

[51] Int. Cl.⁷

C08F 4/645

C08J 5/18

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94119873.1

[11]授权公告号 CN 1053199C

[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 侯天军

[32]1993.12.7 [33]JP [31]306711/1993

[32]1994.4.21 [33]JP [31]083004/1994

[73]专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 江原健 水沼考二 佐佐木俊夫

若松和气 木村纯一 小畑洋一

[56]参考文献

CN1045400 1990. 9. 19

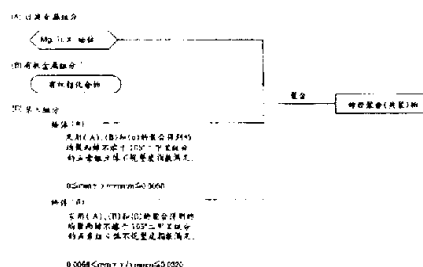
US5023223 1991. 6.11

审查员 曹宪鹏

权利要求书 6 页 说明书 40 页 附图页数 1 页

[57]摘要

本发明提供了一种烯烃聚合催化剂,它由(A)固体催化剂组分、(B)有机铝化合物和(C)至少两种给电子化合物(α)和(β)组成,以及使用该催化剂体系制得的用于制备双轴拉伸薄膜的聚丙烯。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种制备烯烃聚合物的方法,它包括使用由下列组分组成的烯烃聚合催化剂使烯烃均聚合或共聚合:

(A)含有镁、钛、卤素和给电子化合物作基本成分的固体催化剂组分,

(B)有机铝化合物,和

(C)包括给电子化合物(α)和给电子化合物(β)的两种给电子化合物,条件是:使用给电子化合物(α)以及上述固体催化剂组分(A)和有机铝化合物(B)进行聚合制得的均聚丙烯不溶于105℃二甲苯级分的五素组立体不规整度指数(mmrr/mmmm)满足下列条件:

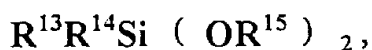
$$0 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0068,$$

使用给电子化合物(β)以及上述固体催化剂组分(A)和有机铝化合物(B)进行聚合制得的均聚丙烯不溶于105℃二甲苯级分的五素组立体不规整度指数满足下列条件:

$$0.0068 < \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0320;$$

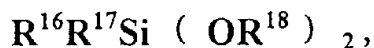
其中:

所述给电子化合物(α)是下式所示的有机硅化合物



式中, R^{13} 表示其中与Si相连的碳原子是二级或三级碳原子的 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 烷基, R^{14} 和 R^{15} 各自独立地表示 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基,

所述给电子化合物(β)是下式所示的有机硅化合物,



式中, R^{16} 表示直链 $C_1 - C_6$ 烷基, R^{17} 表示甲基, R^{18} 表示甲基; 并且

在催化体系中摩尔比 Z/X 满足下列条件:

$$Z/X \geq 0.01$$

式中, Z 表示给电子组分 (C) 的进料速度, X 表示有机铝化合物 (B) 的进料速度。

2. 一种由下列组分组成的烯烃聚合催化剂:

(A) 含有镁、钛、卤素和给电子化合物作基本成分的固体催化剂组分,

(B) 有机铝化合物, 和

(C) 包括给电子化合物 (α) 和给电子化合物 (β) 的两种给电子化合物, 条件是: 使用给电子化合物 (α) 以及上述固体催化剂组分 (A) 和有机铝化合物 (B) 进行聚合制得的均聚丙烯不溶于 105 °C 二甲苯级分的五素组立体不规整度指数 (mmrr/mmmm) 满足下列条件:

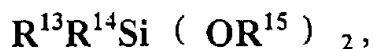
$$0 \leq \text{mmrr/mmmm} \leq 0.0068,$$

使用给电子化合物 (β) 以及上述固体催化剂组分 (A) 和有机铝化合物 (B) 进行聚合制得的均聚丙烯不溶于 105 °C 二甲苯级分的五素组立体不规整度指数满足下列条件:

$$0.0068 < \text{mmrr/mmmm} \leq 0.0320;$$

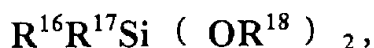
其中:

所述给电子化合物 (α) 是下式所示的有机硅化合物



式中， R^{13} 表示其中与Si相连的碳原子是二级或三级碳原子的 $C_3 - C_{20}$ 烷基， R^{14} 和 R^{15} 各自独立地表示 $C_1 - C_{20}$ 烷基，

所述给电子化合物(β)是下式所示的有机硅化合物，



式中， R^{16} 表示直链 $C_1 - C_6$ 烷基， R^{17} 表示甲基， R^{18} 表示甲基；并且

在催化体系中摩尔比 Z/X 满足下列条件：

$$Z/X \geq 0.01$$

式中， Z 表示给电子组分(C)的进料速度， X 表示有机铝化合物(B)的进料速度。

3.根据权利要求1的方法，其中，使用所述烯烃聚合催化剂进行聚合得到的丙烯聚合物是一种适用于制备双轴拉伸薄膜的聚丙烯，所述聚丙烯具有以下特征：

可溶于23℃萘烷级分的量为3.0-10.0%（重量），

当施加110Hz的振动时，聚丙烯表现出 1.0×10^9 达因/cm²的复数弹性模量的温度范围为134℃ - 152℃，和

在230℃的熔流速度(MFR)为0.5 - 10.0g/10分钟。

4.根据权利要求1的方法，其中，含于固体催化剂组分(A)中的给电子化合物选自有机酸和无机酸的酯以及醚。

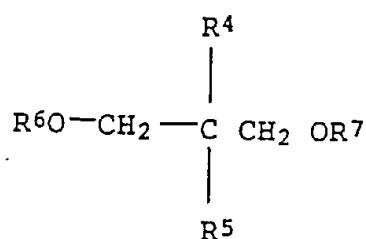
5.根据权利要求4的方法，其中，所述有机酸的酯是一元羧酸或多元羧酸的酯。

6.根据权利要求4的方法，其中，所述酯是无机酸的酯，并且是至少一种下式所示的硅化合物



式中， R^2 表示 $C_1 - C_{20}$ 烷基或氢原子， R^3 表示 $C_1 - C_{20}$ 烷基， n 表示满足式 $0 \leq n \leq 4$ 的数。

7.根据权利要求4的方法，其中，含于固体催化剂组分中的给电子化合物是醚，并且是至少一种下式所示的二烷基醚



式中， R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地表示直链或支链 $C_1 - C_{20}$ 烷基、脂环基、芳基、烷芳基或芳烷基，条件是 R^4 至 R^7 可以相同或不同，并且 R^4 和 R^5 还可以是氢原子。

8.根据权利要求1的方法，其中，所述固体催化剂组分由下述方法制备：在具有 Si-O 键的有机硅化合物存在下用有机镁化合物还原烷氧基钛化合物，得到一种固体产物，随后用酯化合物、醚化合物和四氯化钛处理该固体产物。

9.根据权利要求1的方法，其中，给电子化合物(α)中的 R^{15} 表示 $C_1 - C_5$ 烷基。

10.根据权利要求2的烯烃聚合催化剂，其中，使用所述烯烃聚合催化剂进行聚合得到的丙烯聚合物是一种适用于制备双轴拉伸薄膜的聚丙烯，所述聚丙烯具有以下特征：

可溶于 23℃ 苯烷级分的量为 3.0 - 10.0 % (重量),

当施加 110Hz 的振动时, 聚丙烯表现出 1.0×10^9 达因/cm² 的复数弹性模量的温度范围为 134℃ - 152℃, 和

在 230℃ 的熔流速度 (MFR) 为 0.5 - 10.0g/10 分钟.

11. 根据权利要求 2 的烯烃聚合催化剂, 其中, 含于固体催化剂组分 (A) 中的给电子化合物选自有机酸和无机酸的酯以及醚.

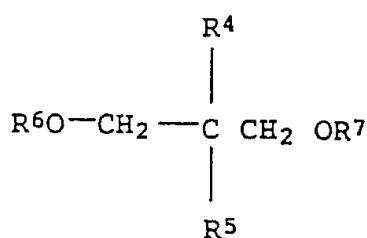
12. 根据权利要求 11 的烯烃聚合催化剂, 其中, 所述有机酸的酯是一元羧酸或多元羧酸的酯.

13. 根据权利要求 11 的烯烃聚合催化剂, 其中, 所述酯是无机酸的酯, 并且是至少一种下式所示的硅化合物



式中, R^2 表示 $C_1 - C_{20}$ 烷基或氢原子, R^3 表示 $C_1 - C_{20}$ 烷基, n 表示满足式 $0 \leq n \leq 4$ 的数.

14. 根据权利要求 11 的烯烃聚合催化剂, 其中, 含于固体催化剂组分中的给电子化合物是醚, 并且是至少一种下式所示的二烷基醚.



式中, R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地表示直链或支链 $C_1 - C_{20}$ 烷基、脂环基、芳基、烷芳基或芳烷基, 条件是 R^4 至 R^7 可以相同或不同, 并且 R^4 或 R^5 还可以是氢原子.

