

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
C08F 10/06 C08J 5/18
D01F 6/06

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96117278.9

[45]授权公告日 2002 年 11 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1094946C

[22]申请日 1996. 12. 6 [21]申请号 96117278.9
[30]优先权
[32]1995. 12. 6 [33]DE [31]19545498.7
[73]专利权人 诺沃伦技术控股公司
地址 荷兰海牙
[72]发明人 S·胡夫尔 M·克斯亭
F·兰豪瑟尔 R·A·沃纳
S·希勒特 P·穆勒 J·克斯
[56]参考文献
US4977210A 1990. 12. 11 C08L23/12
审查员 高志纯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54]发明名称 改进的丙烯聚合物
[57]摘要

一种丙烯聚合物,它含有丙烯聚合物(I)另一丙烯聚
合物(II),(I)含有 0-15wt% 的 C₂-C₁₀-烯烃共聚单
元,丙烯聚合物(II)含有 15-80wt% C₂-C₁₀α-烯烃共
聚单元,该丙烯聚合物可由丙烯与 C₂-C₁₀α-烯烃在齐
格勒-纳塔催化体系存在下的两步聚合反应制得,其中,
用作催化剂的载体的硅胶的平均粒径为 5-200μm、初
级微粒平均粒径为 1-10μm、并具有平均直径为 1-
10μm 的空隙或通道,基于整个微粒,这些空隙或通道的
宏观体积比为 5-20%。

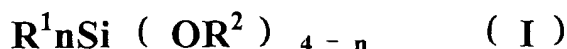
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种丙烯聚合物,它含有 25 - 97wt (重量) % 丙烯聚合物 (I) 和 3 - 75wt % 另一丙烯聚合物 (II), 丙烯聚合物 (I) 含有 0 - 15wt% 的 $C_2 - C_{10} \alpha$ - 烯烃共聚单元, 丙烯聚合物 (II) 含有 15 - 80wt% $C_2 - C_{10} \alpha$ - 烯烃共聚单元, 该丙烯聚合物可由丙烯与 $C_2 - C_{10} \alpha$ -烯烃在齐格勒-纳塔催化体系存在下的两步聚合反应制得, 所述催化体系包括: 含钛固体组分 a), 它含有镁的化合物、卤、作为载体的硅胶和羧酸酯作为给电子化合物; 以及作为助催化剂的铝化合物 b) 和另外的给电子化合物 c); 其中, 在第一步聚合反应中, 在有或者没有 $C_2 - C_{10} \alpha$ - 烯烃存在下, 在温度为 50 - 100 °C、压力为 15 - 40 巴和平均停留时间为 0.5-5 小时的条件下, 使丙烯进行聚合; 随后, 在第二步聚合反应中, 在温度为 30 - 100 °C、压力为 15 - 40 巴和平均停留时间为 0.5-5 小时的条件下, 使丙烯与 $C_2 - C_{10} \alpha$ - 烯烃的混合物聚合到第一步聚合反应得到的丙烯聚合物 (I) 上, 并且, 用作含钛固体组分的载体的硅胶的平均粒径为 5 - 200 μ m、初级微粒平均粒径为 1 - 10 μ m、并具有平均直径为 1 - 10 μ m 的空隙或通道, 基于整个微粒, 这些空隙或通道的宏观体积比为 5 - 20 %。

2.权利要求 1 的丙烯聚合物, 其中, 所用的硅胶具有平均直径为 1 - 5 μ m 的空隙和通道, 基于整个微粒, 这些空隙和通道的宏观体积比为 5 % - 15 %。

3.权利要求 1 或 2 的丙烯聚合物, 其中, 所用的硅胶是已喷雾干燥过的。

4.权利要求 1 的丙烯聚合物, 其中, 所用另外的给电子化合物 c) 是通式 (I) 所示的有机硅化合物



式中, R^1 可相同或不同, 各自为 $C_1 - C_{20}$ 烷基、可带有 $C_1 - C_{10}$ 烷基的 5 - 7 元环烷基或者 $C_6 - C_{20}$ 芳基或芳烷基; R^2 可相同或不同, 各自为 $C_1 - C_{20}$ 烷基; n 为 1、2 或 3。

