14c	30	1.23	-	-	-
15c	46	1.47	-	-	-
5c	100	10.5	696	3.6	-
10c	0	0.89	88	1.7	136.7
16c	19	0.88	-	-	-
17c	37	0.94	-	-	-
18c	46	1.3	-	-	-
6c	100	15.1	1066	4.4	-
11c	0	1.87	218	1.9	133.8
19c	14	1.59	-	-	-
20c	30	1.55	-	-	-
21c	39	1.65	-	-	-
7c	100	13.8	1068	4.2	-
12c	0	1.02	94	1.8	128
22c	19	0.97	-	-	-
23c	32	1.17	-	-	-
24c	43	1.29	-	-	-
8c	100	10.4	672	3.3	-

聚合条件：甲苯：250ml，温度：50℃，三异丁基铝：1.0mmol，

单体进料量：参考每个实施例。

过渡金属化合物 A:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 B:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 C:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 D:

二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

表 2c-1

对比实验例	过渡金属化合物		MAO	聚合时间	收率	聚合活性
	种类	Zr 含量 [μmol]	Al 含量 [μmol]	[min]	[g]	[Kg/mmol-Zr·h]
5c	E	5	5	30	0.72	0.28
8c	E	2.5	2.5	20	1.97	2.35
9c	E	2.5	2.5	20	2.52	3.03
10c	E	2.5	2.5	20	3.29	3.95
2c	E	0.5	0.5	3	1.97	79.7
6c	F	5	5	30	0.91	0.37
11c	F	2.5	2.5	20	0.34	0.4
12c	F	2.5	2.5	20	1.22	1.49
13c	F	2.5	2.5	20	2.19	2.63
3c	F	0.5	0.5	3	1.69	67
7c	G	5	5	30	6.35	2.55
14c	G	2.5	2.5	10	12.4	29.7
15c	G	2.5	2.5	10	13.5	32.4
16c	G	2.5	2.5	10	15.9	38.2
4c	G	0.5	0.5	3	1.77	70.4

表 2c-2

对比实验例.	聚合物中乙 烯含量	[η]	Mw	Mw/Mn	Tm
	[mol%]	[dl/g]	[×10 ³]	[-]	[°C]
5c	0	1.14	77	2	133.6
8c	31	0.83	-	-	-
9c	44	1.00	-	-	-
10c	59	1.30	-	-	-
2c	100	8.86	635	3.4	-
6c	0	0.95	95	1.7	142.4
11c	29	0.58	-	-	-
12c	45	0.78	-	-	-
13c	63	1.18	-	-	-
3c	100	6.44	759	4.0	-
7c	0	0.33	26	1.6	126.5
14c	21	0.46	-	-	-
15c	35	0.78	-	-	-
16c	48	0.72	-	-	-
4c	100	10.6	994	4.5	-

聚合条件:

甲苯: 250ml, 温度: 50°C, 三异丁基铝: 1.0mmol, 单体进料量如每个实施例所示。

过渡金属化合物 E:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 F:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 G:

二苯亚甲基(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

实施例 25c

-乙烯/丙烯加压溶液共聚合-

向内容积为 1000ml 用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中, 加入 425ml 庚烷, 然后加入 27.5ml 丙烯, 同时充分搅拌。将该混合物加热到 60°C, 并将该高压釜的内压设置到 5.7Kg/cm²G, 然后通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 8.0 Kg/cm²G。接着向安装在高压釜上、用氮气彻底吹扫的内容积为 20ml 的催化剂进料罐中, 加入 2.0ml 脱水甲苯和 0.5mmol 三异丁基铝(Al=1.0M)的甲苯溶液的混合溶液并通过用氮气加压注入到高压釜中。接着, 向催化剂进料罐中, 加入 2.0ml 脱水甲苯和 0.2mmol 甲基铝氧烷(Al=1.53M)的甲苯溶液和 0.2μmol 作为过渡金属化合物在实施例 1c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5 甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的甲苯溶液, 并通过氮气加压进料, 然后开始聚合。聚合在 60°C 下进行 15 分钟同时高压釜的内压保持在 8.0 Kg/cm²G, 然后加入少量的甲醇以停止反应。将得到的聚合物溶液加入用盐酸混合的过量甲醇中, 沉淀的聚合物用过滤分离。其后, 该聚合物在减压下于 80°C 下干燥 10 小时。得到 10.6g 聚合物, 聚合活性为 212 Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中, 该聚合物的乙烯含量为 37mol%, [η] 值为 2.44dl/g, Mw 为 382,000, Mw/Mn 比为 2.0。

实施例 26c

-乙烯/丙烯加压溶液共聚合-

聚合在与实施例 25c 相同的条件下进行，除了加入 0.5mmol 的甲基铝氧烷(Al=1.53M)的甲苯溶液和 0.5 μ mol 作为过渡金属化合物在实施例 2c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5 甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的甲苯溶液。得到 11.4g 聚合物，聚合活性为 91.1Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 39mol%， $[\eta]$ 值为 1.78dl/g，Mw 为 228,000，Mw/Mn 比为 1.9。

对比实施例 17c

-乙烯/丙烯加压溶液共聚合-

聚合在与实施例 25c 相同的条件下进行，除了加入 0.5mmol 的甲基铝氧烷(Al=1.53M)的甲苯溶液和 0.5 μ mol 作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 的小册子中公开的方法所合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5 甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的甲苯溶液。得到 8.74g 聚合物，聚合活性为 69.9Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 45mol%， $[\eta]$ 值为 1.24dl/g，Mw 为 149,000，Mw/Mn 比为 1.8。

对比实施例 18c

-乙烯/丙烯加压溶液共聚合-

聚合在与实施例 25c 相同的条件下进行，除了加入 0.5mmol 的甲基铝氧烷(Al=1.53M)的甲苯溶液和 0.5 μ mol 作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 的小册子中公开的方法所合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的甲苯溶液。得到 10.8g 聚合物，聚合活性为 86.6Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 43mol%， $[\eta]$ 值为 1.06dl/g，Mw 为 124,000，Mw/Mn 比为 1.8。

聚合结果都显示在表 3c 中。

表 3c-1

	过渡金属化合物		MAO	聚合时间	收率	聚合活性
	种类	Zr 含量 [μmol]	Al 含量 [mmol]	[min]	[g]	[Kg/mmol-Zr·h]
实施例						
25c	A	0.2	0.2	15	10.6	212
26c	B	0.5	0.5	15	11.4	91.1
对比实施例						
17c	E	0.5	0.5	15	8.74	69.9
18c	F	0.5	0.5	15	10.8	86.6

表 3c-2

	聚合物中乙烯 含量 [mol%]	[η] [dl/g]	Mw	Mw/Mn
		[$\times 10^3$]	[-]	
实施例				
25c	37	2.44	382	2.0
26c	39	1.78	228	1.9
对比实施例				
17c	45	1.24	149	1.8
18c	43	1.06	124	1.8

聚合条件:

庚烷: 425ml, 丙烯 27.5ml, 温度: 60°C, 压力 8.0 Kg/cm²G, 三异丁基铝 0.5mmol。

过渡金属化合物 A:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 B:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 E:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 F:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆

实施例 27c-丙烯本体聚合-

向 50ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂的烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入根据铝计 0.24mmol 的二氧化硅负载的甲基铝氧烷 (Al=7.10mmol/g) 的矿物油悬浮液和 1.08 μ mol 作为过渡金属化合物在实施例 1c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向该混合溶液中，加入 1.0mmol 的三异丁基铝(Al=1.0M)的己烷溶液和 5.0ml 的脱水己烷，然后引入内容积为 2000ml 用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中。此后，加入 500g 的液体丙烯，聚合在 70℃下进行 40 分钟，然后冷却高压釜，吹扫(purge)丙烯以停止聚合。将得到的聚合物在减压下于 80℃下干燥 10 小时。得到的聚合物是 16.0g 的等规聚丙烯，聚合活性为 22.1 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的[η]值为 3.55dl/g，Mw 为 622,000，Mw/Mn 比为 3.9，Tm 为 137.4℃。

实施例 28c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 27c 相同的条件下进行除了在加入 500g 液体丙烯后，加入 0.30Nl 的氢。得到的聚合物是 67.4g 的等规聚丙烯，聚合活性为 93.2 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的[η]值为 1.61dl/g，Mw 为 198,000，Mw/Mn 比为 2.4，Tm 为 142.7℃。

实施例 29c-丙烯本体聚合-

向 50ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂的烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入根据铝计 0.54mmol 的二氧化硅负载的甲基铝氧烷 (Al=7.92mmol/g) 的矿物油悬浮液和 0.92 μ mol 作为过渡金属化合物在实施例 2c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向该混合溶液中，加入 1.0mmol 的三异丁基铝(Al=1.0M)的己烷溶液和 5.0ml 的脱水己烷，然后引入内容积为 2000ml 用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中。此后，加入 500g 的液体丙烯，聚合在 70℃下进行 40 分钟，然后冷却高压釜，吹扫丙烯以停止聚合。得到的聚合物在减压下于 80℃下干燥 10 小时。得到的聚合物是 6.30g 的等规聚丙烯，聚合活性为 10.3 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的[η]值为 2.58dl/g，Mw 为 442,000，Mw/Mn 比为 2.5，Tm 为 144.8℃。

实施例 30c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 29c 相同的条件下进行除了在加入 500g 液体丙烯后，加入 0.30Nl 的氢。得到的聚合物是 99.8g 的等规聚丙烯，聚合活性为 163 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.02dl/g，Mw 为 107,000，Mw/Mn 比为 2.2，Tm 为 155.1℃。

