

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94104901.9

[51]Int.Cl⁵

C08F 4/622

[43]公开日 1995年1月25日

[22]申请日 89.9.13

[30]优先权

[32]88.9.14 [33]JP[31]231213/88

[32]88.9.14 [33]JP[31]231214/88

[71]申请人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 木村^国澄 中野政男 土居^贤治
丰田昭德

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 烯烃聚合催化剂及其应用

[57]摘要

本发明涉及烯烃聚合催化剂及其在烯烃聚合或共聚中的应用。所述催化剂由(I)经预合处理的烯烃聚合催化剂组分,以及需要时还有(II)有机铝化合物催化剂组分,和/或(III)电子给体形成。催化剂组分(I)是用烯烃聚合催化剂组分(X)先预聚3-甲基-1-丁烯然后预聚合含2~5个碳原子的直链 α -烯烃而生成的。组分(X)由(A)含必要成分镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂成分(B)有机铝化合物催化剂成分,以及(C)电子给体形成。

1. 一种烯烃聚合催化剂，该催化剂由下列组分形成：

(I) 经预聚合处理的烯烃聚合催化剂组分，

所述组分由下述预聚合生成，用烯烃聚合催化剂组合(X)，按照每克聚合催化剂组分(X) 的固体部分，预聚0.1 至100 克的3-甲基-1-丁烯，然后，再预聚合含 2 至 5 个碳原子的直链 α - 烯烃，其量相对每克聚合催化剂组分(X) 的固体部分，预聚0.1 至300 克的 2 至 5 个碳原子的直链 α - 烯烃，

其中所用的烯烃聚合催化剂组分(X) 是由下列成分所形成：

(A) 含必要成分镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂成分，

(B) 有机铝化合物催化剂成分，和如果需要，

(C) 电子给体，

(II) 如果需要，有机铝化合物催化剂组分，以及

(III) 如果需要，电子给体。

2. 权利要求 1 所述烯烃聚合催化剂在烯烃聚合或共聚合中的应用。

烯烃聚合催化剂及其应用

本发明涉及烯烃聚合催化剂，催化剂组分，及用该催化剂聚合烯烃的方法，所得聚烯烃的薄膜或其注塑制品。更准确地说，本发明涉及能高产率地生产聚烯烃的烯烃聚合催化剂，由聚烯烃制得模制品具有极好的能见度特性和透明度，同时具有良好性能；催化剂组分和在该催化剂的存在下聚合烯烃制备这种聚烯烃的方法，以及由聚烯烃制造的薄膜及注塑制品。

关于生产含有必要成分镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂组分已有许多建议，众所周知，在至少含有3个碳原子的 α -烯烃聚合过程中使用这种固体钛催化剂组分，可以得到高产率高有规立构聚合物。

而且，人们知道，在用含上述固体钛催化剂组分和有机铝化合物的催化剂组分组成的烯烃聚合催化剂组分制备丙烯系列聚合物时，通过在烯烃聚合催化剂组分上预聚合3-甲基-1-丁烯，可以得到具有极好能见度特性的丙烯系列聚合物。据推测，当3-甲基-1-丁烯在烯烃聚合催化剂组分上预聚合时，聚(3-甲基-1-丁烯)在丙烯系列聚合物中起到了聚合物成核剂的作用，使聚丙烯的球晶大小减小，因此，提高了所得丙烯系列聚合物的能见度特性。

然而，当使用上述烯烃聚合催化剂组分预聚合3-甲基-1-丁烯后，主聚合丙烯或丙烯与另一种 α -烯烃时，存在下述问题，即所得丙烯系列聚合物的一部分颗粒有时会被损坏，这就导致最终形成聚

合物粉末。

另外，由于颗粒大小不均，使上述所得的丙烯系列聚合物的表观堆积密度较小。

本发明的一个目的是提供能生产具有极好能见度特性和良好颗粒性的聚烯烃的烯烃聚合催化剂。

本发明的另一个目的是提供作为本发明上述催化剂的一个组分的含有镁、钛、卤素和铝并经过3—甲基—1—丁烯和2~5个碳原子的直链 α —烯烃连续预聚合的催化剂组分。

本发明的另一个目的是提供制备本发明上述催化剂组分的方法。

本发明的再一个目的是提供在本发明上述催化剂的存在下聚合或共聚合烯烃高产率地制备一种聚烯烃的方法，这种聚烯烃在模塑制品如薄膜和注塑制品中具有极好的能见度特性和透明度，具有良好的颗粒性并且表观密度大。

本发明的再一个目的是提供用具有极好的能见度特性和透明度和良好颗粒性的聚烯烃制备的薄膜和注塑制品。

本发明的其它目的和优点将通过以下描述来阐明。

根据本发明，上述目的和优点可以通过经预聚合处理的烯烃聚合催化剂而获得，该烯烃聚合催化剂是通过烯烃聚合催化剂组分(X)

用一种含2~5个碳原子的直链 α —烯烃和3—甲基—1—丁烯进行相继的预聚合处理，对每克聚合催化剂组分(X)的固体部分分别含有0.1至300克的2~5个碳原子直链 α —烯烃聚合单元和0.1至100克的3—甲基—1—丁烯聚合单元而生成，烯烃聚合催化剂组分(X)由下列成分形成：

(A)含有镁、钛、卤素和电子给体作为必要成分的固体钛催化

剂成分，

(B) 有机铝化合物催化剂成分，和如果需要，

(C) 电子给体。

按照本发明，上述烯烃聚合催化剂组分可以由 (1) 制备：

(1) 首先用烯烃聚合催化剂组分 (X) 进行预聚合 2 ~ 5 个碳原子直链 α -烯烃，其量对每克聚合催化剂组分 (X) 的固体部分为 0 . 1 至 3 0 0 克；然后再预聚合 3-甲基-1-丁烯，其量对每克聚合催化剂组分 (X) 的固体部分为 0 . 1 至 1 0 0 克，也可以由 (2) 制备

(2) 首先用聚合催化剂组分 (X) 的固体部分预聚合 3-甲基-1-丁烯，其量对每克聚合催化剂组分 (X) 的固体部分为 0 . 1 至 1 0 0 克；然后预聚合 2 至 5 个碳原子的直链 α -烯烃，其量对每克该聚合催化剂组分 (X) 的固体部分为 0 . 1 至 3 0 0 克。

显然，在本发明中的术语“聚合”除了表示均聚以外，有时还表示共聚；术语“聚合物”除表示均聚物以外，还包括共聚物。

本发明的烯烃聚合催化剂组分可以通过烯烃聚合催化剂组分 (X) 用含 2 ~ 5 个碳原子的直链 α -烯烃和 3-甲基-1-丁烯按照 (1) 或 (2) 相继进行预聚合处理而制备，烯烃聚合催化剂组分 (X) 由下列组分生成，

(A) 含镁、钛、卤素和电子给体作必要成分的固体钛催化剂成分，

(B) 有机铝化合物催化剂成分，和如果需要，

(C) 电子给体。

在本发明的烯烃聚合催化剂组分中，每克聚合催化剂组分 (X)

的固体部分含 0.1 至 300 克的 2 至 5 个碳原子的直链 α -烯烃聚合单元, 优选的为 0.1 至 100 克, 更优选的为 1 至 50 克; 每克聚合催化剂组分 (X) 的固体部分含 3-甲基-1-丁烯聚合单元的数量为 0.1 至 100 克, 优选为 1 至 50 克, 更优选为 2 至 50 克。

本发明的烯烃聚合催化剂由以下组分形成, (I) 本发明上述烯烃聚合催化剂组分 (以后也称为预聚合催化剂), (II) 有机铝化合物, 如果需要的话, 和 (III) 电子给体, 如果需要的话。

构成上述预聚合催化剂组分和烯烃聚合催化剂的各个成分分述如下。

正如所述的那样, 预聚合催化剂组分可以通过用烯烃聚合催化剂组分 (X) 预聚合某种烯烃来制备, 组分 (X) 是由固体钛催化剂成分 (A), 有机铝化合物催化剂成分 (B) 和如果需要, 电子给体 (C) 来形成。

本发明所用的固体钛催化剂成分 (A) 是含镁、钛、卤素和电子给体作为必要成分的高活性催化剂成分。

这种固体钛催化剂成分 (A) 可以通过分别将镁化合物、钛化合物和电子给体按已提及的以下方法接触来制备。

四价钛化合物属于上述的这种钛化合物, 用式 $Ti(OR)_g X_{4-g}$ 表示, 其中 R 代表烷基, X 代表卤素原子, $0 \leq g \leq 4$ 。钛化合物的具体例子包括四卤化钛, 如 $TiCl_4$, $TiBr_4$ 和 TiI_4 ; 烷氧基三卤化钛如 $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(O n-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 和 $Ti(O iso-C_4H_9)Br_3$; 二烷氧基二卤化钛如 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O n-C_4H_9)_2Cl_2$ 和 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$; 三烷氧基单卤化钛如 $Ti(OCH_3)_3Cl$,

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{on}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$;
和四烷氧基钛如 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{on}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$
 $\text{Ti}(\text{Oiso}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{O}2\text{-乙基己基})_4$ 。

