

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08F297/08

C08F 4/642 C08F 4/654



# [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96190253.1

[43]公开日 1997年5月14日

[11]公开号 CN 1149879A

[22]申请日 96.2.7

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

[30]优先权

代理人 白益华

[32]95.2.7 [33]JP[31]19512/95

[32]95.2.7 [33]JP[31]19514/95

[32]95.2.7 [33]JP[31]19515/95

[86]国际申请 PCT / JP96 / 00261 96.2.7

[87]国际公布 WO96 / 24627 日 96.8.15

[85]进入国家阶段日期 96.11.28

[71]申请人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

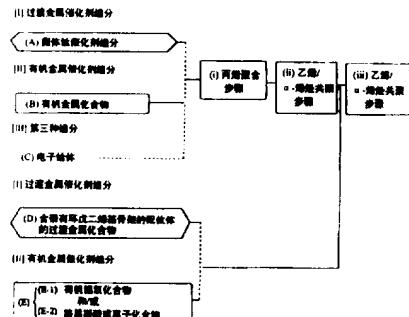
[72]发明人 杉村健司 木冈护

权利要求书 2 页 说明书 54 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 制备烯烃聚合物的方法

[57]摘要

本发明提供了制备烯烃聚合物的方法，用该方法经聚合反应可以直接制备含有丙烯嵌段共聚物组分和乙烯/α-烯烃共聚物组分的烯烃聚合物，并且可以制备具有优良的耐冲击性以及机械强度（如刚性）、模压加工性和耐热性的烯烃聚合物。在本发明的方法中，使用烯烃聚合催化剂，以任意的次序进行步骤（i）制备结晶聚丙烯组分以及步骤（ii）制备低结晶度或非晶形乙烯/α-烯烃共聚物组分，以生成丙烯嵌段共聚物组分；然后向该聚合体系中加入另一种催化剂组分；以及进行步骤（iii）制备低结晶度或非晶形乙烯/α-烯烃共聚物组分。用于制备丙烯嵌段共聚物组分的烯烃聚合催化剂组分和用于制备乙烯/α-烯烃共聚物组分（iii）的另一种催化剂组分选自（A）固体钛催化剂组分，（B）有机金属化合物，（C）电子给体，（D）特定的含有带环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物，（E-1）有机铝氧化物和（E-2）路易斯酸或离子化合物。



(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

---

1.一种制备烯烃聚合物的方法,包括:

以任意的次序在烯烃聚合催化剂(1)的存在下,

5 (i)使丙烯均聚或丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分;

(ii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,从而生成丙烯嵌段共聚物组分,所述的催化剂(1)包括:

10 (A)含有镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂组份,

(B)有机金属化合物,以及任选的

(C)电子给体;

然后向该聚合系统中加入烯烃聚合催化剂(2),所述催化剂(2)包括:

(D)含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,

15 (E)(E-1)有机铝氧化合物,和/或

(E-2)路易斯酸或离子化合物; 以及

(iii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。

2.一种制备烯烃聚合物的方法,包括:

20 以任意的次序在烯烃聚合催化剂(3)的存在下,

(i)使丙烯均聚或丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分;

(ii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,从而生成丙烯嵌段共聚物组分,所述的催化剂(3)包括:

[I-1]一种固体过渡金属催化剂组分,包括

(A)含有镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂组份,以及所载的

(D)含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,

(B)有机金属化合物,以及任选的

(C)电子给体;

然后向该聚合系统中加入(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物; 以及

(iii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。

35 3.一种制备烯烃聚合物的方法,包括:

以任意的次序在烯烃聚合催化剂(4)的存在下,

(i)使丙烯均聚或丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分;

5 (ii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,从而生成丙烯嵌段共聚物组分,所述的催化剂(4)包括:

[I-2]一种固体过渡金属催化剂组分,包括

10 (D-1)包括含有带环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物的固体催化剂组份,以及所载的

(A-1)含有镁、钛、卤素和电子给体的钛催化剂组份,

(B)有机金属化合物,以及任选的

(C)电子给体;

然后向该聚合系统中加入(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物; 以及

15 (iii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分.

4.一种制备烯烃聚合物的方法,包括:

以任意的次序在烯烃聚合催化剂(5)的存在下,

20 (i)使丙烯均聚或丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分;

(ii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,从而生成丙烯嵌段共聚物组分,所述的催化剂(5)包括:

[I-3]一种固体过渡金属催化剂组分,包括

25 (A)含有镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂组份,以及所载的

(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物,

(B)有机金属化合物,以及任选的

(C)电子给体;

然后向该聚合系统中加入(D)含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,以及

30 (iii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。

# 说 明 书

---

## 制备烯烃聚合物的方法

### 5 技术领域

本发明涉及制备烯烃聚合物的方法,更具体的是涉及制备具有优良的冲击强度以及优良的机械强度(如刚性)的烯烃聚合物的方法。

### 10 背景技术

众所周知,结晶聚丙烯是一种具有优良的刚性、耐热性和表面光泽的聚合物。另外,也已知含有聚丙烯组分和橡胶组分的丙烯嵌段共聚物具有比结晶聚丙烯更高的耐冲击性。

丙烯聚合物的特征在于比重小且易循环,因此从环境保护的观点出发已引起高度重视,因而预期具有更广泛的应用前景。

15 因此,期望能进一步提高丙烯聚合物(尤其是结晶聚丙烯)的冲击强度。

为了提高丙烯聚合物的冲击强度,通常已知的方法有如上所述的生成丙烯嵌段共聚物以及向结晶聚丙烯中加入改性剂(如聚乙烯或橡胶类物质)以形成聚丙烯组合物的方法。通常已知的橡胶类物质的实例包括非晶形或低结晶度的乙烯/丙烯无规共聚物(EPR)、聚异丁烯和聚丁二烯。

20 为了提高聚丙烯的耐冲击性,需要加入大量的橡胶类物质。然而,含有大量橡胶类物质的聚丙烯组合物的机械强度(如刚性、耐热性和表面硬度)明显退化,虽然其耐冲击性得到提高。

为此提出了向聚丙烯组合物中除了加入橡胶类物质之外再加入无机填料(如滑石),以提高其刚性。

25 然而,通过加入无机填料(如滑石)提高含有大量橡胶类物质的聚丙烯组合物的刚性是有限的,因此该聚丙烯组合物不能适用于需要高的刚性的用途。

另外,用常规方法得到的丙烯聚合物在某些情况下并不总是显示出足够的刚性和耐热性,由此限制了其应用。

30 因此,目前需要的是研究出制备烯烃聚合物的方法,用该方法可以得到具有优良的冲击强度以及优良的机械强度(如刚性、模压加工性和耐热性)的丙烯聚合物。

本发明就是在上述情况下完成的,因此本发明的目的是提供制备烯烃聚合物的方法,用该方法可以得到具有优良的冲击强度以及优良的机械强度(如刚性、模压加工性和耐热性)的烯烃聚合物。

## 发明综述

本发明的制备烯烃聚合物的第一种方法包括:

以任意的次序在烯烃聚合催化剂(1)的存在下,

(i)使丙烯均聚或丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分;

(ii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,从而生成丙烯嵌段共聚物组分,所述的催化剂(1)包括:

(A)含有镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂组份,

(B)有机金属化合物,以及任选的

(C)电子给体;

然后向该聚合系统中加入烯烃聚合催化剂(2),所述催化剂(2)包括:

(D)含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,

(E)(E-1)有机铝氧化合物,和/或

(E-2)路易斯酸或离子化合物; 以及

(iii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。

本发明的制备烯烃聚合物的第二种方法包括:

以任意的次序在烯烃聚合催化剂(3)的存在下,

(i)使丙烯均聚或丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分;

(ii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,从而生成丙烯嵌段共聚物组分,所述的催化剂(3)包括:

[I-1]一种固体过渡金属催化剂组分,包括

(A)含有镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂组份,以及承载在其上的

(D)含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,

(B)有机金属化合物,以及任选的

(C)电子给体;

然后向该聚合系统中加入(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物; 以及

(iii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。

在本发明的第二种制备烯烃聚合物的方法中,固体过渡金属催化剂组分[I-1]可以用固体过渡金属催化剂组分[I-2]替代,固体过渡金属催化剂组分[I-2]包括固体催化剂组分(D-1),包括含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合

物,以及所载的含有镁、钛、卤素和电子给体的钛催化剂组份(A-1),以生成烯烃聚合催化剂(4),该催化剂(4)可以用于替代催化剂(3)。

制备烯烃聚合物的第三种方法包括:

以任意的次序在烯烃聚合催化剂(5)的存在下,

5 (i)使丙烯均聚或丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分;

(ii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,从而生成丙烯嵌段共聚物组分,所述的催化剂(5)包括:

10 [I-3]—一种固体过渡金属催化剂组分,包括

(A)含有镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂组份,以及所载的(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物,

(B)有机金属化合物,以及任选的

(C)电子给体;

15 然后向该聚合系统中加入(D)含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,以及

(iii)使乙烯与含有3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。

## 20 附图的简要说明

图1是说明本发明的第一种制备烯烃聚合物的方法的流程图。

图2是说明本发明的第二种制备烯烃聚合物的方法的流程图。

图3是说明本发明的第二种制备烯烃聚合物的方法的另一种流程图。

图4是说明本发明的第三种制备烯烃聚合物的方法的流程图。

## 25 本发明的最佳实施方案

下面详细叙述本发明的制备烯烃聚合物的方法。

本文中所用的术语“聚合”含义并不限于“均聚”,也可理解为“共聚”。同样,本文中所用的术语“聚合物”的含义,也不限于“均聚物”,也可理解为“共聚物”。

在本发明的制备烯烃聚合物的方法中,通过聚合反应制备包括丙烯嵌段共聚物组分和乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分的烯烃聚合物。

35 具体地说,通过下述步骤制备烯烃聚合物:(i)制备结晶聚丙烯组分,(ii)制备低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,上述二个步骤可以任意次序使用烯烃聚合催化剂进行,以生成丙烯嵌段共聚物组分,然后向该聚合系统中加入其它的催化剂组分,以及最后(iii)制备低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组

分。

在本发明的第一种制备烯烃聚合物的方法中,首先通过使用烯烃聚合催化剂(1)生成丙烯嵌段共聚物组分,该催化剂(1)包括(A)固体钛催化剂组份,(B)有机金属化合物,以及任选的(C)电子给体;然后向该聚合系统中加入烯烃聚合催化剂(2),所述催化剂(2)包括(D)特定的过渡金属化合物和(E)(E-1)有机铝氧化合物,和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物;以及(iii)生成低结晶度或非晶形乙烯/α-烯烃共聚物组分,由此制备烯烃聚合物。

在本发明的第二种制备烯烃聚合物的方法中,首先通过使用烯烃聚合催化剂(3)生成丙烯嵌段共聚物组分,该催化剂(3)包括[I-1]一种固体过渡金属催化剂组分,包括(A)固体钛催化剂组份,及其所载的(D)含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,(B)有机金属化合物,以及任选的(C)电子给体;然后向该聚合系统中加入(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物;以及(iii)生成乙烯/α-烯烃共聚物组分,由此制备烯烃聚合物。

在本发明的第二种制备烯烃聚合物的方法中,构成烯烃聚合催化剂(3)的固体过渡金属催化剂组分[I-1]可以用固体过渡金属催化剂组分[I-2]替代,固体过渡金属催化剂组分[I-2]包括(D-1)固体催化剂组分,包括含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,及其所载的(A-1)含有镁、钛、卤素和电子给体的钛催化剂组份,以生成烯烃聚合催化剂(4),该催化剂(4)可以用于替代催化剂(3)。

在本发明的第三种制备烯烃聚合物的方法中,首先通过使用烯烃聚合催化剂(5)生成丙烯嵌段共聚物组分,该催化剂(3)包括[I-3]一种固体过渡金属催化剂组分,包括(A)固体钛催化剂组份,及其所载的(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物,(B)有机金属化合物,以及任选的(C)电子给体;然后向该聚合系统中加入(D)含有带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物;以及(iii)生成乙烯/α-烯烃共聚物组分,由此制备烯烃聚合物。

下面叙述本发明的制备烯烃聚合物的方法中所用的各种催化剂组分。

#### (A)固体钛催化剂组份

本发明中所用的固体钛催化剂组份可以通过使下列镁化合物、钛化合物和电子给体接触而制备。

用于制备固体钛催化剂组分的钛化合物为,例如,由下式表示的四价钛化合物:



其中 R 为烃基,X 为卤原子,0 ≤ g ≤ 4。

钛化合物的实例包括:

四卤化钛,例如  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$  和  $\text{TiI}_4$ ;

三卤化烷氧基钛,例如  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、

Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Br<sub>3</sub> 和 Ti(O-iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Br<sub>3</sub>；

二卤化二烷氧基钛，例如 Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、和 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>；

一卤化三烷氧基钛，例如 Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl、Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Cl 和  
5 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Br；以及

四烷氧基钛，例如 Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Ti(O-iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 和 Ti(O-2-乙基己基)<sub>4</sub>。