15. 根据权利要求 2 的烯烃聚合催化剂，其中，所述固体催化剂组分由下述方法制备：在具有 Si - O 键的有机硅化合物存在下用有机镁化合物还原烷氧基钛化合物，得到一种固体产物，随后用酯化合物、醚化合物和四氯化钛处理该固体产物。

16. 根据权利要求 2 的烯烃聚合催化剂，其中，给电子化合物 (α) 中的 R^{15} 表示 $C_1 - C_5$ 烷基。

说明书

烯烃聚合物的制备方法及烯烃聚合催化剂

本发明涉及一种能在一个聚合体系中形成两种均聚烯烃的烯烃聚合催化剂，每种所述均聚烯烃是其中的无序单体单元排列分别在特定范围内的等规立构聚烯烃。本发明进一步涉及使用所述催化剂制备烯烃聚合物的方法以及用该方法制备的聚丙烯，该聚丙烯被用于制备双轴拉伸薄膜。更具体地说，本发明涉及：一种制备烯烃聚合物的方法，该聚合物具有优异的硬挺度和拉伸性且可成功地用于制造薄膜、纤维、吹塑制品、挤塑制品等；一种用于制备上述聚合物的烯烃聚合催化剂；一种用于制备双轴拉伸薄膜的聚丙烯，能得到一种既保持特别优异的拉伸性又具有优异透明性和硬挺度的薄膜；以及用所述聚丙烯制得的双轴拉伸薄膜。

双轴拉伸薄膜由于它们优异的透明性、光泽、硬挺度和阻止水蒸汽透过性能而被广泛用作包装材料。为了改进双轴拉伸薄膜的性能如硬挺度，通常使用由高立体选择性催化剂制得的高结晶度丙烯均聚物。但是，这种高结晶度丙烯均聚物的拉伸性较差，拉伸时薄

膜易于破裂。因此，目前已提出许多方法来改进高结晶性聚丙烯的拉伸性。已知这样的一种方法的示例是将丙烯与少量乙烯共聚合。例如，JP—B—46—11027 公开了一种用于制备薄膜的聚丙烯的制备方法，它使丙烯与极少量二烯在配位催化剂和烃、氯化氢或氯代烃溶剂存在下聚合，使所得聚合物中，1 摩尔单体单元中含有不高于 0.01 摩尔乙烯单元。另外，JP—B—64—6211 公开了一种改进了拉伸性的聚丙烯的制备方法，它将丙烯与少量乙烯一起加入聚合体系中，使用由有机铝化合物和三氯化钛组成的催化剂，该催化剂是用有机铝化合物还原四氯化钛，并经使用形成配合物的试剂的处理、使用有机铝化合物的处理、使用四氯化钛的处理或它们的组合活化还原产物而制得的，使制得的聚合物中乙烯含量为 0.1—1.0%（重量）。另外，JP—B—3—4371 公开了一种具有优异透明性、硬挺度和耐冲击性的双轴拉伸聚丙烯薄膜的制备方法，它使用乙烯含量为 0.1—2%（摩尔）和具有特定全同立构规整度的聚丙烯。但是，上述所有方法制得的聚丙烯都不能制得既具有优异透明性和高硬挺度又保持良好拉伸性的双轴拉伸薄膜。

本发明的目的是：提供一种可在一个聚合体系中形成两种均聚烯烃的烯烃聚合催化剂，其中每种所述均聚烯烃是其中单体单元的立体不规整度分别在特定范围内的全同立构聚烯烃；提供一种使用所述催化剂制备烯烃聚合物的方法；以及提供一种用于制备具有优异拉伸性和高透明性和硬挺度的双轴拉伸薄膜的聚丙烯。

基于上述情况，本发明人经过广泛研究发现，使用特定催化体系可以制备其中的立体不规整度在特定范围内的聚烯烃；使用所述催化体系制得的聚丙烯可以制得同时具有高透明性和硬挺度并保持优异拉伸性的双轴拉伸薄膜，所述聚丙烯可溶于冷萘烷级分（可溶于 23℃ 萘烷级分）的量在特定范围内、在特定温度范围内表现出特定复数弹性模量、具有特定的熔流速度（也称作 MFR）。基于这一发现，完成了本发明。

因此，本发明涉及：

一种制备烯烃聚合物的方法，它使用由下列组分组成的催化剂使烯烃聚合或共聚合：

- (A) 含有镁、钛、钽和给电子化合物作基本成分的固体催化剂组分，
- (B) 有机铝化合物，和
- (C) 包括给电子化合物 (α) 和给电子化合物 (β) 的至少两种给电子化合物，条件是：使用给电子化合物 (α) 以及固体催化剂组分 (A) 和有机铝化合物 (B) 进行聚合制得的均聚丙烯不溶于 105℃ 二甲苯级分的五素组立体不规整度指数 (mmrr/mmmm) 满足下式：

$$0 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0068,$$

使用给电子化合物 (β) 以及固体催化剂组分 (A) 和有机铝化合物 (B) 进行聚合制得的均聚丙烯不溶于 105℃ 二甲苯级分的五素组立体不规整度指数满足下式：

$$0.0068 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0320;$$

一种由下列组分组成的烯烃聚合催化剂:

(A) 含有镁、钛、卤和给电子化合物作基本成分的固体催化剂组分,

(B) 有机铝化合物, 和

(C) 包括给电子化合物(α)和给电子化合物(β)的至少两种给电子化合物, 条件是: 使用给电子化合物(α)以及固体催化剂组分(A)和有机铝化合物(B)进行聚合制得的均聚丙烯不溶于105℃二甲苯级分的五素组立体不规整度指数(mmrr/mmmm)满足下式:

$$0 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0068,$$

使用给电子化合物(β)以及固体催化剂组分(A)和有机铝化合物(B)进行聚合制得的均聚丙烯不溶于105℃二甲苯级分的五素组立体不规整度指数满足下式:

$$0.0068 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0320;$$

以及用于制备双轴拉伸薄膜的聚丙烯, 聚丙烯通过使用所述催化体系的聚合反应制备, 其中:

(1) 聚丙烯可溶于23℃萘烷级分的量为3.0—10.0% (重量),

(2) 当向聚丙烯施加110Hz的振动时, 聚丙烯表现出 1.0×10^9 达因/cm²的复数弹性模量的温度范围为134℃—152℃, 和

(3) 聚丙烯在230℃的熔流速度(MFR)为0.5—10.0g/10分钟。

另外, 本发明还涉及将用于制备双轴拉伸薄膜的所述聚丙烯拉伸加工制得的双轴拉伸薄膜。

在本发明中, 催化体系中摩尔比 $Z/X \geq 0.01$, 式中, Z表示给电子组分(C)的进料速度, X表示有机铝化合物(B)的进料速度。

下面将更详细地说明本发明。

用于制备本发明聚烯烃的催化体系由 (A) 含有镁、钛、卤和给电子组分作基本成分的固体催化剂组分、(B) 有机铝化合物和 (C) 给电子组分组成。

(a) 固体催化剂组分 (A)

作为含有基本成分镁、钛、卤和给电子化合物的本发明固体催化剂组分 (A)，可以使用一般称作钛—镁复合物催化剂的那些催化剂。通过下列镁化合物、钛化合物和给电子化合物的相互接触，可以得到这样的固体催化剂组分 (A)。

例如，可用下式所示的钛化合物合成固体催化剂组分 (A)：



其中， R^1 表示 C_1 — C_{20} 烷基， X 表示卤原子， a 表示满足 $0 \leq a \leq 4$ 的数。更具体地说，可以使用下列钛化合物：四卤化钛化合物如四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛等，烷氧基三卤化钛化合物如甲氧基三氯化钛、乙氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛、苯氧基三氯化钛、乙氧基三溴化钛等，二烷氧基二卤化钛化合物如二甲氧基二氯化钛、二乙氧基二氯化钛、二丁氧基二氯化钛、二苯氧基二氯化钛、二乙氧基二溴化钛等，三烷氧基卤化钛化合物如三甲氧基氯化钛、三乙氧基氯化钛、三丁氧基氯化钛、三苯氧基氯化钛、三乙氧基溴化钛等，以及四烷氧基钛化合物如四甲氧基钛、四乙氧基钛、四丁氧基钛、四苯氧基钛等。这些钛化合物可单独使用，或两种或多种混合使用。另外，如需要，过些钛化合物可用烃或卤代烃等化合物稀释后使用。

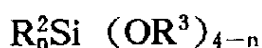
用于合成固体催化剂组分(A)的镁化合物可以是具有镁—碳键或镁—氢键的还原性镁化合物和非还原性镁化合物。还原性镁化合物的具体示例包括二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、二己基镁、丁基乙基镁、乙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、丁基乙氧基镁、丁基氢化镁等。如需要,这些还原性镁化合物可以以与有机铝化合物的复合物的形式使用。另一方面,非还原性镁化合物的具体示例包括:二卤化镁化合物,如二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁等;烷氧基卤化镁,如甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁、异丙氧基氯化镁、苯氧基氯化镁等;二烷氧基镁化合物,如二乙氧基镁、二丁氧基镁、二异丙氧基镁、二苯氧基镁等;镁的羧酸盐,如月桂酸镁、硬脂酸镁等。如需要,所述非还原性镁化合物可以是在制备固体催化剂组分时或之前根据已知方法从还原性镁化合物合成的化合物。