5.权利要求 1 的丙烯聚合物, 其中, 丙烯聚合物 (I) 是丙烯均聚

物。

6. 权利要求 1 的丙烯聚合物, 其中, 所用 $C_2 - C_{10}\alpha$ -烯烃是乙烯。

7. 一种制备丙烯聚合物的方法, 该丙烯聚合物含有 25 - 97wt (重量) % 丙烯聚合物 (I) 和 3 - 75wt % 另一丙烯聚合物 (II), 丙烯聚合物 (I) 含有 0 - 15wt% 的 $C_2 - C_{10}\alpha$ -烯烃共聚单元, 丙烯聚合物 (II) 含有 15 - 80wt% $C_2 - C_{10}\alpha$ -烯烃共聚单元, 该丙烯聚合物可由丙烯与 $C_2 - C_{10}\alpha$ -烯烃在齐格勒-纳塔催化体系存在下的两步聚合反应制得, 所述催化体系包括: 含钛固体组分 a), 它含有镁的化合物、卤、作为载体的硅胶和羧酸酯作为给电子化合物; 以及作为助催化剂的铝化合物 b) 和另外的给电子化合物 c); 其中, 在第一步聚合反应中, 在有或者没有 $C_2 - C_{10}\alpha$ -烯烃存在下, 在温度为 50 - 100 °C、压力为 15 - 40 巴和平均停留时间为 0.5-5 小时的条件下, 使丙烯进行聚合; 随后, 在第二步聚合反应中, 在温度为 30 - 100 °C、压力为 15 - 40 巴和平均停留时间为 0.5-5 小时的条件下, 使丙烯与 $C_2 - C_{10}\alpha$ -烯烃的混合物聚合到第一步聚合反应得到的丙烯聚合物 (I) 上, 并且, 用作含钛固体组分的载体的硅胶的平均粒径为 5 - 200 μm 、初级微粒平均粒径为 1 - 10 μm 、并具有平均直径为 1 - 10 μm 的空隙或通道, 基于整个微粒, 这些空隙或通道的宏观体积比为 5 - 20 %。

8. 权利要求 7 的方法, 其中, 聚合反应在平均停留时间为 0.5-3 小时的条件下进行。

9. 权利要求 1 - 6 中任一项的丙烯聚合物用作薄膜、纤维和模制品的用途。

改进的丙烯聚合物

技术领域:

本发明涉及一种丙烯聚合物, 它含有 25 - 97wt (重量) % 丙烯聚合物 (I) 和 3 - 75wt % 另一丙烯聚合物 (II), 丙烯聚合物 (I) 含有 0 - 15wt% 的 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃共聚单元, 丙烯聚合物 (II) 含有 15 - 80wt% $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃共聚单元, 该丙烯聚合物可由丙烯与 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃在齐格勒 - 纳塔催化体系存在下的两步聚合反应制得, 所述催化体系包括: 含钛固体组分 a), 它含有镁的化合物、卤、作为载体的硅胶和羧酸酯作为给电子化合物; 以及作为助催化剂的铝化合物 b) 和另外的给电子化合物 c); 其中, 在第一步聚合反应中, 在有或者没有 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃存在下, 在温度为 50 - 100 °C、压力为 15 - 40 巴和平均停留时间为 0.5-5 小时的条件下, 使丙烯进行聚合; 随后, 在第二步聚合反应中, 在温度为 30 - 100 °C、压力为 15 - 40 巴和平均停留时间为 0.5-5 小时的条件下, 使丙烯与 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃的混合物聚合到第一步聚合反应得到的丙烯聚合物 (I) 上, 并且, 用作含钛固体组分的载体的硅胶的平均粒径为 5 - 200 μ m、初级微粒平均粒径为 1 - 10 μ m、并具有平均直径为 1 - 10 μ m 的空隙或通道, 基于整个微粒, 这些空隙或通道的宏观体积比为 5 - 20 %。

此外, 本发明还涉及这些丙烯聚合物的制备方法和它们用作薄膜、纤维和模制品的用途。

背景技术: 齐格勒 - 纳塔催化体系是已知的, 例如公开于 EP - B 014523、EP - A023425、EP - A 045975 和 EP - A 195497 中。这些体系特别是用于 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃的聚合, 并且主要含有: 高价钛的化合物、卤化铝和/或烷基铝, 以及给电子化合物, 特别是硅化合物、醚、羧酸酯、酮和内酯, 给电子化合物即与钛组分一起使用, 又用作助催化剂。