对比实施例 19c-丙烯本体聚合-

向 50ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂的烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入根据铝计 0.24mmol 的二氧化硅负载的甲基铝氧烷($Al=7.10\text{mmol/g}$)的矿物油悬浮液和 $1.35\mu\text{mol}$ 作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 的小册子中公开的方法所合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向该混合溶液中，加入 1.0mmol 的三异丁基铝($Al=1.0\text{M}$)的己烷溶液和 5.0ml 的脱水己烷，然后引入内容积为 2000ml 用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中。此后，加入 500g 的液体丙烯，聚合在 70℃下进行 40 分钟，然后冷却高压釜，吹扫丙烯以停止聚合。得到的聚合物在减压下于 80℃干燥 10 小时。得到的聚合物是 39.9g 的等规聚丙烯，聚合活性为 44.2Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 3.19dl/g，Mw 为 489,000，Mw/Mn 比为 2.6，Tm 为 140.9℃。

对比实施例 20c-丙烯本体聚合-

聚合在与对比实施例 19c 相同的条件下进行除了在加入 500g 液体丙烯后，加入 0.30Nl 的氢。得到的聚合物是 101g 的等规聚丙烯，聚合活性为 112 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.85dl/g，Mw 为 229,000，Mw/Mn 比为 2.4，Tm 为 143.6℃。

对比实施例 21c-丙烯本体聚合-

向用氮气彻底吹扫的 50ml 带侧臂的烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入根据铝计 0.54mmol 的二氧化硅负载的甲基铝氧烷($Al=7.9\text{mmol/g}$)的矿物油悬浮液和 $1.11\mu\text{mol}$ 作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 的小册子中公开的方法所合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向该混合溶液中，加入 1.0mmol 的三异丁基铝($Al=1.0\text{M}$)的己烷溶液和 5.0ml 的脱水己烷，然后引入内容积为 2000ml 用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中。此后，加入 500g 液体丙烯，聚合在 70℃

下进行 40 分钟，然后冷却高压釜，吹扫丙烯以停止聚合。得到的聚合物在减压下于 80℃ 干燥 10 小时。得到的聚合物是 8.23g 的等规聚丙烯，聚合活性为 11.2Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 3.35dl/g，Mw 为 437,000，Mw/Mn 比为 2.4，Tm 为 149.4℃。

对比实施例 22c-丙烯本体聚合-

聚合在与对比实施例 21c 相同的条件下进行，除了在加入 500g 液体丙烯后，加入 0.30Nl 的氢。得到的聚合物是 108g 的等规聚丙烯，聚合活性为 146 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.60dl/g，Mw 为 178,000，Mw/Mn 比为 2.2，Tm 为 158.2℃。

对比实施例 23c-丙烯本体聚合-

向用氮气彻底吹扫的 50ml 带侧臂的烧瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入根据铝计 0.24mmol 的二氧化硅负载的甲基铝氧烷 (Al=7.10mmol/g) 的矿物油悬浮液和 1.11 μ mol 作为过渡金属化合物在对比实施例 1c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。向该混合溶液中，加入 1.0mmol 的三异丁基铝(Al=1.0M)的己烷溶液和 5.0ml 的脱水己烷，然后引入 2000ml 内容积用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中。此后，加入 500g 液体丙烯，聚合在 70℃ 下进行 40 分钟，然后冷却高压釜，吹扫丙烯以停止聚合。得到的聚合物在减压下于 80℃ 干燥 10 小时。得到的聚合物是 39.5g 的等规聚丙烯，聚合活性为 53.4Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.02dl/g，Mw 为 103,000，Mw/Mn 比为 1.9，Tm 为 130.6℃。

对比实施例 24c-丙烯本体聚合-

聚合在与对比实施例 23c 相同的条件下进行，除了在加入 500g 液体丙烯后，加入 0.30Nl 的氢。得到的聚合物是 143g 的等规聚丙烯，聚合活性为 193 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 0.53dl/g，Mw 为 41,000，Mw/Mn 比为 1.7，Tm 为 133.8℃。

聚合结果都显示在表 4c 中。

表 4c-1

	过渡金属化合物		MAO	氢	聚合时间	收率
	种类	Zr 含量 [μmol]	Al 含量 [mmol]	[Ni]	[min]	[g]
实施例						
27c	A	1.08	0.24	-	40	16
28c	A	1.08	0.24	0.3	40	67.4
29c	B	0.92	0.54	-	40	6.3
30c	B	0.92	0.54	0.3	40	99.8
对比实施例						
19c	E	1.35	0.24	-	40	39.9
20c	E	1.35	0.24	0.3	40	101
21c	F	1.11	0.54	-	40	8.23
22c	F	1.11	0.54	0.3	40	108
23c	G	1.11	0.24	-	40	39.5
24c	G	1.11	0.24	0.3	40	143

表 4c-2

	聚合活性		[η]	Mw	Mw/Mn	Tm
	Kg/mmol-Zr·h	[dl/g]	[×10 ³]	[-]	[°C]	
实施例						
27c	22.1	3.55	622	3.9	137.4	
28c	93.2	1.61	198	2.4	142.7	
29c	10.3	2.58	442	2.5	144.8	
30c	163	1.02	107	2.2	155.1	
对比实施例						
19c	44.2	3.19	489	2.6	140.9	
20c	112	1.85	229	2.4	143.6	
21c	11.2	3.35	437	2.4	149.4	
22c	146	1.6	178	2.2	158.2	
23c	53.4	1.02	103	1.9	130.6	
24c	193	0.53	41	1.7	133.8	

聚合条件:

液体丙烯 500g, 温度 70°C, 三异丁基铝 1.0mmol。

过渡金属化合物 A:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 B:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 E:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 F:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 G:

二苯亚甲基(3-叔丁基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

实施例 31c-乙烯/丙烯本体共聚

向 200ml 用氮气彻底吹扫的四颈瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入根据铝计 9.94mmol 的二氧化硅负载的甲基铝氧烷($Al=7.10\text{mmol/g}$)的甲苯悬浮液和 $22.3\mu\text{mol}$ 作为过渡金属化合物在实施例 1c 中合成的二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。此后，99%的溶剂通过倾析用正庚烷替代，最终制得 40ml 的悬浮液。

向 50ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂的烧瓶中，放入磁力搅拌子，加入 5.0ml 的该悬浮液和 0.84mmol 的三乙基铝($Al=1.25\text{M}$)的正庚烷溶液，并搅拌 15 分钟。随后，向内容积为 5000ml 的用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中，引入根据过渡金属化合物计为 $1.92\mu\text{mol}$ 的悬浮液(根据甲基铝氧烷的铝计为 0.85mmol)和 6.35ml 作为防垢剂的 EPAN720 ($EPAN720=1.91\text{mg/ml}$)的庚烷溶液。此后，加入 1500g 液体丙烯和 5.0Nl 乙烯，聚合在 60°C 下进行 60 分钟，然后冷却高压釜，吹扫丙烯以停止聚合。得到 133g 聚合物，聚合活性为 $69.5 \text{ Kg-聚合物}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 2.6mol\% ， $[\eta]$ 值为 2.72dl/g ， T_m 为 129.7°C 。

实施例 32c-乙烯/丙烯本体共聚

聚合在与实施例 31c 相同的条件下进行，除了加入 10Nl 的乙烯。得到 288g 聚合物，聚合活性为 $150 \text{ Kg-聚合物}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 4.4mol\% ， $[\eta]$ 值为 2.63dl/g ， T_m 为 120.7°C 。

对比实施例 25c

-乙烯/丙烯本体共聚

向 200ml 用氮气彻底吹扫的四颈瓶中，放入磁力搅拌子，然后加入根据铝计 9.94mmol 的二氧化硅负载的甲基铝氧烷(Al=7.10mmol/g)的甲苯悬浮液和 27.9 μ mol 作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 的小册子中公开的方法所合成的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的甲苯溶液，并搅拌 30 分钟。此后，99%的溶剂通过倾析用正庚烷替代，最终制得 40ml 的悬浮液。

向 50ml 用氮气彻底吹扫的带侧臂的烧瓶中，放入磁力搅拌子，加入 5.0ml 的悬浮液和 1.04mmol 的三乙基铝(Al=1.25M)的正庚烷溶液，并搅拌 15 分钟。随后，向内容积为 5000ml 的用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中，引入根据过渡金属化合物计为 1.79 μ mol 的悬浮液(根据甲基铝氧烷的铝计为 0.64mmol)和 4.76ml 作为防垢剂的 EPAN720 (EPAN720=1.91mg/ml)的庚烷溶液。此后，加入 1500g 液体丙烯和 10NI 乙烯，聚合在 60℃下进行 60 分钟，然后冷却高压釜，吹扫丙烯以停止聚合。所得到的聚合物在减压下于 80℃下干燥 6 小时。得到 568g 聚合物，聚合活性为 317 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 3.3mol%，[η]值为 1.88dl/g。

对比实施例 26c-乙烯/丙烯本体共聚

聚合并与对比实施例 25c 相同的条件下进行，除了引入根据过渡金属化合物计为 1.29 μ mol 的悬浮液(根据甲基铝氧烷的铝计为 0.46mmol)和 3.44ml 作为防垢剂的 EPAN720 (EPAN720=1.91mg/ml)的庚烷溶液。得到 472g 聚合物，聚合活性为 365 Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 4.3mol%，[η]值为 1.76dl/g，Tm 为 127.7℃。聚合结果都显示在表 5c 中。

表 5c-1

	过渡金属化合物		MAO	乙烯	聚合时间	收率
	种类	Zr 含量 [μmol]	Al 含量 [mmol]	[Ni]	[min]	[g]
实施例						
31c	A	1.91	0.85	5	60	133
32c	A	1.91	0.85	10	60	288
对比实施例						
25c	E	1.79	0.64	10	60	568
26c	E	1.29	0.46	10	60	472