在这些化合物中优选使用含卤素的钛化合物，特别是四卤化钛，更特别的是四氯化钛。这些钛化合物可以单独使用，也可以两个或多个结合起来使用。它们可以用烃化合物或卤代烃化合物来稀释。

至于镁化合物，任何具有还原性和没有还原性的镁化合物都可以使用。

用来制备固体钛催化剂组分的镁化合物可能是如具有还原性的镁化合物和没有还原性的镁。

具有还原性的镁化合物可以是，如含有镁—碳键或镁—氢键的镁化合物。具有还原性的镁化合物的具体例子包括二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、二戊基镁、二己基镁、二癸基镁、癸基丁基镁、乙基氯化镁、丙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、戊基氯化镁、丁基乙氧基镁、乙基丁基镁和丁基卤化镁。这些镁化合物可以单独使用，或者与后述的有机铝化合物形成配合物而使用。这些镁化合物可以是液体或固体。

没有还原性的镁化合物的具体例子包括卤化镁如氯化镁、溴化镁、碘化镁和氟化镁；烷氧基卤化镁如甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、异丙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁和辛氧基氯化镁；芳氧基卤化镁如苯氧基氯化镁和甲基苯氧基氯化镁；烷氧基镁如乙氧基镁、异丙氧基镁、丁氧基镁、正辛氧基镁和 2—乙基己氧基镁；芳氧基镁如苯氧基镁和二甲基苯氧基镁；镁的羧酸盐类如月桂酸镁和硬脂酸镁。

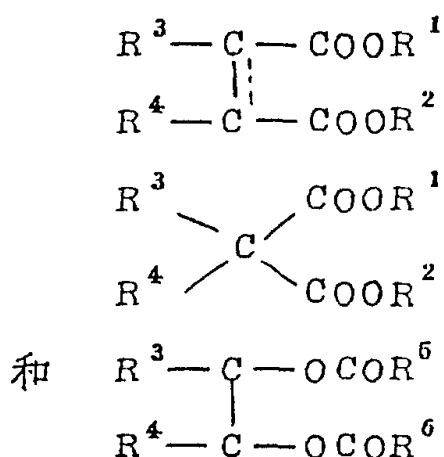
没有还原性的镁化合物可以从有还原性的镁化合物衍生而得，这

种衍生是通过诸如将具有还原性的镁化合物与一种化合物如聚硅氧烷化合物、含卤素的硅烷化合物、含卤素的铝化合物、酯或醇相接触而产生的。

而且，如上所述的镁化合物可以与另一种金属或该金属与另一种金属化合物的混合物、或是这些化合物的混合物形成的配合物或复合物都可应用于本发明。

在本发明中，没有还原性镁化合物是优选的，特别优选的是含卤素的镁化合物。尤其是氯化镁、烷氧基氯化镁和芳氧基氯化镁特别适宜。

此外，作为电子给体，可优选使用多元羧酸酯，特别是具有由如下式表示的骨架的化合物：



其中 R^1 代表取代的或未取代的烃基， R^2 、 R^5 和 R^6 代表氢原子或取代的或未取代的烃基， R^3 和 R^4 代表氢原子或取代的或未取代的烃基， \vdots 代表单键或双键，至少 R^3 和 R^4 之一优选为取代或未取代的烃基， R^3 和 R^4 可以相互连结形成环状结构。

R^1 至 R^6 的取代烃基的例子是含有杂原子如 N，O 和 S 的取代基，如 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ， $-\text{COOR}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ 和 $-\text{NH}_2$ 的烃基。

其中优选为二羧酸二酯，而且其中的 R^1 和 R^2 至少有一个是含有至少两个碳原子的烷基。

多元羧酸酯的具体例子包括脂肪族多元羧酸酯如丁二酸二乙酯、丁二酸二丁酯、甲基丁二酸二乙酯、 α -甲基戊二酸二异丁酯、丙二酸二丁酯、甲基丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二乙酯、异丙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、苯基丙二酸二乙酯、二乙基丙二酸二乙酯、烯丙基丙二酸二乙酯、二异丁基丙二酸二乙酯、二正丁基丙二酸二乙酯、马来酸二甲酯、马来酸单辛酯、马来酸二异辛酯、马来酸二异丁酯、丁基马来酸二异丁酯、丁基马来酸二乙酯、 β -甲基戊二酸二异丙酯、乙基丁二酸二烯丙酯、富马酸二-2-乙基己酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二异丁酯、柠康酸二异辛酯和柠康酸二甲酯；脂环多元酸酯类如1,2-环己二酸二乙酯、1,2-环己二酸二异丁酯、四氢邻苯二甲酸二乙酯、和nadic acid二乙基酯；芳香族多元羧酸酯类如邻苯二甲酸单乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸甲基乙基酯、邻苯二甲酸单异丁酯、邻苯二甲酸正丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸乙基异丁酯、邻苯二甲酸乙基正丁酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正庚酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸苄基丁基酯、邻苯二甲酸二苯基酯、萘二酸二乙酯、萘二酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯和偏苯三酸二丁酯；杂环多元羧酸酯如3,4-呋喃二羧酸酯。

多元羧酸酯的其它例子包括长链二羧酸酯如己二酸二乙酯、己二酸二异丁酯、癸二酸二异丙酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二正辛酯和癸二酸二-2-乙基己基酯。

在这些多元羧酸酯中，具有上述通式骨架的化合物是优选的，更优选的是邻苯二甲酸、马来酸或取代的丙二酸与含有至少两个碳原子的醇形成的酯，邻苯二甲酸与含有至少两个碳原子的醇形成的二酯是特别优选的。

这些多元羧酸酯不一定在一开始就以多元羧酸酯形式存在，可以任选地在制备固体钛催化剂组分（A）阶段中由能够转化为这些多元羧酸酯的化合物而生成。

除多元羧酸酯外，能用于制备固体钛催化剂（A）的电子给体适用的是下面叙述的醇类、胺类、酰胺类、醚类、酮类、腈类、腓类、腓类、腓类、磷酰胺类、酯类、硫醚类、硫酯类、酸酐类、酰卤类、醛类、醇化物、有机硅化合物如烷氧基（或芳氧基）硅烷、有机酸、酰胺和周期表I至IV族金属的盐类等。

在本发明中，固体钛催化剂组分（A）可以经上述镁化合物（或金属镁）、电子给体和钛化合物的相互接触而制备。由镁化合物、钛化合物和电子给体制备高活性钛催化剂组分的已知方法可以用于制备固体钛催化剂组分（A）。上述化合物可以在另一种反应试剂如硅、磷或铝的存在下进行接触。

（1）一种方法，其中镁化合物和钛化合物，或钛化合物和镁化合物与电子给体的配合物在液相中反应。该反应可以在粉碎剂等等的存在下进行。化合物为固体时，可以在反应前粉碎。而且，每一成分可以在反应前用电子给体和/或一种反应助剂如有机铝化合物或含卤素的硅化合物进行预处理。上述电子给体在该方法中至少使用一次。

（2）一种方法，其中没有还原性的液体镁化合物和液体钛化合物在电子给体存在下反应，沉淀出固体钛复合物。

(3) 一种方法, 其中由 (2) 获得的反应产物进一步与钛化合物反应。

(4) 一种方法, 其中由 (1) 或 (2) 获得的反应产物进一步与电子给体和钛化合物反应。

(5) 一种方法, 其中镁化合物或镁化合物与电子给体的配合物在钛化合物的存在下进行粉碎, 所得的固体产物用卤素、卤素化合物或芳香烃处理。在该方法中, 镁化合物或它与电子给体的配合物也可以在粉碎剂等存在下进行粉碎。任选地, 镁化合物或镁化合物与电子给体的配合物在钛化合物存在下粉碎, 先用一种反应助剂进行预处理, 然后再用卤素处理等。反应助剂可以是有机铝化合物或含卤素的硅化合物。在本方法中至少使用一次电子给体。

(6) 一种方法, 其中用卤素、卤化物或芳香烃处理由 (1) 至 (4) 得到的产物。

(7) 一种方法, 其中将通过金属氧化物、二烷基镁和含卤素的醇相接触而获得的产物与电子给体和钛化合物相接触。

(8) 一种方法, 其中镁化合物如镁的有机酸盐、烷氧基镁或芳氧基镁与电子给体、钛化合物和/或含卤素的烃反应。

(9) 一种方法, 其中在烃溶液中的催化剂组分至少含有镁化合物、烷氧基钛和/或电子给体如醇或醚, 且与钛化合物和/或含卤素化合物如含卤素的硅化合物反应, 在该方法的任何一步中, 如上述的邻苯二甲酸二酯那样的电子给体可以同存。

在上述 (1) 至 (9) 制备固体钛催化剂组分 (A) 的方法中, 在制备催化剂时使用液体卤化钛的方法中, 和在其后或期间使用卤代烃的方法中, 优选使用钛化合物。

制备固体钛催化剂组分(A)时所用成分的量可以随制备方法的不同而变化。例如对每摩尔镁化合物,使用约0.01至5摩尔,优选为0.05至2摩尔的电子给体和约0.01至500摩尔,优选为约0.05至300摩尔的钛化合物。