齐格勒 - 纳塔催化剂通常分两步制备。首先制备含钛固体组分, 随

后与助催化剂反应。然后用制得的催化剂进行聚合。

此外, US - A 4857613 和 US - A 5288824 公开了一种齐格勒 - 纳塔催化体系, 它不仅含有含钛固体组分和铝化合物, 而且还含有有机硅烷化合物作为外部给电子化合物。如此制得的催化体系具有很高的活性, 并能得到具有高立构规整性(即高的全同规整性)、低氯含量和良好形态(即低的细粉含量)的丙烯聚合物。

对于丙烯聚合物的某些应用, 需要其具有高的挺度, 并只有很少量可溶于二甲苯中的聚合物和氯。例如, 由丙烯聚合物制备食品用容器时就是这样。US - A 4857613 和 US - A 5288824 中公开的丙烯聚合物不能完全满足上述要求。

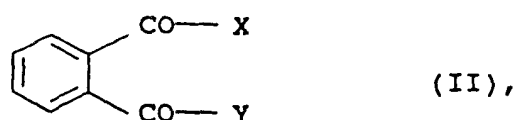
本发明目的是开发一种克服了上述缺点、在 US - A 4857613 和 US - A 5288824 公开的丙烯聚合物基础上进一步改进的丙烯聚合物。

我们已经发现, 本文开始时所述的丙烯聚合物可达到上述目的。
发明内容 本发明的丙烯聚合物可通过在一种齐格勒 - 纳塔催化体系存在下的聚合反应得到, 所述催化体系含有: 含钛固体的组分 a), 它含有镁化合物、卤、作为载体的硅胶和作为给电子化合物的羧酸酯; 以及作为助催化剂的铝化合物 b) 和另外的给电子化合物 c)。

用于制备含钛固体组分 a) 的钛化合物通常是三价钛或四价钛的卤化物或醇盐, 优选钛的氯化物, 特别是四氯化钛。含钛固体组分还含有硅胶作为载体。

在制备含钛固体组分时还使用镁的化合物。适宜镁化合物特别是卤化镁、烷基镁和芳基镁, 以及镁的醇盐和酚盐, 优选二氯化镁、二溴化镁和二(C₁ - C₁₀ 烷基)镁。此外, 含钛固体组分还含有另外的卤, 优选氯或溴。

含钛固体组分 a) 另外还含有给电子化合物, 例如: 一元或多元羧酸, 羧酸酐和羧酸酯, 酮, 醚, 醇, 内酯, 或者有机磷和有机硅化合物, 优选通式(II)所示的邻苯二甲酸衍生物:



式中，X和Y各自为氯原子或 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基，或者一起形成氧。特别优选的给电子化合物是式中X和Y各自为 $C_1 - C_8$ 烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基的式(II)所示邻苯二甲酸酯。

在含钛固体组分中的其它优选给电子化合物是：未取代或取代的3元或4元环烷基-1,2-二羧酸的二酯，以及未取代或取代的二苯酮-2-羧酸的单酯。用于形成上述酯的羟基化合物是常用于酯化反应中的醇，例如 $C_1 - C_{15}$ 链烷醇、可带有 $C_1 - C_{10}$ 烷基的 $C_5 - C_7$ 环烷醇以及 $C_6 - C_{10}$ 酚。

含钛固体组分可由已知方法制备，例如可参见EP-A 45975、EP-A 45977、EP-A 86473、EP-A 171200、GB-A 2111066、US-A 4857613和US-A 5288824。