表 5c-2

	聚合活性		聚合物中乙烯 含量	[η]	Tm
	Kg/mmol-Zr·h	[mol%]	[dl/g]	[°C]	
实施例					
31c	69.5		2.6	2.72	129.7
32c	150		4.4	2.63	120.7
对比实施例					
25c	317		3.3	1.88	-
26c	365		4.3	1.76	127.7

聚合条件:

液体丙烯 1,500g, 温度 60°C,

过渡金属化合物 A:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 E:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

实施例 33c

二(4-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

(1)3-叔丁基-1-甲基-6,6-二(4-叔丁基苯基)富烯的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫, 装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中, 在氮气氛中, 加入 1.58g 粉末氢氧化钾(28.2mmol)和 100ml 脱水二甲氧基乙烷。在室温下, 向该悬浮液中逐渐地逐滴加入 2.31g 3-叔丁基-1-甲基-环戊二烯(17.0mmol), 并在回流下搅拌 1 小时。此后, 逐渐

地逐滴加入通过将 5.25g 4,4'-二叔丁基-二苯甲酮(17.8mmol)溶解在 40ml 脱水二甲氧基乙烷中而制备的溶液，并在回流下搅拌 2 天。在冰浴中，向所得到的反应混合物中逐渐地逐滴加入 50ml 盐酸水溶液(1N)，并在室温下搅拌一些时间。将二乙醚加入该混合溶液以分离有机相。有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，此后滤出干燥剂，在减压下从滤液中馏出溶剂而得到红棕色的固体。该固体用采用 240g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且在减压下馏出展开剂，因此得到 2.10g(5.09mmol)目标化合物，为红橙色的固体(收率：30%)。

(2) (3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二(4-叔丁基苯基)甲烷的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 0.653g 芯(3.93mmol)溶解在 50ml 脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 2.7ml 正丁基锂/己烷溶液(1.58M:4.27mmol)并在室温下搅拌过夜。向该溶液中，加入通过将 2.09g 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二(4-叔丁基苯基)富烯(5.06mmol)溶解在 100ml 脱水二乙醚中而制备的溶液，并在回流下搅拌 10 天。在冰浴中，向该反应混合物中逐渐地逐滴加入 30ml 蒸馏水，然后加入二乙醚以分离有机相。该有机相用蒸馏水和饱和盐水洗涤。有机相用无水硫酸镁干燥，然后滤出干燥剂，在减压下从滤液中馏出溶剂而得到红棕色的固体。该固体用使用 150g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且在减压下馏出展开剂。残余产物用己烷再结晶并在减压下干燥，并因此得到 0.439g(0.758mmol)的目标化合物，为浅黄色固体(收率：19%)。

(3) 二(4-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

在 100ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的 Schlenk 烧瓶中，在氮气氛中，将 0.450g (3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二(4-叔丁基苯基)甲烷(0.777mmol)溶解在 10ml 的脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 1.05ml 正丁基锂/己烷溶液(1.58M:1.66mmol)并在室温下搅拌过夜。该反应溶液在干冰/甲醇浴中充分冷却，然后加入 0.224g 四氯化锆(0.961mmol)。将该溶液搅拌 2 天

同时将温度返回到室温，此后在减压下馏出溶剂。将该反应混合物引入手套箱并用脱水戊烷再制成浆液，用填满硅藻土的玻璃过滤器过滤。将滤液中的溶剂馏出制得一种固体。该固体用少量的脱水戊烷洗涤。将洗涤液体的溶剂馏出，并且残留的产物在减压下干燥，并因此得到216mg(0.292mmol)目标化合物，为红橙色固体(收率：38%)。

通过¹H-NMR谱和FD质谱分析光谱进行鉴别。测量结果显示如下。

¹H-NMR谱(CDCl₃, TMS标准): /ppm 1.07(s,9H), 1.27(s+s,18H), 1.83(s,3H), 5.63(d,1H), 6.12-6.17(m,2H), 6.80-6.86(m,1H), 6.93-7.03(m,2H), 7.20-7.38(m,4H), 7.41-7.48(m,2H), 7.60-7.64(m,1H), 7.71-7.80(m,3H), 8.06-8.09(m,2H)

FD质谱分析光谱: M/z=738(M⁺)

实施例 34c

二(4-氯-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

(1)3-叔丁基-1-甲基-6,6-二(4-氯-苯基)富烯的合成

在200ml用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，加入0.65g粉末氢氧化钾(13.0mmol)和70ml脱水二甲氧基乙烷。在室温下，向该悬浮液中逐滴加入1.24g3-叔丁基-1-甲基-环戊二烯(9.11mmol)，然后加入2.40g4,4'-二氯-二苯甲酮(9.58mmol)，并在回流下搅拌3天。向在冰浴中放置的30ml盐酸水溶液(1N)中，逐渐地逐滴加入该反应混合物并搅拌一些时间。将二乙醚加入该混合溶液以分离有机相。有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，此后滤出干燥剂，溶剂在减压下从滤液中馏出而得到红橙色的固体。该固体用采用110g硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且在减压下馏出展开剂，因此得到2.79g(7.56mmol)目标化合物，为红色的固体(收率：83%)。

(2)(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二(4-氯-苯基)甲烷的合成

在200ml用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将1.42g芴(8.52mmol)溶解在60ml脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入5.6ml正丁基锂/己烷溶液

(1.58M:8.85mmol)并在室温下搅拌过夜。向该反应溶液中，加入 2.99g 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二(4-氯-苯基)富烯 (8.08mmol)，并在回流下搅拌几天。在冰浴中，将反应混合物逐渐地逐滴加入到 30ml 盐酸水溶液(1N)中，并简短地搅拌。向其中加入二乙醚以分离有机相。该有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，然后滤出干燥剂，溶剂在减压下从滤液中馏出而得到红色的固体。该固体用采用 180g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且在减压下馏出展开剂。此后，残余产物用己烷再结晶并在减压下干燥，并因此得到 1.69g(3.16mmol)的目标化合物，为浅黄色固体(收率：39%)。

(3)二(4-氯-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

在用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的 30ml Schlenk 烧瓶中，在氮气氛中，将 1.12g (3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二(4-氯-苯基)甲烷(2.09mmol)溶解在 20ml 的脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液中逐渐地逐滴加入 2.7ml 正丁基锂/己烷溶液(1.58M:4.27mmol)并在室温下搅拌过夜。该溶剂在减压下馏出而制得红色固体。该固体用脱水己烷洗涤并在减压下干燥而制得红橙色的固体。向该固体加入 20ml 脱水二乙醚，并将该反应溶液在干冰/甲醇浴中充分冷却，并加入 0.306g 四氯化锆(1.31mmol)。将该溶液搅拌 3 天，同时逐渐将温度返回到室温。此后，溶剂在减压下馏出。将该反应混合物引入手套箱并用脱水己烷再制浆，用填满硅藻土的玻璃过滤器过滤。将滤液浓缩而制得一种固体。该固体用离心分离器分离，并用少量的脱水二乙醚洗涤，并因此得到 33.9mg(0.049mmol)目标化合物，为红橙色固体(收率 4%)。

通过 ¹H-NMR 谱和 FD 质谱分析光谱进行鉴别。测量结果显示如下。

¹H-NMR 谱(CDCl₃, TMS 标准): /ppm 1.10(s,9H), 1.92(s,3H), 5.62(d,1H) , 6.20(d,1H) , 6.33-6.36(s+s,1H) , 6.95-7.08(m,3H) , 7.28-7.46(m,3H), 7.50-7.56(m,2H) , 7.68-7.72(m,1H), 7.83-7.88(m,3H), 8.13-8.18(m,2H)

FD 质谱分析光谱: M/z=694(M⁺)

实施例 35c

二(3-三氟甲基-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

(1)3-叔丁基-1-甲基-6,6-二(3-三氟甲基-苯基)富烯的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，加入 40ml 脱水四氢呋喃和 1.41g 3-叔丁基-1-甲基-环戊二烯(10.4mmol)。在冰浴中，向该溶液逐渐地逐滴加入 7.0ml 正丁基锂/己烷溶液(1.58M:11.1mmol)，并在室温下搅拌 2 天。在冰浴中，向该反应溶液逐滴加入用分子筛 4A 干燥的 5.4ml 六甲基磷酰胺，并在室温下搅拌 1 小时。而且，向该溶液中加入 3.49g 3,3'-二-3-三氟甲基二苯甲酮(11.0mmol)，并在室温下搅拌 3 天。向在冰浴中放置的 30ml 盐酸水溶液(1N)中，逐渐地逐滴加入该反应混合物并在室温下搅拌一些时间。将二乙醚加入该混合溶液以分离有机相。有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，此后滤出干燥剂，溶剂在减压下从滤液中馏出而得到暗红的固体。该固体用采用 140g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且展开剂在减压下馏出，因此得到 3.88g(8.89mmol)目标化合物，为红色的固体(收率：86%)。

(2) (3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二(3-三氟甲基-苯基)甲烷的合成

在 200ml 用氮气彻底吹扫，装备有磁力搅拌子和三通旋塞的三颈瓶中，在氮气氛中，将 1.44g 芒(8.69mmol)溶解在 60ml 脱水二乙醚中。在冰浴中，向该溶液逐渐地逐滴加入 5.8ml 正丁基锂/己烷溶液(1.58M:9.16mmol)并在室温下搅拌过夜。向该反应溶液中，加入 4.15g 3-叔丁基-1-甲基-6,6-二(3-三氟甲基-苯基)富烯(9.50mmol)，并在回流下搅拌几天。在冰浴中，将该反应混合物逐渐地逐滴加入到 30ml 盐酸水溶液(1N)中，并在室温下简短地搅拌。向其中加入二乙醚以分离有机相。有机相用蒸馏水和饱和盐水洗涤。该有机相用无水硫酸镁干燥，然后滤出干燥剂，溶剂在减压下从滤液中馏出而得到暗红色的固体。该固体用采用 220g 硅胶(展开剂：正己烷)的柱色谱提纯，并且展开剂在减压下馏出。此后，残余产物用己烷再结晶并在减压下干燥，并因此得到 1.69g(2.72mmol)的目标化合物，为白色固体(收率：31%)。