如此得到的固体钛催化剂组分(A)含有必要的成分镁、钛、卤素和电子给体。

在固体钛催化剂组分(A)中,卤素/钛的原子比约为4至200,优选为约5至100;电子给体/钛的摩尔比约为0.1至10,优选约为0.2至6;镁/钛的原子比约为1至100,优选约为2至50。

在所得的固体钛催化剂组分(A)中包含的卤化镁的晶体大小比市售的卤化镁小,且其比表面通常至少约为50米²/克,优选约为60至1000米²/克,更优选约为100至800米²/克。由于上述各成分结合在一起,构成了固体钛催化剂组分(A)的整体结构,因此,固体钛催化剂组分(A)的组成不会因用己烷洗涤而发生大的变化。

固体钛催化剂组分(A)可以单独使用。如果需要,也可以经无机或有机化合物如硅化合物、铝化合物或聚烯烃稀释后再使用。当使用了这种稀释剂时,甚至当其比上述组分(A)的比表面小时,都能显示出很高的催化活性。

适用于本发明的制备高活性催化剂组分的方法在下列日本公开专利中有所叙述:

108385/1975, 126590/1975, 20297/1976,
28189/1976, 64586/1976, 92885/1976,

13 6625/1976, 87489/1977, 100596/1977,
 147688/1977, 104593/1977, 2580/1978,
 40093/1978, 40094/1978, 43094/1978,
 135102/1980, 135103/1980, 152710/1980,
 811/1981, 11908/1981, 18606/1981,
 83006/1983, 138705/1977, 138706/1983,
 138707/1983, 138708/1983, 138709/1983,
 138710/1983, 138715/1983, 23404/1985,
 21109/1986, 37802/1986 和 37803/1986。

在分子中至少含有一个铝—碳键的化合物可以用作作为催化剂组分 (B) 的有机铝化合物, 其实例为下述通式 (I) 和 (II) 的化合物

(I) 通式为 $R_m^7 Al(OR^8)_n H_p X_q^1$ 的有机铝化合物, 通式中, R^7 和 R^8 可以相同或不同, 每一个代表含 1 至 15 个碳原子的烷基, 优选含 1 至 4 个碳原子; X^1 代表卤素原子, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$, $m + n + p + q = 3$ 。

(II) 铝与 I 族金属形成的配合的烷基化物, 其通式为: $M^1 AlR_4^7$, 其中 M^1 代表 Li, Na 或 K, 和 R^7 如上所定义。

通式 (I) 的有机铝化合物的例子如下:

通式为 $R_m^7 Al(OR^8)_{3-m}$ 的化合物, 其中 R^7 , R^8 和 m 如前所定义, m 优选的值为 1, $1 \leq m \leq 3$ 。

通式为 $R_m^7 AlX_{3-m}$ 的化合物, 其中 R^7 , X 和 m 如前所定义, m 优选的值为 $0 < m < 3$ 。

通式为 $R_m^7 AlH_{3-m}$ 的化合物, 其中 R^7 和 m 如前定义, m 优选的

值为 $2 \leq m < 3$ 。

通式为 $R_m^7 Al(OR^8)_n X_q$ 的化合物，其中 R^7 ， R^8 ， m ， n 和 q 如上所定义。

属于 (I) 的有机铝化合物的具体例子包括三烷基铝如三乙基铝和三丁基铝；三链烯基铝如三异戊二烯基铝；二烷基铝烷氧基化物如二乙基乙氧基铝和二丁基丁氧基铝；烷基铝倍半烷氧基化物如乙基倍半乙氧基铝和丁基倍半丁氧基铝；具有平均组成为 $R_{2.5}^7 Al(OR^8)_{0.5}$ 的部分烷氧基化烷基铝；二烷基卤化铝如二乙基氯化铝，二丁基氯化铝和二乙基溴化铝；烷基倍半卤化铝如乙基倍半氯化铝，丁基倍半氯化铝和乙基倍半溴化铝；部分卤代的烷基铝，如烷基二卤化铝如乙基二氯化铝，丙基二氯化铝和丁基二溴化铝；二烷基氢化铝如二乙基氢化铝和二丁基氢化铝；其它部分氢化的烷基铝，如烷基二氢化铝如乙基二氢化铝和丙基二氢化铝；和部分烷氧基化的和卤化的烷基铝如乙基乙氧基氯化铝，丁基丁氧基氯化铝和乙基乙氧基溴化铝。

与 (I) 相似的有机铝化合物，其中两个或多个铝原子通过氧或氮原子连接起来。实例是 $(C_2H_5)_2 AlOAl(C_2H_5)_2$ ， $(C_4H_9)_2 AlOAl(C_4H_9)_2$ ， $(C_2H_5)_2 Al \begin{array}{c} N \\ | \\ C_2H_5 \end{array} Al(C_2H_5)_2$ 和甲基铝噁烷。

属于 (II) 的化合物的实例是 $LiAl(C_2H_5)_4$ 和 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

在这些铝化合物中，优选的是三烷基铝和由两个或多个上述铝化合物结合到一起得到的烷基铝。

在制备本发明的烯烃聚合物催化剂组分过程中，如果需要可以使用电子给体 (C)。这种电子给体 (C) 的实例包括含氧的电子给体

如醇、酚、酮、醛、羧酸、有机或无机酸酯、醚、酰胺酸酐和烷氧基硅烷；含氮电子给体如氨、胺、腈和异氰酸酯；上述多元羧酸酯等。

电子给体 (C) 的具体例子包括含 1 至 18 个碳原子的醇如甲醇、乙醇、丙醇、戊醇、己醇、辛醇、十二烷醇、十八烷醇、油醇、苯甲醇、苯基乙醇、对异丙基苯甲醇、异丙醇和对异丙基苯甲醇；含 6 至 20 个碳原子的酚，任选地含有较低级烷基的酚如苯酚、甲苯酚、二甲苯酚、乙苯酚、丙苯酚、壬基苯酚、对异丙基苯基苯酚和萘酚；含有 3 至 15 个碳原子的酮如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、苯乙酮、二苯酮、苯醌；含 2 至 15 个碳原子的醛如乙醛、丙醛、辛醛、苯甲醛、甲苯甲醛和萘甲醛；含有 2 至 30 个碳原子的有机酸酯如甲酸甲酯、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、氯代乙酸甲酯、二氯代乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丁烯酸乙酯、环己酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸苄基酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙苯甲酸乙酯、对甲氧基苯甲酸甲酯 (methyl anisurate)、马来酸正丁酯、甲基丙二酸二异丁酯、环己二酸二正己酯、 diethyl nadate 、四氢邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二—2—乙基己酯、 γ —丁内酯、 δ —戊内酯、香豆素、2—苯并 [C] 咪喃酮、碳酸乙烯酯；含有 2 至 15 个碳原子的酰氯如乙酰氯、苯甲酰氯、甲苯甲酰氯、对甲氧基苯甲酰氯；含有 2 至 20 个碳原子的醚和二醚，如甲醚、乙醚、异丙醚、丁醚、戊醚、四氢咪喃、苯甲醚、二苯醚和对—盖烷环氧化物；酰胺如乙酰胺、苯甲酰胺和

甲苯甲酰胺；胺如甲胺、乙胺、二乙胺、三丁基胺、哌啶、三苄基胺、苯胺、吡啶、甲基吡啶、四亚甲基二胺；腈如乙腈、苄腈、甲苯基腈；酸酐如乙酸酐、邻苯二甲酸酐和苯甲酸酐等。

具有以下通式(I a) 的有机硅化合物也可用作电子给体(C) :



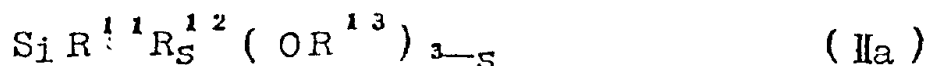
其中 R° 和 R^{10} 为烃基, $0 < r < 4$ 。

通式(I a) 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—邻甲苯基二甲氧基硅烷、双—间甲苯基二甲氧基硅烷、双—对甲苯基二甲氧基硅烷、双—对甲苯基二乙氧基硅烷、双—乙基苯基二甲氧基硅烷、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、正丙基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、甲基甲苯乙氧基硅烷、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、异丁基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙氧基硅烷、三乙氧基氯硅烷、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—降冰片基三甲氧基硅烷、2—降冰片基三乙氧基硅烷、2—降冰片基甲基二甲氧基硅烷、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、等。

在以上化合物中，优选的是三甲基甲氧基硅烷、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、双一对甲苯基二甲氧基硅烷、对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-降冰片基三乙氧基硅烷、2-降冰片基甲基二甲氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷。

而且，具有如下通式(IIa)的有机硅化合物也可用作电子给体(c)：



其中 R^{11} 是环戊基或带有一个烷基的环戊基， R^{12} 是从由烷基、环戊基和带有烷基的环戊基构成的一组基团中选取， R^{13} 是烃基， s 是 $0 \leq s \leq 2$ 的数。