在制备含钛固体组分a)时，优选采用下述两步法：

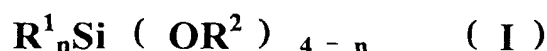
在第一步中，首先使作为载体的细碎硅胶(SiO_2)与含镁化合物在液态烷烃中的溶液反应，所述硅胶的平均粒径为 $5-200\mu m$ 、优选 $20 - 70\mu m$ ，孔体积为 $0.1-10cm^3/g$ 、优选 $1.0-4.0 cm^3/g$ ，比表面积为 $10 - 1000 m^2/g$ 、优选 $100 - 500 m^2/g$ ，之后将该混合物在 $10 - 120^\circ C$ 搅拌0.5-5小时，每摩尔载体优选使用0.1-1摩尔镁化合物。然后，在不断搅拌下加入至少2倍、优选至少5倍摩尔过量(基于含镁化合物)的卤气或卤化氢、优选氯气或氯化氢。给30-120分钟后，将该反应产物在 $10 - 150^\circ C$ 与 $C_1 - C_8$ 链烷醇(优选乙醇)以及三价钛或四价钛的卤化物或醇盐(特别是四氯化钛)以及给电子化合物混合。混合时，相对于每摩尔第一步得到的固体中的镁，使用1-5摩尔三价钛或四价钛和0.01-1摩尔、优选0.2-0.6摩尔给电子化合物。将该混合物在 $10 - 150^\circ C$ 搅拌至少30分钟，随后过滤出制得的固体，用 $C_7 - C_{10}$ 烷基苯、优选用乙苯洗涤。

在第二步中，将在第一步中得到的固体在 $100 - 150^\circ C$ 用过量四氯化钛或过量四氯化钛在惰性溶剂、优选烷基苯中的溶液浸取至少1小时，所述溶剂含有至少5wt%的四氯化钛。然后用液态烷烃洗涤产物，直至洗涤液中四氯化钛的含量低于2wt%。

将上述方法制得的含钛固体组分与助催化剂一起用作齐格勒-纳塔催化体系。适宜助催化剂的一个示例是铝化合物 b)。

适于用作助催化剂的铝化合物 b) 是三烷基铝以及其中的烷基被烷氧基或卤原子如氯或溴代替的化合物。优选 $C_1 - C_8$ 烷基的三烷基铝，如三甲基铝、三乙基铝和甲基二乙基铝。

优选的是，助催化剂不仅使用铝化合物 b)，而且还使用给电子化合物 c)，c) 例如是：一元或多元羧酸，羧酸酐和羧酸酯，酮，醚，醇，内酯，或者有机磷和有机硅化合物，优选通式 (I) 所示的有机硅化合物



式中

R^1 可相同或不同，为 $C_1 - C_{20}$ 烷基、可带有 $C_1 - C_{10}$ 烷基的 5 - 7 元环烷基或者 $C_6 - C_{20}$ 芳基或芳烷基； R^2 可相同或不同，为 $C_1 - C_{20}$ 烷基； n 为 1、2 或 3。特别优选式中的 R^1 为 $C_1 - C_8$ 烷基或 5 - 7 元环烷基， R^2 为 $C_1 - C_4$ 烷基， n 为 1 或 2。

在这些化合物中，特别优选二甲氧基二异丙基甲硅烷、二甲氧基异丁基异丙基甲硅烷、二甲氧基二异丁基甲硅烷、二甲氧基二环戊基甲硅烷、二甲氧基异丁基仲丁基甲硅烷、二乙氧基异丙基仲丁基甲硅烷、二乙氧基二环戊基甲硅烷和二乙氧基异丁基异丙基甲硅烷。

各种化合物 b) 和 (如需要) c) 可单独或者以两种组分的混合物用作助催化剂。

根据本发明，用于含钛固体组分 a) 中的硅胶是平均粒径为 5-200 μm 、优选 20 - 70 μm ，初级微粒的平均粒径为 1 - 10 μm 、优选 1 - 5 μm 的细碎硅胶。这里所述的初级微粒是 SiO_2 水凝胶研磨 (可能是适宜的筛选后) 得到的多孔、颗粒状硅胶微粒。

此外，本发明所用的细碎硅胶具有平均直径为 1 - 10 μm 、特别是 1 - 5 μm 的空隙或通道，基于整个微粒，这些空隙或通道的宏观体积比为 5 % - 20 %、特别是 5 % - 15 %。细碎硅胶还具有 0.1-10 cm^3/g 、优选 1.0-4.0 cm^3/g 的孔体积和 10 - 1000 m^2/g 、优选 100 - 500 m^2/g 的比表面积。

由于细碎硅胶中存在空隙或通道，活性催化剂组分在该载体材

料中的分布显著改善。此外，含有这种空隙和通道的材料对扩散控制的单体和助催化剂的供应也有有利影响，从而有利于聚合反应动力学。这种细碎硅胶可将磨碎的、适宜筛选的 SiO_2 水凝胶与水或脂肪醇混成的浆液喷雾干燥而制备。但是，这种细碎硅胶也是可商购的。