(3)二(3-三氟甲基-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的合成

在 30ml 用氮气彻底吹扫, 装备有磁力搅拌子和三通旋塞的 Schlenk 烧瓶中, 在氮气氛中, 将 0.622g (3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二(3-三氟甲基-苯基)甲烷(1.03mmol)溶解在 20ml 的脱水二乙醚中。在冰浴中, 向该溶液逐渐地逐滴加入 1.4ml 正丁基锂/己烷溶液(1.58M:2.21mmol), 并在室温下搅拌过夜。该反应溶液通过冰浴充分冷却, 并加入 0.208g 四氯化锆(0.893mmol)。将该溶液搅拌 3 天, 同时逐渐将温度返回到室温。此后, 溶剂在减压下馏出。将该反应混合物引入手套箱并用脱水己烷再制成浆液, 用填满硅藻土的玻璃过滤器过滤。将滤液浓缩而制成一种固体。该固体用离心分离器分离, 并用少量的脱水二乙醚洗涤, 并在减压下干燥, 并因此得到 97.2mg(0.127mmol)目标化合物, 为红粉色固体(收率: 14%)。

通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 FD 质谱分析光谱进行鉴别。测量结果显示如下。

$^1\text{H-NMR}$ 谱(CDCl_3 , TMS 标准): /ppm 1.10-1.12(s+s,9H), 1.90(s,3H), 5.62(d,1H), 6.17-6.25(m,2H), 6.84-6.87(m,1H), 6.95-7.09(m,2H), 7.42-7.60(m,6H), 7.99-8.02(m,1H), 8.14-8.20(m,5H), FD 质谱分析光谱: $M/z=762(M^+)$

实施例 36c-负载催化剂的制备-

在 100ml 用氮气彻底吹扫的三颈瓶中, 安装搅拌棒, 并加入 1.0g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷($\text{Al}=7.04\text{mmol/g}$)。在其中, 于室温下加入 10ml 脱水甲苯, 然后搅拌加入作为过渡金属化合物在实施例 1c 中合成的 $28.1\mu\text{mol}$ 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 20ml 甲苯溶液, 并搅拌 1 小时。得到的淤浆用过滤器过滤, 过滤器上存在的粉末用 10ml 脱水甲苯洗涤一次, 然后用 10ml 脱水己烷洗涤三次。洗涤后得到的粉末在减压下干燥 1.5 小时, 得到 0.70g 粉末。该粉末用 6.40g 矿物油混合制成 9.9wt% 的淤浆。

实施例 37c-丙烯/乙烯共聚合-

向内容积为 2000ml 用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中, 加入 0.60L 液体丙烯, 并加热到 55°C, 同时充分搅拌。通过用乙烯气加压将

该高压釜的内压设置到 $30\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 。接着向内容积为 30ml、安装在高压釜上、用氮气彻底吹扫的的催化剂进料罐中，加入 4ml 脱水己烷和 1mmol 三异丁基铝($\text{Al}=1.0\text{mol/l}$)的己烷溶液的混合溶液并通过用氮气加压注入到高压釜中。接着，向该催化剂进料罐中，加入 340mg 在实施例 36c 中制备的负载催化剂淤浆和 1.0mmol 三异丁基铝($\text{Al}=1.0\text{M}$)的己烷溶液的混合物，并通过用氮气加压注入高压釜，然后开始聚合。聚合进行 10 分钟，然后加入少量的甲醇以停止聚合。将得到的聚合物溶液加入用盐酸混合的过量甲醇中，并脱灰，然后沉淀的聚合物用过滤分离。其后，该聚合物在减压下于 80°C 干燥 10 小时。得到 22.8g 聚合物，聚合活性为 $151\text{ Kg-聚合物}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 31mol%， $[\eta]$ 值为 2.08dl/g ， M_w 为 255,000， M_w/M_n 比为 2.4。

实施例 38c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 $35\text{ Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，以及聚合时间是 6 分钟。得到 38.5g 的聚合物，聚合活性为 $427\text{Kg-聚合物}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 42mol%， $[\eta]$ 值为 2.57dl/g ， M_w 为 264,000， M_w/M_n 比为 2.4。

实施例 39c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 $40\text{ Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，以及使用 170mg 在实施例 36c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 22.9g 聚合物，聚合活性为 $304\text{Kg-聚合物}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 56mol%， $[\eta]$ 值为 3.19dl/g ， M_w 为 339,000， M_w/M_n 比为 2.3。

实施例 40c-负载催化剂的制备-

重复实施例 36c 的过程，除了使用 0.8g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷($\text{Al}=7.04\text{mmol/g}$)和 $22.1\mu\text{mol}$ 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的 4.8ml 甲苯溶液，得到 0.91g 粉末。该粉末用 8.08g 矿物油混合而制得 10.1wt% 的淤浆。

实施例 41c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了使用 340mg 在实施例 40c 中制备的负载催化剂淤浆作为负载催化剂。得到 4.8g 聚合物，聚合活性为 31Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 27mol%， $[\eta]$ 值为 1.64dl/g，Mw 为 153,000，Mw/Mn 比为 2.2。

实施例 42c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 35 Kg/cm²G，并使用 340mg 在实施例 40c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 16.4g 聚合物，聚合活性为 106Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 40mol%， $[\eta]$ 值为 1.68dl/g，Mw 为 137,000，Mw/Mn 比为 2.4。

实施例 43c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 40 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在实施例 40c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 10.8g 聚合物，聚合活性为 139Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 57mol%， $[\eta]$ 值为 2.27dl/g，Mw 为 195,000，Mw/Mn 比为 2.1。

实施例 44c-负载催化剂的制备-

重复实施例 36c 的过程，除了使用 1.1g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷(Al=7.04mmol/g)和 29.2μmol 二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二氯化锆的 7.0ml 甲苯溶液，得到 0.95g 粉末。该粉末用 8.51g 矿物油混合而制得 10.0wt% 的淤浆。

实施例 45c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了将 340mg 在实施例 44c 中制备的负载催化剂淤浆用作负载催化剂，以及聚合时间是 8 分钟。得到 16.7g 聚合物，聚合活性为 136Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 34mol%， $[\eta]$ 值为 3.49dl/g，Mw 为 425,000，Mw/Mn 比为 2.2。

实施例 46c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 35 Kg/cm²G，并使用 340mg 在实施例 44c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 41.7g 聚合物，聚合活性为 272Kg-聚合物

/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 44mol%， $[\eta]$ 值为 3.77dl/g，Mw 为 466,000，Mw/Mn 比为 2.3。

实施例 47c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 40 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在实施例 44c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 12.8g 聚合物，聚合活性为 167Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 56mol%， $[\eta]$ 值为 4.51dl/g，Mw 为 598,000，Mw/Mn 比为 2.5。

实施例 48c-负载催化剂的制备-

重复实施例 36c 的过程，除了使用 1.0g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷(Al=7.04mmol/g)和 32.7μmol 二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 7.7ml 甲苯溶液，得到 0.96g 粉末。该粉末用 8.53g 矿物油混合而制得 10.1wt% 的淤浆。

实施例 49c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了将 340mg 在实施例 48c 中制备的负载催化剂淤浆用作负载催化剂。得到 21.3g 聚合物，聚合活性为 122Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 37mol%， $[\eta]$ 值为 2.68dl/g，Mw 为 324,000，Mw/Mn 比为 2.3。

实施例 50c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 35 Kg/cm²G，以及使用 340mg 在实施例 48c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 23.9g 聚合物，聚合活性为 137Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 47mol%， $[\eta]$ 值为 2.87dl/g，Mw 为 318,000，Mw/Mn 比为 2.3。

实施例 51c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 40 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在实施例 48c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 14.7g 聚合物，聚合活性为 169Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 56mol%， $[\eta]$ 值为 3.40dl/g，Mw 为 373,000，Mw/Mn 比为 2.6。

实施例 52c-负载催化剂的制备-

重复实施例 36c 的过程，除了使用 1.1g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷(Al=7.04mmol/g)和 21.1 μmol 在实施例 33c 中合成的二(4-叔丁基苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 20ml 甲苯溶液，得到 0.94g 粉末。该粉末用 8.29g 矿物油混合而制得 10.1wt% 的淤浆。

实施例 53c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了将 340mg 在实施例 52c 中制备的负载催化剂淤浆用作负载催化剂。得到 32.2g 聚合物，聚合活性为 227Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 25mol%， $[\eta]$ 值为 2.05dl/g，Mw 为 321,000，Mw/Mn 比为 2.3。

实施例 54c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 35 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在实施例 52c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 17.3g 聚合物，聚合活性为 243Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 39mol%， $[\eta]$ 值为 2.90dl/g，Mw 为 317,000，Mw/Mn 比为 2.2。

实施例 55c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 40 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在实施例 52c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 27.1g 聚合物，聚合活性为 381Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 56mol%， $[\eta]$ 值为 3.03dl/g，Mw 为 374,000，Mw/Mn 比为 2.4。

实施例 56c-负载催化剂的制备-

重复实施例 36c 的过程，除了使用 1.0g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷(Al=7.04mmol/g)和 29.2 μmol 二(4-氯-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 20ml 甲苯溶液，得到 0.99g 粉末。该粉末用 9.87g 矿物油混合而制得 10.0wt% 的淤浆。