如上定义，上述通式中的 R^{11} 是环戊基或带有烷基的环戊基， R^{11} 的实例包括如2-甲基环戊基、3-甲基环戊基、2-乙基环戊基和2,3-二甲基环戊基。

而且，通式(IIa)的 R^{12} 是烷基、环戊基或带有一个烷基的环戊基， R^{12} 的实例包括如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和己基，和环戊基和烷基取代的环戊基，如 R^{11} 的实例。

而且，通式(IIa)的 R^{13} 是烃基， R^{13} 的实例包括如烷基、环烷基、芳基和芳烃基之类烃基。

在有机硅化合物中，优选使用其中 R^{11} 为环戊基， R^{12} 为烷基或环戊基， R^{13} 为烷基特别是甲基或乙基的有机硅化合物。

有机硅化合物的具体例子包括三烷氧基硅烷如环戊基三甲氧基硅烷，2-甲基环戊基三甲氧基硅烷，2,3-二甲基环戊基三甲氧基硅烷和环戊基三乙氧基硅烷；二烷氧基硅烷如二环戊基二乙氧基硅烷、双(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷、双(2,3-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷和二环戊基二乙氧基硅烷；单烷氧基硅烷如三环戊基甲氧基硅烷、三环戊基乙氧基硅烷、二环戊基甲基甲氧基硅烷、二环戊基乙基甲氧基硅烷、二环戊基甲基乙氧基硅烷、环戊基二甲基甲氧基硅烷、环戊基二乙基甲氧基硅烷和环戊基二甲基乙氧基硅烷，等。

作为电子给体(C)，优选为上述有机羧酸酯和有机硅化合物，特别优选是有机硅化合物。

本发明的预聚合催化剂组分(I)是通过将烯烃聚合催化剂组分(X)用2至5个碳原子的直链 α -烯烃和3-甲基-1-丁烯相继进行预聚合处理而制备的，组分(X)是由上述固体钛催化剂组分(A)、有机铝化合物催化剂组分(B)和如果需要电子给体(C)生成的。如上所述，预聚合处理或者是先用2至5个碳原子的直链 α -烯烃，然后用3-甲基-1-丁烯处理，或者是先用3-甲基-1-丁烯，然后用2至5个碳原子的直链 α -烯烃处理。

在以上两种预聚合处理的任何一种方法中，对于每克聚合催化剂组分(X)的固体部分，含2至5个碳原子的直链 α -烯烃的用量为0.1至300克，优选为1至100克，特别优选为1至50克；对于每克聚合催化剂组分(X)的固体部分，3-甲基-1-丁烯的用量为0.1至100克，优选为1至50克，特别优选为2至50克。

含2至5个碳原子的直链 α -烯烃的具体例子包括乙烯、丙烯、

正丁烯—1 和正戊烯—1。

在预聚合中，所用催化剂的浓度比以后的主要聚合体系中使用的催化剂浓度可以高许多。

在预聚合中最好使固体钛催化剂组分(A)的浓度范围为：每升后述的不活泼烃溶剂中通常含约0.01至200毫摩尔，优选为约0.1至100毫摩尔，特别优选为1至50毫摩尔的钛。

有机铝催化剂组分(B)的用量应使每克固体钛催化剂组分(A)生成0.1至500克，优选为0.3至300克的聚合物。对每摩尔的固体钛催化剂组分(A)中的钛原子，组分(B)需要量通常为约0.1至500摩尔，优选为约1至100摩尔。

根据需要，可以使用电子给体(C)，其用量对每摩尔的固体钛催化剂组分(A)中的钛原子优选为0.1至100摩尔，更优选为1至50摩尔，特别优选为1至10摩尔。

预聚合最好是在温和的条件下于惰性烃介质中加入烯烃和上述催化剂组分进行。

所用的惰性烃介质的实例包括脂肪烃如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油；脂环烃如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷；芳香烃如苯、甲苯、二甲苯；和卤代烃如氯乙烯和氯苯；及其它们的混合物等。在这些惰性烃介质中，脂肪烃是特别优选的。也可以用单体本身作为溶剂或在基本上无溶剂的状态下的预聚合单体。

预聚合的反应温度应使所得聚合物基本上不溶于惰性烃介质中，通常，反应温度为约-20至+100℃，优选为约-20至+80℃，更优选为0至40℃。

在预聚合中可以使用诸如氢之类的分子量控制剂。分子量控制剂

的用量最好使预聚合所得聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 至少约0.2分升/克, 优选约0.5至1.0分升/克(于135°C在+氢化萘中测量)。

预聚合可以是间歇式或连续式进行。而且, 间歇和连续的方法可以结合起来使用。例如, 可以用3-甲基-1-丁烯进行间歇式的预聚合处理, 然后用含2至5个碳原子的直链 α -烯烃进行连续的预聚合处理。

通过将烯烃聚合催化剂组分(X)进行预聚合处理, 无论是先用含2至5个碳原子的直链 α -烯烃然后用3-甲基-1-丁烯, 还是先用3-甲基-1-丁烯然后用含2至5个碳原子的直链 α -烯烃, 由含2至5个碳原子的直链 α -烯烃聚合单元和3-甲基-1-丁烯聚合单元所组成的聚合物组分便在烯烃聚合催化剂组分(X)上形成。

按照本发明, 类似地提出了由下列组分形成的烯烃聚合催化剂:

- (I) 由上述预聚合处理得到的本发明的烯烃聚合催化剂组分,
- (II) 如果需要, 有机铝化合物催化剂组分, 和
- (III) 如果需要, 电子给体。

此处的有机铝化合物组分(II), 可以使用与制备预聚合催化剂组分时相同的有机铝化合物。而且, 也可类似地使用与制备预聚合催化剂组分时所用的电子给体相同的化合物作为电子给体(III)。

然而, 这并不意味着必须使用制备预聚合催化剂组分时所用的相同的化合物来分别作为有机铝化合物催化剂组分(II)和电子给体(III)。

根据本发明, 还提出了在本发明的烯烃聚合催化剂的存在下聚合和共聚合烯烃的聚合方法。

在这种主要聚合中所用烯烃的实例包括含3至20个碳原子的烯

烃如丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。在本发明的方法中，这些烯烃可以单独使用，或结合起来使用。本发明的一个优选实例中是丙烯或1-丁烯进行均聚、或是以丙烯或1-丁烯为主要成分的混合烯烃进行共聚。当使用混合烯烃时，作为主要成分的丙烯或1-丁烯的含量通常至少为50摩尔%，优选为至少为70摩尔%。当用混合烯烃进行共聚合时，可以使用乙烯作为共聚单体。

在这些烯烃进行均聚或共聚中，也可以使用如共轭二烯或非共轭二烯之类的多不饱和化合物作为一种共聚单体。

在本发明的聚合方法中，烯烃的主要聚合通常是在液相或气相中进行的。

当主要聚合是以淤浆反应方式进行时，上面所说的惰性烃可以用作反应溶剂。另外，在反应温度下为液体的烯烃也可以任选用作反应溶剂。

在本发明的聚合方法中，由预聚合得到的烯烃聚合催化剂组分(2)的用量以聚合反应区域的每升体积的Ti原子计，通常为约0.001至0.5毫摩尔，优选约为0.005至0.1毫摩尔。有机铝化合物催化剂组分(II)的用量为：在聚合反应体系中，对于每摩尔的烯烃聚合催化剂组分中的钛原子、有机铝化合物催化剂组分中的金属原子的量，通常为约1至2,000摩尔，优选约5至500摩尔。而且，电子给体(III)的用量对于每摩尔的有机铝化合物催化剂组分(II)的金属原子，通常为约0.001至10摩尔，优选约0.01至2摩尔，特别优选约为0.05至1摩尔。

在主要聚合反应时使用氢可以控制所得聚合物的分子量，并使所得聚合物具有高的熔流速度，此时，在本发明聚合过程中，所得聚合

物的有规立构指数和催化剂的活性并不下降。

在本发明中烯烃的聚合温度最好约为 20 至 200℃，优选约为 50 至 100℃，聚合压力最好为大气压至 100 公斤/厘米²，优选为约 2 至 50 公斤/厘米²。主要聚合可以是间歇的，半连续的或连续的。聚合反应也可以在不同的反应条件下采用两步或多步进行。

由本发明方法制得的烯烃聚合物可以是均聚物，无规共聚物或嵌段共聚物。烯烃聚合物中 3-甲基-1-丁烯聚合单元的含量通常为 10 至 10,000 重量·PPM，优选为 100 至 3,000 重量·PPM，更优选为 100 至 1,000 重量·PPM。

当按照上述方法进行丙烯聚合或丙烯与另一种 α -烯烃进行共聚合时，无论是采用经预聚合处理后含有 3-甲基-1-丁烯聚合单元和含有 2 至 5 个碳原子的直链 α -烯烃聚合单元的本发明烯烃聚合催化剂组分、有机铝化合物 (II) (如果需要) 和电子给体 (III) (如果需要) 形成本发明烯烃聚合催化剂，都能制得具有极好的能见度，良好性能和大的表观堆积密度的丙烯系列聚合物。