用于合成固体催化剂组分(A)的给电子化合物可以是:含氧给电子化合物,如醇、酚、酮、醛、羧酸、有机或无机酸的酯、醚、酸的酰胺、酸酐等;含氮给电子化合物,如氨、胺、腈、异氰酸酯等。在这些给电子化合物中,优选有机和无机酸的酯以及醚。

有机酸酯优选使用一元和多元羧酸的酯,其示例包括脂肪羧酸的酯、链烯羧酸的酯、脂环羧酸的酯和芳香羧酸的酯。它们的具体示例为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸苯酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、苯

甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、茴香酸乙酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、马来酸二甲酯、马来酸二丁酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯、邻苯二甲酸单乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸甲乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、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、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二苯酯等等。

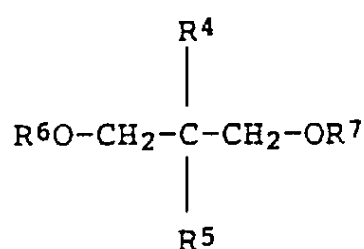
作为无机酸的酯，优选使用下式所示的硅化合物：



其中， R^2 表示 $C_1—C_{20}$ 烷基或氢原子， R^3 表示 $C_1—C_{20}$ 烷基， n 表示满足 $0 \leq n \leq 4$ 的数。所述硅化合物的具体示例包括四甲氧基硅、四乙氧基硅、四丁氧基硅、四苯氧基硅、甲基三甲氧基硅、乙基三甲氧基硅、丁基三甲氧基硅、异丁基三甲氧基硅、叔丁基三甲氧基硅、异丙基三甲氧基硅、环己基三甲氧基硅、苯基三甲氧基硅、乙烯基三甲氧基硅、二甲基二甲氧基硅、二乙基二甲氧基硅、二丙基二甲氧基硅、丙基甲基二甲氧基硅、二异丙基二甲氧基硅、二丁基二甲氧基硅、二异丁基二甲氧基硅、二叔丁基二甲氧基硅、丁基甲基二甲氧基硅、丁基乙基二甲氧基硅、叔丁基甲基二甲氧基硅、己基甲基二甲氧基硅、己基乙基二甲氧基硅、十二烷基甲基二甲氧基硅、二环戊基二甲氧基硅、环戊基甲基二甲氧基硅、环戊基乙基二甲氧基硅、环戊基异丙基二甲氧基硅、环戊基异丁基二甲氧基硅、环戊基

叔丁基二甲氧基硅、二环己基二甲氧基硅、环己基甲基二甲氧基硅、环己基乙基二甲氧基硅、环己基异丙基二甲氧基硅、环己基异丁基二甲氧基硅、环己基叔丁基二甲氧基硅、二苯基二甲氧基硅、苯基甲基二甲氧基硅、乙烯基甲基二甲氧基硅、甲基三乙氧基硅、乙基三乙氧基硅、丁基三乙氧基硅、异丁基三乙氧基硅、叔丁基三乙氧基硅、异丙基三乙氧基硅、环己基三乙氧基硅、苯基三乙氧基硅、乙烯基三乙氧基硅、二甲基二乙氧基硅、二乙基二乙氧基硅、二丙基二乙氧基硅、丙基甲基二乙氧基硅、二异丙基二乙氧基硅、二丁基二乙氧基硅、二异丁基二乙氧基硅、二叔丁基二乙氧基硅、丁基甲基二乙氧基硅、丁基乙基二乙氧基硅、叔丁基甲基二乙氧基硅、己基甲基二乙氧基硅、己基乙基二乙氧基硅、十二烷基甲基二乙氧基硅、二环戊基二乙氧基硅、二环己基二乙氧基硅、环己基甲基二乙氧基硅、环己基乙基二乙氧基硅、二苯基二乙氧基硅、苯基甲基二乙氧基硅、乙烯基甲基二乙氧基硅、乙基三异丙氧基硅、乙烯基三丁氧基硅、苯基三叔丁氧基硅、2—降冰片烷基三甲氧基硅、2—降冰片烷基三乙氧基硅、2—降冰片烷基甲基二甲氧基硅、三甲基苯氧基硅、甲基三烯丙氧基硅等。

醚可以使用下式所示的二烷基醚化合物：



其中, R^4 至 R^7 每个表示直链或支链 C_1 — C_{20} 烷基、脂环基、芳基、烷芳基或芳烷基, 条件是 R^4 至 R^7 互相可相同或不同且 R^4 和 R^5 还可以是氢原子。醚化合物的具体示例包括二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二戊醚、二异戊醚、二新戊醚、二己醚、二辛醚、甲基丁基醚、甲基异戊基醚、乙基异丁基醚、2, 2—二异丁基—1, 3—二甲氧基丙烷、2—异丙基—2—异戊基—1, 3—二甲氧基丙烷、2, 2—二(环己基甲基)—1, 3—二甲氧基丙烷、2—异丙基—2—(3, 7—二甲基辛基)—1, 3—二甲氧基丙烷、2, 2—二异丙基—1, 3—二甲氧基丙烷、2—异丙基—2—环己基甲基—1, 3—二甲氧基丙烷、2, 2—二环己基—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, 2—二异丙基—1, 3—二甲氧基丙烷、2, 2—二丙基—1, 3—二甲氧基丙烷、2—异丙基—2—环己基—1, 3—二甲氧基丙烷、2—异丙基—2—环戊基—1, 3—二甲氧基丙烷、2, 2—二环戊基—1, 3—二甲氧基丙烷、2—庚基—2—戊基—1, 3—二甲氧基丙烷等。

在这些给电子化合物中, 特别优选酯化合物。

这种固体催化剂组分的制备方法例如可以使用 JP—B—52—39431、JP—B—52—36786、JP—A—54—94590、JP—A—55—36203、

JP—A—56—41206、JP—A—57—63310、JP—A—57—59916、JP—A—58—83006、JP—A—61—218606、JP—A—1—319508、JP—A—3—706 等公开的方法。

这些方法可说明如下：

方法(1)使液体镁化合物或由镁化合物和给电子化合物组成的复合物与沉淀剂反应，然后用钛化合物或钛化合物与给电子化合物的组合物处理反应产物；

方法(2)用钛化合物或钛化合物与给电子化合物的组合物处理固体镁化合物或由固体镁化合物与给电子化合物组成的复合物；

方法(3)使液体镁化合物与液体钛化合物在给电子化合物存在下反应，从而沉淀固体钛复合物；

方法(4)用钛化合物或给电子化合物与钛化合物的组合物进一步处理(1)、(2)或(3)中得到的反应产物；

方法(5)在具有Si—O键的有机硅化合物存在下，用如Grignard试剂等的有机镁化合物还原烷氧基钛化合物，得到固体产物，随后用酯化合物、醚化合物和四氯化钛处理所述固体产物；

方法(6)使金属氧化物、二烷基镁和含卤醇相互接触反应，得到一种产物，随后用卤化剂处理该产物，或不处理该产物，然后使该产物与给电子化合物和钛化合物接触；

方法(7)用卤化剂处理(或不处理)镁化合物如有机酸的镁盐等，随后使镁化合物与给电子化合物和钛化合物接触；和

方法 (8) 用卤、卤化合物和芳香烃中的任意一种处理 (1) 至 (7) 中得到的化合物。

在这些合成固体催化剂的方法中, 优选方法 (1) 至 (5), 特别优选方法 (5)。

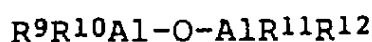
虽然可以直接使用固体催化剂组分 (A), 但如需要也可以将它们浸渍到多孔材料中以后再使用, 多孔材料如无机氧化物、有机聚合物等。所述多孔无机氧化物可以是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物等。所述多孔有机聚合物可以是聚苯乙烯类、聚丙烯酸酯类、聚丙烯腈类、聚氯乙烯类和聚烯烃类聚合物, 其具体示例包括聚苯乙烯、苯乙烯—二乙烯基苯共聚物、苯乙烯—(N, N'—亚烷基二甲基丙烯酸酰胺) 共聚物、苯乙烯—乙二醇二甲醚的甲基丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯—二乙烯基苯共聚物、丙烯酸乙酯—二乙烯基苯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯—二乙烯基苯共聚物、聚乙二醇二甲醚的甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、丙烯腈—二乙烯基苯共聚物、聚氯乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶、乙基乙烯基苯—二乙烯基苯共聚物、聚乙烯、乙烯—丙烯酸甲酯共聚物、聚丙烯等。