实施例 57c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了将 340mg 在实施例 56c 中制备的负载催化剂淤浆用作负载催化剂，以及聚合时间是 15 分钟。得到 6.6g 聚合物，聚合活性为 26Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果

中，该聚合物的乙烯含量为 28mol%， $[\eta]$ 值为 1.71dl/g，Mw 为 205,000，Mw/Mn 比为 2.6。

实施例 58c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 35 Kg/cm²G，以及使用 340mg 在实施例 56c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 8.2g 聚合物，聚合活性为 49Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 45mol%， $[\eta]$ 值为 2.03dl/g，Mw 为 201,000，Mw/Mn 比为 2.6。

实施例 59c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 40 Kg/cm²G，以及使用 340mg 在实施例 56c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 14.7g 聚合物，聚合活性为 88Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 59mol%， $[\eta]$ 值为 2.78dl/g，Mw 为 234,000，Mw/Mn 比为 2.5。

实施例 60c-负载催化剂的制备-

重复实施例 36c 的过程，除了使用 1.1g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷(Al=7.04mmol/g)和 29.4μmol 作为过渡金属化合物的二(3-三氟甲基-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 20ml 甲苯溶液，得到 0.96g 粉末。该粉末和 10.1g 矿物油混合而制得 9.6wt% 的淤浆。

实施例 61c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了将 354mg 在实施例 60c 中制备的负载催化剂淤浆用作负载催化剂。得到 6.0g 聚合物，聚合活性为 40Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 31mol%， $[\eta]$ 值为 2.05dl/g，Mw 为 246,000，Mw/Mn 比为 2.9。

实施例 62c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 35 Kg/cm²G，以及使用 354mg 在实施例 60c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 8.1g 聚合物，聚合活性为 54Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 50mol%， $[\eta]$ 值为 3.53dl/g，Mw 为 322,000，Mw/Mn 比为 2.7。

实施例 63c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与实施例 37c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 40 Kg/cm²G，以及使用 354mg 在实施例 60c 中制备的负载催化剂淤浆。得到 5.8g 聚合物，聚合活性为 38Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 61mol%，[η]值为 3.39dl/g，Mw 为 389,000，Mw/Mn 比为 3.1。

对比实施例 27c-负载催化剂的制备-

在 100ml 用氮气彻底吹扫的三颈瓶中，安装搅拌棒，并加入 1.0g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷(Al=7.04mmol/g)。在其中，于室温下加入 10ml 脱水甲苯，然后搅拌加入作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 的小册子中公开的方法所合成的 41.0μmol 二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆的 20ml 甲苯溶液，并搅拌 1 小时。过滤得到的淤浆，过滤器上存在的粉末用 10ml 脱水甲苯洗涤一次，然后用 10ml 脱水己烷洗涤三次。洗涤后得到的粉末在减压下干燥 1 小时，得到 0.91g 粉末。该粉末和 8.14g 矿物油混合制成 10.0wt% 的淤浆。

对比实施例 28c-丙烯/乙烯共聚合-

向内容积为 2000ml 用氮气彻底吹扫的 SUS 制高压釜中，加入 0.60L 液体丙烯，并加热到 55℃，同时充分搅拌。通过用乙烯气加压将该高压釜的内压设置到 30Kg/cm²G。接着向内容积为 30ml、安装在高压釜上、用氮气彻底吹扫的催化剂进料罐中，加入 4ml 脱水己烷和 1ml 三异丁基铝(Al=1.0mol/l)的己烷溶液的混合溶液并通过用氮气加压注入到高压釜中。接着，向该催化剂进料罐中，加入 340mg 在对比实施例 27c 中制备的负载催化剂淤浆和 1.0mmol 三异丁基铝(Al=1.0M)的己烷溶液的混合物，并通过用氮气加压进料，然后开始聚合。聚合进行 4 分钟，然后加入少量的甲醇以停止聚合。将得到的聚合物加入用盐酸混合的过量甲醇中，并脱灰，然后聚合物用过滤分离。其后，该聚合物在减压下于 80℃ 干燥 10 小时。得到 18.1g 聚合物，聚合活性为 201 Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 31mol%，[η]值为 0.85dl/g，Mw 为 85,000，Mw/Mn 比为 1.9。

对比实施例 29c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与对比实施例 28c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 35 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在对比实施例 27c 中制备的负载催化剂，并且聚合时间是 10 分钟。得到 19.6g 聚合物，聚合活性为 174Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 39mol%，[η]值为 1.00dl/g，Mw 为 74,000，Mw/Mn 比为 2.0。

对比实施例 30c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与对比实施例 28c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 40 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在对比实施例 27c 中制备的负载催化剂淤浆，并且聚合时间是 10 分钟。得到 29.0g 聚合物，聚合活性为 257Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 49mol%，[η]值为 1.00dl/g，Mw 为 80,000，Mw/Mn 比为 2.1。

对比实施例 31c-负载催化剂的制备-

重复对比实施例 27c 的过程，除了使用 1.1g 二氧化硅负载的甲基铝氧烷(Al=7.04mmol/g)和作为过渡金属化合物通过在 WO01/27124 的小册子中公开的方法所合成的 32.5μmol 二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆的 20ml 甲苯溶液，得到 0.81g 粉末。该粉末与 7.30g 矿物油混合而制得 10.0wt% 的淤浆。

对比实施例 32c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与对比实施例 28c 相同的方式进行，除了将 340mg 在对比实施例 31c 中制备的负载催化剂淤浆用作负载催化剂，以及聚合时间是 10 分钟。得到 23.9g 聚合物，聚合活性为 141Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 30mol%，[η]值为 0.61dl/g，Mw 为 36,000，Mw/Mn 比为 1.8。

对比实施例 33c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与对比实施例 28c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 35 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在对比实施例 31c 中制备的负载催化剂淤浆，并且聚合时间是 10 分钟。得到 31.0g 聚合物，聚合活性为 367Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚

合物的乙烯含量为 39mol%， $[\eta]$ 值为 0.64dl/g，Mw 为 41,000，Mw/Mn 比为 1.9。

对比实施例 34c-丙烯/乙烯共聚合-

聚合以与对比实施例 28c 相同的方式进行，除了通过用乙烯气加压将高压釜的内压设置到 40 Kg/cm²G，以及使用 170mg 在对比实施例 31c 中制备的负载催化剂淤浆，以及聚合时间是 10 分钟。得到 9.9g 聚合物，聚合活性为 117Kg-聚合物/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的乙烯含量为 60mol%， $[\eta]$ 值为 0.73dl/g，Mw 为 52,000，Mw/Mn 比为 2.1。聚合结果都显示在表 6c 中。

表 6c-1

	过渡金属化合物		MAO	聚合压力 [Kg/cm ² G]	聚合时间 [min]	收率 [g]
	种类	Zr 含量	Al 含量			
		[μmol]	[mmol]			
实施例						
37c	A	0.90	0.24	30	10	22.8
38c	A	0.90	0.12	35	6	38.5
39c	A	0.45	0.12	40	10	22.9
实施例						
41c	B	0.93	0.24	30	10	4.8
42c	B	0.93	0.12	35	10	16.4
43c	B	0.47	0.12	40	10	10.8
实施例						
45c	C	0.92	0.24	30	8	16.7
46c	C	0.92	0.24	35	10	41.7
47c	C	0.46	0.12	40	10	12.8
实施例						
49c	D	1.05	0.24	30	10	21.3
50c	D	1.05	0.24	35	10	23.9
51c	D	0.52	0.12	40	10	14.7
实施例						
53c	H	0.85	0.24	30	10	32.2
54c	H	0.43	0.12	35	10	17.3
55c	H	0.43	0.12	40	10	27.1
实施例						
57c	I	1.0	0.24	30	15	6.6
58c	I	1.0	0.24	35	10	8.2

59c	I	1.0	0.24	40	10	14.7
实施例						
61c	J	0.91	0.24	30	10	6.0
62c	J	0.91	0.24	35	10	8.1
63c	J	0.91	0.24	40	10	5.8
对比实施例						
28c	E	1.35	0.24	30	4	18.1
29c	E	0.68	0.12	35	10	19.6
30c	E	0.68	0.12	40	10	29.0
对比实施例						
32c	F	1.01	0.24	30	10	23.9
33c	F	0.51	0.12	35	10	31.0
34c	F	0.51	0.12	40	10	9.9

表 6c-2

	聚合活性		聚合物中 乙烯含量	[η]	Mw	Mw/Mn
	[Kg/mmol-Zr·h]	[mol%]		[dl/g]	[×10 ³]	[-]
实施例						
37c	151	31	2.08	255	2.4	
38c	427	42	2.57	264	2.4	
39c	304	56	3.19	339	2.3	
实施例						
41c	31	27	1.64	153	2.2	
42c	106	40	1.68	137	2.4	
43c	139	57	2.27	195	2.1	
实施例						
45c	136	34	3.49	425	2.2	
46c	272	44	3.77	466	2.3	
47c	167	56	4.51	598	2.5	
实施例						
49c	122	37	2.68	324	2.3	
50c	137	47	2.87	318	2.3	
51c	169	56	3.40	373	2.6	
实施例						
53c	227	25	2.05	321	2.3	
54c	243	39	2.90	317	2.2	
55c	381	56	3.03	374	2.4	
实施例						

57c	26	28	1.71	205	2.6
58c	49	45	2.03	201	2.6
59c	88	59	2.78	234	2.5
实施例					
61c	40	31	2.05	246	2.9
62c	54	50	3.53	322	2.7
63c	38	61	3.39	389	3.1
对比实施例					
Com					
28c	201	31	0.85	85	1.9
29c	174	39	1.00	74	2.0
30c	257	49	1.00	80	2.1
对比实施例					
32c	141	30	0.61	36	1.8
33c	367	39	0.64	41	1.9
34c	117	60	0.73	52	2.1