其中，较好的是含卤的钛化合物，更好的是四卤化钛，特别好的是四氯化钛。  
这些钛化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上组合使用。并且，这些钛化合物  
10 可以用例如烃化合物或卤代烃化合物稀释。

用于制备固体催化剂组分(A)的镁化合物包括有还原能力的镁化合物和无还原能力的镁化合物。

有还原能力的镁化合物，可以是例如带有镁-碳键或镁-氢键的镁化合物。有还原能力的镁化合物的实例包括二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、  
15 二戊基镁、二己基镁、二癸基镁、氯化乙基镁、氯化丙基镁、氯化丁基镁、氯化己基镁、氯化戊基镁、丁基乙氧基镁、乙基丁基镁和氢化丁基镁。这些镁化合物可以单独使用，也可以与下述的金属化合物一起形成配合物使用。这些镁化合物可以是液体或固体，可以来自金属镁与相应的化合物的反应。另外，这些镁化合物可以在制备催化剂时通过上述方法由金属镁得到。

无还原能力的镁化合物的例子包括卤化镁，如氯化镁、溴化镁、碘化镁和氟化镁；卤化烷氧基镁如氯化甲氧基镁、氯化乙氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基镁和氯化辛氧基镁；卤化芳氧基镁如氯化苯氧基镁和氯化甲基苯氧基镁；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；羧酸镁盐如月桂酸镁和硬脂酸镁；  
25

无还原能力的镁化合物可以是从上述有还原能力的镁化合物衍生而得的化合物或在制备催化剂组份过程中衍生而得的化合物。例如，为从有还原能力的镁化合物衍生无还原能力的镁化合物，可使有还原能的镁化合物与卤素、卤化物（如含卤有机硅化合物和含卤铝化合物）、含有活性碳-氧键的化合物（如醇、酯、酮和醛）或聚硅氧烷化合物接触。  
30

在本发明中，除了有还原能力的镁化合物和无还原能力的镁化合物之外，还可以使用上述镁化合物与其它金属的配合物或复合物，或上述镁化合物与其它金属化合物的混合物。上述镁化合物可以单独使用，或两种或两种以上组合使用。

为了制备固体钛催化剂组分(A)，可以使用除上述镁化合物之外的其它各种镁化合物，但较好的是在最终得到的固体钛催化剂组分(A)中呈含卤的镁化合物  
35

形式的镁化合物。因此,当使用不含卤素的镁化合物时,较好的是在制备催化剂组分时使镁化合物与含卤的化合物接触。

在上述化合物中,较好的是无还原能力的镁化合物,更好的是含卤的镁化合物,最好是氯化镁、烷氧基氯化镁和芳氧基氯化镁。

5 本发明中所用的固体钛催化剂组分(A)是通过使上述的镁化合物与上述的钛化合物及电子给体(a)接触而生成的。

用于制备固体钛催化剂组分(A)的电子给体(a)的例子包括醇、酚、酮、醛、羧酸、有机酰基卤、有机或无机酯、醚、酰胺、酸酐、氨、胺、腈、异氰酸酯、含氮环状化合物和含氧环状化合物。更具体地可以列举如下所述的化合物:

10 含 1 至 18 个碳原子的醇,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、苄醇、苯基乙醇、枯基醇、异丙醇和异丙基苄醇;

含 1 至 18 个碳原子的含卤醇,如三氯甲醇、三氯乙醇和三氯己醇;

15 含 6 至 20 个碳原子的可能含有低级烷基的酚,如苯酚、甲苯酚、二甲苯酚、乙基苯酚、丙基苯酚、壬基苯酚、枯基酚和萘酚;

含 3 至 15 个碳原子的酮,如丙酮、甲乙酮、甲基·异丁基酮、苯乙酮、二苯酮和苯醌;

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;

20 含 2 至 30 个碳原子的有机酯,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、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸乙酯、环己烷羧酸乙酯、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、甲基苯甲酸甲酯、甲基苯甲酸乙酯、甲基苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、茴香酸甲酸、茴香酸乙酯、乙氧基苯甲酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯、香豆素、2-苯并[c]呋喃酮和碳酸乙酯;

25 含 2 至 15 个碳原子的酰基卤,例如乙酰氯、苯甲酰氯、甲苯甲酰氯和茴香酰氯;

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

酰胺,例如 N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基苯酰胺和 N,N-二甲基甲苯酰胺;

胺,如甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺、三丁胺、三苄胺、四亚甲基二胺和六亚甲基二胺;

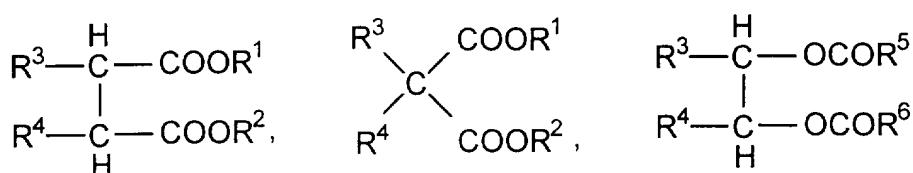
35 脂,例如乙腈、苄腈和 trinitrile;

5

酸酐,如乙酸酐、邻苯二甲酸酐和苯甲酸酐;  
 吡咯类,例如吡咯、甲基吡咯和二甲基吡咯;  
 吡咯啉类;  
 吡咯烷类;  
 吲哚类;  
 吡啶类,如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、二甲基吡啶、乙基甲基吡啶、三甲基吡啶、苯基吡啶、苄基吡啶和氯化吡啶;  
 含氮环化合物,例如哌啶、喹啉和异喹啉;以及  
 含氧环化合物,例如四氢呋喃、1,4-桉油醇、1,8-桉油醇、蒎脑呋喃、甲基呋喃、二甲基呋喃、二苯基呋喃、苯并呋喃、苯并二氢呋喃、phthalan、四氢吡喃、吡喃和二氢吡喃。

10

优选的有机酯实例包括带有由下列各式表示的骨架的多羧酸酯:



15

在上列各式中, $R^1$ 是取代的或未取代的烃基, $R^2$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 各为氢或取代的或未取代的烃基, $R^3$ 和 $R^4$ 各为氢或取代的或未取代的烃基,且 $R^3$ 和 $R^4$ 中较好的是至少有一个是取代的或未取代的烃基。 $R^3$ 和 $R^4$ 可以相互连接形成环状结构。当烃基 $R^1$ 至 $R^6$ 被取代时,取代基含有如N、O和S等杂原子,并且带有如C-O-C、COOR、COOH、OH、SO<sub>3</sub>H、-C-N-C-和NH<sub>2</sub>等基团。

20

多羧酸酯的具体实例包括:

脂族多羧酸酯,例如琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、甲基琥珀酸二乙酯、 $\alpha$ -甲基戊二酸二异丁酯、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、二丁基丙二酸二乙酯、马来酸一辛酯、马来酸二辛酯、马来酸二丁酯、丁基马来酸二丁酯、丁基马来酸二乙酯、 $\beta$ -甲基戊二酸二异丙酯、乙基琥珀酸二烯丙酯、富马酸二-2-乙基己酯、衣康酸二乙酯和柠檬酸二辛酯;

25

脂环族多羧酸酯,例如1,2-环己烷羧酸二乙酯、1,2-环己烷羧酸二异丁酯、四氢邻苯二甲酸二乙酯和diethylnadate;

30

芳族多羧酸酯,例如邻苯二甲酸单乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸甲乙酯、邻苯二甲酸单异丙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸乙异丁酯、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-乙基己酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二新戊酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸苄丁酯、邻苯二甲

酸二苯酯、萘二甲酸二乙酯、萘二甲酸二丁酯、1,2,4-苯三酸三乙酯和1,2,4-苯三酸二丁酯；以及

杂环多羧酸酯,例如3,4-呋喃二甲酸。

多羧酸酯的其它实例有长链二羧酸酯类,例如己二酸二乙酯、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-乙基己酯。

在本发明中,下述的作为电子给体(C)的有机硅化合物或聚醚化合物也可用作电子给体(a)。

除了上述化合物之外,还可使用水,以及阴离子、阳离子和非离子表面活性剂。

上述化合物中,优先用作电子给体(a)的是羧酸酯,更优先的是多羧酸酯,特别优先的是邻苯二甲酸酯。

这些化合物可以两种或两种以上组合使用。

在使钛化合物、镁化合物和电子给体接触时,可以使用颗粒载体以形成载体承载类固体钛催化剂组分(A)。

载体的例子包括 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ 和树脂如苯乙烯/二乙烯基苯共聚物。其中,优先的是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{Zn}_2\text{O}$ 。

上述组分可以在反应助剂(如硅、磷和铝)的存在下接触。

固体钛催化剂组分(A)可以通过使钛化合物、镁化合物和电子给体接触而制备,制备方法可以是包括通常已知的方法的各种方法。

下面简单说明一些制备固体钛催化剂组分(A)实例。

(1)在将由镁化合物、电子给体和烃类溶剂组成的溶液与有机金属化合物接触而沉淀出一种固体的同时或之后,将该溶液与钛化合物接触。

(2)将镁化合物和电子给体的配合物与有机金属化合物接触,然后与钛化合物接触。

(3)将无机载体和有机镁化合物的接触产物与钛化合物(较好的是与电子给体一起)接触。在该方法中,接触产物可以先与含卤化合物和/或有机金属化合物接触。

(4)由无机或有机载体和含有镁化合物、电子给体以及任选的烃类溶剂的溶液的混合物制备载有镁化合物的无机或有机载体。然后将载有镁化合物的无机或有机载体与钛化合物接触。

(5)将含有镁化合物、钛化合物以及任选的电子给体的溶液与无机或有机载体接触,得到载有镁和钛的固体钛催化剂组分。

(6)将液态有机镁化合物与含卤的钛化合物接触。在该方法中,至少使用一次电子给体。

- (7) 将液态有机镁化合物与含卤化合物接触,然后与钛化合物接触。在该方法中,至少使用一次电子给体。
- (8) 将含烷氧基的镁化合物与含卤的钛化合物接触。在该方法中,至少使用一次电子给体。
- 5 (9) 将含烷氧基的镁化合物和电子给体的配合物与钛化合物接触。
- (10) 将含烷氧基的镁化合物和电子给体的配合物与有机金属化合物接触,然后与钛化合物接触。
- 10 (11) 以任意的次序使镁化合物、电子给体和钛化合物接触并反应。在反应之前,各组分可以用电子给体和/或有机金属化合物或反应助剂(如含卤的硅化合物)进行预处理。在该方法中,较好的是至少使用一次电子给体。
- (12) 较好的是在存在电子给体的情况下,使无还原能力的液态镁化合物与液态钛化合物反应以沉淀固态镁/钛配合物。
- 15 (13) 将方法(12)中得到的反应产物再与钛化合物反应。
- (14) 将方法(11)或(12)中得到的反应产物再与电子给体和钛化合物反应。
- (15) 用卤素、卤化物和芳烃中的任何一种处理通过粉碎镁化合物及(较好地)电子给体和钛化合物得到的固体。该方法可以包括单单粉碎镁化合物、粉碎镁化合物和电子给体的配合物,或者粉碎镁化合物和钛化合物的步骤。可以用反应助剂对粉碎物(pulverizate)进行预处理,然后用卤素等进行处理。反应助剂的实例包括有机金属化合物和含卤的硅化合物。
- 20 (16) 将镁化合物粉碎,然后与钛化合物接触。在该方法中,较好的是在粉碎阶段和/或反应阶段使用电子给体或反应助剂。
- (17) 用卤素、卤化物或芳烃处理由方法(11)至(16)中任何一种得到的化合物。
- 25 (18) 将金属氧化物、有机镁化合物和含卤素的化合物的接触产物与钛化合物及较好地与电子给体接触。
- (19) 使镁化合物(如有机酸镁盐、烷氧基镁或芳氧基镁)与钛化合物和/或含卤烃反应并任选地与电子给体反应。
- (20) 将至少含有一种镁化合物和烷氧基钛的烃溶液与钛化合物和/或电子给体接触。在该方法中,较好的是使含卤化合物(如含卤的硅化合物)共存。
- 30 (21) 使无还原能力的液态镁化合物与有机金属化合物反应以沉淀固体镁/金属(铝)配合物,然后使该配合物与电子给体和钛化合物反应。
- 35 用于制备固态钛催化剂组份(A)的各组份用量根据所用的方法而变,不能一概而论。然而,举例来说,对于 1 摩尔镁化合物而言,使用 0.01 至 5 摩尔,较好为 0.1 至 1 摩尔的电子给体(a),使用 0.01 至 1000 摩尔,较好为 0.1 至 200 摩尔的钛化合物。
- 如上得到的固体钛催化剂组分(A)含有镁、钛、卤素和电子给体。

在固体钛催化剂组分(A)中,理想的是卤素/钛的原子比为 2 至 200,较好为 4 至 100,电子给体/钛(摩尔比)为 0.01 至 100,较好为 0.2 至 10,镁/钛(原子比)为 1 至 100,较好为 2 至 50。