在这些多孔材料中, 优选 SiO_2 、 Al_2O_3 和苯乙烯—二乙烯基苯共聚物。

(b) 有机铝化合物 (B)

可用作本发明组分(B)的有机铝化合物是那些在1个分子中具有至少1个Al—C键的化合物。

本发明的典型有机铝化合物由下式表示:



其中, R^8 至 R^{12} 每个表示 C_1 — C_8 烷基, 条件是 R^8 至 R^{12} 可以相同或不同, Y 表示卤、氢或烷氧基, m 表示满足式 $2 \leq m \leq 3$ 的数。这种有机铝化合物的具体示例包括: 三烷基铝, 如三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝等; 二烷基氢化铝, 如二乙基氢化铝、二异丁基氢化铝等; 三烷基铝与二烷基卤化铝的混合物, 如三乙基铝与二乙基氯化铝的混合物; 以及烷基铝恶烷 (alkylalumoxane), 如四乙基二铝恶烷、四丁基二铝恶烷; 等。

在这些有机铝化合物中, 优选三烷基铝、三烷基铝与二烷基卤化铝的混合物以及烷基铝恶烷, 特别优选三乙基铝、三异丁基铝、三乙基铝与二乙基氯化铝的混合物以及四乙基二铝恶烷。

(c) 给电子化合物 (C)

作为本发明给电子化合物 (C), 使用包括给电子化合物 (α) 和给电子化合物 (β) 的至少两种给电子化合物, 其中所述给电子化合物 (α) 和 (β) 满足下列条件。即, 使用给电子化合物 (α) 以及上述固体催化剂组分 (A) 和有机铝化合物 (B) 进行聚合得到的均聚

丙烯不溶于 105℃二甲苯级分表现的五素组立体不规整度指数 (mmrr/mmmm) 满足下列条件:

$$0 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0068,$$

优选满足下列条件:

$$0.0004 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0068,$$

更优选满足下列条件:

$$0.0004 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0060,$$

并且, 使用给电子化合物 (B) 以及固体催化剂组分 (A) 和有机铝化合物 (B) 进行聚合得到的均聚丙烯不溶于 105℃二甲苯级分表现的五素组立体不规整度指数满足下列条件:

$$0.0068 < \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0320;$$

优选满足下列条件:

$$0.0068 < \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0200;$$

更优选满足下列条件:

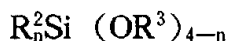
$$0.0072 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0140.$$

在本发明中, 术语“不溶于 105℃二甲苯级分”意指根据 KaKuga 等人 [Macromolecules, 21, 314—319 (1988)] 的方法测量的级分, 即将聚丙烯溶于 130℃的二甲苯中, 向所得溶液中投入海砂 (sea sand), 将该混合物冷却至 20℃, 再次加热该混合物, 测量在 105℃未被萃取且在 105℃ (不包括) 和 130℃ (不包括) 之间被提取的级分的百分重量。另一方面, 术语“五素组立体不规整度指数”是根

据 A. Zambelli 等人的论文 [Macromolecules, 13, 687—689 (1975)], 借助于¹³C—NMR (EX—270, Nippon Denshi K. K. 制造), 在 135℃、67.5MHz 对含有 10% 重量 C₆D₆ 的聚合物在邻二氯苯中的溶液 (聚合物浓度 = 150mg/3ml) 进行测量, 在聚丙烯分子链中的五聚体单元中五素组级分 mmrr 峰 (TMS 作内标时该峰出现在约 21.01ppm 处) 与五素组级分 mmmm 峰 (TMS 作内标时该峰出现在约 21.78ppm 处) 的强度比。

在本发明中, 作为用于制备给电子催化剂组分 (C) 的给电子化合物, 可以使用用于制备固体催化剂组分 (A) 的给电子化合物。给电子化合物 (α) 和给电子化合物 (β) 优选相互独立地选自下述有机硅化合物。

这些有机硅化合物可以是下式所示的化合物:



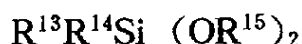
其中, R² 表示 C₁—C₂₀ 烷基或氢原子, R³ 表示 C₁—C₂₀ 烷基, n 表示满足式 0 ≤ n ≤ 4 的数。这些有机硅化合物的具体示例包括:

四甲氧基硅, 四乙氧基硅, 四丁氧基硅, 四苯氧基硅, 甲基三甲氧基硅, 乙基三甲氧基硅, 丁基三甲氧基硅, 异丁基三甲氧基硅, 叔丁基三甲氧基硅, 异丙基三甲氧基硅, 环己基三甲氧基硅, 苯基三甲氧基硅, 乙烯基三甲氧基硅, 二甲基二甲氧基硅, 二乙基二甲氧基硅, 二丙基二甲氧基硅, 丙基甲基二甲氧基硅, 二异丙基二甲氧基硅, 二丁基二甲氧基硅, 二异丁基二甲氧基硅, 二叔丁基二甲

氧基硅，丁基甲基二甲氧基硅，丁基乙基二甲氧基硅，叔丁基甲基二甲氧基硅，异丁基异丙基二甲氧基硅，叔丁基异丙基二甲氧基硅，己基甲基二甲氧基硅，己基乙基二甲氧基硅，十二烷基甲基二甲氧基硅，二环戊基二甲氧基硅，环戊基甲基二甲氧基硅，环戊基乙基二甲氧基硅，环戊基异丙基二甲氧基硅，环戊基异丁基二甲氧基硅，环戊基叔丁基二甲氧基硅，二环己基二甲氧基硅，环己基甲基二甲氧基硅，环己基乙基二甲氧基硅，环己基异丙基二甲氧基硅，环己基异丁基二甲氧基硅，环己基叔丁基二甲氧基硅，环己基环戊基二甲氧基硅，环己基苯基二甲氧基硅，二苯基二甲氧基硅，苯基甲基二甲氧基硅，苯基异丙基二甲氧基硅，苯基异丁基二甲氧基硅，苯基叔丁基二甲氧基硅，苯基环戊基二甲氧基硅，乙烯基甲基二甲氧基硅，甲基三乙氧基硅，乙基三乙氧基硅，丁基三乙氧基硅，异丁基三乙氧基硅，叔丁基三乙氧基硅，异丙基三乙氧基硅，环己基三乙氧基硅，苯基三乙氧基硅，乙烯基三乙氧基硅，二甲基二乙氧基硅，二乙基二乙氧基硅，二丙基二乙氧基硅，丙基甲基二乙氧基硅，二异丙基二乙氧基硅，二丁基二乙氧基硅，二异丁基二乙氧基硅，二叔丁基二乙氧基硅，丁基甲基二乙氧基硅，丁基乙基二乙氧基硅，叔丁基甲基二乙氧基硅，己基甲基二乙氧基硅，己基乙基二乙氧基硅，十二烷基甲基二乙氧基硅，二环戊基二乙氧基硅，二环己基二乙氧基硅，环己基甲基二乙氧基硅，环己基乙基二乙氧基硅，二苯基二乙氧基硅，苯基甲基二乙氧基硅，乙烯基甲基二乙氧基硅，乙基三

异丙氧基硅，乙烯基三丁氧基硅，苯基三叔丁氧基硅，2—降冰片烷基三甲氧基硅，2—降冰片烷基三乙氧基硅，2—降冰片烷基甲基二甲氧基硅，三甲基苯氧基硅，甲基三烯丙氧基硅，等。

在上述有机硅化合物中，可用作给电子化合物(α)的有机硅化合物例如可以是下式所示的化合物：



其中：R¹³表示其中与 Si 相连的碳原子是二级或三级碳原子的 C₃—C₂₀ 烷基，其具体示例包括支链烷基如异丙基、仲丁基、叔丁基、叔戊基等，环烷基如环戊基、环己基等，环烯基如环戊烯基等，以及芳基如苯基、甲苯基等；R¹⁴表示 C₁—C₂₀ 烷基，其具体示例包括直链烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等，支链烷基如异丙基、仲丁基、叔丁基、叔戊基等，环烷基如环戊基、环己基等，环烯基如环戊烯基等，以及芳基如苯基、甲苯基等；R¹⁵表示 C₁—C₂₀ 烷基，且优选 C₁—C₅ 烷基。

可用作这种给电子化合物的有机硅化合物的具体示例包括：二异丙基二甲氧基硅，二异丁基二甲氧基硅，二叔丁基二甲氧基硅，叔丁基甲基二甲氧基硅，异丁基异丙基二甲氧基硅，叔丁基异丙基二甲氧基硅，二环戊基二甲氧基硅，环戊基异丙基二甲氧基硅，环戊基异丁基二甲氧基硅，环戊基叔丁基二甲氧基硅，二环己基二甲氧基硅，环己基甲基二甲氧基硅，环己基乙基二甲氧基硅，环己基异丙基二甲氧基硅，环己基异丁基二甲氧基硅，环己基叔丁基二甲氧