聚合条件：液体丙烯 300g，温度 55℃或更高，三异丁基铝 1.0×2mmol。

过渡金属化合物 A:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 B:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 C:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 D:

二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 E:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 F:

二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 H:

二(4-叔丁基-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 I:

二(4-氯-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 J:

二(3-三氟甲基-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

实施例 64c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 27c 相同的条件下进行，除了使用 680mg 在实施例 44c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 62g 的等规聚丙烯，聚合活性为 51 Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 3.28dl/g，Mw 为 566,000，Mw/Mn 比为 2.8，Tm 为 144.8 °C。

实施例 65c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 28c 相同的条件下进行，除了使用 340mg 在实施例 44c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 124g 的等规聚丙烯，聚合活性为 203Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.03dl/g，Mw 为 94,000，Mw/Mn 比为 2.3，Tm 为 146.2 °C。

实施例 66c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 27c 相同的条件下进行，除了使用 1020mg 在实施例 48c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 78g 的等规聚丙烯，聚合活性为 37Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 3.03dl/g，Mw 为 553,000，Mw/Mn 比为 3.2，Tm 为 139.5 °C。

实施例 67c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 28c 相同的条件下进行，除了使用 340mg 在实施例 48c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 52g 的等规聚丙烯，聚合活性为 75Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.05dl/g，Mw 为 97,000，Mw/Mn 比为 2.3，Tm 为 142.1 °C。

实施例 68c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 27c 相同的条件下进行，除了使用 1020mg 在实施例 52c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 125g 的等规聚丙烯，

聚合活性为 73Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 2.93dl/g, Mw 为 366,000, Mw/Mn 比为 2.7, Tm 为 141.0°C。

实施例 69c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 28c 相同的条件下进行，除了使用 340mg 在实施例 52c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 137g 的等规聚丙烯，聚合活性为 241Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.09dl/g, Mw 为 85,000, Mw/Mn 比为 2.3, Tm 为 142.6°C。

实施例 70c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 27c 相同的条件下进行，除了使用 1020mg 在实施例 56c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 34g 的等规聚丙烯，聚合活性为 17Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 3.46dl/g, Mw 为 547,000, Mw/Mn 比为 2.7, Tm 为 137.2°C。

实施例 71c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 28c 相同的条件下进行，除了使用 340mg 在实施例 56c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 15g 的等规聚丙烯，聚合活性为 23Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.10dl/g, Mw 为 113,000, Mw/Mn 比为 2.3, Tm 为 140.3°C。

实施例 72c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 27c 相同的条件下进行，除了使用 980mg 在实施例 60c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 29g 的等规聚丙烯，聚合活性为 18Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 3.60dl/g, Mw 为 613,000, Mw/Mn 比为 3.2, Tm 为 141.7°C。

实施例 73c-丙烯本体聚合-

聚合在与实施例 28c 相同的条件下进行，除了使用 355mg 在实施例 60c 中制备的负载催化剂淤浆。得到的聚合物是 41g 的等规聚丙烯，聚合活性为 68Kg-PP/mmol-Zr·hr。在分析结果中，该聚合物的 $[\eta]$ 值为 1.04dl/g, Mw 为 107,000, Mw/Mn 比为 2.4, Tm 为 146.7°C。聚合结果全显示在表 7c 中。

表 7c-1

	过渡金属化合物		MAO	氢	聚合时间	收率
	种类	Zr 含量	Al 含量			
		[μmol]	[mmol]	[NI]	[min]	[g]
Exa						
64c	C	1.84	0.48	-	40	62
65c	C	0.92	0.24	0.3	40	124
Exa						
66c	D	3.14	0.72	-	40	78
67c	D	1.05	0.24	0.3	40	52
Ex						
68c	H	2.55	0.72	-	40	125
69c	H	0.85	0.24	0.3	40	137
70c	I	3.01	0.72	-	40	34
71c	I	1.00	0.24	0.3	40	15
72c	J	2.50	0.66	-	40	29
73c	J	0.91	0.24	0.3	40	41

表 7c-2

	聚合活性		[η]	Mw	Mw/Mn	Tm
	[Kg/mmol-Zr·h]	[dl/g]	[×10 ³]	[-]	[°C]	
实施例						
64c	51	3.28	566	2.8	144.8	
65c	203	1.03	94	2.3	146.2	
实施例						
66c	37	3.03	553	3.2	139.5	
67c	75	1.05	97	2.3	142.1	
实施例						
68c	73	2.93	366	2.7	141.0	
69c	241	1.09	85	2.3	142.6	
实施例						
70c	17	3.46	547	2.7	137.2	
71c	23	1.10	113	2.3	140.3	
实施例						
72c	18	3.60	613	3.2	141.7	
73c	68	1.04	107	2.4	146.7	

聚合条件：液体丙烯 500g，温度 70°C，三异丁基铝 1.0mmol。

过渡金属化合物 C:

二苯亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 D:

二(对甲苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 H:

二(4-叔丁基-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 I:

二(4-氯-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

过渡金属化合物 J:

二(3-三氟甲基-苯基)亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(芴基)二氯化锆

下面描述聚烯烃树脂组合物(CC-3)的实施例和对比实施例

实施例 1d

茂金属化合物的合成

〈二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆的合成〉

根据在 WO01/27124 的小册子中所公开的实施例，制备二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆。

〈二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆的合成〉

根据在 Organometallics, 13, 954(1994)中公开的方法，合成二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆。

二氧化硅负载的甲基铝氧烷的制备

向容积为 500ml 用氮气彻底吹扫的反应器中，加入 20g 二氧化硅(Asahi glass Co., Ltd.商品名 H-121，在氮气下于 150℃下干燥 4 小时)和 200ml 甲苯，然后在氮气氛中搅拌逐滴加入 60ml 甲基铝氧烷(Albemar Co., Ltd. 10wt%甲苯溶液)。该混合物在 110℃下反应 4 小时后，使该反应体系静置冷却以沉淀固体组分。清液层通过倾析除去。

接着，固体组分用甲苯洗涤三次，用己烷洗涤三次而制得二氧化硅负载的甲基铝氧烷。

聚烯烃树脂组合物(CC-3)的制备

向容积为 20L 用氮气彻底吹扫的高压釜中，将根据铝计 20mmol 的二氧化硅负载的甲基铝氧烷加入并悬浮在 500ml 的庚烷中。随后，向悬浮液中加入 54mg(0.088mmol) 二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆，然后加入三异丁基铝(80mmol)，并搅拌 30 分钟以制得催化剂悬浮液。

向内容积为 20L 用氮气彻底吹扫的高压釜中，加入 5Kg 丙烯和 3L 氢，并加入以上催化剂悬浮液，本体均聚于 70℃下在 3.0 至 3.5Mpa 的压力下进行 40 分钟。在完成均聚后，打开排气阀，排出未反应的丙烯，直到聚合反应器内的压力达到大气压力。这样制得的丙烯聚合物部分(PP-C-i)的产量是 2.05Kg。该聚合物部分(PP-C-i)的 MFR(ATSM D1238, 230℃, 2.16Kg 载荷)是 36g/10min, 熔点(Tm)为 158℃, 重均分子量(Mw)为 1400,000, 数均分子量(Mn)为 70,000, Mw/Mn 比为 2.0。此外，关于立构规整度，该聚合物部分的 mmmm 分数为 95.8%，没有检测到 2,1-插入和 1,3-插入。

向内容积为 20L 用氮气彻底吹扫的高压釜中，加入催化剂悬浮液，进行乙烯和丙烯的共聚。就是说，连续进料乙烯/丙烯混合气(乙烯 25mol%，丙烯 75 mol%)，聚合于 70℃下进行 120 分钟，同时调节聚合反应器的排气阀的开度以使聚合反应器的压力是 1Mpa。加入少量的甲醇，停止聚合并且吹扫聚合器中未反应的气体。这样制得的弹性体(EL-i)的产量为 0.65Kg。于 135℃下在萘烷中测量的弹性体(EL-i)的特性粘度 $[\eta]$ 是 2.2dl/g，乙烯含量为 75mol%。弹性体(EL-i)的重均分子量(Mw)为 195,000, 数均分子量(Mn)为 90,000, Mw/Mn 比为 2.2。此外，没有检测到基于丙烯单体的 2,1-插入。

聚烯烃树脂组合物的制备

这样制备的丙烯聚合物部分(PP-C-i)，弹性体(EL-i)，无机填料(C-i)[滑石，由 Hayashi Chemical Co., Ltd 制造，K-1(商品名)，平均粒径 2 μ m]，Irganox 1010(商品名)[Ciba Geigy 制造的抗氧化剂]，Irgafos 168(商品名) [Ciba Geigy 制造的抗氧化剂]，ADK-STAB LA-52(商品

名)[受阻胺稳定剂, 分子量=847, Asahi Denka Co., Ltd 制造]和硬脂酸钙以表 1d 所示的比例通过转鼓混合机(tumbler mixer)混合, 此后通过双螺杆挤出机熔融捏合并造粒。

这样制得的聚烯烃树脂组合物(I)用注塑机[由 Niigata Iron Works Co., Ltd 制造, AN100]注塑成平板(100mm×300mm×3mm 厚), 观察流痕。此外, 使用注塑机(由 Toshiba Machine Co., Ltd 制造, IS100)注塑 ASTM 样品, 测量其各种物理性能。结果显示在表 1d 中。

测量物理性能的方法如下。

拉伸性能

关于拉伸性能, 根据 ASTM D638-84 进行拉伸试验, 在下列条件下测量拉伸伸长。

〈试验条件〉

试样: ASTM D638-84 No.1 哑铃试样

夹持距离: 114mm

温度: 23°C

拉伸速度: 10mm/min

挠曲性能

关于挠曲性能, 挠曲试验根据 ASTM D-790 在下列条件下进行以测定挠曲模量。

〈试验条件〉

试样: 6.4mm(厚)×12.7mm(宽)×127mm(长)