硅胶的存在量使得在含钛固体组分 a) 中，相对于每摩尔的硅胶存在有 0.1-1.0 摩尔、特别是 0.2-0.5 摩尔的镁化合物。

助催化剂化合物 b) 和 c) 可依次或同时作用于含钛固体组分 a) 上。这通常在 0 - 150 °C、特别是 20 - 90 °C 以及 1 - 100 巴、特别是 1 - 40 巴的压力下进行。

助催化剂 b) 和 c) (如果使用的话) 的优选用量使得铝化合物中的铝与含钛固体组分 a) 中的钛的原子比为 10: 1 至 800: 1、特别是 20: 1 至 200: 1，并且铝化合物与用作助催化剂的给电子化合物 c) 的摩尔比为 1: 1 至 250: 1、特别是 10: 1 至 80: 1。

本发明丙烯聚合物的制备可在用于 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ α -烯烃的间歇或连续 (优选) 聚合的常规反应器中进行，例如采用悬浮聚合法或优选的气相聚合法。适宜反应器包括含有细碎聚合物的固定床的连续操作的搅拌反应器，细碎聚合物的固定床由适宜搅拌装置推动。反应当然也可以在串联的多个反应器中进行。

本发明丙烯聚合物含有 25 - 97wt% 丙烯聚合物 (I) 和 3 - 75wt% 另一丙烯聚合物 (II)，(I) 含有 0 - 15wt% $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ α -烯烃共聚单元，(II) 含有 15 - 80wt% $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ α -烯烃共聚单元。优选的是，丙烯聚合物含有 35 - 95wt% 丙烯聚合物 (I) 和 5 - 65wt% 另一丙烯聚合物 (II)，(I) 含有 0 - 12wt% $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ α -烯烃共聚单元，(II) 含有 20 - 75wt% $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ α -烯烃共聚单元。特别优选的是，丙烯聚合物含有 40 - 93wt% 丙烯聚合物 (I) 和 7 - 60wt% 另一丙烯聚合物 (II)，(I) 含有 0 - 9wt% $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ α -烯烃共聚单元，(II) 含有 25 - 70wt% $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ α -烯烃共聚单元。也优选使用其中的丙烯聚合物 (I) 是丙烯均聚物的丙烯聚合物。

在本发明中，共聚合的 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃特别是乙烯、丙烯、1 - 丁烯、1 - 戊烯、1 - 己烯或1 - 辛烯，或者它们的混合物，特别优选乙烯或1 - 丁烯。

制备本发明丙烯聚合物的方法 - 它同样是本发明的一个方面 - 是，首先在第一步聚合反应中制备丙烯聚合物 (I)，然后在第二步聚合反应中制备丙烯聚合物 (II)。

在第一步聚合反应中，使丙烯和 (如使用的话) 适宜 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃在压力为 15 - 40 巴、温度为 50 - 100 $^{\circ}\text{C}$ 和反应混合物的平均停留时间为 0.5-5 小时的条件下聚合。在制备丙烯聚合物 (I) 时，优选压力为 20 - 35 巴、温度为 60 - 90 $^{\circ}\text{C}$ 和平均停留时间为 0.5-3 小时。在本发明中，优选选择第一步聚合反应的反应条件，使得每摩尔铝组分形成 0.05-2kg 丙烯聚合物 (I)。此时使用的 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃特别是乙烯或1 - 丁烯或它们的混合物，这样丙烯聚合物 (I) 是一种共聚物。在这种情况下，在制备丙烯聚合物 (I) 时，丙烯与共聚单体聚合时的丙烯与共聚单体的分压比为 10: 1 至 1000: 1、特别是 15: 1 至 500: 1。如果丙烯用作 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃，得到的丙烯聚合物 (I) 是丙烯均聚物。