基硅，环己基环戊基二甲氧基硅，环己基苯基二甲氧基硅，二苯基二甲氧基硅，苯基甲基二甲氧基硅，苯基异丙基二甲氧基硅，苯基异丁基二甲氧基硅，苯基叔丁基二甲氧基硅，苯基环戊基二甲氧基硅，二异丙基二乙氧基硅，二异丁基二乙氧基硅，叔丁基二乙氧基硅，叔丁基甲基二乙氧基硅，二环戊基二乙氧基硅，二环己基二乙氧基硅，环己基甲基二乙氧基硅，环己基乙基二乙氧基硅，二苯基二乙氧基硅，苯基甲基二乙氧基硅，2—降冰片烷基甲基二甲氧基硅等。

在上述有机硅化合物中，给电子化合物(β)优选下式所示的有机硅化合物：



其中 R^{16} 表示 $C_1—C_{20}$ 烷基，特别优选直链烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等； R^{17} 表示 $C_1—C_5$ 烷基，特别是具有 1 个碳原子的烷基； R^{18} 表示 $C_1—C_{20}$ 烷基，优选 $C_1—C_5$ 烷基。

可用作给电子化合物(β)的有机硅化合物的具体示例包括：二甲基二甲氧基硅，乙基甲基二甲氧基硅，丙基甲基二甲氧基硅，丁基甲基二甲氧基硅，戊基甲基二甲氧基硅，己基甲基二甲氧基硅，庚基甲基二甲氧基硅，辛基甲基二甲氧基硅，十二烷基甲基二甲氧基硅等。

在本发明制备聚烯烃的方法中，向聚合反应器中加入催化剂组分的方式没有特别限制，只要在惰气如氮气、氩气等中，在无潮湿

分情况下加入催化剂组分即可。

根据本发明聚合方法，在由固体催化剂组分 (A)、有机铝化合物 (B) 和给电子组分组成的催化剂存在下，将烯烃聚合，所述给电子组分包含包括给电子化合物 (α) 和给电子化合物 (β) 的至少两种给电子化合物。在这个聚合反应中，除了在由 (A)、(B) 和单个组分 (α) 组成的催化剂存在下进行聚合得到的均聚丙烯的 mmrr/mm-mm 必须满足下列条件：

$$0 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0068,$$

以及在由 (A)、(B) 和单个组分 (β) 组成的催化剂存在下进行聚合得到的均聚丙烯的 mmrr/mm-mm 必须满足下列条件：

$$0.0068 \leq \text{mmrr}/\text{mmmm} \leq 0.0320;$$

之外，没有其它特别限制。

在本发明聚合方法中，在上述催化剂存在下使烯烃聚合。如需要，在进行主聚合反应之前可以进行预聚合反应。例如，可通过在固体催化剂组分 (A) 和有机铝化合物 (B) 存在下加入少量烯烃进行预聚合，并优选在淤浆中进行预聚合。作为制备淤浆的溶剂，可以使用惰性烃，如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯或甲苯。在制备淤浆时，如需要，可使用液体烯烃代替部分或全部惰性烃溶剂。

在进行预聚合时，有机铝化合物的量可以为 0.5—700 摩尔/摩尔固体催化剂组分中的钛原子。有机铝化合物的量优选为 0.8—

500、特别优选 1—200（单位同上）。

在预聚合中消耗的烯烃量为每克固体催化剂组分 0.01—1,000g、优选 0.05—500g、特别优选 0.1—200g。

在进行预聚合时，淤浆的浓度优选为每升溶剂 1—500g 固体催化剂组分、特别优选每升溶剂 3—300g 固体催化剂组分。预聚合反应的温度优选为 -20°C — 100°C 、特别优选 0°C — 80°C 。在预聚合过程中，气相中的丙烯分压优选为 $0.01\text{—}20\text{Kg/cm}^2$ 、且更优选为 $0.1\text{—}10\text{Kg/cm}^2$ ，限制条件是这一条件不适用于在预聚合压力和温度下呈液态的丙烯。预聚合的反应时间无关紧要，但通常为 2 分钟至 15 小时。

在进行预聚合反应时，加入固体催化剂组分、有机铝化合物和烯烃的方法可以是：使固体催化剂组分与有机铝化合物接触，然后加入烯烃；或者使固体催化剂组分与烯烃接触，然后加入有机铝化合物。加入烯烃的方式可以是：在将聚合反应器内的气体环境保持在预定压力的同时，滴加烯烃；或者在开始时就全部加入预定量的烯烃。为调整形成的聚合物的分子量，也可以加入链转移剂如氢。

在使固体催化剂组分在有机铝化合物存在下与少量烯烃进行预聚合时，如果需要，可以在给电子化合物的存在下进行。用于此目的的给电子化合物是上述给电子催化剂组分 (C) 的一部分或全部。其用量为每摩尔固体催化剂组分中的钛原子 0.01—400 摩尔、优选 0.02—200 摩尔、特别优选 0.03—100 摩尔，和每摩尔有机铝化合物

0.003—5 摩尔、优选 0.005—3 摩尔、特别优选 0.01—2 摩尔。

在进行预聚合反应时,加入给电子化合物的方法没有特别限制。即,给电子化合物可以与有机铝化合物分别加入,或者先与有机铝化合物接触后再加入。用于预聚合的烯烃可与下述用于主聚合反应步骤的烯烃相同或不同。

以上述方式进行预聚合反应之后,或者毋需进行预聚合反应,可以在由上述固体催化剂组分(A)、有机铝化合物(B)和给电子催化剂组分(C)组成的聚合催化剂存在下,进行烯烃的主聚合反应。

固体催化剂组分、有机铝化合物和由至少两种给电子化合物组成的给电子催化剂组分既可以分别加入,又可以在其中的任意两者接触后加入。关于作为给电子催化剂组分的给电子化合物(α)和(β),可以在预聚合反应时两者都使用,也可以在预聚合时使用一种、在主聚合反应时使用另一种,或者还可以在主聚合反应时首次使用它们。

在主聚合反应中,有机铝化合物的用量可以为每摩尔固体催化剂组分中的钛原子1—1,000 摩尔,但是其用量优选为5—600 摩尔。

在主聚合反应中,给电子催化剂组分(C)的总量为每摩尔固体催化剂组分中的钛原子0.1—2,000 摩尔、优选0.3—1,000 摩尔、特别优选0.5—800 摩尔。给电子组分(C)的总量为每摩尔有机铝化合物0.001—5 摩尔、优选0.005—3 摩尔、特别优选0.01—1 摩尔。

主聚合反应可在 -30°C — 300°C 、优选 20°C — 180°C 的温度下进行。虽然对聚合压力没有限制，但从工业和经济实用性考虑，采用的压力通常为常压至 $100\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、优选约2—约 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 。聚合方式既可采用间歇方法又可采用连续方法。还可采用使用如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等惰性烃溶剂的淤浆聚合法或溶液聚合法，使用在聚合温度下呈液态的丙烯作介质的本体聚合法，以及气相聚合法。

在进行主聚合反应时，为调整形成的聚合物的分子量，可以加入链转移剂如氢等。

可用于主聚合反应的烯烃是具有不少于3个碳原子的烯烃，其具体示例包括丙烯、丁烯—1、戊烯—1、己烯—1、3—甲基—1—丁烯、3—甲基—1—戊烯、4—甲基—1—戊烯、辛烯—1、癸烯—1、十二碳烯—1、环己烯等。在这些烯烃中，丙烯和丁烯—1优选用于均聚反应，主要由丙烯或丁烯—1组成的混合烯烃优选用于共聚反应。在这些烯烃单体中，特别优选丙烯。在本发明的共聚反应中，可以使用选自乙烯和上述烯烃化合物的两种或多种烯烃的混合物。具有多个不饱和键的化合物如共轭二烯和非共轭二烯也可用于共聚反应中。

用于制备本发明双轴拉伸薄膜的聚丙烯的第一个特征是它在成膜时表现出良好的拉伸性，它的第二个特征是双轴拉伸所述聚丙烯得到的双轴拉伸薄膜具有优异的透明性和硬挺度。

根据本发明方法制备的聚丙烯含有特定量的可溶于 23℃ 萘烷级分。在所述聚丙烯中可溶于 23℃ 萘烷级分的量为 3.0—10.0% 重量、优选 3.0—9.0% 重量、特别优选 3.5—8.5% 重量。如果在所述聚丙烯中可溶于 23℃ 萘烷级分的量超过上述上限，由其制得的双轴拉伸薄膜的硬挺度不够，相反，如果低于上述下限，由其制得的双轴拉伸薄膜的拉伸性不够。

向聚丙烯施加 110Hz 的振动时，本发明聚丙烯表现出 1×10^9 达因/cm² 的复数弹性模量的温度范围为 134—152℃、最好为 137—149℃。如果所述温度高于上述上限，拉伸性不够。如果所述温度低于上述下限，双轴拉伸薄膜的硬挺度不够。