这就是说，当采用本发明制备的烯烃聚合催化剂组分进行丙烯聚合或丙烯与另一种 α -烯烃的共聚合时，存在于生成的丙烯系列聚合物中的、由 3-甲基-1-丁烯聚合单元和含 2 至 5 个碳原子的直链 α -烯烃聚合单元构成的聚合组分使得丙烯系列聚合物的球晶大小变小，因此，使所得的丙烯系列聚合物具有极好的能见度。而且，用经预聚合后含 3-甲基-1-丁烯聚合单元和含 2 至 5 个碳原子的直链 α -烯烃聚合单元的烯烃聚合催化剂组分制备的丙烯系列聚合物，比用只含有预聚合的 3-甲基-1-丁烯的烯烃聚合催化剂组分制备的丙烯系列聚合物的颗粒更少被损坏，这可能抑制了聚合物细粉的形成，

因而所得丙烯系列聚合物具有更高的表观堆积密度。

而且，在本发明中，以烯烃聚合催化剂组分（X）的单元量为基础的具有有规立构的聚合物产率很高，这就有可能使催化剂残余物的含量相对减少，特别是聚合物中卤素的含量。结果，这不仅会省去从聚合物中除去催化剂的步骤，而且，当用所得的烯烃聚合物制备模塑制品时，会有效地抑制金属模具出现的生锈问题。

根据本发明，还提供了未拉伸的聚丙烯薄膜，它是在3-甲基-1-丁烯聚合单元含量为10至10,000重量·PPM的按上述方法制备的本发明烯烃聚合催化剂存在下，通过聚合丙烯而制备的，拉伸薄膜是通过拉伸未拉伸薄膜制备的，注塑制品是由聚丙烯制备的。

这些产品按下述顺序叙述。

未拉伸的薄膜可以通过用已知的成型方法如挤压成型或注塑成型将上述聚丙烯（以后称含3-甲基-1-丁烯聚合单元的组合物）制成薄膜。

成型温度至少应使含3-甲基-1-丁烯聚合单元的组合物为熔融状态，最好将该组合物加热至通常为190至300℃进行成型，优选为210至280℃。

由此成型的本发明未拉伸薄膜的厚度通常为10微米至0.3毫米，优选为20微米至0.2毫米。

在通常的组分中，仅仅是将聚（3-甲基-1-丁烯）、聚丙烯等混合起来，以及组分中包含3-甲基-1-丁烯聚合物、聚（3-甲基-1-丁烯）、聚丙烯等，这种聚合都不象在上述含3-甲基-1-丁烯聚合单元的组合物中那样，两种组分没有均匀混合到分子的水平。用这种通常的组分制备具有高透明度的未拉伸薄膜是非常困难

的。

据推测，本发明使用上述3—甲基—1—丁烯聚合组分，使丙烯系列聚合物的球晶大小减小，同时，丙烯聚合单元的结晶速度加速，因此，所得未拉伸薄膜的透明度增加了。这就是说，可能是由于使用了含3—甲基—1—丁烯聚合单元的组合物，减小了丙烯系列聚合物的球晶大小和显著地提高了结晶速度，因此，获得了本发明的具有高透明度的未拉伸薄膜。

本发明未拉伸薄膜具有上述厚度，因此它包括了象薄片一样的薄膜。

由于含3—甲基—1—丁烯聚合单元的组合物中含有上述用量的作为聚合物晶核的3—甲基—1—丁烯聚合单元，因此它的结晶速度快。因而，通过使用这种紧密组分，可能缩短成型周期。

本发明的拉伸薄膜可以通过至少沿纵向和横向的单向拉伸未拉伸薄膜来制备。因此，本发明的拉伸薄膜包括了单轴向拉伸和双轴向拉伸的薄膜。

上述未拉伸薄膜的拉伸温度最好通常为130至200℃，优选为140至190℃。当本发明的拉伸薄膜是双轴向拉伸膜时，在上述的条件下其拉伸的程度通常为20至70倍，优选为40至60倍，对于单轴向拉伸的薄膜，在上述条件下其拉伸的程度通常为2至10倍，优选为2至6倍。

此外，除了按上述方法拉伸所得的未拉伸薄膜制得双轴向或单轴向拉伸薄膜以外，也可以通过吹胀的方法制备本发明拉伸薄膜，该方法是将熔融状态下的含3—甲基—1—丁烯聚合单元的组合物拉伸，同时吹入一种气体如空气。在这种情况下，拉伸的程度通常是4至

50倍，优选为9至16倍。

如此得到的本发明拉伸薄膜尤其是能见度特性优异。据推测，这可能是由于在该组合物中含有3-甲基-1-丁烯聚合单元，它使丙烯系列聚合物的球晶大小变小，同时使聚丙烯的结晶速度较快。

由于本发明的含3-甲基-1-丁烯聚合单元的组合物具有快的结晶速度，这就使制备拉伸薄膜的周期缩短了。

本发明的注塑制品可以通过将含3-甲基-1-丁烯聚合单元的组合物加热到成型温度下进行注塑，该温度至少应使组合物为熔融状态，温度通常为190至300℃，优选为210至280℃。

如上所述，因为本发明上述含有3-甲基-1-丁烯聚合单元的组合物具有极快的结晶速度，所以，由它制备的本发明注塑制品具有高的透明度。

在本发明的上述组合物中可以配合各种稳定剂，制备本发明的上述未拉伸薄膜、拉伸薄膜和注塑制品。

由于优选配合酚类稳定剂，这样可以制得具有极好耐热性、热稳定性和透明度的薄膜和注塑产品，更优选的是配合酚类和有机亚磷酸酯这两种稳定剂，这样可以制得具有特别优异的耐热性、热稳定性和透明度的薄膜和注塑制品。

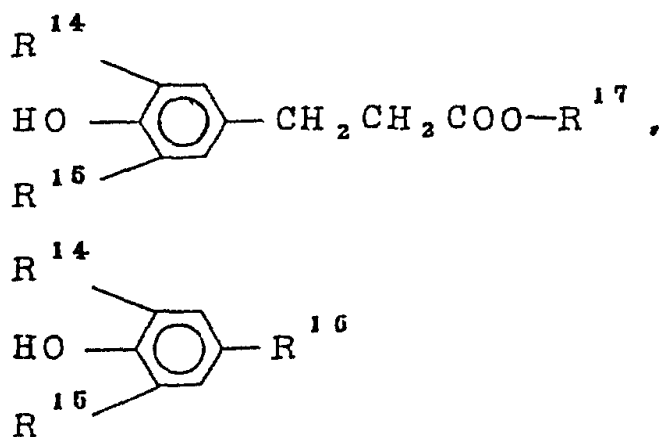
而且，当配合较高级脂肪酸金属盐时，树脂在成型过程中的热稳定性提高了，可塑模性得到改进，同时，抑制了由于催化剂所释放的卤素气体导致的在模机表面上和内部生锈和腐蚀的麻烦。优选的是将上述酚类稳定剂和/或有机亚磷酸酯稳定剂与较高级脂肪酸金属盐同时使用，这是因为使所得的薄膜和注塑制品在可塑模性、透明度和耐热性方面获得了极好的协合效应。

酚类稳定剂的具体例子包括：2, 6—二—叔丁基—4—甲基苯酚, 2, 6—二—叔丁基—4—乙基苯酚, 2, 6—二—环己基—4—甲基苯酚, 2, 6—二—异丙基—4—乙基苯酚, 2, 6—二—叔戊基—4—甲基苯酚, 2, 6—二—叔辛基—4—正丙基苯酚, 2, 6—二—环己基—4—正辛基苯酚, 2—异丙基—4—甲基—6—叔丁基苯酚, 2—叔丁基—2—乙基—6—叔辛基苯酚, 2—异丁基—4—乙基—5—叔己基苯酚, 2—环己基—4—正丁基—6—异丙基苯酚, 苯乙烯改性的混合甲酚, 外消旋— α —生育酚, 叔丁基氢醌, 2, 2'—亚甲基双(4—甲基—6—叔丁基苯酚), 4, 4'—亚丁基双(3—甲基—6—叔丁基苯酚), 4, 4'—硫代双(3—甲基—6—叔丁基苯酚), 4, 4'—硫代双(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〕, 2, 2'—亚乙基双(4, 6—二叔丁基苯酚), 2, 2'—亚丁基双(2—叔丁基—4—甲基苯酚), 1, 1, 3—三(2—甲基—4—羟基—5—叔丁基苄基)丁烷, 三乙二醇双〔3—(3—叔丁基—5—甲基—4—羟基苄基)丙酸酯〕, 1, 6—己二醇双〔3—(3, 5—二叔丁基—4—羟基苄基)丙酸酯〕, 2, 2—硫代二亚乙基双〔3—(3, 5—二叔丁基—4, 4—羟基苄基)丙酸酯〕, N, N'—六亚甲基双(3, 5—二叔丁基—4, 4—羟基—苯丙酰胺), 3, 5—二叔丁基—4—羟基苄基磷酸二乙基酯, 1, 3, 5—三(2, 6—二甲基—3—羟基—4—叔丁基苄基)异氰酸酯, 1, 3, 5—三〔(3, 5—二叔丁基—4—羟基苄基)丙酰—氧乙基〕异氰酸酯, 三(4—叔丁基—2, 6—二甲基—3—羟基苄基)异氰酸酯, 2, 4—双(正辛基硫)—6—