5 (B)有机金属化合物

用于在本发明中形成烯烃聚合催化剂的有机金属化合物(B)包括下述的含有周期表中第 I 族至第 III 族金属的有机金属化合物。

(B-1)由下式表示的有机铝化合物:



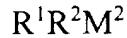
其中,R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>通常各为含 1 至 15 个碳原子的烃基,较好为含 1 至 4 个碳原子的烃基,它们可以相同或互不相同,X 为卤原子,0 < m ≤ 3,0 < n < 3,0 ≤ p < 3,0 ≤ q < 3,且 m+n+p+q=3。

(B-2)由下式表示的第 I 族金属和铝的烷基配合物:



其中 M<sup>1</sup> 为 Li、Na 或 K,R<sup>1</sup> 同上。

(B-3)由下式表示的第 II 族金属或第 III 族金属的二烷基化合物:



其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 同上,M<sup>2</sup> 为 Mg、Zn 或 Cd。

有机铝化合物(B-1)的实例包括:

式 R<sup>1</sup><sub>m</sub>Al(OR<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub> 的化合物(R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 同上,m 较好为 1.5 ≤ m ≤ 3 的数),

式 R<sup>1</sup><sub>m</sub>AlX<sub>3-m</sub> 的化合物(R<sup>1</sup> 同上,X 为卤素,m 较好为 0 < m < 3 的数),

式 R<sup>1</sup><sub>m</sub>AlH<sub>3-m</sub> 的化合物(R<sup>1</sup> 同上,m 较好为 2 ≤ m < 3 的数),以及

式 R<sup>1</sup><sub>m</sub>Al(OR<sup>2</sup>)<sub>n</sub>X<sub>q</sub> 的化合物(R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 同上,X 为卤素,0 < m ≤ 3,0 < n < 3,0 ≤ q < 3,及 m+n+q=3)。

有机铝化合物(B-1)的更具体的实例包括:

三烷基铝,例如三乙基铝和三丁基铝;

三链烯基铝,如三异戊二烯基铝;

二烷基烷氧化铝,如二乙基乙氧化铝和二丁基丁氧化铝;

烷基倍半烷氧化铝,如乙基倍半乙氧化铝和丁基倍半丁氧化铝;

平均组成可由式 R<sup>1</sup><sub>2.5</sub>Al(OR<sup>2</sup>)<sub>0.5</sub> 表示的部分烷氧基化的烷基铝;

二烷基卤化铝,例如二乙基氯化铝、二丁基氯化铝和二乙基溴化铝;

部分卤化的烷基铝,例如烷基倍半卤化铝,如乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝和乙基倍半溴化铝,以及烷基二卤化铝,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;

部分氢化的烷基铝,例如烷基二氢化铝,如乙基二氢化铝和丙基二氢化铝; 以

及

部分烷氧基化或卤化的烷基铝,例如乙基乙氧化氯化铝、丁基丁氧化氯化铝和乙基乙氧化溴化铝。

作为类似于有机铝化合物(B-1)的化合物,可以提到其中有通过一个氧原子或氮原子相互连接的两个或更多个铝原子的化合物。该化合物实例包括 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ ,  $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ ,  $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ , 以及铝氧烷(Aluminoxane),如甲基铝氧烷。但是铝氧烷不包括在生成下述的烯烃聚合催化剂(3)或(4)的有机金属化合物(B)内。

化合物(B-2)的实例包括 $LiAl(C_2H_5)_4$  和  $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

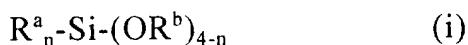
在上述化合物中,优选使用的是有机铝化合物。

### (C)电子给体

在本发明中,可以使用有机硅化合物(C-1)或带有两个或更多个隔开多个原子的醚键的化合物(C-2)(下文中有时称作“聚醚化合物”)作为电子给体(C)。

#### (C-1)有机硅化合物

本发明中可以使用由下式(i)表示的有机硅化合物:



其中n为1、2或3;当n为1时,R<sup>a</sup>为仲或叔烃基;当n为2或3时,至少有一个R<sup>a</sup>为仲或叔烃基,各R<sup>a</sup>可以相同或互不相同;R<sup>b</sup>为含1至4个碳原子的烃基;当4-n为2或3时,各OR<sup>b</sup>可以相同或互不相同。

在式(i)的有机硅化合物中,仲或叔烃基为,例如,环戊基、环戊烯基、环戊二烯基、取代的环戊基、环戊烯基或环戊二烯基,或与Si相邻的碳为仲碳或叔碳的烃基。

取代的环戊基的实例包括带有烷基的环戊基,例如2-甲基环戊基、3-甲基环戊基、2-乙基环戊基、2-正丁基环戊基、2,3-二甲基环戊基、2,4-二甲基环戊基、2,5-二甲基环戊基、2,3-二乙基环戊基、2,3,4-三甲基环戊基、2,3,5-三甲基环戊基、2,3,4-三乙基环戊基、四甲基环戊基和四乙基环戊基。

取代的环戊烯基的实例包括带有烷基的环戊烯基,例如2-甲基环戊烯基、3-甲基环戊烯基、2-乙基环戊烯基、2-正丁基环戊烯基、2,3-二甲基环戊烯基、2,4-二甲基环戊烯基、2,5-二甲基环戊烯基、2,3,4-三甲基环戊烯基、2,3,5-三甲基环戊烯基、2,3,4-三乙基环戊烯基、四甲基环戊烯基和四乙基环戊烯基。

取代的环戊二烯基的实例包括带有烷基的环戊二烯基,例如2-甲基环戊二烯基、3-甲基环戊二烯基、2-乙基环戊二烯基、2-正丁基环戊二烯基、2,3-二甲基环戊二烯基、2,4-二甲基环戊二烯基、2,5-二甲基环戊二烯基、2,3-二乙基环戊二烯基、2,3,4-三甲基环戊二烯基、2,3,5-三甲基环戊二烯基、2,3,4-三乙基环戊二烯基、2,3,4,5-四甲基环戊二烯基、2,3,4,5-四乙基环戊二烯基、

1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯基和 1,2,3,4,5-五乙基环戊烯基。

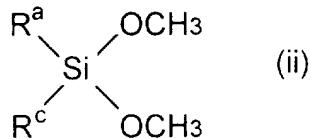
与 Si 相邻的碳为仲碳的烃基的实例包括异丙基、仲丁基、仲戊基和  $\alpha$ -甲基  
5 苄基。

与 Si 相邻的碳为叔碳的烃基的实例包括叔丁基、叔戊基、 $\alpha,\alpha'$ -二甲基苄  
5 基和金刚烷基。

当 n 为 1 时,由式(i)表示的有机硅化合物的实例包括三烷氧基硅烷,例如环戊  
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、环戊基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、环己  
基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、2-降冰片烷基三甲氧基硅烷和 2-降冰  
10 片烷基三乙氧基硅烷。

当 n 为 2 时,由式(i)表示的有机硅化合物的实例包括二烷氧基硅烷,例如二环  
戊基二乙氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、叔戊基甲基二乙氧基硅烷、环  
己基甲基二乙氧基硅烷、叔丁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和 2-降冰片烷基甲基二甲氧基硅烷。

15 当 n 为 2 时,式(i)的有机硅化合物包括由下列式(ii)表示的二甲氧基化合物:



其中  $R^a$  和  $R^c$  各为环戊基、取代的环戊基、环戊烯基、取代的环戊烯基、环  
戊二烯基、取代的环戊二烯基或与 Si 相邻的碳为仲碳的烃基。

由式(ii)表示的有机硅化合物的实例包括:

20 二环戊基二甲氧基硅烷,

二环戊烯基二甲氧基硅烷,

二环戊二烯基二甲氧基硅烷,

二叔丁基二甲氧基硅烷,

二(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷,

25 二(3-甲基环戊基)二甲氧基硅烷,

二(2-乙基环戊基)二甲氧基硅烷,

二(2,3-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷,

二(2,4-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷,

二(2,5-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷,

30 二(2,3-二乙基环戊基)二甲氧基硅烷,

二(2,3,4-三甲基环戊基)二甲氧基硅烷,

二(2,3,5-三甲基环戊基)二甲氧基硅烷,

二(2,3,4-三乙基环戊基)二甲氧基硅烷,

二(四甲基环戊基)二甲氧基硅烷,

- 二(四乙基环戊基)二甲氧基硅烷,  
二(2-甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(3-甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2-乙基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2-正丁基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3-二甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,4-二甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,5-二甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3,4-三甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3,5-三甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3,4-三乙基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(四甲基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(四乙基环戊烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2-甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(3-甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2-乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2-正丁基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3-二甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,4-二甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,5-二甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3-二乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3,4-三甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3,5-三甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3,4-三乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(2,3,4,5-四乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二(1,2,3,4,5-五乙基环戊二烯基)二甲氧基硅烷,  
二叔戊基二甲氧基硅烷,  
二( $\alpha$ , $\alpha'$ -二甲基苄基)二甲氧基硅烷,  
二(金刚烷基)二甲氧基硅烷,  
金刚烷基叔丁基二甲氧基硅烷,  
环戊基叔丁基二甲氧基硅烷,  
二异丙基二甲氧基硅烷,  
二仲丁基二甲氧基硅烷,  
二仲戊基二甲氧基硅烷,以及

异丙基仲丁基二甲氧基硅烷。

当 n 为 3 时,由式(i)表示的有机硅化合物的实例包括一烷氧基硅烷,例如三环戊基甲氧基硅烷,

三环戊基乙氧基硅烷,

5 二环戊基甲基甲氧基硅烷,

二环戊基乙基甲氧基硅烷,

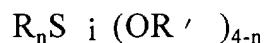
二环戊基甲基乙氧基硅烷,

环戊基二甲基甲氧基硅烷,

环戊基二乙基甲氧基硅烷,

10 环戊基二甲基乙氧基硅烷。

也可用作有机硅化合物(C-1)的有由下式(iii)表示的有机硅化合物:



其中 R 和 R' 各为烃基, n 为  $0 < n < 4$  的数。

由式(iii)表示的有机硅化合物的例子包括: 三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、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、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、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、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、乙烯基三乙氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和甲基三烯丙氧基硅烷。

作为与式(iii)的有机硅化合物类似的化合物,可以提到如  $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、氯三甲基乙氧基硅烷、硅酸(四)乙酯、硅酸(四)丁酯、乙烯基三( $\beta$ -甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷和二甲基四乙氧基二硅氧烷。

式(iii)的有机硅化合物可以与式(i)的有机硅化合物相同。

上述有机硅化合物可以两种或两种以上组合使用。

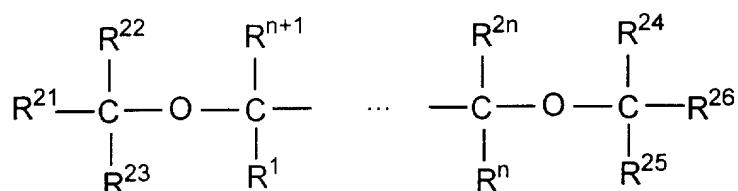
在上述化合物中,优先用于本发明的有二甲氧基硅烷,尤其是由式(ii)表示的二甲氧基硅烷。其中,较好的是二环戊基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、二(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷、二(3-甲基环戊基)二甲氧基硅烷和二叔戊基二甲氧基硅烷。

## (C-2)聚醚化合物

在本发明所用的带有两个或更多个隔开多个原子的醚键的化合物(聚醚化合物)中,两个醚键之间存在的原子是选自碳、硅、氧、硫、磷和硼中的至少一种,

原子的数目为二或更多。在这些化合物中,较好的是这样一些化合物,其中体积相对庞大的取代基,尤其是含有两个或更多个碳原子(较好为三个或更多个碳原子)且具有线型、支链或环状结构的取代基与醚键间存在的原子相连接。存在于更多个或更多个醚键间的原子含多个碳原子(较好为 3 至 20 个碳原子,更好为 3 至 5 10 个碳原子,特别好为 3 至 7 个碳原子)的化合物也是优选的。

聚醚化合物(C-2)为,例如,由下式表示的化合物:



其中  $n$  是  $2 \leq n \leq 10$  的整数, $R^1$  至  $R^{26}$  各是含至少一种从碳、氢、氧、卤素、10 氮、硫、磷、硼和硅中选出的元素的取代基,从  $R^1$  至  $R^{26}$ 、优选的是  $R^1$  到  $R^{2n}$  任意选出的基团可以一起形成一个除苯环外的环,且主链又可含有除碳以外的原子。

以下所列是聚醚化合物(C-2)的例子。

- 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-仲丁基-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-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,
- 2-(二苯甲基)-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-(对-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,
- 2,2-二环戊基-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,
- 2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,

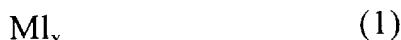
- 2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
5 2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2,2-双(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,  
2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷,  
10 2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷,  
2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2,2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷,  
15 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-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
20 2-(1-甲基丁基)-2-仲丁基-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-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
25 2-苯基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-苯基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-苄基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷,  
30 2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-环戊基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-环己基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2-异丙基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
35 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,