本发明聚丙烯在 230℃ 的熔流速度 (MFR) 为 0.5—10.0g/10 分钟、优选 1.0—8.0g/10min。MFR 是反映聚合物平均分子量的一个指数，其值越大表示平均分子量越小。如果聚丙烯的 MFR 大于上述上限，拉伸性不好。如果聚丙烯的 MFR 低于上述下限，挤出时的流动性能不好，会带来不利的结果。

可以在本发明聚丙烯中共聚入乙烯和具有 4 个或更多个碳原子的 α -烯烃，只要不会由于这样的共聚损害本发明的目的。

可以在本发明聚丙烯中掺入稳定剂、滑移剂 (slipper)、抗静电剂、抗粘结剂等，只要加入这些添加剂不损害本发明的目的。只要不损害本发明的目的，还可以加入各种无机和有机填料。

通常按下述方式将本发明聚丙烯成膜并进行拉伸加工，得到双

轴拉伸薄膜。即，在挤出机中将聚丙烯熔融，然后经T模头挤出，并借助于冷却辊冷却和固化，得到片材。随后，将如此制得的片材预热，并用数个加热辊将其纵向拉伸，然后借助于由预热元件、拉伸元件和热处理元件组成的加热烘箱横向拉伸，然后如需要将其进行电晕处理，最后卷起。虽然聚丙烯的熔融温度随其分子量而变化，但上述处理通常在 230°C — 290°C 进行。纵向拉伸的温度为 130°C — 150°C 、拉伸率通常为4—6。横向拉伸的温度为 150°C — 165°C 、拉伸率通常为8—10。

与先有技术的双轴拉伸薄膜相比，以上述方式制备的双轴拉伸聚丙烯薄膜在保持良好拉伸性的同时，具有优异的透明性和硬挺度。

图1是为便于理解本发明的流程图。这个流程图是本发明的实施方案的一个典型实施例，但它不限制本发明的范围。

下面将根据实施例更详细地说明本发明，本发明范围也不受这些实施例的限制。在实施例和对比例中提及的性能是按照下述方式测量的。

(1) 可溶于 20°C 二甲苯级分（记作CXS）的量：

将1克聚合物粉末溶于200ml沸腾二甲苯中，慢慢冷却至 50°C ，没入冰水中并搅拌，冷却至 20°C ，使其在 20°C 静置3小时。过滤掉沉淀出的聚合物。从滤液中蒸去二甲苯，残余物在 60°C 减压干燥，回收得到在 20°C 可溶的极分。

(2) 不溶于沸腾庚烷级分（记作II）的量：

使用索氏提取器，将 3g 聚合物粉末用 100ml 庚烷提取处理 6 小时。从提取溶液中蒸去庚烷，将残余物减压干燥，回收可溶于沸腾庚烷的级分。

(3) 特性粘度 (记作 $[\eta]$):

在 135°C、在 1, 2, 3, 4—四氢化萘溶剂中测量。

(4) 堆积密度 (记作 BD):

根据 ASTM D—1865 测量。

(5) 不溶于 105°C 二甲苯级分的五素组立体不规整度指数 (mmrr/mmrrmm):

根据在本发明说明书中提及的方法测量。

(6) 可溶于 23°C 萘烷级分的量 (%重量)

将 2 克聚丙烯完全溶于 100ml 沸腾萘烷中，将其冷却至 23°C 并静置 4 小时以上。过滤将所得混合物分成沉淀物和滤液。将滤液蒸发至干，残余物在 120°C 减压干燥，称重。

(7) 施加 110Hz 的振动时，试验聚合物表现出 1×10^9 达因/cm² 的复数弹性模量的温度 (T1) (单位: °C)

根据 JIS K6758—81，将聚丙烯制成厚度为 0.25mm 的压片，从压片上切下长 40mm、宽 2mm 和厚 0.25mm 的试验样品。在自动动态粘弹测量仪 (RHEOBIBRON DV—II—EA, Orientec Co., Ltd. 制造) 上，向试验样品施加 110Hz 的振动，测量表现出 1×10^9 达因/cm² 的复数弹性模量的温度。

(8) 熔流速度 (MFR) (单位: g/10 分钟)

根据 JIS K7210, 条件 14 测量。

(9) 浊度 (单位: %)

根据 ASTM D1003 测量。

(10) 杨氏模量 (单位: Kg/cm²)

一方面沿纵向 (MD)、另一方面沿横向 (TD) 切下宽度为 20mm 的试验样品。借助于拉伸试验仪, 在卡距为 60mm、拉伸速度为 5mm/分钟 的条件下画出 S—S 曲线, 从曲线上确定起始弹性模量。

(11) 拉伸性

根据 JIS K6758—81, 将聚丙烯制成厚度为 500 μ 的压片, 从压片上切下 90mm $\times$ 90mm 的样品。在下列条件下将样品双轴拉伸。由于不均匀拉伸或拉伸断裂而没有得到好的薄膜用拉伸性差 (X) 表示, 得到了良好的薄膜用拉伸性好 (O) 表示。

拉伸机: 双轴拉伸试验仪, Toyo Seiki Co. 制造

温度: 135 $^{\circ}$ C

热惯性时间: 3 分钟

拉伸率: 5 $\times$ 5

拉伸速度: 5m/分钟

实施例 1

(a) 有机镁化合物的合成

向装配有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和温度计的 1000ml 烧

瓶中充满氩气后，向烧瓶中加入 32.0g 用于 Grignard 反应的镁片。滴液漏斗中盛有 120g 丁基氯和 500ml 二丁醚，并将约 30ml 滴加到烧瓶中的镁上，使开始反应。反应开始后，在 50℃ 用 4 小时将上述混合物滴完，并使反应在 60℃ 另外继续进行 1 小时。然后将烧瓶中的内容物冷却至室温，过滤出固体物，取出一部分反应后的溶液作试样，用 1N 硫酸将溶液中的丁基氯化镁水解，用 1N 的氢氧化钠水溶液回滴定过量的硫酸(使用酚酞指示剂)，以确定丁基氯化镁的浓度。结果表明其浓度为 2.1 摩尔/升。

(b) 固体产物的合成

将装有搅拌器和滴液漏斗的 500ml 烧瓶中充满氩气后，向该烧瓶中加入 290ml 己烷、7.7g (23mmol) 四丁氧基钛和 75.0g (360mmol) 四乙氧基硅，制得均相溶液。然后，在保持烧瓶内温为 5℃ 的条件下，用 3.5 小时经滴液漏斗向烧瓶中慢慢滴加 180ml 在 (a) 中合成的有机镁化合物溶液。加完后，将烧瓶中的内容物在室温另外搅拌 1 小时，然后将其分成固体和液相。固体产物用己烷洗 3 次 (3×300ml)、然后用甲苯洗 3 次 (3×300ml)，然后加 300ml 甲苯。

取出一部分固体产物淤浆作试样，其组成分析表明，固体产物含有 2.1% 重量钛原子、36.2% 重量乙氧基和 3.8% 重量丁氧基。淤浆浓度为 0.125g/ml。

(c) 酯处理的固体的合成

将淤浆 (125ml) 的上清液取出，然后向其中加入 45.8ml

(171mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯, 并在 95℃ 反应 30 分钟。反应后, 从液相中分出固体物, 并用甲苯洗 2 次 (2×287ml)。

(d) 固体催化剂组分的合成 (活化处理)

完成洗涤处理 (c) 之后, 向烧瓶中加入 74.5ml 甲苯、2.9ml (11mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯、6.3ml (37mmol) 丁醚和 99ml (0.90mol) 四氯化钛, 并在 100℃ 反应 3 小时。反应后, 从液相中分出固体物, 并在 100℃ 用甲苯洗 2 次 (2×287ml)。然后加入 74.5ml 甲苯、6.3ml (37mmol) 丁醚和 50ml (0.45mol) 四氯化钛, 并在 100℃ 反应 1 小时。反应完后, 在 100℃ 从液相中分出固体物, 用甲苯洗 4 次 (4×287ml)、用己烷洗 3 次 (3×287ml), 减压干燥得到 46g 固体催化剂组分。

如此制得的固体催化剂组分含有 2.2% 重量钛原子、10.7% 重量邻苯二甲酸酯、0.7% 重量乙氧基和 0.3% 重量丁氧基。

(e) 丙烯的聚合

向装有搅拌器的 3 升不锈钢高压釜中充满氩气后, 向釜中加入 2.6mmol 三乙基铝、0.065mmol 环己基乙基二甲氧基硅、0.065mmol 正丙基甲基二甲氧基硅和 8.7mg 在 (d) 中合成的固体催化剂组分, 并加入氢气使其分压为 0.032Mpa。然后, 加入 780g 液化丙烯后, 高压釜的温度升至 80℃, 并在 80℃ 聚合 1 小时。聚合后, 将未反应的单体清除, 将形成的聚合物在 60℃ 减压干燥 2 小时。这样得到 254g 聚丙烯粉末。