Spun 距离: 100mm

弯曲速度: 2mm/min

测量温度: 23°C

Izod 冲击强度

关于 Izod 冲击强度, 冲击试验根据 ASTM D-256 在下列条件下进行。

〈试验条件〉

试样: 12.7mm(宽)×6.4mm(厚)×64mm(长)

缺口: 机械加工

测量温度: 23°C

光泽

光泽根据 ASTM D523 以 60°的入射角和 60°的测定角测定。

用于流痕观测和 ASTM 试验的试样在下列条件下注塑。

〈注塑条件〉

树脂温度: 230°C

模塑温度: 40°C

注射时间: 5 秒

保压时间: 5 秒

冷却时间: 25 秒

实施例 2d

向内容积为 20L 用氮气彻底吹扫的高压釜中, 加入 5Kg 丙烯和 3L 氢, 并加入在实施例 1d 中使用的催化剂悬浮液, 本体均聚于 70°C 下在 3.0 至 3.5Mpa 的压力下进行 40 分钟。在完成均聚后, 打开排气阀, 排出未反应的丙烯, 直到聚合反应器内的压力达到大气压力。在完成压力释放后, 接着进行乙烯和丙烯的共聚。就是说, 连续进料乙烯/丙烯混合气(乙烯 25mol%, 丙烯 75 mol%), 聚合于 70°C 下进行 60 分钟, 同时调节聚合反应器的排气阀的开度以使聚合反应器的压力是 1Mpa。加入少量的甲醇, 停止聚合并且吹扫聚合器中未反应的气体。这样制得的聚烯烃树脂组合物(ii)的产量是 2.9Kg。在该组合物中丙烯聚合物部分(PP-C-ii)的量是 2.10Kg, MFR(ATSM D1238, 230°C, 2.16Kg 载荷)是 42g/10min, 熔点(Tm)为 158°C, 重均分子量(Mw)为 140,000, 数均分子量(Mn)为 70,000, Mw/Mn 比为 2.0。此外, 关于丙烯均聚物部分(PP-C-ii)立构规整度, 该聚合物部分的 mmmm 分数为 95.7%, 没有检测到 2,1-插入和 1,3-插入。在该组合物中的弹性体(EL-ii)的量是 0.70Kg, 于 135°C 下在正癸烷中测量的特性粘度[η]是 2.3dl/g, 乙烯含量为 78mol%。该弹性体(EL-ii)的重均分子量(Mw)为 200,000, 数均分子量(Mn)为 90,000, Mw/Mn 比为 2.2。此外, 没有检测到基于丙烯单体的 2,1-插入。

在每一步中制备的聚合物的量、组成、分子量和立构规整度的测定以下列方式进行。首先, 将聚烯烃树脂组合物(ii)用正癸烷在 150°C 下加热处理 2 小时, 然后冷却到室温。此后, 过滤沉淀的固体组分。得到的固体组分视为丙烯聚合物部分(PP-C-ii)。此外, 将滤液浓缩, 并

在减压下干燥而制得一种固体组分。该固体组分视为弹性体(EL-ii)。关于每个组分，根据传统的方法进行各种分析。

聚烯烃树脂组合物的制备(II)

这样制得的聚烯烃树脂组合物(ii), 无机填料(C-ii)[滑石, 由 Hayashi Chemical Co., Ltd 制造, K-1(商品名), 平均粒径 $2\mu\text{m}$], Irganox 1010(商品名)[Ciba Geigy 制造的抗氧化剂], Irgafos 168(商品名) [Ciba Geigy 制造的抗氧化剂], ADK-STAB LA-52(商品名)[受阻胺型光稳定剂, 分子量=847, 由 Asahi Denka Co., Ltd 制造]和硬脂酸钙以表 1d 所示的比例通过转鼓混合机混合, 此后通过双螺杆挤出机熔融捏合并造粒。

这样制备的聚烯烃树脂组合物(II)用注塑机[由 Niigata Iron Works Co., Ltd 制造, AN100]注塑成平板($100\text{mm} \times 300\text{mm} \times 3\text{mm}$ 厚), 观测流痕。此外, 使用注塑机(由 Toshiba Machine Co., Ltd 制造, IS100)注塑 ASTM 样品, 并测量其各项物理性能。结果显示在表 1d 中。

对比实施例 1d

重复实施例 1d 的过程, 除了作为一种茂金属化合物, 使用 70mg 二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆, 从而得到 1.99Kg 丙烯聚合物部分(PP-C-iii)和 0.66Kg 弹性体(EL-iii)。

这样得到的丙烯聚合物部分(PP-C-iii)的 MFR(ASTM D1238, 230°C , 2.16Kg 载荷)为 40g/10min, 熔点(T_m)为 150°C , 重均分子量(M_w)为 141,000, 数均分子量(M_n)为 60,000, M_w/M_n 比为 2.3。此外, 关于丙烯均聚物部分的立构规整度, 该聚合物部分的 mmmm 分数为 95.9%, 2,1-插入比例为 0.80%, 1,3-插入比例为 0.05%。

这样制得的弹性体(EL-iii)在萘烷中于 135°C 下测量的特性粘度 [η] 为 2.3dl/g , 乙烯含量为 55mol%。该弹性体(EL-iii)的重均分子量(M_w)为 203,000, 数均分子量(M_n)为 97,000, M_w/M_n 比为 2.1。此外, 基于丙烯单体的 2,1-插入的比例为 1.1%。

聚烯烃树脂组合物的制备(III)

重复实施例 1d 的过程, 除了采用丙烯聚合物部分(PP-C-iii)和弹性体(EL-iii)制备聚烯烃树脂组合物(III)。

评价这样制备的聚烯烃树脂组合物(III)的物理性能。结果显示在表 1d 中。

对比实施例 2d

通过使用氯化镁负载的钛催化剂(Ziegler-Natta 催化剂)制备的市售丙烯/乙烯嵌段共聚物[商品名 J708 Grand Polymer Co., Ltd.,]具有下列物理性能。

该丙烯/乙烯嵌段共聚物的丙烯均聚物部分的熔点(Tm)为 160°C, MFR(ASTM D1238, 230°C, 2.16Kg 载荷)为 40g/10min, Mw/Mn 比为 4.4, 癸烷可溶组分量为 11.5wt%。该癸烷可溶组分在萘烷中于 135°C 下测量的特性粘度 $[\eta]$ 为 2.8dl/g。在癸烷不溶组分中, 关于该聚合物的立构规整度, mmmm 分数为 96.5%, 没有检测到 2,1-插入和 1,3-插入。

使用丙烯嵌段共聚物, 与实施例 1d 相同的过程制备聚烯烃树脂组合物。评价其物理性能。结果显示在表 1d 中。

表 1d

		实施例		对比实施例	
聚烯烃树脂组合物(CC-3)		1d	2d	1d	2d
〈组分〉		[I]	[II]	[III]	
丙烯聚合物(PP-C)	wt%	61	58	60	71
弹性体	wt%	19	22	20	9
无机填料[滑石]	wt%	20	20	20	20
Irganox 1010	phr	0.1	0.1	0.1	0.1
Irgafos168	phr	0.1	0.1	0.1	0.1
硬脂酸钙	phr	0.1	0.1	0.1	0.1
ADK-STAB LA-52	phr	0.1	0.1	0.1	0.1
性能评价结果					
熔体流动速率	g/10min	38	41	40	40
拉伸伸长	%	>500	>500	>500	>500
挠曲模量	Mpa	1680	1620	1700	2000
Izod 冲击强度(23°C)	J/m	55	58	58	40
流痕	观测	A	A	C	B-C
光泽	%	84	85	75	78

注 1: 当没有观测到流痕时, 模塑品用 A 标明。

当稍微观察到流痕时, 模塑品用 B 标明。

当明显观察到流痕时, 模塑品用 C 标明。

注 2: 添加剂的单位(phr)是基于丙烯聚合物、弹性体和无机填料的总量。

下面描述丙烯弹性体(PBER)的实施例。

[拉伸试验]

1. 拉伸模量

拉伸模量根据 JIS K6301, 使用 JIS No.3 哑铃(dumbell), 于 23℃下, 以 30mm 的 spun 距离, 30mm/min 的拉伸速率测量。

[雾度(%)]

雾度是采用 1mm 厚的试样借助 Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd 制造的数字浊度仪[NDH-20D]测量的。

[熔点(Tm)和玻璃化转变温度(Tg)]

测定 DSC 的吸热曲线, 在最顶峰位置的温度视为 Tm。

在测量中, 将样品装入铝盘中, 以 100℃/min 的升高速度将其加热到 200℃, 并在 200℃下保持 5 分钟。此后, 以 10℃/min 的冷却速度将样品冷却到-150℃, 然后以 10℃/min 的升高速度加热。在温度升高中, 从吸热曲线测定温度。在测量 DSC 中, 从吸热峰, 测定每单位重量的熔化热的量, 然后该量除以聚乙烯晶体熔化热的量 70cal/g 而得到结晶度(%)。

[特性粘度[η]]

特性粘度在 135℃下在蔡烷中测量。

[Mw/Mn]