反应完成后，将形成的丙烯聚合物 (I) 与催化剂从第一反应阶段取出，并加到第二反应阶段中，制备丙烯聚合物 (II)。

在第二步聚合反应中，在丙烯聚合物 (I) 的存在下，使丙烯与一种或多种 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃在压力为 15 - 40 巴、温度为 30 - 100 $^{\circ}\text{C}$ 和反应混合物的平均停留时间为 0.5-5 小时的条件下聚合。此时优选压力为 10 - 25 巴、温度为 40 - 70 $^{\circ}\text{C}$ 和平均停留时间为 0.5-3 小时。在第二步聚合反应中，压力通常比第一步聚合反应的压力低至少 7 巴、优选至少 10 巴。使用的 $C_2 - C_{10}$ α - 烯烃特别优选乙烯或1 - 丁烯或它们的混合物。为制备丙烯聚合物 (II)，丙烯与共聚单体共聚合时丙烯与共聚单体的分压比设定为 0.5: 1 至 20:1、特别是 0.5: 1 至 15: 1。此外，应小心选择聚合反应条件，以确保第一步聚合反应中反应的单体与第二步聚合反应中反应的单体的重量比为 0.5: 1 至 20: 1、特别是 0.6: 1 至 10: 1。

在第二步聚合反应中，通过加入适宜量的 $C_1 - C_8$ 链烷醇、特别是

异丙醇，可以调节共聚单体在聚合物链中的掺入。

通过加入常用的调节剂如氢气，可在很宽范围内控制和调整本发明丙烯聚合物的分子量。此外，还可以同时使用惰性溶剂如甲苯或己烷、惰性气体如氮气或氢气和少量聚丙烯粉末。本发明丙烯聚合物的分子量（数均）优选为 20000 - 500000，在 230 °C 和 2.16kg 载荷下的熔流指数（DIN 53 735）为 0.1-100 克/10 分钟、特别是 0.5-50 克/10 分钟。

与已知的丙烯聚合物相比，本发明丙烯聚合物的二甲苯可溶物的量明显减少，即它们具有改进的立构规整性和更高的挺度。此外，它们还降低了氯含量。与已知方法相比，用于制备这些丙烯聚合物的方法的生产率明显提高。

由于具有良好的机械性能，本发明丙烯聚合物特别适于制备薄膜、纤维和模制品。

具体实施方式 实施例 1 - 6 和对比例 A - F

实施例 1

a) 含钛固体组分（1）的制备

在第一步中，将粒径为 20 - 45 μm 、孔体积为 1.5 cm^3/g 和比表面积为 260 m^2/g 的细碎硅胶（ SiO_2 ）与正丁基辛基镁在正庚烷中的溶液混合，每摩尔 SiO_2 使用 0.3 摩尔的镁化合物。此外，该细碎硅胶的初级微粒平均粒径为 3 - 5 μm 并具有直径为 3 - 5 μm 的空隙和通道，基于整个微粒，这些空隙和通道的宏观体积比为约 15 %。将该混合物在 95 °C 搅拌 45 分钟，然后冷却至 20 °C，然后通入 10 倍摩尔量（基于有机镁化合物）的氯化氢。60 分钟后，在连续搅拌下，将反应产物与 3 摩尔乙醇（相对于每摩尔镁）混合。将该混合物在 80 °C 搅拌 0.5 小时，随后与 7.2 摩尔四氯化钛和 0.5 摩尔邻苯二甲酸二正丁酯（均基于 1 摩尔的镁）混合。之后将该混合物在 100 °C 搅拌 1 小时，过滤出形成的固体，用乙苯洗涤数次。

将上述方法得到的固体产物用浓度为 10 %（体积）的四氯化钛在乙苯中的溶液在 125 °C 浸取 3 小时。然后从浸取液中滤出固体产物，用正庚烷洗涤，直到洗涤液中仅含有 0.3wt % 的四氯化钛为止。

该含钛固体组分含有 3.5wt % Ti、7.4wt%Mg 和 28.2wt%Cl。

用 Coulter Counter 分析仪测定粒径（硅胶微粒的粒径分布），根据 DIN 66131 的氮吸附法或根据 DIN 66133 的汞孔度计法测量孔体积和比表面积。用扫描电镜或电子探针微观分析法测量初级微粒平均粒径、空隙和通道的直径和它们的宏观体积比，均对硅胶微粒的表面和横切面进行研究。

b)聚合反应

在两个串联的立式搅拌气相反应器中制备丙烯聚合物，两个反应器的可利用容积均为 200 升，以氢气作为分子量调节剂。两个反应器都含有搅拌的细碎聚合物固定床。

向第一个气相反应器中加入气态丙烯，并在表 1 所示温度和压力条件下连续聚合。反应的平均停留时间为约 1.5 小时，使用 1.7 克/小时含钛固体组分 a)以及 120 毫摩尔/小时三乙基铝和 10 毫摩尔/小时二甲氧基异丁基异丙基甲硅烷作为助催化剂。