- 2,2-二苯基-1,4-二乙氧基丁烷,  
2,3-二环己基-1,4-二乙氧基丁烷,  
2,3-二异丙基-1,4-二乙氧基丁烷,  
2,2-双(对甲苯基)-1,4-二甲氧基丁烷,  
5 2,3-双(对氯苯基)-1,4-二甲氧基丁烷,  
2,3-双(对氟苯基)-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,  
10 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-甲氧基甲基二噁烷,  
1,3-二异丁氧基丙烷,  
15 1,2-二异丁氧基丙烷,  
1,2-二异丁氧基乙烷,  
1,3-二异戊氧基丙烷,  
1,3-二异新戊氧基乙烷,  
1,3--二新戊氧基丙烷,  
20 2,2-亚丁基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2,2-亚戊基-1,3-二甲氧基丙烷,  
2,2-亚己基-1,3-二甲氧基丙烷,  
1,3-双(甲氧基甲基)环己烷,  
25 2,8-二氧螺〔5,5〕十一烷,  
3,7-二氧二环〔3,3,1〕壬烷,  
3,7-二氧二环〔3,3,0〕辛烷,  
3,3-二异丁基-1,5-氧代壬烷,  
6,6-二异丁二氧代庚烷,  
1,1-二甲氧基甲基环戊烷,  
30 1,1-双(二甲氧基甲基)环己烷,  
1,1-双(甲氧基甲基)二环〔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,  
35 2-环己基-2-乙氧甲基-1,3-二乙氧基丙烷,  
2-环己基-2-甲氧甲基-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-甲氧甲基-1,3-二甲氧基环己烷,  
2-异丙基-2-甲氧甲基-1,3-二甲氧基环己烷,  
2-异丁基-2-甲氧甲基-1,3-二甲氧基环己烷,  
5 2-环己基-2-乙氧甲基-1,3-二乙氧基环己烷,  
2-环己基-2-乙氧甲基-1,3-二甲氧基环己烷,  
2-异丙基-2-乙氧甲基-1,3-二乙氧基环己烷,  
2-异丙基-2-乙氧甲基-1,3-二甲氧基环己烷,  
2-异丁基-2-乙氧甲基-1,3-二乙氧基环己烷,  
10 2-异丁基-2-乙氧甲基-1,3-二甲氧基环己烷,  
三(对甲氧苯基)膦,  
甲基苯基双(甲氧甲基)硅烷,  
二苯基双(甲氧甲基)硅烷,  
甲基环己基双(甲氧甲基)硅烷,  
15 二叔丁基双(甲氧甲基)硅烷,  
环己基-叔丁基双(甲氧甲基)硅烷,及  
异丙基-叔丁基双(甲氧甲基)硅烷。  
这些化合物可以二种或更多种组合使用。  
在上述化合物中,优选使用的是1,3-二醚类,更优选的是2,2-二异丁基-1,3-二  
20 甲氧基丙烷、2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二  
甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1,3-  
二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧  
基丙烷和2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷。  
有机硅化合物(C-1)和聚醚化合物(C-2)的组合可以用作电子给体(C)。  
25 而且,另一种电子给体(b)可以与有机硅化合物(C-1)和/或聚醚化合物(C-2)一  
起用作电子给体(C)。  
作为电子给体(b),可以使用上述用于制备固体钛催化剂组分(A)的电子给体  
(a),以及下述的含氮化合物、含氧化合物和含磷化合物。  
可以用作电子给体(b)的含氮化合物的实例包括2,6-取代哌啶,2,5-取代  
30 哌啶,取代甲二胺,(如N,N,N',N'-四甲基甲二胺,和N,N,N',N-四乙基甲二  
胺)、取代咪唑烷(如1,3-二苄基咪唑烷和1,3-二苄基-2-苯基咪唑烷)。  
含磷化合物的实例包括亚磷酸酯(如亚磷酸三乙酯、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、亚磷酸二乙正丁酯和亚磷酸  
二乙苯酯)。  
35 含氧化合物的实例包括2,6-取代四氢吡喃、2,5-取代四氢吡喃。

## (D)过渡金属化合物

用于本发明的带有具有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物(D)(下文中有时称作金属茂化合物)由下式(1)表示:



其中,M 为选自周期表第 IVB 族的过渡金属,具体为锆,钛或铪,较好为锆; L 为与过渡金属配位的配位体,至少一个配位体 L 为含有环戊二烯基骨架的基团; 而 x 为过渡金属的化合价。

含环戊二烯基骨架的基团的例子包括环戊二烯基; 烷基取代的环戊二烯基,例如甲基环戊二烯基,二甲基环戊二烯基,三甲基环戊二烯基,四甲基环戊二烯基,五甲基环戊二烯基,乙基环戊二烯基,甲基乙基环戊二烯基,丙基环戊二烯基,甲基丙基环戊二烯基,丁基环戊二烯基,甲基丁基环戊二烯基和己基环戊二烯基; 苄基; 4,5,6,7 - 四氢苄基; 芳基; 以及取代的芳基,如 2-甲基-4-苯基苄基和 2-甲基-4-异丙基苄基。

这些基团可被卤原子或三烷基甲硅烷基取代。

在上述配位体中,特别好的是烷基取代的环戊二烯基。

当由结构式(1)表示的化合物含两个或更多个含环戊二烯基骨架的配位体 L 时,两个含环戊二烯基骨架的配位体可通过亚烷基(例如 1,2-亚乙基或 1,2-亚丙基),取代亚烷基(例如异亚丙基或二苯基亚甲基),亚甲硅烷基,或取代的亚甲硅烷基(例如二甲基亚甲硅烷基,二苯基亚甲硅烷基或甲基苯基亚甲硅烷基)相互连接在一起。

除了含环戊二烯基骨架的基团之外的配位体 L 有 1 - 12 个碳原子的烃基,烷氧基,芳氧基,三烷基甲硅烷基,SO<sub>3</sub>R 基团(R 为可以带有如卤素等取代基的含 1 至 8 个碳原子的烃基),卤原子或氢。

含 1 - 12 个碳原子的烃基的例子包括烷基,例如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,己基,辛基,2-乙基己基和癸基; 环烷基,例如环戊基和环己基; 芳基,例如苯基和甲苯基; 以及芳烷基,例如苄基和 neophyl。

烷氧基的例子包括甲氧基,乙氧基,正丙氧基,异丙氧基,正丁氧基,异丁氧基,仲丁氧基,叔丁氧基,戊氧基,己氧基和辛氧基。

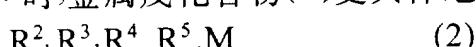
芳氧基的例子包括苯氧基。

三烷基甲硅烷基的例子包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基。

卤原子的例子包括氟,氯,溴和碘。

SO<sub>3</sub>R 基团的例子包括对甲苯磺酰氧基,甲磺酰氧基和三氟甲磺酰氧基。

当过渡金属化合价为 4 时,金属茂化合物(D)更具体地由下式(2)表示:



其中 M 与式(1)中相同; R<sup>2</sup> 为含环戊二烯基骨架的基团(配位体),R<sup>3</sup>,R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 各为含环戊二烯基骨架的基团或相同于式(1)中的其它配位体,k 为不小于 1 的整数,以及 k+l+m+n=4。

在由式(2)表示的化合物中,优先用于本发明的是 R<sup>3</sup>,R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 中至少有一个是带有环戊二烯基骨架的基团的金属茂化合物,即含有至少两个带有环戊二烯基骨架的基团的金属茂化合物。如上所述,两个带有环戊二烯基骨架的基团可以通过亚烷基,取代亚烷基,亚甲硅烷基,或取代的亚甲硅烷基相互连接在一起。

下面列出了金属茂化合物(D)的例子。

二氯化双(环戊二烯基)合锆(IV),

10 二氯化双(甲基环戊二烯基)合锆(IV),

二氯化双(乙基环戊二烯基)合锆(IV),

二氯化双(正丙基环戊二烯基)合锆(IV),

二氯化双(正丁基环戊二烯基)合锆(IV),

二氯化双(正己基环戊二烯基)合锆(IV),

15 二氯化双(甲基正丙基环戊二烯基)合锆(IV),

二氯化双(甲基正丁基环戊二烯基)合锆(IV),

二氯化双(二甲基正丁基环戊二烯基)合锆(IV),

二溴化双(正丁基环戊二烯基)合锆(IV),

氯化双(正丁基环戊二烯基)合甲氧基锆(IV),

20 氯化双(正丁基环戊二烯基)合乙氧基锆(IV),

氯化双(正丁基环戊二烯基)合丁氧基锆(IV),

乙氧化双(正丁基环戊二烯基)合锆(IV),

一氯化双(正丁基环戊二烯基)合甲基锆(IV),

双(正丁基环戊二烯基)合二甲基锆(IV),

25 一氯化双(正丁基环戊二烯基)合苄基锆(IV),

双(正丁基环戊二烯基)合二苄基锆(IV),

一氯化双(正丁基环戊二烯基)合苯基锆(IV),

一氢化一氯化双(正丁基环戊二烯基)合锆(IV),

二氯化双(茚基)合锆(IV),

30 二溴化双(茚基)合锆(IV),

双(茚基)合二(对甲苯磺酸)锆(IV),

二氯化双(4,5,6,7-四氢茚基)合锆(IV),

二氯化双(芴基)合锆(IV),

二氯化 1,2-亚乙基双(茚基)合锆(IV),

35 二溴化 1,2-亚乙基双(茚基)合锆(IV),

1,2- 亚乙基双(茚基)合二甲基锆(IV),

- 1,2 - 亚乙基双(茚基)合二苯基锆(IV),  
 一氯化 1,2 - 亚乙基双(茚基)合甲基锆(IV),  
 1,2-亚乙基双(茚基)合二(甲磺酸)锆(IV),  
 1,2-亚乙基双(茚基)合二(对甲苯磺酸)锆(IV),  
 5 1,2 - 亚乙基双(茚基)合二(三氟甲磺酸)锆(IV),  
 二氯化 1,2-亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)合锆(IV),  
 二氯化异亚丙基(环戊二烯基- 苄基)合锆(IV),  
 二氯化异亚丙基(环戊二烯基- 甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(环戊二烯基)合锆(IV),  
 10 二氯化二甲基亚甲硅基双(甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(二甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(三甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(茚基)合锆(IV),  
 二甲基亚甲硅基双(茚基)合二(三氟甲磺酸)锆(IV),  
 15 二氯化二甲基亚甲硅基双(4-苯基-1-茚基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-苯基-1-茚基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-( $\alpha$ -萘基)-1-茚基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-( $\beta$ -萘基)-1-茚基)合锆(IV),  
 20 二氯化二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-(1-蒽基)-1-茚基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(2-甲基-苯并茚基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基双(4,5,6,7-四氢茚基)合锆(IV),  
 二氯化二甲基亚甲硅基(环戊二烯基- 苄基)合锆(IV),  
 二氯化二苯基亚甲硅基双(茚基)合锆(IV),  
 25 二氯化甲基苯基亚甲硅基双(茚基)合锆(IV),  
 二氯化双(环戊二烯基)合锆(IV),  
 二溴化双(环戊二烯基)合锆(IV),  
 一氯化双(环戊二烯基)合甲基锆(IV),  
 一氯化双(环戊二烯基)合乙基锆(IV),  
 一氯化双(环戊二烯基)合环己基锆(IV),  
 30 一氯化双(环戊二烯基)合苯基锆(IV),  
 一氯化双(环戊二烯基)合苄基锆(IV),  
 一氯化一氯化双(环戊二烯基)合锆(IV),  
 一氯化双(环戊二烯基)合甲基锆(IV),  
 双(环戊二烯基)合二甲基锆(IV),  
 35 双(环戊二烯基)合二苯基锆(IV),  
 双(环戊二烯基)合二苄基锆(IV),

一氯化双(环戊二烯基)合甲氧基锆(IV),  
一氯化双(环戊二烯基)合乙氧基锆(IV),  
双(环戊二烯基)合二(甲磺酸)锆(IV),  
双(环戊二烯基)合二(对甲苯磺酸)锆(IV),  
5 双(环戊二烯基)合二(三氟甲磺酸)锆(IV),  
二氯化双(甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
二氯化双(二甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
一氯化双(二甲基环戊二烯基)合乙氧基锆(IV),  
10 双(二甲基环戊二烯基)合二(三氟甲磺酸)锆(IV),  
二氯化双(乙基环戊二烯基)合锆(IV),  
二氯化双(甲基乙基环戊二烯基)合锆(IV),  
二氯化双(丙基环戊二烯基)合锆(IV),  
二氯化双(甲基丙基环戊二烯基)合锆(IV),  
15 二氯化双(丁基环戊二烯基)合锆(IV),  
二氯化双(甲基丁基环戊二烯基)合锆(IV),  
双(甲基丁基环戊二烯基)合二(甲磺酸)锆(IV),  
二氯化双(三甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
二氯化双(四甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
20 二氯化双(五甲基环戊二烯基)合锆(IV),  
二氯化双(己基环戊二烯基)合锆(IV),以及  
二氯化双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)合锆(IV)。