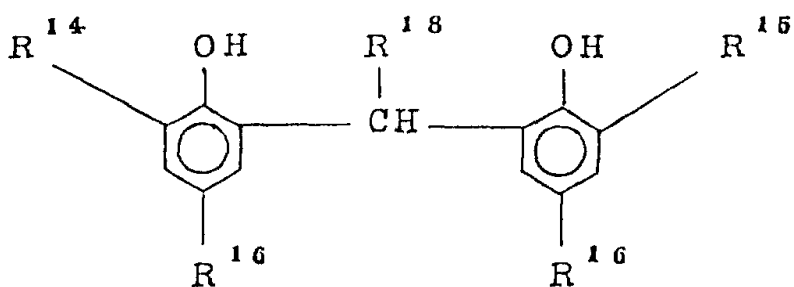
(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪, 四〔亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯〕甲烷, 双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸乙基)钙, 双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸乙基)镍, 双〔3,3-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丁酸〕乙二醇酯, N, N'-双〔3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰〕肼, 2, 2'-乙二酰氨基双〔乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯〕, 双〔2-叔丁基-4-甲基-6-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基-苄基)苯基〕对苯二甲酸酯, 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯, 3,9-双〔1,1-二甲基-2-(β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧)乙基〕-2,4,8,10-四(oxaspiro)-〔5,5〕⁺⁻烷, 2,2-双〔4-(2-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄丙酰基氧基))乙氧基苯基〕丙烷, β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸烷基酯, 等。

当β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸烷基酯用作酚类稳定剂时, 特别优选使用具有18或更少碳原子的烷基酯。

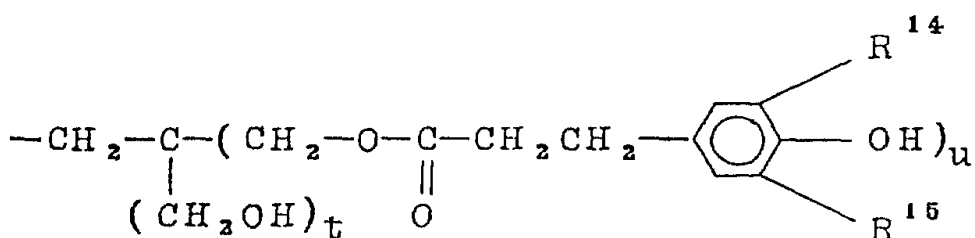
而且, 优选使用具有如下分子结构的酚类稳定剂:



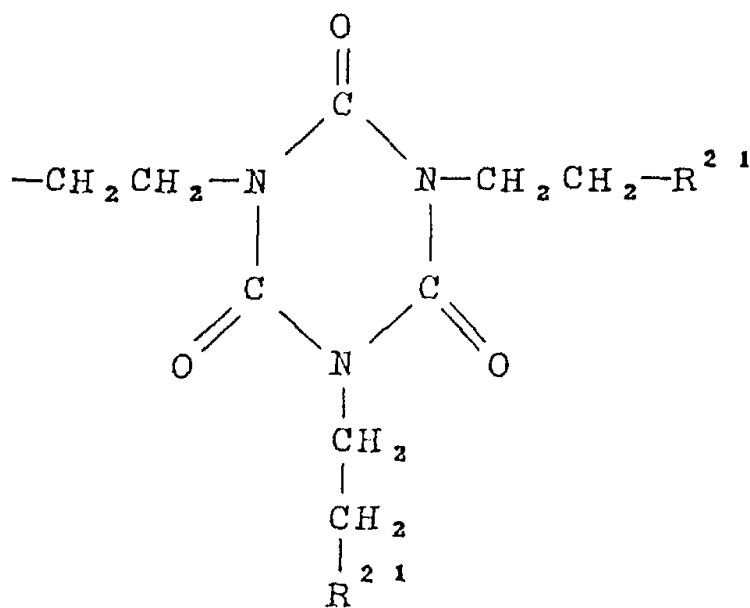
或



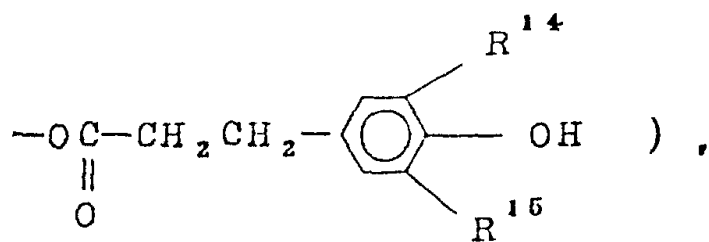
在上面分子式中， R^{18} 代表氢原子或具有 1 至 6 个碳原子的烷基， R^{14} 和 R^{15} 各自代表具有 1 至 6 个碳原子的烷基， R^{16} 代表具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1 至 6 个碳原子的烷氧基，和 R^{17} 代表具有 1 至 22 个碳原子的烷基或下列结构之一：



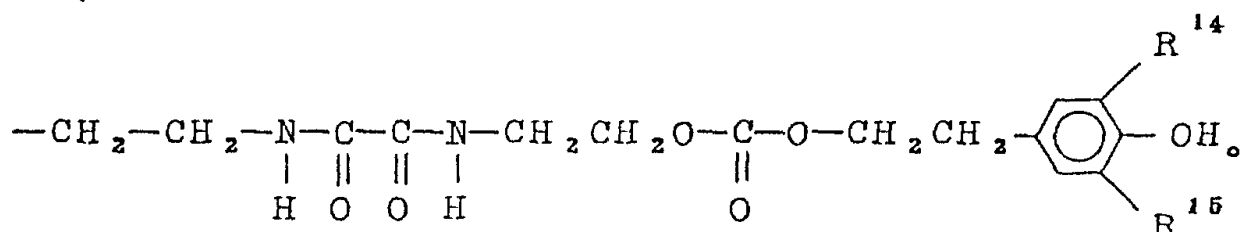
(其中 t 和 u 为 $t + u = 3$ 和 $u = 0, 1, 2$ 或 3 的数)



(其中 R^{21} 代表：



和



其中，优选使用 2, 6-二叔丁基-4-甲基-对甲酚，十八烷酰-β-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯酚)丙酸酯，2, 2'-亚乙基双(3, 6-二叔丁基苯酚)和四〔亚甲基-3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯〕甲烷。

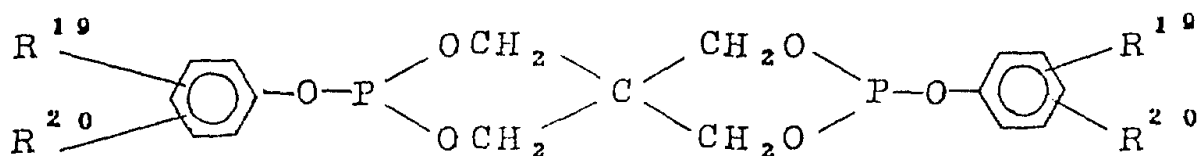
这些酚类稳定剂可以单独使用，或以其混合物形式使用。

亚磷酸酯稳定剂的实例包括：亚磷酸三辛酯，亚磷酸三一十二烷基酯，亚磷酸三一十三烷基酯，亚磷酸三异癸基酯，亚磷酸苯基二异辛基酯，亚磷酸苯基二异癸基酯，亚磷酸苯基二(十三烷基)酯，亚磷酸二苯基异辛酯，亚磷酸二苯基异癸基酯，亚磷酸二苯基十三烷基酯，亚磷酸三苯基酯，亚磷酸三(壬基苯基)酯，亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯，亚磷酸三(丁氧基乙基)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，4, 4'-异亚丙基-二苯酚烷基亚磷酸酯(其中烷基约含 12 至 15 个碳原子)，4, 4'-异亚丙基双(2-叔丁基苯酚)-二(壬基苯基)亚磷酸酯，四(十三烷基)-1, 1, 3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷二亚磷酸酯，四(十三烷基)