上述气相聚合反应结束后，随后将得到的丙烯均聚物和仍具有活性的催化剂组分一起转移到第二个气相反应器中。在表 1 所示条件下（压力，温度，丙烯与乙烯的分压比，第一步聚合反应中反应的单体与第二步聚合反应中反应的单体的重量比），在异丙醇作为调节剂的存在下，使丙烯与乙烯的混合物连续聚合到该丙烯均聚物上，平均停留时间为约 1.5 小时。采用与第一个反应器中相同的催化剂。

对比例 A

采用类似于实施例 1 的方法，首先在第一个反应器中制备丙烯均聚物，然后转移至第二个反应器中，将丙烯与乙烯的混合物聚合到丙烯均聚物上。反应条件类似于实施例 1，但使用含有具有下列性能的硅胶的含钛固体组分 a):

粒径:	20 - 45 μ m
孔体积:	1.8cm ³ /g
比表面积:	325m ² /g
基于整个微粒，空隙和通道的比	< 1.0%

实施例 2 - 4

如表 1 所示, 改变第一步中反应的单体与第二步中反应的单位的重量比。

对比例 B - D

重复实施例 2 - 4 的操作, 但使用的催化体系中的含钛固体组分 a) 含有具有下列性能的硅胶微粒:

粒径:	20 - 45 μ m
孔体积:	1.8cm ³ /g
比表面积:	325m ² /g
基于整个微粒, 空隙和通道的比	< 1.0%

反应条件列于下表 1 中。

表 1
反应条件

	实施例 1	对比例 A	实施例 2	对比例 B	实施例 3	对比例 C	实施例 4	对比例 D
聚合步骤 1:								
压力 [巴]	30	30	32	32	30	30	30	30
温度 [°C]	80	80	80	80	80	80	80	80
聚合步骤 2:								
压力 [巴]	20	20	20	20	23	23	20	20
温度 [°C]	70	70	70	70	70	70	70	70
丙烯与乙烯的分压比	1.8	1.8	2.2	2.2	2.25	2.25	2.2	2.2
第 1 步反应的单体与 第 2 步反应的单体的 重量比	8.5	8.5	4.0	4.0	1.7	1.7	1.1	1.1
异丙醇的用量 [毫摩尔/小时]	254	180	145	103	65	42	27	15

下表 2 给出了根据本发明的实施例 1 - 4 和对比例 A - D 两个聚合反应步骤 1 和 2 中的生产率以及得到的丙烯聚合物的下列性能：二甲苯可溶物的比例（立构规整性的量度），熔流指数，挺度（G 模量），冲击韧度，- 20 ℃ 和 - 40 ℃ 下的缺口冲击韧度，以及氯含量。

表 2 中的结果表明，与对比例 A - D 相比，根据本发明的实施例 1 - 4 显著提高了生产率，制得的丙烯聚合物改进了挺度，降低了二甲苯可溶物的量和氯含量。

表 2：制得的丙烯聚合物的性能

	实施例 1	对比例 A	实施例 2	对比例 B	实施例 3	对比例 C	实施例 4	对比例 D
聚合步骤 1:								
二甲苯可溶物的比例[%]	1.1	2.3	1.0	1.9	0.9	1.7	1.0	1.8
聚合步骤 2:								
熔流指数 [g/10 min.] ^{a)}	15.3	15.0	2.1	2.2	3.7	3.5	2.1	1.8
挺度 (G 模量) [N/mm ²] ^{b)}	950	873	590	523	425	350	325	273
- 20 ℃ 的 冲击韧性 [kJ/m ²] ^{c)}			0% 断裂	0% 断裂	0% 断裂	0% 断裂	0% 断裂	0% 断裂
- 20 ℃ 的缺口 冲击韧性 [kJ/m ²]			7.0	6.9	0% 断裂	0% 断裂	0% 断裂	0% 断裂
- 40 ℃ 的缺口 冲击韧性 [kJ/m ²]			4.8	4.6	9.8	9.4	0% 断裂	0% 断裂