在上面列举的化合物中,环戊二烯基环的二取代基包括 1,2-位被取代和 1,3-位被取代的基团,环戊二烯基环的三取代基包括 1,2,3-位被取代和 1,2,4-位被取代的基团。

25 在上面列举的化合物中 M 为锆,但是也可以使用由钛或铪替代上述化合物中的锆得到的金属茂化合物。

在上述化合物中,优选使用的是二氯化双(正丙基环戊二烯基)合锆(IV)、二氯化双(正丁基环戊二烯基)合锆(IV)、二氯化双(1-甲基-3-正丙基环戊二烯基)合锆(IV)和二氯化双(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合锆(IV)。

30 在本发明中,也可以使用由下式(3)表示的化合物作为金属茂化合物(D):

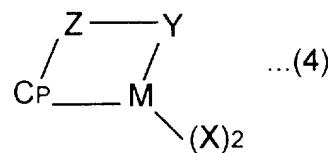


其中,M 是周期表中 IV 族金属元素或镧系元素;

L<sup>a</sup> 是非定域  $\pi$  键基团的衍生物,它将约束性的几何形状授予金属 M 的活性部位; 以及

35 X 分别为氢原子,具有 20 个或小于 20 个碳原子的烃基,甲硅烷基或甲锗烷基,硅原子或锗原子。

在式(3)化合物中,优选由下式(4)表示的化合物:



其中 M 是钛或锆,

X 与前面描述的相同,

5 Cp 是一个带有取代基 Z 的取代了的环戊二烯基或其衍生物,它与 M 以  $\pi$  键相连接,

Z 是氧,硫,硼或周期表中 IVA 族元素,

Y 是含氮,磷,氧或硫的配位体,以及

Z 和 Y 可构成一个稠环。

10 由式(4)表示的化合物的例子如下:

(二甲基(叔丁氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)甲硅烷)二苄基锆,

(二甲基(叔丁氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)甲硅烷)二苄基钛,

(二甲基(叔丁氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)甲硅烷)二甲基钛,

((叔丁氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)二甲基锆,

15 ((叔丁氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)二苄基钛,

((甲氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)二(二苯甲基)锆,

((甲氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)二新戊基钛,

((苯膦)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-亚甲基)二苯基钛,

(二苄基(叔丁氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)甲硅烷)二苄基锆,

20 (二甲基(苄氨基)( $\eta^5$ -环戊二烯基)甲硅烷)二(三甲基甲硅烷基)钛,

(二甲基(苯膦)-(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)甲硅烷)二苄基钛,

(二甲基(叔丁氨基)-(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)甲硅烷)二苄基铪,

((四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)二苄基钛,

(2- $\eta^5$ -(四甲基-环戊二烯基)-1-甲基-乙醇(2-))二苄基钛,

25 (2- $\eta^5$ -(四甲基-环戊二烯基)-1-甲基-乙醇(2-))二苄基锆,

(2- $\eta^5$ -(四甲基-环戊二烯基)-1-甲基-乙醇(2-))二甲基锆,

(2-((4a,4b,8a,9,9a- $\eta$ )-9H-芴-9-基)环己醇(2-))二甲基钛,

(2-((4a,4b,8a,9,9a- $\eta$ )-9H-芴-9-基)环己醇(2-))二甲基锆,以及

(2-((4a,4b,8a,9,9a- $\eta$ )-9H-芴-9-基)环己醇(2-))二苄基锆。

30 在本发明中,上述金属茂化合物(D)可以两种或两种以上组合使用。

#### (E)催化剂组分

催化剂组分(E)包括(E-1)一种有机铝氧化合物和(E-2)路易斯酸或一种离子化合物。

在本发明中,有机铝氧化合物(E-1)或路易斯酸或离子化合物(E-2)可以用作催化剂组分(E),但是组分(E-1)和(E-2)也可以组合使用。

(E-1)有机铝氧化合物

用于本发明的有机铝氧化合物(E-1)可以是通常已知的铝氧烷或日本专利公开 No.78687/1990 中所列举的苯不溶性有机铝氧化合物。

通常已知的铝氧烷可以用下述程序制备。

(1)把三烷基铝之类的有机铝化合物加到含吸附水的化合物或含结晶水的盐(如水合氯化镁,水合硫酸铜,水合硫酸铝,水合硫酸镍和水合氯化铈)的烃介质悬浮液中,使有机铝化合物与吸附水或结晶水反应。

(2)在苯,甲苯,乙醚或四氢呋喃等介质中,使水,冰或水蒸汽直接作用于三烷基铝等有机铝化合物。

(3)在一种介质如癸烷、苯或甲苯中使有机锡氧化物(如氧化二甲基锡或氧化二丁基锡)与有机铝化合物(如三烷基铝)反应。

该铝氧烷可能含有少量有机金属组分。此外,还可将溶剂和未反应的有机铝化合物从回收的铝氧烷溶液中蒸去并将残留物再溶解在溶剂中或悬浮在铝氧烷的不良溶剂中。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物包括:

三烷基铝,如三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三辛基铝、三癸基铝;

三环烷基铝,如三环己基铝、三环辛基铝;

二烷基铝的卤化物,如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二乙基铝和氯化二异丁基铝;

二烷基铝的氢化物,如一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝;

烷氧基二烷基铝,如甲氧基二甲基铝、和乙氧基二乙基铝;以及

芳氧基二烷基铝,如苯氧基二乙基铝。

在这些化合物中,优选的是三烷基铝和三环烷基铝。特别优选的是三甲基铝。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物还包括用通式 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_x\text{Al}_y(\text{C}_5\text{H}_{10})_z$ (其中,x、y、z各为正数,z ≥ 2x)表示的异戊二烯基铝。

上述有机铝化合物可以单独使用,也可以组合使用。

在铝氧烷的溶液或悬浮液中使用的溶剂的例子包括芳香烃类,如苯、甲苯、二甲苯、异丙苯和甲基·异丙基苯;脂肪烃类,如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷;脂环烃类,如环戊烷、环己烷、环辛烷和甲基环戊烷;石油分馏物,如汽油、煤油和柴油;以及这些芳香烃、脂肪烃和脂环烃的卤化物,特别是氯化物和溴化物。还可使用醚,如乙醚和四氢呋喃。在这些溶剂中,

优选芳香烃类和脂肪烃类。

可用于本发明的不溶于苯的有机铝氧化合物含有 Al 组分,它在 60 °C 能溶于苯,其含量通常为不大于 10 % (以 Al 原子计),较好为不大于 5 %,更好为不大于 2 %,该有机铝氧化合物不溶于或微溶于苯。

5 (E-2)路易斯酸或离子化合物

路易斯酸或离子化合物(E-2)包括路易斯酸、离子化合物和碳硼烷化合物,这些化合物描述在国际专利的国家公布 No. 501950/1989(例如对应于 EP-277003-A) 和 No. 502036/1989(参见 CA1337142-C)、日本专利公开 No.179005/1991(参见 CA2027145-A)、No. 179006/1991(参见 CA2027144-A)、No. 207703/1991(参见 CA2027123-A)和 No. 207704/1991(参见 CA2027122-A)以及美国专利申请 547,718(美国专利 5,321,106)。

路易斯酸为,例如,由式  $BR_3$  表示的化合物(其中 R 为苯基,该苯基可带有如氟、甲基或三氟甲基的取代基,或为氟原子)。由上式表示的化合物的例子包括:三氟化硼、三苯基硼、三对氟苯基硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(对氟甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三对甲苯基硼、三邻甲苯基硼以及三(3,5 - 二甲苯基)硼。

离子化合物的例子包括三烷基取代的铵盐,N,N - 二烷基苯胺盐,二烷基铵盐和三芳基𬭸盐。更具体地可以提到:

三烷基取代的铵盐,如四苯基硼酸三乙铵、四苯基硼酸三丙铵、四苯基硼酸三正丁铵、四对甲苯基硼酸三甲铵、四邻甲苯基硼酸三甲铵、四(五氟苯基)硼酸三丁铵、四(2,4-二甲苯基)硼酸三丙铵、四(3,5-二甲苯基)硼酸三丁铵、四(对三氟甲基苯基)硼酸三丁铵和四邻甲苯基硼酸三正丁铵;

N,N-二烷基苯胺盐,如四苯基硼酸 N,N-二甲基苯铵、四苯基硼酸 N,N-二乙基苯铵和四苯基硼酸 N,N-2,4,6-五甲基苯铵; 以及

二烷基铵盐,如四(五氟苯基)硼酸二正丙铵以及四苯基硼酸二环己铵。

四(五氟苯基)硼酸三苯碳𬭩、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲苯胺和四(五氟苯基)硼酸二茂铁𬭩(ferrocenium)也可用作离子化合物。

另外,下列化合物也可用作离子化合物。

阴离子盐,例如壬硼酸双(三正丁铵)、癸硼酸双(三正丁铵)、十一硼酸双(三正丁铵)、十二硼酸双(三正丁铵)、十氯癸硼酸双(三正丁铵)、十二氯十二硼酸双(三正丁铵)、1-碳代癸硼酸三正丁铵、1-碳代十一硼酸三正丁铵、1-碳代十二硼酸三正丁铵、1-三甲基甲硅烷基-1-碳代癸硼酸三正丁铵和溴化 1-碳代十二硼酸三正丁铵。

在上面所列的离子化合物中,抗衡离子是三正丁基铵,但抗衡离子并不局限于该离子。

35 硼烷化合物、碳硼烷配合物和碳硼烷阴离子的盐类,例如:癸硼烷(14)、7,8-二碳代十一硼烷(13)、2,7 - 二碳代十一硼烷(13)、7,8 - 二甲基-7,8 - 二碳代

十一氢十一硼烷、11-甲基-2,7-二碳代十二氢十一硼烷、6-碳代癸硼酸(14)三正丁铵、6-碳代癸硼酸(12)三正丁铵、7-碳代十一硼酸(13)三正丁铵、7,8-二碳代十一硼酸(12)三正丁铵、2,9-二碳代十一硼酸(12)三正丁铵、8-甲基-7,9-二碳代十二氢十一硼酸三正丁铵、8-乙基-7,9-二碳代十一氢十一硼酸三正丁铵、8-丁基-7,9-二碳代十一氢十一硼酸三正丁铵、8-烯丙基-7,9-二碳代十一氢十一硼酸三正丁铵、9-三甲基甲硅烷基-7,8-二碳代十一氢十一硼酸三正丁铵以及4,6-二溴-7-碳代十一氢十一硼酸三正丁铵。

5 碳硼烷化合物和碳硼烷盐类,例如:4-碳代壬硼烷(14)、1,3-二碳代壬硼烷(13)、6,9-二碳代癸硼烷(14)、1-苯基-1,3-二碳代十二氢壬硼烷、1-甲基-1,3-二碳代十二氢壬硼烷和1,3-二甲基-1,3-二碳代十一氢壬硼烷。

10 金属碳硼烷盐和金属碳硼烷阴离子,如:双(1,3-二碳代九氢壬硼酸)合钴(III)酸三正丁铵、双(7,8-二碳代十一氢十一硼酸)合铁(III)酸三正丁铵、双(7,8-二碳代十一氢十一硼酸)合钴(III)酸三正丁铵、双(7,8-二碳代十一氢十一硼酸)合镍(III)酸三正丁铵、双(7,8-二碳代十一氢十一硼酸)合铜(III)酸三正丁铵、双(7,8-二碳代十一氢十一硼酸)合金(III)酸三正丁铵、双(7,8-二甲基-7,8-二碳代九氢十一硼酸)合铁(III)酸三正丁铵、双(7,8-二甲基-7,8-二碳代九氢十一硼酸)合铬(III)酸三正丁铵、双(7,8-二碳代三溴八氢十一硼酸)合钴(III)酸三正丁铵、双(十二氢十二硼酸)合钴(III)酸三正丁铵、双(7-碳代十一氢十一硼酸)合铬(III)酸三正丁铵、双(7-碳代十一氢十一硼酸)合锰(IV)酸三正丁铵、双(7-碳代十一氢十一硼酸)合钴(III)酸三正丁铵和双(7-碳代十一氢十一硼酸)合镍(IV)酸三正丁铵。

20 上述化合物(E-2)可以两种或更多种组合使用。

## 25 制备烯烃聚合物的方法

在本发明的制备烯烃聚合物的方法中,通过聚合制备含有丙烯嵌段共聚物组分和乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分的烯烃聚合物。在该方法中,首先使用烯烃聚合催化剂生成丙烯嵌段共聚物组分,然后加入另一种催化剂组分以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,从而制备烯烃聚合物。

30 丙烯嵌段共聚物组分可以以任意的次序通过下述步骤生成:(1)使用烯烃聚合催化剂(或下述的预聚合的催化剂)生成结晶聚丙烯组分,以及(2)生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。更具体地,丙烯嵌段共聚物组分可以按下列次序通过下述步骤制备:步骤(1)使丙烯均聚或使丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚生成结晶聚丙烯组分,以及步骤(2)使乙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。

35 丙烯嵌段共聚物组分也可以按下列次序通过下述步骤制备:步骤(2)使乙烯

与 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,以及步骤(1)使丙烯均聚或使丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚生成结晶聚丙烯组分。