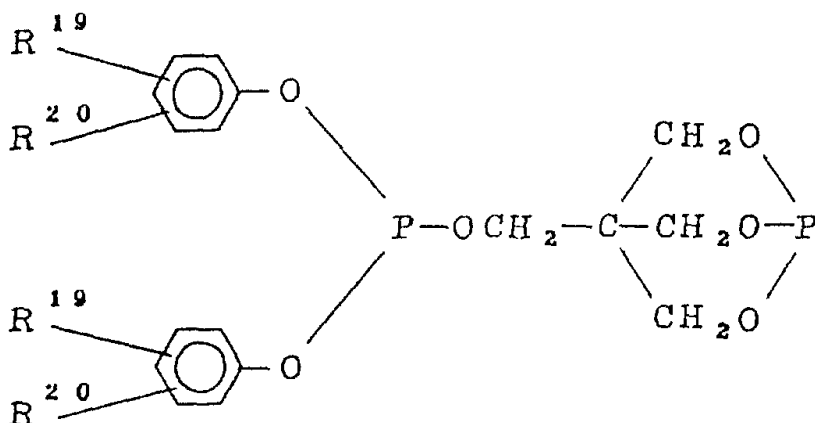
—4, 4'—亚丁基双(3—甲基—6—叔丁基苯酚)二亚磷酸酯, 三(3, 5—二叔丁基—4—羟基苯基)亚磷酸酯, 氢化4, 4'—异亚丙基二苯酚多亚磷酸酯, 双(辛基苯基)双〔4, 4'—亚丁基双(3—甲基—6—叔丁基苯酚)〕, 1, 6—己二醇二亚磷酸酯, 六(十三烷基)—1, 1, 3—三(2—甲基—4—羟基—5—叔丁基苯酚)二亚磷酸酯, 三〔4, 4'—异亚丙基双(2—叔丁基苯酚)〕亚磷酸酯, 三(1, 3—二硬脂酰氧基异丙基)亚磷酸酯, 9, 10—二氢—9—磷菲—10—氧化物, 四(2, 4—二叔丁基苯基)—4, 4'—亚联苯基二亚磷酸酯, 等。

其中, 亚磷酸三(2, 4—二叔丁基苯基)酯, 亚磷酸三(壬基苯基)酯, 和四(2, 4—二叔丁基苯基)—4, 4'—亚联苯基二亚磷酸酯是特别优选的。

而且, 也可以使用下列结构式的亚磷酸酯型稳定剂, 它们是由季戊四醇衍生的:



和



在以上两个式中， $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 代表烷基。

有机亚磷酸酯稳定剂可以单独使用，或结合起来使用。

较高级脂肪酸金属盐的实例包括：含 12 至 40 个碳原子的饱和或不饱和羧酸的碱金属，碱土金属和其它金属的盐类。而且，含 12 至 40 个碳原子的饱和或不饱和羧酸可以带有如羟基的取代基。含 12 至 40 个碳原子的饱和或不饱和羧酸的具体例子包括较高级脂肪酸如硬脂酸，油酸、月桂酸、癸酸、花生四烯酸、棕榈酸、山萘酸、12-羟基硬脂酸和褐煤酸。此外，可能提及的与这些较高级脂肪酸反应形成盐的金属包括碱土金属如镁、钙和钡，碱金属如钠、钾和锂、镉、锌、铝等。

较高级脂肪酸盐的具体例子包括硬脂酸镁，月桂酸镁，棕榈酸镁，硬脂酸钙，油酸钙，月桂酸钙，硬脂酸钡，油酸钡，月桂酸钡，花生四烯酸钡，芝麻油酸钡 (barium benenate)，硬脂酸锌，油酸锌，月桂酸锌，硬脂酸锂，硬脂酸钠，棕榈酸钠，月桂酸钠，硬脂酸钾，月桂酸钾，12-羟基硬脂酸钙，褐煤酸钠，褐煤酸钙，褐煤酸锌等。

在这些较高级脂肪酸金属盐中，含 12 至 35 个碳原子的饱和脂肪酸锌盐是特别优选的。

这些较高级脂肪酸金属盐可以单独使用或结合起来使用。

酚类稳定剂的配合率为 0.01 至 10 重量·%，优选为 0.02 至 0.5 重量·%，特别优选为 0.03 至 0.2 重量·%；有机亚磷酸酯的配合率为 0.01 至 1.0 重量·%，优选为 0.02 至 0.5 重量·%，特别优选为 0.01 至 0.2 重量·%；较高级脂肪酸金属盐的配合率为 0.01 至 1.0 重量·%，优选为 0.02

至 0.5 重量·%，特别优选为 0.03 至 0.2 重量·%（以上分别以成型材料树脂为基准的）。

下面用实施例更详细地阐述本发明，但并不限制本发明。

实施例 1

制备钛催化剂组分 (A)

将无水氯化镁 (7.14 公斤)，37.5 升癸烷和 35.1 升 2-乙基己基醇在 140℃ 加热反应 4 小时，形成均匀溶液。于该溶液中加入 1.67 公斤的苯酐，在 130℃ 将混合物搅拌 1 小时，使苯酐溶于均匀溶液中。

将所得均匀溶液冷至室温，并在 -20℃，3 个小时内滴加到 200 升四氯化钛中。加完后，在 4 个小时内将该混合溶液的温度升至 110℃，温度达到 110℃ 时，加入 5.03 升邻苯二甲酸二异丁基酯。

在该温度下将混合物搅拌 2 小时，反应 2 小时后，趁热过滤收集固体部分，使其再悬浮于 275 升四氯化钛中。使悬浮液在 110℃ 加热反应 2 小时。

反应完后，趁热过滤收集固体部分，用己烷洗涤直至洗出液中检测不到游离的钛化合物。

由上述方法合成的固体钛催化剂组分 (A) 为己烷淤浆，将一部分该催化剂干燥，干燥后的催化剂经过分析表明其含有 2.4 重量·% 钛，5.9 重量·% 氯，1.8 重量·% 镁和 11.6 重量·% 邻苯二甲酸二异丁酯。

预聚合

于用氮气清洗过的反应器中加入纯化的己烷 (100 升)、3 摩

尔三乙基铝和1摩尔(以钛原子计)钛催化剂组分(A)。将该悬浮液的温度维持在15至20℃,并在搅拌下以2130N1/小时的速度的丙烯通入其中达1.5小时。丙烯供料完成之后,将反应器封闭,让残留的丙烯聚合30分钟,加入7摩尔的三乙基铝、5摩尔的三甲基甲氧基硅烷和5.9公斤3-甲基-1-丁烯,在30℃将该混合物搅拌混合3个小时,预聚合3-甲基-1-丁烯。预聚完毕后,用纯化的己烷适当地洗涤所得聚合物。聚合物的分析表明:丙烯的预聚合量为2.8克/克催化剂,3-甲基-1-丁烯为2.4克/克催化剂。

聚 合

在250升聚合反应器中连续进行丙烯均聚。聚合压力和聚合温度分别控制为8公斤/厘米²·表压和70℃,将催化剂化合物即18毫摩尔/小时的三乙基铝,1.8毫摩尔/小时的二环己基二甲氧基硅烷和0.24毫摩尔/小时的钛催化剂组分(A)上预聚合了丙烯和3-甲基-1-丁烯的预聚合催化剂(以钛原子计)向反应器连续供料。将所得的聚丙烯连续出料。

聚丙烯的生成速率平均约为10公斤/小时,聚丙烯中聚(3-甲基-1-丁烯)的含量为140重量·PPM。

生产双轴拉伸薄膜

将100分重量的含聚(3-甲基-1-丁烯)的所得聚丙烯与0.1分重量的硬脂酸钙,0.1分重量的BHT(2,6-二叔丁基羟基甲苯)和0.1分重量的Irganox 1010(由Ciba-Geigy生产的一种抗氧剂;四〔亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基羟基苯基)丙酸酯〕甲烷)作为稳定剂在Henschel混合器中进

行混合，然后，在 220℃ 的捏和温度下于机筒直径为 65 毫米的挤压机中进行造粒。

所得粒子在 280℃ 用机筒直径为 90 毫米的压片压出机，在 30℃ 用冷辊压成 1.5 毫米厚的薄片。用拉幅机型串联双轴拉伸装置将得到的薄片在 145℃ 纵向拉伸 5 倍，然后在 170℃ 于拉幅机中横向拉伸 10 倍，得到厚度约为 30 微米的双轴拉伸薄膜。

薄膜的评价

实施例 1 和 2 和比较例 1 和 2 所得的薄膜用下述评价方法进行评价。

(1) 用肉眼观察的方法评价能见度

将五层厚度均为 30 微米的薄膜叠合在一起，观看透过这些薄膜的萤光灯的光亮，按 5 级评价其能见度感觉，其中 5 为良好，1 为坏的。

(2) 光散射指数 (LSI)

用 Toyo Seiki 有限公司制造的 LSI 测试器测量。

(3) 浊度：按 ASTM D1003 方法进行测量。

(4) 球晶的直径

用立体显微镜 (X100) 测量双轴拉伸之前薄片横截面中球晶的直径。

由于薄片中的球晶的大小较小，双轴拉伸薄膜有助于有较好的能见度。因此球晶的直径可以用作衡量获得良好能见度特性的薄膜的标志。测试结果列于表 1。

实施例 2

预聚合

于氮气清洗过的反应器中加入纯化的己烷(100升), 10摩尔三乙基铝, 10摩尔三甲基甲氧基硅烷, 1摩尔(以钛原子计)钛催化剂组分(A)和10公斤3-甲基-1-丁烯。将所得的悬浮液在20℃搅拌3小时, 预聚合3-甲基-1-丁烯。分析结果表明, 3-甲基-1-丁烯的预聚合量为3.9克/克催化剂。停止搅拌, 沉淀固体部分, 除去上层清液。用己烷洗涤两次该固体, 将总体积调至120升, 加入3摩尔三乙基铝, 然后以2130NL/小时的速度供给丙烯1.5小时, 进行丙烯预聚合。预聚合温度维持在15至20℃。加完丙烯后, 将反应器封闭, 让残余的丙烯聚合30分钟, 用己烷洗涤所得聚合物两次。分析结果表明, 丙烯预聚合量为2.7克/克催化剂。