表 2 (续)

	实施例 1	对比例 A	实施例 2	对比例 B	实施例 3	对比例 C	实施例 4	对比例 D
氮含量 [ppm]	12	21	13	23.8	8.3	13.3	10.2	15.2
生产率[克聚合物 /克含钛固体组分]	23500	13600	21700	12000	34100	21500	27700	18700

a) 230 °C 和 2.16kg 下, 根据 DIN53 735 ;
根据 DIN53 453

b) 根据 DIN53 445 ;

c)

实施例 5 和 6

为制备由两种丙烯共聚物 (I) 和 (II) 组成的丙烯聚合物, 使用与实施例 1 相同的催化体系和反应器。

在这些实施例中, 在第一步聚合反应中, 在表 3 所示条件下使丙烯与乙烯的混合物聚合, 平均停留时间为 1.5 小时。然后在第二步聚合反应中, 在表 3 所示条件下, 用异丙醇作调节剂, 平均停留时间为 1.5 小时, 使丙烯与乙烯的混合物聚合到丙烯共聚物 (I) 上。

对比例 E 和 F

重复实施例 5 和 6 的操作, 但使用的催化体系中的含钛固体组分 a) 含有具有下列性能的硅胶微粒:

粒径:	20 - 45 μ m
孔体积:	1.8cm ³ /g
比表面积:	325m ² /g
基于整个微粒, 空隙和通道的比	< 1.0%
反应条件列于下表 3 中。	

表 3 反应条件

	实施例 5	对比例 E	实施例 6	对比例 F
聚合步骤 1:				
丙烯与乙烯的分压比	98	98	98	98
压力 [巴]	25	25	28	28
温度 [°C]	80	80	70	70
聚合步骤 2:				
压力 [巴]	15	15	20	20
温度 [°C]	70	70	80	80
丙烯与乙烯的分压比	1.5	1.4	2.2	2.2
第 1 步反应的单体与第 2 步反应的单体的重量比	5.1	5.0	1.35	1.30
异丙醇的毫摩尔数与铝组分的毫摩尔数之比	1.7	1.2	0.4	0.3

下表 4 给出了根据本发明的实施例 5 和 6 以及对比例 E 和 F 的下列数据：丙烯共聚物（I）或（II）的熔流指数、共聚合的乙烯的含量以及二甲苯可溶物的比例。表 4 还给出了丙烯聚合物的下列数据：生产率，挺度（G 模量），冲击韧度，- 20℃和 - 40℃下的缺口冲击韧度，以及氯含量。

与对比例 E 和 F 相比，根据本发明的实施例 5 和 6 明显提高了生产率，得到的丙烯聚合物改进了挺度，降低了二甲苯可溶物的量和氯含量。

表 4：制得的丙烯聚合物的性能

	实施例 5	对比例 E	实施例 6	对比例 F
聚合步骤 1:				
共聚合的乙烯的含量[wt%]	1.0	1.8	2.7	2.5
熔流指数 [g/10 min.] ^{a)}	9.4	9.7	5.1	5.2
二甲苯可溶物的比例[wt%]	2.4	3.3	4.1	5.7
聚合步骤 2:				
熔流指数 [g/10 min.] ^{a)}	8.3	8.1	1.7	1.6
挺度 (G 模量) [N/mm ²] ^{b)}	590	530	265	213
- 20 °C 的冲击韧度 [kJ/m ²] ^{c)}	0% 断裂	0% 断裂	0% 断裂	0% 断裂
- 20 °C 的缺口冲击韧度 [kJ/m ²] ^{c)}	2.3	2.1	0% 断裂	0% 断裂
- 40 °C 的缺口冲击韧度 [kJ/m ²] ^{c)}	2.1	1.8	16.1	15.6
共聚合的乙烯的含量[wt%]	14.7	15.0	28.1	27.9
二甲苯可溶物的比例[wt%]	13	15	38	42
生产率[克聚合物/克含钛固体组分]	30000	21300	30200	20800
氯含量 [ppm]	9.4	13.4	9.3	13.7

a) 230 °C 和 2.16kg 下, 根据 DIN53 735 ;
根据 DIN53 453

b) 根据 DIN53 445 ;

c)