在本发明中,丙烯嵌段共聚物组分优选使用首先(1)生成结晶聚丙烯组分,然后(2)生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分的方法制备。下文中主要叙述按步骤(1)和(2)的次序进行制备的方法。

### 制备烯烃聚合物的第一种方法

在本发明的制备烯烃聚合物的第一种方法中,

(1) 使用烯烃聚合催化剂(1)使丙烯均聚或使丙烯与除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分,以及(2)使用烯烃聚合催化剂(1)使乙烯与含3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,上述两个步骤可以任意次序进行以生成丙烯嵌段共聚物组分;

然后向该聚合反应体系中加入烯烃聚合催化剂(2); 以及

(3) 使乙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,由此制备烯烃聚合物。

用于生成丙烯嵌段共聚物组分的烯烃聚合催化剂(1)是由下列物质生成的:

- (A) 固体钛催化剂,
- (B) 有机金属化合物,以及任意的
- (C) 电子给体。

在本发明中,也可使用在上述用于生成烯烃聚合催化剂(1)的催化剂组分的存在下,由含两个或两个以上碳原子的烯烃预聚合得到的预聚合的催化剂。

用于预聚合的含两个或两个以上碳原子的烯烃的实例包括:

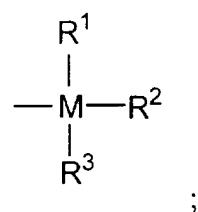
线型 $\alpha$ -烯烃,例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯; 以及

环烯烃,例如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、四环十二碳烯和2-乙基-1,4,5,8-二亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘。

也可使用由下式(i)和(ii)表示的烯烃:



其中X为环烷基; 芳基或



M为碳或硅; R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各为烃基; R<sup>3</sup>为氢或烃基。

由 X 表示的环烷基的实例包括环戊基、环己基和环庚基。芳基的实例包括苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基。

由 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 表示的烃基的实例包括烷基,例如甲基、乙基、丙基和丁基;芳基,例如苯基和萘基;以及降冰片基。由 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 表示的烃基可含有硅和卤素。

由式(i)和(ii)表示的化合物的实例包括:

含支链的 α - 烯烃,例如 3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯和 3-乙基-1-己烯;以及

乙烯基化合物,例如烯丙基萘、烯丙基降冰片烷、苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙烯基萘、烯丙基甲苯、烯丙基苯、乙烯基环己烷、乙烯基环戊烷、乙烯基环庚烷和烯丙基三烷基硅烷。

其中,丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-己烯、乙烯基环己烷、烯丙基三甲基硅烷和二甲基苯乙烯是优选的。其中更好的是丙烯、3-甲基-1-丁烯、乙烯基环己烷和烯丙基三甲基硅烷。

这些烯烃可以两种或两种以上组合预聚合。

在本发明中,理想的是烯烃预聚合的量为 0.01 至 2,000g,较好为 0.1 至 200g,基于 1g 固体钛催化剂组分(A),以生成预聚合的催化剂。

在预聚合体系中固体钛催化剂组分(A)的浓度一般为 0.01 至 200mmol,较好为 0.05 至 100mmol,基于 1 升聚合反应溶液。

有机金属化合物催化剂组分(B)的用量通常为 0.01 至 100mol,较好为 0.5 至 50mol,基于 1mol 固体钛催化剂组分(A)中的钛原子。电子给体(C)的用量通常为 0.1 至 50mol,较好为 0.5 至 30mol,更好为 1 至 10mol,基于 1mol 钛原子。

该预聚反应可以使用上述烯烃和催化剂组分在温和的反应条件下在对聚合反应惰性的烃介质的存在下进行。

在此所用的烃介质的实例包括脂族烃,例如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷;脂环烃,例如环戊烷、环己烷、甲基环戊烷和环辛烷;芳烃,例如苯、甲苯和二甲苯;石油分馏物,如汽油、煤油和柴油;卤代烃,例如氯化乙烯和氯苯;以及这些烃介质的混合物。其中,脂族烃是特别优选的。

预聚合反应中的反应温度较好为使得到的预聚物基本上不溶于惰性烃介质的温度,该温度通常为-20 °C 至 +100 °C,较好为-20 °C 至 +80 °C,更好为 0 至 +40 °C。

在该预聚合反应中可以使用如氢等分子量调节剂。

并且,除了上述组分之外,还可以使用对于生成预聚合的催化剂有用的化合物。

该预聚合反应可以分批、半连续或连续进行。

### (i)生成结晶聚丙烯组分

在本发明的优选实例中,首先(i)通过在烯烃聚合催化剂(1)(或预聚合的催化剂)的存在下,使丙烯均聚或使丙烯与其它 $\alpha$ -烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分。

在生成结晶聚 $\alpha$ -烯烃组分的步骤(i)中,在烯烃聚合催化剂(1)(或预聚合的催化剂)的存在下,丙烯均聚或与其它 $\alpha$ -烯烃共聚。

其它 $\alpha$ -烯烃的实例包括乙烯和含4至10个碳原子的 $\alpha$ -烯烃,例如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯和3-乙基-1-己烯。

另外,可以使用少量的在下述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚反应步骤(ii)中所示的除 $\alpha$ -烯烃之外的可预聚合的烯烃或二烯化合物,只要不影响本发明的目的。它们可以两种或两种以上组合使用。

除丙烯之外的烯烃的用量为由其衍生的单元在聚丙烯组分中最终存在的量不大于5%(摩尔),较好为不大于4%(摩尔)。

在本发明中,较好的是丙烯在步骤(i)中均聚以生成结晶聚丙烯组分。

该步骤(i)可以在不同的反应条件下分两步或更多步进行。

在生成结晶聚丙烯组分的步骤(i)中,固体钛催化剂组分(A)或预聚合的催化剂的用量一般约为0.0001至50mmol,较好为约0.001至10mmol,以钛原子计,基于1升聚合反应体积。

有机金属化合物(B)的用量可为1至2,000mol,较好为2至1,000mol,基于1mol固体钛催化剂组分(A)中的钛原子。电子给体(C)的用量根据需要可为0.001至5,000mol,较好为0.05至1,000mol,基于1mol钛原子。

当在聚合反应阶段使用预聚合的催化剂时,有机金属化合物(B)和电子给体(C)为任意组分,它们可以使用也可以不使用。如果使用的话,它们可以上述量加入,该量是基于聚合反应体系中钛原子的浓度。

任选用于聚合反应的电子给体(C)可以与用于生成预聚合的催化剂的电子给体(C)相同或不同。

步骤(i)可以用溶剂悬浮聚合方法、使用液态丙烯作为溶剂的悬浮聚合方法、气相聚合方法等等进行,而且可以分批、半连续或连续进行。

在溶剂悬浮聚合方法中,可以使用对聚合反应惰性的烃作为聚合反应溶剂。该惰性烃的实例与在上面预聚合反应中所述的相同,且脂族烃是优选的。

丙烯的聚合是在温度通常为约-50℃至200℃,较好为约50℃至100℃,压力为大气压力至100kg/cm<sup>2</sup>,较好为2至50kg/cm<sup>2</sup>的条件下进行的。

在步骤(i)中,得到的聚丙烯的分子量可以通过氢(链转移剂)进行调节。

在本发明中,结晶聚丙烯组分是如上生成的,然后使乙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚,而对

用于生成聚丙烯组分的催化剂不作减活化处理,以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,由此制备丙烯嵌段共聚物组分。

(ii)生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分

在生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分的步骤(ii)中,丙烯、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、1-二十碳烯等等可用作与乙烯共聚的含3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃。这些 $\alpha$ -烯烃可以两种或两种以上组合使用。其中,丙烯、1-丁烯、1-辛烯、1-戊烯、1-己烯和4-甲基-1-戊烯是优选的。

理想的是所用的乙烯和 $\alpha$ -烯烃的摩尔比为1:0.01至200,较好为1:0.05至50。

在乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚步骤(ii)中,也可以使用少量的在丙烯聚合步骤(i)中所示的除 $\alpha$ -烯烃之外的烯烃或下述的二烯化合物,只要不影响本发明的目的。

二烯化合物的实例包括1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,3-己二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、6-甲基-1,6-辛二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、6-乙基-1,6-辛二烯、6-丙基-1,6-辛二烯、6-丁基-1,6-辛二烯、6-甲基-1,6-壬二烯、7-甲基-1,6-壬二烯、6-乙基-1,6-壬二烯、7-乙基-1,6-壬二烯、6-甲基-1,6-癸二烯、7-甲基-1,6-癸二烯、6-甲基-1,6-十一碳二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、异戊二烯、丁二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯和二聚环戊二烯。这些二烯化合物可以两种或两种以上组合使用。

在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体系中,聚丙烯组分的用量为10至1,000g,较好为10至800g,特别好为30至500g,基于1升聚合反应体积。理想的是相应的聚丙烯的量一般为0.0001至1mmol,较好为0.001至0.5mmol,以聚丙烯中所含的固体催化剂组分(A)的钛原子计,基于1升聚合反应体积。

在本发明中,可以再将催化剂组分加入至乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体系中,该共聚是在含有烯烃聚合催化剂(1)的聚丙烯组分的存在下进行的。当加入催化剂组分时,固体钛催化剂组分(A)的用量可为0.0001至20mmol,较好为0.001至20mmol,基于1升聚合反应体积;电子给体(C)的用量可为0.001至5,000mol,较好为0.01至1,000mol,基于1mol聚合体系中的钛原子;以及有机金属化合物(B)的用量可为1至2,000mol,较好为2至1,000mol,基于1mol聚合体系中的钛原子。

乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚反应可以用气相方法或液相方法进行,而且可以分批、半连续或连续进行。该共聚反应可以在不同的反应条件下分两步或更多步进行。

当用溶剂悬浮聚合方法进行共聚反应步骤(ii)时,可以使用上述惰性烃作为聚合反应溶剂。

乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚反应是在温度通常为约-50 °C 至 200 °C,较好为约 20 °C 至 100 °C,压力为大气压力至 100kg/cm<sup>2</sup>,较好为 2 至 50kg/cm<sup>2</sup> 的条件下进行的。

在共聚反应中,可以任意地加入氢(链转移剂)以调节得到的共聚物的分子量。

如果丙烯嵌段共聚物组分是用上述预聚合的催化剂制备的,则理想的是衍生自由预聚合生成的烯烃(预聚物)的单元在最终得到的丙烯嵌段共聚物组分中的含量为 0.001 至 3 % (重量),较好为 0.005 至 2 % (重量)。

在制备丙烯嵌段共聚物组分的步骤中,可以得到含有高有规立构的聚丙烯组分的丙烯嵌段共聚物组分。

### (iii)生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分

在本发明的第一种制备烯烃聚合物的方法中,丙烯嵌段共聚物组分是使用如上所述的烯烃聚合催化剂(1)生成的,然后(iii)使乙烯与含 3 至 20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚以生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,在共聚反应之前,向乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚反应体系中加入烯烃聚合催化剂(2)。

本发明中所用的烯烃聚合催化剂(2)由下列物质生成:

(D)含带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物(金属茂化合物),以及

(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物(下文中有时称作“催化剂组分(E)”)。

为了制备烯烃聚合催化剂(2),根据需要,除了金属茂化合物(D)和催化剂组分(E)之外,也可以使用有机铝化合物、载体等等。

在此所用的有机铝化合物的实例包括用于生成烯烃聚合催化剂(1)的有机铝化合物(B)。

在此所用的载体为无机或有机的颗粒状固体,其颗粒直径为 10 至 300  $\mu$  m,较好为 20 至 200  $\mu$  m。无机载体较好为多孔氧化物,其实例包括 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub> 及其混合物如 SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO。其中较好的是含有 SiO<sub>2</sub> 和/或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为其主要组分的多孔氧化物。

无机氧化物可以含有少量的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐和氧化物,例如 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>O。

载体的性能因其种类及其制备方法而异,但理想的是比表面积为 50 至 1,000m<sup>2</sup>/g,较好为 100 至 700m<sup>2</sup>/g,孔体积为 0.3 至 2.5cm<sup>3</sup>/g。如果需要,可以在使用之前将载体在 100 至 1,000 °C,较好为 150 至 700 °C 的温度下煅烧。

有机载体为,例如,颗粒直径为 10 至 300  $\mu$  m 的颗粒状固体有机化合物。该有机化合物的实例包括使用含 2 至 14 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃(如乙烯、丙烯、1-丁烯或 4-甲基-1-戊烯)作为其主要组分产生的(共)聚合物,以及使用乙烯基环己烷或苯乙烯作为其主要组分产生的(共)聚合物。

5 在本发明中,优选使用载体荷载类的烯烃聚合催化剂(2),该催化剂是通过使用上述载体以及金属茂化合物(D)和催化剂组分(E)得到的。

当由上述组分制备烯烃聚合催化剂(2)时,这些组分可以任意的次序接触。但较好的是该载体首先与催化剂组分(E)接触,然后与金属茂化合物(D)接触,最后,如果需要,与有机铝化合物接触。