这意谓着每克固体催化剂组分的聚丙烯产量（本文以后记作 PP/Cat）为 29,200 (g/g)。可溶于 20℃二甲苯级分 (CXS) 的量为 1.6%重量，不溶于沸腾庚烷级分 (II) 的量为 99.1%重量（均基于聚合物的总量）。聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 为 1.77、堆积密度 (BD) 为 0.41 (g/ml)。不溶于 105℃二甲苯级分的五素组立体不规整度指数 (mmrr/mmmm) 为 0.0060。聚合反应的条件的结果列于表 1。

实施例 2

(a) 丙烯的聚合

除了使用正丁基甲基二甲氧基硅代替正丙基甲基二甲氧基硅以外，按照与实施例 1 (e) 相同的方式，使丙烯聚合。

聚合反应的条件和结果列于表 1。

实施例 3

(a) 丙烯的聚合

除了使用正己基甲基二甲氧基硅代替正丙基甲基二甲氧基硅以外，按照与实施例 1 (e) 相同的方式，使丙烯聚合。

聚合反应的条件和结果列于表 1。

实施例 4

(a) 丙烯的聚合

除了使用二环戊基二甲氧基硅代替环己基乙基二甲氧基硅以外，按照与实施例 1 (e) 相同的方式，使丙烯聚合。

聚合反应的条件和结果列于表 1。

比较例 1—5

(a) 丙烯的聚合

除了使用 0.130mmol 环己基乙基二甲氧基硅、二环戊基二甲氧基硅、正丙基甲基二甲氧基硅、正丁基甲基二甲氧基硅和正己基甲基二甲氧基硅中的一种单一物代替两种硅烷化合物的组合之外，其它按与实施例 1 (e) 相同的方式，使丙烯聚合。

聚合反应的条件和结果列于表 1。

比较例 6—7

除了使用 0.065mmol 环己基乙基二甲氧基硅和正丙基甲基二甲氧基硅中的一种单一物代替两种硅烷化合物的组合以外，其余按与实施例 1 (e) 相同的方式，使丙烯聚合。

聚合反应的条件和结果列于表 1。

比较例 8

除了只使用 0.26mmol 正丙基甲基二甲氧基硅单一物代替两种硅烷化合物的组合以外，其余按与实施例 1 (e) 相同的方式，使丙烯聚合。

聚合反应的条件和结果列于表 1。

实施例 5

(a) 丙烯的聚合

除了环己基乙基二甲氧基硅的用量为 0.026mmol、正丙基甲基二甲氧基硅的用量为 0.065mmol 以外，其它按与实施例 1 (e) 相同

的方式，使丙烯聚合。

聚合反应的条件和结果列于表 1。

实施例 6

(a) 丙烯的聚合

除了环己基乙基二甲氧基硅的用量为 0.014mmol、正丙基甲基二甲氧基硅的用量为 0.035mmol 且三乙基铝的用量为 1.4mmol 以外，其它按与实施例 1 (e) 相同的方式，使丙烯聚合。

聚合反应的条件和结果列于表 1。

实施例 7

(e) 预聚合

向配有搅拌器的 SUS—制 3 升高压釜中加入 1.5 升充分脱水和脱气的正己烷、37.5mmol 三乙基铝、3.75mmol 环己基乙基二甲氧基硅和 30g 在实施例 1 (d) 中制备的固体催化剂组分。在保持高压釜的内温为 15℃的同时，用 45 分钟连续加入 30g 丙烯，进行预聚合。将如此得到的预聚合聚合物淤浆转移至配有搅拌器的 SUS—制 10 升高压釜中，加入 100 升充分纯化的液化丁烷，在不超过 10℃的条件下保存该混合物。

(f) 丙烯的聚合

使用液化丙烯作介质，进行淤浆聚合。即，在配有搅拌器、容积为 300 升的聚合反应器中，加入 57Kg/Hr 液化丙烯、50mmol/Hr 三乙基铝（本文以后称作 TEA）、0.23mmol/Hr 环己基乙基二甲氧基硅

(本文以后称作 CHEDMS)、0.53mmol/Hr 正丙基甲基二甲氧基硅(本文以后称作 nPMDMS) 和 1.0g/Hr 在实施例 7 (e) 中制备的预聚合聚合物淤浆作固体催化剂组分, 加入氢气以使聚合反应器气相部分中氢的浓度保持为 0.3%, 保持聚合温度为 70℃, 不断取出聚合物淤浆以使聚合反应器中的液面保持恒定, 进行连续聚合反应。结果得到 18.35Kg/Hr 聚合物粉末。单位固体催化剂组分的聚合物产量 (PP/cat) 为 18,400 (g/g)。

向聚合物粉料中加入抗氧化剂之后, 用挤出机将聚合物造粒, 得到粒料。表 2 给出了粒料的主要性能。

然后, 用装配有 65mm 直径螺杆的 T—模头挤出机将聚合物粒料在 270℃ 熔融挤出, 并用 30℃ 的冷却辊快速冷却, 得到薄片。在 145℃ 将该薄片纵向拉伸, 然后在用 157℃ 的热空气加热的条件下横向拉伸, 得到厚度为 20 μ 的双轴拉伸薄膜。表 3 示出了薄膜的性能。

按与实施例 7 相同的方式制备粒料, 不同之处为: 在丙烯聚合时, 只用 CHEDMS 代替两种给电子化合物 CHEDMS 和 nPMDMS 的组合, 且其进料速度改为 0.95mmol/Hr。如此制得的粒料不溶于 105℃ 二甲苯级分的五素组立体不规整度指数 (mmrr/mmmm) 为 0.0041。

按与实施例 7 相同的方式制备粒料, 不同之处为: 在丙烯聚合时, 只用 nPMDMS 代替两种给电子化合物 CHEDMS 和 nPMDMS 的组合, 且其进料速度改为 1.00mmol/Hr。如此制得的粒料不溶于

105℃二甲苯级分的五素组立体不规整度指数 (mmrr/mmmm) 为 0.0080。

实施例 8

按与实施例 7 相同的方式制备粒料，不同之处在于：在实施例 7 (f) 的丙烯聚合时，改变 CHEDMS 和 nPMDMS 的加入速度，表 2 给出了得到的粒料的主要性能。

在与实施例 7 的相同条件下进行拉伸加工，制得双轴拉伸薄膜。表 3 给出了薄膜的性能。

实施例 9

按与实施例 7 相同的方式制备粒料，不同之处在于：在实施例 7 (f) 的丙烯聚合时，改变 CHEDMS 和 nPMDMS 的加入速度，表 2 给出了得到的粒料的主要性能。

在与实施例 7 的相同条件下进行拉伸加工，制得双轴拉伸薄膜。表 3 给出了薄膜的性能。

实施例 10

按与实施例 7 相同的方式制备粒料，不同之处在于：在实施例 7 (f) 的丙烯聚合时，改变 CHEDMS 和 nPMDMS 的加入速度，表 2 给出了得到的粒料的主要性能。

在与实施例 7 的相同条件下进行拉伸加工，制得双轴拉伸薄膜。表 3 给出了薄膜的性能。

实施例 11

重复 (a) 有机镁化合物的合成、(b) 固体产物的合成 (c) 酯处理的固体的合成、(d) 固体催化剂组分的合成 (活化处理) 和实施例 7 中提及的 (e) 预聚合, 制得一种预聚聚合物淤浆。

(f) 丙烯的聚合

在配有搅拌器、容积为 1m^3 的流化床式反应器中, 在聚合温度为 75°C 和聚合压力为 1.9Mpa 下, 加入丙烯和氢气以保持反应器气相部分中的氢气浓度为 0.1% , 同时加入 50mmol/Hr 的 TEA、 0.5mmol/Hr 的 CHEDMS、 0.5mmol/Hr 的 nPMDMS 和 2.0g/Hr 在 (e) 中制得的预聚聚合物淤浆作固体催化剂组分, 进行丙烯的连续气相聚合。结果制得一种聚合物粉末。

在与实施例 7 相同的条件下, 将如此得到的聚合物粉料造粒成粒料。表 2 给出了得到的粒料的主要性能。

在与实施例 7 相同的条件下进行拉伸加工, 制得双轴拉伸薄膜。表 3 给出了薄膜的性能。

比较例 9

按与实施例 7 相同的方式制备粒料, 不同之处在于: 在实施例 7 (f) 的丙烯聚合时, 使用 CHEDMS 代替两种给电子化合物 CHEDMS 和 nPMDMS 的组合, 并改变加料速度, 表 2 给出了得到的粒料的主要性能。

在与实施例 7 的相同条件下进行拉伸加工, 制得双轴拉伸薄膜。表 3 给出了薄膜的性能。

比较例 10

按与实施例 7 相同的方式制备粒料，不同之处在于：在实施例 7 (e) 的预聚合时，用 nPMDMS 代替 CHEDMS，在实施例 7 (f) 的丙烯聚合时，用 nPMDMS 代替 CHEDMS 和 nPMDMS 的组合，并改变进料速度，表 2 给出了得到的粒料的主要性能。