Mw/Mn 比在 140℃下采用 GPC(凝胶渗透色谱法)用邻-二氯苯溶剂测量。

实施例 1e

丙烯弹性体(PBER)(下文中有时称作丙烯/乙烯/丁烯共聚物)的合成

向 2000mL 用氮气彻底吹扫的聚合反应器中, 在室温下加入 833ml 的干燥己烷, 100g 的 1-丁烯和三异丁基铝(1.0mmol)。此后, 将聚合反应器的内部温度升到 40℃, 系统内的压力通过用丙烯加压设置到 0.76Mpa, 并且系统的压力用乙烯调节到 0.8Mpa。其后, 将通过使 0.001mmol 的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)芴基二氯化锆与以铝计 0.3mmol 的甲基铝氧烷(由 Tosoh Finechem Corporation 制备)接触而制备的甲苯溶液加入该聚合反应器, 聚合 20 分钟, 同时内部温度保持在 40℃, 系统压力用乙烯保持在 0.8Mpa。加入 20ml 甲醇, 聚合停止。将压力释放, 然后聚合物从在 2L 甲醇中的聚合溶液中沉淀,

并在 130°C 下在真空中干燥 12 小时。得到 46.4g 的聚合物，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.81dl/g。测量所得到聚合物的物理性能并显示在表 1e 中。

实施例 2e

丙烯/乙烯/丁烯共聚物的合成

向 2000mL 用氮气彻底吹扫的聚合反应器中，在室温下加入 883ml 的干燥己烷，70g 的 1-丁烯和三异丁基铝(1.0mmol)。此后，将聚合反应器的内部温度升到 40°C，系统内的压力通过用丙烯加压设置到 0.76Mpa，并且系统的压力用乙烯调节到 0.8Mpa。其后，将通过使 0.001mmol 的二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)芴基二氯化锆与以铝计 0.3mmol 的甲基铝氧烷(由 Tosoh Finechem Corporation 生产)接触而制备的甲苯溶液加入该聚合反应器，聚合 30 分钟，同时内部温度保持在 40°C，系统压力用乙烯保持在 0.8Mpa。加入 20ml 甲醇，聚合停止。将压力释放，然后聚合物从在 2L 甲醇中的聚合溶液中沉淀，并在 130°C 下在真空中干燥 12 小时。得到 53.1g 的聚合物，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.82dl/g。测量所得到聚合物的物理性能并显示在表 1e 中。

实施例 3e

丙烯/乙烯/丁烯共聚物的合成

向 2000mL 用氮气彻底吹扫的聚合反应器中，在室温下加入 917ml 的干燥己烷，50g 的 1-丁烯和三异丁基铝(1.0mmol)。此后，将聚合反应器的内部温度升到 70°C，系统内的压力通过用丙烯加压设置到 0.76Mpa，并且系统的压力用乙烯调节到 0.78Mpa。其后，将通过使 0.002mmol 的二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆与以铝计 0.6mmol 的甲基铝氧烷(由 Tosoh Finechem Corporation 生产)接触而制备的甲苯溶液加入该聚合反应器，聚合 30 分钟，同时内部温度保持在 70°C，系统压力用乙烯保持在 0.78Mpa。加入 20ml 甲醇，聚合停止。将压力释放，然后聚合物从在 2L 甲醇中的聚合溶液中沉淀，并在 130°C 下在真空中干燥 12 小时。得到 67.6g 的聚合物，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.42dl/g。测量所得到聚合物的物理性能并显示在表 1e 中。

实施例 4e

丙烯/乙烯/丁烯共聚物的合成

向 2000mL 用氮气彻底吹扫的聚合反应器中，在室温下加入 859ml 的干燥己烷，85g 的 1-丁烯和三异丁基铝(1.0mmol)。此后，将聚合反应器的内部温度升到 65°C，系统内的压力通过用丙烯加压设置到 0.76Mpa，并且系统的压力用乙烯调节到 0.77Mpa。其后，将通过使 0.002mmol 的二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)二氯化锆与以铝计 0.6mmol 的甲基铝氧烷(由 Tosoh Finechem Corporation 生产)接触而制备的甲苯溶液加入该聚合反应器，聚合 30 分钟，同时内部温度保持在 65°C，系统压力用乙烯保持在 0.77Mpa。加入 20ml 甲醇，聚合停止。将压力释放，然后聚合物从在 2L 甲醇中的聚合溶液中沉淀，并在 130°C 下在真空中干燥 12 小时。得到 67.6g 的聚合物，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.42dl/g。测量所得到聚合物的物理性能并显示在表 1e 中。

对比实施例 1e

结晶丙烯/乙烯/丁烯共聚物的合成

向 1.5L 已在减压下干燥并用氮气吹扫的高压釜中，在室温下加入 675ml 庚烷。随后，向高压釜中加入 0.3ml，即根据铝原子计 0.3mmol 的 1.0mmol/ml 三异丁基铝(下文缩写为 TIBA)的甲苯溶液，然后将 28.5L(25°C, 1atm)的丙烯和 10L(25°C, 1atm)1-丁烯搅拌进料，并将温度升到 60°C。此后，用乙烯将内部系统增压到 6.0Kg/cm²G，加入 7.5ml 的 rac-二甲基亚甲硅基-双(2-甲基-4-苯基-1-茚基)二氯化锆的甲苯溶液(0.0001mM/ml)和 2.3ml 在传统的已知方法中合成的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐(triphenylcarbenium tetra(pentafluorophenyl)borate)的甲苯溶液(0.001mM/ml)以开始丙烯、乙烯和 1-丁烯的共聚。在共聚中，基于整个体系，rac-二甲基亚甲硅基-双(2-甲基-4-苯基-1-茚基)二氯化锆的催化剂浓度是 0.001mmol/L，三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐的是 0.003mmol/L。

在聚合期间，连续加入乙烯，因而内压保持在 6.0 Kg/cm²G。从聚合开始 15 分钟后，通过加入甲醇使聚合停止。释放压力，取出聚合物溶液，并用通过将 5ml 高浓度盐酸加入 1L 水中而制备的水溶液洗涤，用量为聚合物溶液和水溶液的比例是 1:1。将催化剂残渣转移到水相。将催化剂混合溶液静置，通过分离除去水相。此外，残余物用蒸馏水

洗涤两次，使聚合物液相分离成油和水。接着，在剧烈搅拌下，使聚合液相与3倍量的丙酮接触而沉淀出聚合物。此后，聚合物用丙酮充分洗涤，固体部分(共聚物)通过过滤收集。该共聚物在130℃，在350mmHg下在氮气流中干燥12小时。得到产量为24g的丙烯/丁烯/乙烯共聚物，其在蔡烷中于135℃下测量的特性粘度 $[\eta]$ 为1.9dl/g。测量所得聚合物的物理性能，并显示在表1e中。

表 1e

项目	实施例 1e	实施例 2e	实施例 3e	实施例 4e	对比实施 例 1e
丙烯弹性体[PBER](等规丙烯/乙烯/丁烯共聚物)					
C2 (mol%)	17	13	18	10	10
C4 (mol%)	9	7	10	17	15
C3/C2 (摩尔比)	81/19	86/14	80/20	88/12	88/12
$[\eta]$ (dl/g)	1.81	1.82	1.42	1.78	1.9
Tm (℃)	未观测到	未观测到	未观测到	未观测到	未观测到
Tg (℃)	-27.6	-26.9	-29.3	-23.9	-25.1
Mw/Mn	2.2	2.1	2.2	2.1	2.4
拉伸模量(YM) (Mpa)	2	10	7	10	42
透明度(雾度) (%)	5	5	7	9	19

工业实用性

通过根据本发明含有丙烯/1-丁烯无规共聚物和丙烯/1-丁烯无规共聚物的聚丙烯组合物(CC-2, CC-3)制备的片材和薄膜具有透明度、柔性和热封性能的优异平衡性。此外，其拉伸薄膜具有优异的收缩性能。因此，它们适合用作片材或者薄膜，用于食品包装等。

通过根据本发明含有丙烯/1-丁烯无规共聚物和丙烯/1-丁烯无规共聚物的聚丙烯组合物(CC-2, CC-3)而制备的片材和薄膜具有优异的透明度、柔性、抗粘连性和热封性能。尤其是，它们甚至能在低温下热封，以致它们可以在宽温度范围内热封，并进一步具有优异的热封强度。此外，甚至在长期储藏后，其热封温度不随时间改变，确保稳定的热封性。通过拉伸上述片材或者薄膜而得到的拉伸薄膜具有优异的热封性能、粘连性能和收缩性能。

根据本发明的片材、薄膜和拉伸薄膜进一步具有优异的透明度、抗刮擦性和抗粘连性，并能进行高速包装。因此，它们可适合用作食品包装、缠绕包装、纤维包装和其它用途。

根据本发明具有在彼此不相邻的两个位置上有取代基的环戊二烯基和芴基用芳基取代的碳原子桥连这样的配位体的过渡金属化合物是新颖的，并可用作烯烃聚合催化剂组分。

含有该过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂的使用可提供用于生产具有高分子量的烯烃共聚物的方法。

本发明的聚烯烃树脂组合物(CC-3)以特定的比例，含有特有的丙烯聚合物(PP-C)和特有的弹性体(EL)，以致它能够制备具有在拉伸强度、挠曲模量和抗冲击性能的优异平衡性和优异的机械强度，高光泽和好的外观的模塑制品(包括注塑制品)，以致几乎不引起流痕，或者即使引起，流痕也不显著。

本发明的聚烯烃树脂组合物通过利用以上性能，适合用于制备各种模塑制品，特别是注塑制品。

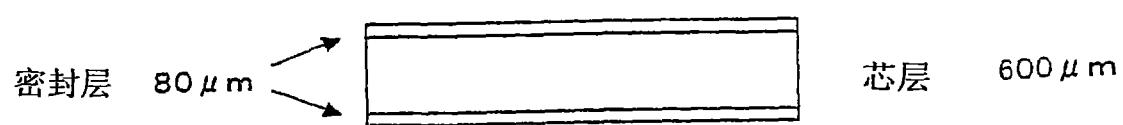


图1