10 上述组分的接触可以在对这些组分惰性的烃溶剂中进行。

为了使用该载体制备烯烃聚合催化剂(2),理想的是生成每 1g 载体载有  $5 \times 10^{-6}$  至  $5 \times 10^{-4}$  g · atom,较好为  $1 \times 10^{-5}$  至  $2 \times 10^{-4}$  g · atom(以衍生自金属茂化合物(D)的过渡金属原子计)。金属茂化合物(D)的催化剂。

15 每 1g 载体的铝的量(在组分(E-1)中的铝和在有机铝化合物中的铝的总量)理想的为  $10^{-3}$  至  $5 \times 10^{-2}$  g · atom,较好为  $2 \times 10^{-3}$  至  $2 \times 10^{-2}$  g · atom。

载体荷载类催化剂可以在温度通常为-50 °C 至 150 °C,较好为-20 至 120 °C 下使上述组分接触 1 分钟至 50 小时,较好为 10 分钟至 25 小时而制备。

在本发明中,作为烯烃聚合催化剂(2),可以使用通过在上述催化剂组分的存在下,预聚合烯烃得到的预聚合的催化剂。

20 预聚合反应可以用与用于烯烃聚合催化剂(1)相同的方法进行,除了改变催化剂组分。

在预聚合中可以使用的烯烃的实例包括用于烯烃聚合催化剂(1)的预聚合的烯烃。其中,优选的是用于聚合反应阶段的那些,如乙烯和  $\alpha$ -烯烃。

25 在预聚合反应中,理想的是烯烃预聚合的量为 1 至 100,000g,较好为 2 至 50,000g,基于 1g 金属茂化合物(D),由此生成预聚合的催化剂。

金属茂化合物在预聚合体系中的浓度理想的是一般为  $1 \times 10^{-6}$  至  $2 \times 10^{-2}$  mol,较好为  $5 \times 10^{-5}$  至  $10^{-2}$  mol,基于 1 升聚合体积。

理想的是组分(E)的用量为使组分(E)中的铝或硼对金属茂化合物(D)中的过渡金属的原子比(Al 或 B/过渡金属)一般达到 10 至 500,较好为 20 至 200。

30 载体根据需要使用上述量。根据需要使用有机铝化合物,用量为使有机铝化合物中的铝对组分(E)中的铝或硼的原子比(Al/Al 或 B)达到 0.02 至 3,较好为 0.05 至 1.5。

预聚合反应可以在温度为-20 °C 至 80 °C,较好为 0 至 60 °C 进行 0.5 至 100 小时,较好为 1 至 50 小时。

35 预聚合反应可以通过,例如,在催化剂组分的存在下,将烯烃导入对聚合反应惰性的烃溶剂中进行。当使用载体荷载类催化剂时,预聚合反应可以用下述方法

进行。

向载体的烃悬浮液中加入组分(E),并使其反应持续预定的时间。然后,去除沉清液体,并将得到的固体再悬浮在烃中。向该体系中加入金属茂化合物(E)以使反应进行预定的时间。然后,去除沉清液体以得到固体催化剂组分,随后将其加入含有有机铝化合物的烃中。向该体系中导入烯烃以进行聚合反应,由此得到预聚合的催化剂。

预聚合反应可以分批或连续的方法进行,该反应可以在减压或常压或者加压下进行。在预聚合反应中,可以使用如氢等分子量调节剂。

在本发明中,将上述烯烃聚合催化剂(2)加入聚合体系中,乙烯和含 3 至 20 个

10 碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚,生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分(iii)。与乙烯共聚的含 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的实例包括在上述乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚反应步骤(ii)中所示的那些,它们可以两种或更多种组合使用。其中优选使用的是 1-丁烯、1-辛烯、1-戊烯、1-己烯和 4-甲基-1-戊烯。

在此使用的  $\alpha$ -烯烃可以与共聚反应步骤(ii)中所用的相同或不同。

为了生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分(iii),理想的是所用乙烯和  $\alpha$ -烯烃的摩尔比为 1:0.01 至 200,较好为 1:0.05 至 50。

乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚反应可以用任何气相聚合方法和液相聚合方法(如悬浮聚合方法或溶液聚合方法)进行,且该反应可以分批、半连续或连续的方法进行。

20 在悬浮聚合反应中,可以使用对聚合反应惰性的烃作为溶剂,或者使用烯烃本身作为溶剂。在此可以使用的烃的实例包括在上述用于烯烃预聚合催化剂(1)中所示的惰性烃。其中脂族烃、脂环烃和石油分馏物是优选的。

当式(3)的化合物用作加入乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚反应体系的金属茂化合物(D)时,较好的是进行汽相聚合反应。当使用式(4)化合物时,较好的是进行溶液聚合反应。

30 在聚合反应体系中,金属茂化合物(D)或预聚合的催化剂理想的用量约为  $1 \times 10^{-8}$  至  $1 \times 10^{-3}$  g · atom,较好为  $1 \times 10^{-7}$  至  $1 \times 10^{-4}$  g · atom,以过渡金属原子计,基于 1 升聚合体积。催化剂组分(E)的用量为使催化剂组分(E)中的铝或硼对金属茂化合物(D)中的过渡金属的原子比(Al 或 B/过渡金属)一般达到 10 至 500,较好为 20 至 200。烯烃聚合催化剂(2)较好的是如上所述的载体荷载类催化剂。

如果在乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚反应中使用预聚合的催化剂,则催化剂组分(E)是任意的组分,它可以使用也可以不使用,使用的话,它可以对聚合反应体系中过渡金属的比例为 10 至 500,较好为 20 至 200 的量加入。

根据需要可以加入有机铝化合物,其加入量为使有机铝化合物中的铝对组分(E)中的铝或硼的原子比(Al/Al 或 B)到达 0.02 至 3,较好为 0.05 至 1.5。

在液相聚合方法中,乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚反应理想的是通常在 -50 至 150 °C,

较好为 0 至 120 °C 的温度下进行,而在气相聚合方法中,理想的是通常在 0 至 120 °C,较好为 20 至 100 °C 的温度下进行。

共聚反应在大气压力至 100Kg/cm<sup>2</sup>,较好为 2 至 50kg/cm<sup>2</sup> 的压力下进行。

如上所述当乙烯和 α -烯烃在烯烃聚合催化剂(2)存在下进行共聚反应时,可以得到组成分布窄的乙烯/α -烯烃共聚物组分(iii)。

### 制备烯烃聚合物的第二种方法

在本发明的制备烯烃聚合物的第二种方法中,

(1)使用烯烃聚合催化剂(3)或(4)使丙烯均聚或使丙烯与除丙烯之外的 α -烯烃共聚以制备结晶聚丙烯组分,以及(2)使用烯烃聚合催化剂(3)或(4)使乙烯与含 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃共聚以制备低结晶度或非晶形的乙烯/α -烯烃共聚物组分,上述两个步骤可以任意次序进行以生成丙烯嵌段共聚物组分;

然后向该聚合反应体系中加入(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或(E-2)路易斯酸或离子化合物; 以及

(3)使乙烯与 α -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/α -烯烃共聚物组分。

本发明中所用的烯烃聚合催化剂(3)是由下列物质生成的:

[ I-1 ] 固体过渡金属催化剂组分,包括

(A)固体钛催化剂组分,以及其上荷载的

(D)含带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物,

(B)有机金属化合物,以及任意的

(C)电子给体。

本发明中所用的烯烃聚合催化剂(4)是由下列物质生成的:

[ I-2 ] 固体过渡金属催化剂组分,包括

(D-1)包括含带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物的固体催化剂组分,以及其上荷载的

(A-1)钛催化剂组分,其含有镁、钛、卤素和电子给体,

(B)有机金属化合物,以及任意的

(C)电子给体。

用于生成第二种烯烃聚合物制备方法中所用的烯烃聚合催化剂(3)和(4)的有机铝化合物不包括铝氧烷。

用于生成第二种烯烃聚合物制备方法中所用的烯烃聚合催化剂(3)或(4)的固体过渡金属催化剂组分 [ I-1 ] 或 [ I-2 ] 是用下述方法使用上述组分(A)、(B)和(D)以及任意的组分(C)制备的。

[ I-1 ] 固体过渡金属催化剂组分

为了通过在固体钛催化剂组分(A)上荷载金属茂化合物(D),以形成固体过渡

金属催化剂组分 [ I-1 ], 可以使用下述方法。

- (1) 在烃溶剂中使固体钛催化剂组分(A)与金属茂化合物(D)接触。
- (2) 从由方法(1)中得到的悬浮液中蒸去烃溶剂。
- (3) 将固体钛催化剂组分(A)和金属茂化合物(D)共粉化。
- (4) 在烃溶剂或卤代烃溶剂的存在下进行方法(3)。

在上述方法中, 方法(1)和(2)是优选的。

更具体地, 在烃溶剂中固体钛催化剂组分(A)与金属茂化合物(D)接触, 固体钛催化剂组分(A)的理想用量为 0.1 至 200mg · atom/升烃溶剂, 更好为 1 至 50mg · atom/升烃溶剂, 以钛原子计。金属茂化合物(D)的理想用量为 0.1 至 50mmol/升, 更好为 1 至 30mmol/升。金属茂化合物(D)中的过渡金属原子对固体钛催化剂组分(A)中的钛原子之比理想为 0.1 至 50, 更好为 0.5 至 10。

理想的是固体钛催化剂组分(A)与金属茂化合物(D)在温度通常为 0 至 150 °C, 较好为 20 至 100 °C 接触 0.2 至 50 小时, 较好为 0.5 至 10 小时, 虽然该接触时间因温度而异。

在如此生成的过渡金属催化剂组分 [ I-1 ] 中, 金属茂化合物(D)理想的是荷载在固体钛催化剂组分(A)上, 荷载量为使过渡金属/钛原子比到达 0.02 至 10, 较好为 0.05 至 5。

#### [ I-2 ] 固体过渡金属催化剂组分

固体过渡金属催化剂组分 [ I-2 ] 是通过使(D-1)包括含带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物的固体催化剂组分荷载含有镁、钛、卤素和电子给体的(A-1)钛催化剂组分而形成的。

包括含带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物(金属茂化合物)的固体催化剂组分(D-1)具体来说是通过使一种固体荷载前面制备固体钛催化剂组分(A)中所述的金属茂化合物(D)而形成的。

作为上述固体, 可以使用颗粒状的直径为 10 至 300 μ m, 较好为 20 至 200 μ m 的无机或有机载体, 它们在前面相应的烯烃聚合催化剂(2)中已作过叙述。

为了通过在固体上荷载金属茂化合物而形成固化催化剂组分[D-1], 可以使用下述方法。

(1) 在烃溶剂中使固体与金属茂化合物接触。在该方法中, 优选使用金属茂化合物在烃溶剂中的溶液。

- (2) 从由方法(1)中得到的悬浮液中蒸去烃溶剂。

- (3) 在进行方法(1)之前, 先用有机铝化合物和卤代硅化合物处理该固体。

- (4) 在进行方法(1)之前, 先用有机铝化合物处理金属茂化合物。

虽然用于制备固体催化剂组分(D-1)的各组分的量因制备方法而异, 但理想的是金属茂化合物的用量为  $5 \times 10^{-6}$  至  $1 \times 10^{-2}$  mol, 较好为  $1 \times 10^{-5}$  至  $5 \times 10^{-3}$  mol, 基于 1g 固体。

在如此得到的固体催化剂组分(D-1)中,理想的是金属茂化合物的荷载量为 $3 \times 10^{-6}$ 至 $3 \times 10^{-3}$ mol,较好为 $5 \times 10^{-6}$ 至 $2 \times 10^{-3}$ mol,更好为 $1 \times 10^{-5}$ 至 $1 \times 10^{-3}$ mol,基于1g固体。

用于本发明的固体过渡金属催化剂组分〔I-2〕是通过使固体催化剂组分(D-1)荷载含有镁、钛、卤素和电子给体的钛催化剂组分(A-1)而形成的。

钛催化剂组分(A-1)是通过使镁化合物、钛化合物和电子给体接触而得到的,这些组分与在制备固体钛催化剂组分(A)中所述的那些相同。

为了通过使固体催化剂组分(D-1)荷载钛催化剂组分(A-1)以生成固体过渡金属催化剂组分〔I-2〕,可以使用下述方法。

(1)在固体催化剂组分(D-1)的存在下使液态镁化合物与有机铝化合物反应以使镁/铝复合物沉淀在固体催化剂组分(D-1)上。然后,使该沉淀物与钛化合物反应。

(2)在固体催化剂组分(D-1)的存在下使液态镁化合物与液态钛化合物及有机铝化合物反应以使镁/铝/钛复合物沉淀在固体催化剂组分(D-1)上。

(3)在固体催化剂组分(D-1)的存在下使液态镁化合物与液态钛化合物反应以使镁/钛复合物沉淀在固体催化剂组分(D-1)上。

(4)在方法(3)中得到的固体组分再与钛化合物反应。

(5)固体催化剂组分(D-1)与液态钛化合物反应,然后与液态镁化合物反应。

在上述各方法中,电子给体(A)可以在任何阶段加入。

为了制备钛催化剂组分(A-1)荷载在固体催化剂组分(D-1)上的固体过渡金属催化剂组分〔I-2〕,镁化合物的用量通常约为0.05至500mol,较好为0.1至200mol;钛化合物的用量通常约为0.02至100mol,较好为0.05至50mol;电子给体(a)的用量为0.01至500mol,较好为0.05至200mol,各基于1g·Atom固体催化剂组分(D-1)中的过渡金属。