在与实施例 7 的相同条件下进行拉伸加工，制得双轴拉伸薄膜。表 3 给出了薄膜的性能。

比较例 11

按与实施例 11 相同的方式制备粒料，不同之处在于：在实施例 11 (f) 的丙烯聚合时，用 CHEDMS 代替两种给电子化合物 CHEDMS 和 nPMDMS 的组合并改变加入速度，表 2 给出了得到的粒料的主要性能。

在与实施例 7 的相同条件下进行拉伸加工，制得双轴拉伸薄膜。表 3 给出了薄膜的性能。

比较例 12

按与实施例 11 相同的方式制备粒料，不同之处在于：在实施例 11 (f) 的丙烯聚合时，改变 CHEDMS 和 nPMDMS 的加入速度，表 2 给出了得到的粒料的主要性能。

在与实施例 7 的相同条件下进行拉伸加工，制得双轴拉伸薄膜。表 3 给出了薄膜的性能。

对比例 13

(a) 还原产物的制备

将容积为 200 升的反应器充满氩气后，加入 40 升干燥己烷和 10 升四氯化钛。将所得溶液的温度调至 -5°C 之后，在保持反应体系的温度不高于 -3°C 的条件下，向其中滴加由 30 升干燥己烷和 23.2 升乙基倍半氯化铝组成的溶液。然后在此温度下将该混合物搅拌 2 小时。反应后使反应混合物静置，在 0°C 从液相中分出所得固体还原产物，并用己烷洗 2 次 (2×40 升)，得到 16Kg 还原产物。

(b) 三氯化钛复合物的制备

将 (a) 中制得的还原产物制成在苯烷中的淤浆。将淤浆浓度调至 0.2g/cc 之后，将淤浆在 140°C 加热 2 小时。反应后，倒出上清液，并用己烷洗 2 次 (2×40 升)，得到三氯化钛复合物 (A)。

(c) 三氯化钛固体催化剂的制备

将 11 千克在 (b) 中制得的三氯化钛复合物 (A) 制成在 55 升甲苯中的淤浆。然后向其中加入碘和二异戊醚，使三氯化钛复合物 (A) /碘/二异戊醚的摩尔比为 1/0.1/1.0，然后使所得混合物在 80°C 反应 1 小时，制得三氯化钛固体催化剂 (B)。

(d) 丙烯的聚合

用丙烯气充满配有搅拌器、容积为 200 升的反应器后，向其中加入 68 升庚烷和 13.6kg 丙烯。将反应器加热至 60°C 后，加入丙烯和氢气，使总压力达到 **1.1Mpa**，气相中氢气浓度达到 0.5% (摩尔)。然后加入 3.1kg 上述得到的三氯化钛固体催化剂 (B)、25g 二

乙基氯化铝 (DEAC) 和 0.47g ϵ -己内酯作为给电子化合物, 并用 2 升庚烷清洗并加入反应器中, 开始聚合反应。然后, 在保持温度、压力和气相组成恒定的条件下, 连续加入单体, 使聚合反应连续进行 8 小时。加入异丁醇终止聚合反应后, 加入温度为 60℃ 的 70 升庚烷并搅拌 30 分钟。离心分离粉末产品, 干燥得到 26.5kg 聚合物干粉末。随后, 按实施例 7 的方法将聚合物粉末造粒。表 2 给出了得到的粒料的主要性能。粒料不溶于 105℃ 二甲苯级分的五素组立体不规整度指数 (mmrr/mmmm) 为 0.0041。然后在与实施例 7 相同的条件下, 经拉伸加工将粒料制成双轴拉伸薄膜。表 3 给出了得到的薄膜的性能。

表 1

聚合条件					聚合反应结果								
	给电子化合物 (给体)		给体/TEA (摩尔比)		给体总 量/ TEA (摩尔比)	丙烯中 的TEA (wt ppm)	PP/Cat (g/g)	CXS (wt%)	[η]	B.D. (g/ml)	IL (wt%)	mmr/ mmmm	不溶于 105°C 二甲苯极分 (wt.%)
	(α)	(β)	(α)	(β)									
Ex 1	CHEDMS	nPMDMS	0.025	0.025	0.050	380	29,200	1.6	1.77	0.41	99.1	0.0060	78.5
" 2	CHEDMS	nBMDMS	"	"	"	"	30,500	1.5	1.94	0.41	99.3	0.0046	71.0
" 3	CHEDMS	nHMDMS	"	"	"	"	27,800	1.5	1.95	0.41	99.4	0.0045	72.7
" 4	DCPDMS	nPMDMS	"	"	"	"	35,400	1.1	2.34	0.41	99.4	0.0031	80.6
C.Ex 1	CHEDMS	-	0.050	-	0.050	"	28,600	1.3	1.84	0.41	99.3	0.0026	74.6
" 2	DCPDMS	-	0.050	-	0.050	"	31,700	1.0	2.55	0.41	99.5	0.0025	84.7
" 3	-	nPMDMS	-	0.050	0.050	"	25,200	4.8	1.43	0.39	95.1	0.0110	25.5
" 4	-	nBMDMS	-	0.050	0.050	"	21,000	6.0	1.28	0.39	90.8	0.0100	28.4
" 5	-	nHMDMS	-	0.050	0.050	"	18,300	5.0	1.42	0.39	93.9	0.0090	15.2
" 6	CHEDMS	-	0.025	-	0.025	"	29,600	2.6	1.68	0.41	98.7	0.0040	72.8
" 7	-	nPMDMS	-	0.025	0.025	"	22,000	11.7	1.22	0.37	79.6	0.0112	25.1
" 8	-	nPMDMS	-	0.100	0.100	"	19,300	2.6	1.64	0.40	98.1	0.0104	21.0
Ex 5	CHEDMS	nPMDMS	0.010	0.025	0.035	"	33,000	3.0	1.60	0.41	98.2	0.0056	62.4
" 6	CHEDMS	nPMDMS	0.010	0.025	0.035	200	25,700	7.0	1.45	0.39	92.3	0.0070	43.1

Ex: 实施例
C.Ex: 比较例

表 2

	聚合条件				聚合结果		
	固体催化 剂组分	给电子化合物 (α) (β)	给电子化合物/ 有机铝 (摩尔比) (α) (β)	给电子化合物总 量/有机铝 (摩尔比)	可溶于 23°C 苯烷组分 (wt%)	T ₁ (°C)	MFR (g/ 10 min)
Ex-7	Ex-7 (d)	CHEDMS nPMDMS	0.0046 0.0106	0.0152	6.3	146.8	2.2
Ex-8	Ex-7 (d)	CHEDMS nPMDMS	0.0030 0.0070	0.0100	6.9	145.6	2.6
Ex-9	Ex-7 (d)	CHEDMS nPMDMS	0.0472 0.0491	0.0963	3.9	147.2	1.7
Ex-10	Ex-7 (d)	CHEDMS nPMDMS	0.0023 0.0464	0.0490	6.5	140.7	2.6
Ex-11	Ex-7 (d)	CHEDMS nPMDMS	0.0100 0.1000	0.0200	8.1	141.6	2.6
C.Ex-9	Ex-7 (d)	CHEDMS -	0.1000 -	0.1000	3.2	150.8	1.3
C.Ex-10	Ex-7 (d)	- nPMDMS	- 0.0198	0.0198	9.7	134.1	3.4
C.Ex-11	Ex-7 (d)	CHEDMS -	0.1000 -	0.1000	2.4	148.7	2.3
C.Ex-12	Ex-7 (d)	CHEDMS nPMDMS	0.0048 0.0048	0.0096	10.5	136.5	2.6
C.Ex-13	C.Ex-13(c)	ε-caprolactone	0.0200	0.0200	2.6	148.7	1.3

CHEDMS: 环己基乙基二甲氧基硅
 nPMDMS: 正丙基甲基二甲氧基硅
 Ex: 实施例
 C.Ex: 比较例

表 3

	薄膜性能			
	浊度 (%)	杨氏模量 (Mpa)		拉伸性
		MD	TD	
Ex - 7	0.3	1840	3570	○
Ex - 8	0.3	1740	3360	○
Ex - 9	0.6	1950	3720	○
Ex - 10	0.3	1680	3210	○
Ex - 11	0.3	1720	3400	○
C. Ex - 9	1.1	1850	3160	×
C. Ex - 10	0.4	1490	2800	○
C. Ex - 11	1.0	1960	3750	×
C. Ex - 12	0.3	1520	3030	○
C. Ex - 13	0.6	1900	3850	×

Ex: 实施例

C. Ex: 比较例

本发明提供一种新颖烯烃聚合物的新制备方法，制得的烯烃聚合物不但具有高立体规整性聚丙烯原有的硬挺度和耐热性，而且同时具有优异的加工性能，它使用可形成聚丙烯的具有新的组成的烯烃聚合催化剂，以及提供用于所述方法中的烯烃聚合催化剂。另外，用于制备双轴拉伸薄膜的本发明聚丙烯具有优异的拉伸性，并且拉伸加工所述聚丙烯得到的薄膜同时具有优异透明性和硬挺度，且可成功地用作包装材料等。

图1