聚 合

按实施例1相同的方法进行丙烯聚合。结果是在形成的聚丙烯中含有220PPM聚(3-甲基-1-丁烯)。按实施例1相同的方法制备薄膜并进行评价。

结果表示于表1。

对比例 1和2

重复实施例1和2的步骤, 所不同的是不通入丙烯, 省去了丙烯预聚合。结果示于表1。

表 1

实验序号	双轴拉伸薄膜特性						
	PP粉末特性	用肉眼观察	LSI	浊度	薄片	中球晶	M I
	表观堆积密度 (克/毫升)	细粉未含量 (100微米或更小) (重量%)	评价能见度 (%)	(%)	的直径 (微米)	(克/10 分钟)	
实施例 1	0.46	0	5	1.4	0.4	5	2.7
对比例 1	0.21	5.6	—————*				
实施例 2	0.47	0	5	1.2	0.4	4	2.6
对比例 2	0.24	4.8	—————*				

*: 由于聚合困难, 不可能得到制备薄膜所需的聚合物。

实施例 3

预聚合

于氮气清洗过的反应器中加入纯化己烷(100升), 10摩尔的三乙基铝, 10摩尔的三甲基甲氧基硅烷, 1摩尔(以钛原子计)钛催化剂组分(A)和20公斤3-甲基-1-丁烯。在20℃将所得的悬浮液搅拌5小时, 进行3-甲基-1-丁烯的预聚合。分析结果表明, 3-甲基-1-丁烯预聚合量为7.2克/克催化剂。停止搅拌, 使固体部分沉淀, 除去上层清液。用己烷洗涤固体两次, 将总体积调至120升, 加入3摩尔的三乙基铝, 然后以2130NL/小时的速度供给丙烯1.5小时, 进行丙烯预聚合, 预聚合温度维持在15至20℃。供完丙烯后, 将反应器封闭, 让残余的丙烯聚合30分钟, 用己烷将得到的聚合物洗涤两次。分析结果表明, 丙烯聚合单元的预聚合量为2.7克/克催化剂。

聚 合

按实施例1中相同的“聚合”方法, 以约10公斤/小时的平均生成速率制得聚合物。聚丙烯中3-甲基-1-丁烯聚合单元的含量为410重量PPM, MFR为6.4克/10分钟。

实施例4和5

通过调整实施例3中停留时间, 改变生成聚丙烯的速度(以固体催化剂为基准)制得分别含有200重量PPM 3-甲基-1-丁烯聚合单元(实施例4)和含有630重量PPM(实施例5) 3-甲基-1-丁烯聚合单元的聚丙烯。

制备未拉伸薄膜

在Henschel混合器中, 将100分重量所得的含3-甲基-

1-丁烯聚合物单元的组合物与0.1分重量的硬脂酸钙, 0.1分重量的Irganox 1010 [Ciba-Geigy生产的抗氧剂; 四(亚甲基-3-(3', 5'-叔丁基羟基苯基)丙酸酯)甲烷], 0.1分重量的芥酰胺稳定剂和0.1分重量的二氧化硅(Fuji-Davison化学有限公司生产的SYLOID 244[®])相混合, 然后用机筒直径为65毫米的挤压机在捏和温度为220℃下将其造粒。

在240℃, 用机筒直径为65毫米的T-模头成膜装置将所得颗粒挤压, 然后用冷辊在30℃冷却, 得到未拉伸薄膜, 其厚度为25微米。

用下面的评价方法测量和评价该薄膜的特性, 结果列于表2。

实施例6和7

用与实施例3相同的预聚合催化剂, 在70℃, 5公斤/厘米²·表压的条件下进行丙烯和乙烯的无规共聚。在所得的共聚物中, 乙烯的含量为3.0%(重量)和3.2%(重量), 3-甲基-1-丁烯聚合单元的含量为410重量PPM和220重量PPM。按实施例4相同方法得到未拉伸薄膜, 其性能列于表2。

对比例3和4

在实施例3和4中仅丙烯进行预聚合, 没有3-甲基-1-丁烯的预聚合。用如此制得的预聚合催化剂进行聚合。

实施例3至7和对比例3和4的薄膜的评价方法

(1) 用肉眼观察法评价能见度特性

将五层厚度均为25微米的薄膜叠在一起, 观看透过这些薄膜的萤光灯的光亮, 用5个等级评价其能见度感觉, 其中5为良好, 1为坏的。

(2) 光散射指数 (L S.I) 和 (3) 浊度: 按实施例 1 同样的方法测量。

(4) 球晶的直径: 用立体显微镜 (X 100) 测量薄片横截面中的球晶的直径。

由于球晶的大小较小, 薄膜的能见度特性会变得更好。因此, 球晶的直径可作衡量获得良好能见度的薄膜的标志。

(5) 扬氏模量

按照 JIS K 6781 方法, 用 (Instron) 张力测试器在 50 毫米/分的拉伸速度下测量薄膜横向的扬氏模量。

实施例 8

聚 合

在 250 升聚合釜中连续进行丙烯和乙烯的无规聚合。聚合压力和聚合温度分别控制在 5 公斤/厘米²·表压和 70°C。将催化剂组分, 即 1.6 毫摩尔/小时的三乙基铝, 1.6 毫摩尔/小时的二环己基二甲氧基硅烷和 0.24 毫摩尔/小时 (按钛原子计算) 连续向反应器供料, 调节供给氢气和乙烯的量应使得气相中氢气/丙烯比约为 0.07 摩尔/摩尔, 乙烯/丙烯约为 0.03 摩尔/摩尔。

所得聚丙烯的生成速率平均约为 6 公斤/小时。

所得聚丙烯的 MHR 为 7.0 克/10 分钟, 聚丙烯中乙烯含量为 4.7 摩尔%, 3-甲基-1-丁烯聚合单元的含量为 600 重量 P P m。

制备注塑制品

在 Henschel 混合器中, 将 100 分重量的所得含 3-甲基-1-丁烯聚合单元的组合物与 0.1 分重量的硬脂酸钙和 0.1 分重

表 2

实验序号	聚合物	MFR 克/10分钟	3-甲基-1-丁烯聚合物 单元的含量 (重量·PPM)	肉眼 观察	LSI (%)	浊度 (%)	球晶大小 (微米)	扬氏模量 (公斤/厘米 ²)
实施例 3	均聚 (II = 98.2%)	6.4	410	5	2.4	2.8	5	13,000
实施例 4	均聚 (II = 98.3%)	6.3	220	4	2.8	3.0	8	12,500
实施例 5	均聚 (II = 98.3%)	7.1	630	5	2.2	2.7	4	13,100
实施例 6	无规 ($\overline{C_2} = 3.0$ 重量%)	6.6	410	3	3.6	2.9	25	8,000
实施例 7	无规 ($\overline{C_2} = 3.2$ 重量%)	7.7	220	3	3.4	2.9	25	7,700
对比例 3	均聚 (II = 98.2%)	6.6	0	1	5.0	2.9	35	11,000
对比例 4	无规 ($\overline{C_2} = 3.0$ 重量%)	7.3	0	1	4.8	2.9	50	7,500

量的 Irganox 1010 (由 Ciba-Geigy 生产的一种抗氧化剂; 四〔亚甲基—3—(3', 5'—二叔丁基羟基苯基)丙酸酯〕甲烷) 稳定剂相混合, 然后, 在 200 °C 的捏和温度下, 用机筒直径为 65 毫米的挤压机进行造粒。

用直径为 30 毫米的注塑机在树脂温度为 220 °C, 注塑模头温度为 50 °C 将所得颗粒进行注塑, 制得 2 毫米厚的方片。

按以下的评价方法测量和评价方片特性。

结果示于表 3。

评价方片的方法

(1) 浊度: 按 ASTM D 1003 测量。

(2) 起始弯曲弹性模量

按 JIS K 6781 的方法, 在拉伸速度为 50 毫米/分钟 的条件下, 用 (Instron) 张力测试器测量薄膜横向的扬氏模量。

实施例 9 和 10

通过调整实施例 1 的停留时间, 改变聚丙烯的生成速率 (以固体 催化剂为基础), 制得 3—甲基—1—丁烯聚合单元含量分别为 210 重量 P P m (实施例 9) 和 420 重量 P P m (实施例 10) 的聚丙烯。

对比例 5

重复实施例 8 的步骤, 不同的是, 预聚合催化剂的制备是仅用 3 摩尔三乙基铝和 1 摩尔 (以钛原子计) 钛催化剂组分 (A) 进行预聚合 丙烯。

表 3

实验序号	MFR 克/10分钟	乙烯含量 (摩尔%)	3-甲基-1-丁烯 聚合单元的含量 (重量·PPM)	油度 (%)	起始弯曲弹性 模量 (公斤/厘米 ²)
实施例 8	7.0	4.7	600	36	9400
实施例 9	7.6	4.5	210	46	9100
实施例 10	7.2	4.4	420	40	9200
对比例 18	7.0	4.4	0	77	8600