理想的是固体催化剂组分(D-1)和钛催化剂组分(A-1)在温度通常为-50℃至150℃,较好为20至100℃接触0.2至100小时,较好为0.5至50小时,虽然该接触时间因温度而异。

在如此得到的固体过渡金属催化剂组分〔I-2〕中,理想的是固体催化剂组分(D-1)中的过渡金属对钛(过渡金属/钛)的原子比为0.02至10,较好为0.05至5;镁对钛(Mg/Ti)的原子比为1至100,较好为2至50;卤素对钛(卤素/Ti)的原子比为4至200,较好为5至100。

在本发明中,也可以使用通过在用于形成烯烃聚合催化剂(3)或(4)的催化剂组分的存在下,含两个或两个以上碳原子的烯烃预聚合得到的预聚合的催化剂。用于预聚合的烯烃的实例与前面所述的用于烯烃聚合催化剂(1)预聚合的那些相同。

理想的是烯烃预聚合的量为0.01至2,000g,较好为0.1至200g,基于1g固体

过渡金属催化剂组分 [ I-1 ], 以制备预聚合的催化剂。

在预聚合体系中, 固体过渡金属催化剂组分的浓度一般为 0.01 至 200mmol, 较好为 0.05 至 100mmol, 以过渡金属原子计, 基于 1 升聚合体积。

有机金属化合物催化剂组分(B)的用量通常为 0.1 至 100mol, 较好为 0.5 至 50mol, 基于 1mol 固体过渡金属催化剂组分中的过渡金属原子。根据需要, 电子给体(C)的用量通常为 0.1 至 50mol, 较好为 0.5 至 30mol, 更好为 1 至 10mol, 基于 1mol 过渡金属原子。

该预聚反应可以使用上述烯烃和催化剂组分在温和的反应条件下在对聚合反应惰性的烃介质的存在下进行。

该预聚合反应可以用与用于烯烃聚合催化剂(1)预聚合相同的方法进行, 除了使用上述催化剂组分。

### 生成丙烯嵌段共聚物组分

在本发明的第二种制备烯烃聚合物的方法中, 以任意的次序进行下述步骤(i)使用烯烃聚合催化剂(3)或(4)制备结晶聚丙烯组分, 以及(ii)使用烯烃聚合催化剂(3)或(4)制备低结晶度或非晶形的乙烯/α - 烯烃共聚物组分, 以生成丙烯嵌段共聚物组分。制备结晶聚丙烯组分的步骤(i)和制备低结晶度或非晶形的乙烯/α - 烯烃共聚物组分的步骤(ii)可以用与第一种制备烯烃聚合物方法中的相同方法进行, 只是用烯烃聚合催化剂(3)或(4)替代第一种方法中的烯烃聚合催化剂(1)。

在生成结晶聚丙烯组分的步骤(i)中, 固体过渡金属催化剂组分或预聚合的催化剂的用量一般约为 0.0001 至 50mmol, 较好为约 0.001 至 10mmol, 以过渡金属原子计, 基于 1 升聚合反应体积。

有机金属化合物(B)的用量理想为 1 至 2,000mol, 更好为 2 至 1,000mol, 基于 1mol 固体过渡金属催化剂组分中的过渡金属原子。电子给体(C)的理想用量为 0.001 至 5,000mol, 更好为 0.05 至 1,000mol, 基于 1mol 过渡金属原子。

当在聚合反应阶段使用预聚合的催化剂时, 有机金属化合物(B)和电子给体(C)为任意组分, 它们可以使用也可以不使用。如果使用的话, 它们可以上述量加入, 该量是基于聚合反应体系中过渡金属原子的浓度。

在聚合阶段任意加入的电子给体(C)可以与用于生成预聚合的催化剂的电子给体(C)相同或不同。

在乙烯与 α - 烯烃共聚步骤(ii)中, 聚丙烯组分(i)的用量为 10 至 1,000g, 较好为 10 至 800g, 特别好为 30 至 500g, 基于 1 升聚合反应体积。理想的是相应的聚丙烯的量一般为 0.0001 至 1mmol, 较好为 0.001 至 0.5mmol, 基于 1 升聚合反应体积, 以聚丙烯(i)中所含的固体过渡金属催化剂组分的过渡金属原子计。

在本发明中, 可以再将催化剂组分加入至乙烯与 α - 烯烃共聚体系中, 该共聚是在聚丙烯组分(i)的存在下进行的。当加入催化剂组分时, 固体过渡金属催化剂

组分的用量可为 0.0001 至 20mmol, 较好为 0.001 至 20mmol, 基于 1 升聚合反应体积; 电子给体(C)的用量可为 0.001 至 5,000mol, 较好为 0.01 至 1,000mol, 基于 1mol 聚合体系中的过渡金属原子; 以及有机金属化合物(B)的用量可为 1 至 2,000mol, 较好为 2 至 1,000mol, 基于 1mol 聚合体系中的过渡金属原子。

如果丙烯嵌段共聚物组分是用上述预聚合的催化剂制备的, 则理想的是衍生自由预聚合生成的烯烃(预聚物)的单元在最终得到的丙烯嵌段共聚物组分中的含量为 0.001 至 3 % (重量), 较好为 0.005 至 2 % (重量)。

在上述制备丙烯嵌段共聚物组分的步骤中, 可以得到含有高有规立构的聚丙烯组分的丙烯嵌段共聚物组分。

### (iii) 生成乙烯/α-烯烃共聚物组分

在本发明的第二种制备烯烃聚合物的方法中, 丙烯嵌段共聚物组分是使用如上所述的烯烃聚合催化剂(3)或(4)生成的; 然后将催化剂组分(E)(有机铝氧化合物(E-1)和/或路易斯酸或离子化合物(E-2))在未经催化剂减活化处理的丙烯嵌段共聚物组分的存在下加入聚合体系中; 以及(iii)使乙烯与 α-烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/α-烯烃共聚物组分, 由此制备烯烃聚合物。

如果需要, 除了催化剂组分(E)之外, 可以再加入有机铝化合物。例如, 可以使用与上述用于生成烯烃聚合催化剂的有机铝化合物(B)相同的有机铝化合物。

理想的是将催化剂组分(E)加入共聚反应体系中, 其用量为使催化剂组分(E)中的铝或硼对聚合体系中存在的过渡金属的原子比(Al 或 B/过渡金属)一般达到 10 至 500, 较好为 20 至 200。

根据需要可以加入有机铝化合物, 其加入量为使有机铝化合物中的铝对催化剂组分(E)中的铝或硼的原子比(Al/Al 或 B)达到 0.02 至 3, 较好为 0.05 至 1.5。

生成乙烯/α-烯烃共聚物组分(iii)的步骤可以用与在第一种制备烯烃聚合物的方法中所述的用于生成乙烯/α-烯烃共聚物组分(iii)的相同的方法进行, 除了使用上述的催化剂组分之外。

## 制备烯烃聚合物的第三种方法

在本发明的制备烯烃聚合物的第三种方法中,

(1) 在包括 [I-3] 固体过渡金属催化剂组分、(B) 有机金属化合物和任意的(C) 电子给体的烯烃聚合催化剂(5)的存在下, 使丙烯均聚或使丙烯与除丙烯之外的 α-烯烃共聚以生成结晶聚丙烯组分, 以及(2) 在烯烃聚合催化剂(5)的存在下, 使乙烯与含 3 至 20 个碳原子的 α-烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/α-烯烃共聚物组分, 上述两个步骤可以任意次序进行以生成丙烯嵌段共聚物组分;

然后向该聚合反应体系中加入含带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属

化合物(D); 以及

(3)使乙烯与含 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚以生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分。

用于本发明的固体过渡金属催化剂组分 [ I-3 ] 是通过使(A)含镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂组分荷载(E)(E-1)有机铝氧化合物和/或路易斯酸或离子化合物而生成的。

#### [ I-3 ] 固体过渡金属催化剂组分

为了通过在固体钛催化剂组分(A)上荷载催化剂组分(E),以形成固体过渡金属催化剂组分 [ I-3 ],可以使用下述方法。

(1)在烃溶剂中使固体钛催化剂组分(A)与组分(E-1)和/或组分(E-2)混合并接触。

(2)从由方法(1)中得到的悬浮液中蒸去烃溶剂。

(3)将固体钛催化剂组分(A)和组分(E-1)和/或组分(E-2)共粉化。

(4)在烃溶剂或卤代烃溶剂的存在下进行方法(3)。

在上述方法中,方法(1)和(2)是优选的。

更具体地,在烃溶剂中固体钛催化剂组分(A)与组分(E-1)和/或组分(E-2)接触,固体钛催化剂组分(A)的理想用量为 0.1 至 200mg · atom/升烃溶剂,更好为 1 至 50mg · atom/升烃溶剂,以钛原子计。组分(E-1)和/或组分(E-2)的理想用量为 0.1 至 5,000mmol/升,更好为 1 至 1000mmol/升。组分(E-1)中的铝和/或组分(E-2)中的硼对固体钛催化剂组分(A)中的钛原子之比理想为 0.1 至 1,000,更好为 0.5 至 500。

理想的是固体钛催化剂组分(A)与组分(E-1)和/或组分(E-2)在温度通常为 0 至 150 °C,较好为 20 至 100 °C 接触 0.2 至 50 小时,较好为 0.5 至 10 小时,虽然该接触时间因温度而异。

在如此生成的固体过渡金属催化剂组分 [ I-3 ] 中,组分(E)理想的是荷载在固体钛催化剂组分(A)上,荷载量为使组分(E-1)中的铝和/或组分(E-2)中的硼与组分(A)中钛的原子比到达 0.02 至 1000.较好为 0.05 至 500。

烯烃聚合催化剂(5)是由固体过渡金属催化剂组分 [ I-3 ] 、 有机金属化合物(B),以及任意的电子给体(C)生成的。

在本发明中,也可以使用通过在用于形成烯烃聚合催化剂(5)的催化剂组分的存在下,含两个或两个以上碳原子的烯烃预聚合得到的预聚合的催化剂。预聚合的催化剂可以用与前面所述的用于烯烃聚合催化剂(1)、(3)或(4)相同的方法制备。

理想的是烯烃预聚合的量为 0.01 至 2,000g,较好为 0.1 至 200g,基于 1g 固体过渡金属催化剂组分 [ I-3 ],以制备预聚合的催化剂。

在预聚合体系中,固体过渡金属催化剂组分的浓度一般为 0.01 至 200mmol,

较好为 0.05 至 100mmol,以过渡金属原子计,基于 1 升聚合体积。

有机金属化合物催化剂组分(B)的理想用量通常为 0.01 至 100mol,较好为 0.5 至 50mol,基于 1mol 固体过渡金属催化剂组分中的过渡金属原子。

电子给体(C)是预聚合阶段的任意组分,它可以使用,也可以不使用。根据需要可以使用电子给体(C),其用量通常为 0.1 至 50mol,较好为 0.5 至 30mol,更好为 1 至 10mol,基于 1mol 过渡金属原子。

### 生成丙烯嵌段共聚物组分

在本发明中,以任意的次序进行下述步骤(i)使用烯烃聚合催化剂(5)使丙烯均聚或使丙烯与除丙烯之外的其它  $\alpha$ -烯烃共聚以制备结晶聚丙烯组分,以及(ii)使用烯烃聚合催化剂(5)使乙烯与含 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚以制备低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,以生成丙烯嵌段共聚物组分。制备结晶聚丙烯组分的步骤(i)和制备低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分的步骤(ii)可以用与第一种制备烯烃聚合物方法中的相同方法进行,只是用烯烃聚合催化剂(5)替代第一种方法中的烯烃聚合催化剂(1)。

在生成结晶聚丙烯组分的步骤(i)中,固体过渡金属催化剂组分 [ I-3 ] 或预聚合的催化剂的用量一般约为 0.0001 至 50mmol,较好为约 0.001 至 10mmol,以过渡金属原子计,基于 1 升聚合反应体积。

有机金属化合物(B)的用量可为 1 至 2,000mol,更好为 2 至 1,000mol,基于 1mol 固体过渡金属催化剂组分中的过渡金属原子。当使用预聚合的催化剂时,有机金属化合物(B)是一种任意组分,它可以使用,也可以不使用。

在聚合反应步骤(i)中,电子给体(C)是一种任意组分,它可以使用,也可以不使用。根据需要可以使用电子给体(C),其用量可为 0.001 至 5,000mol,更好为 0.05 至 1,000mol,基于 1mol 过渡金属原子。

在聚合阶段使用的有机金属化合物(B)和电子给体(C)可以与用于生成预聚合的催化剂的有机金属化合物(B)和电子给体(C)相同或不同。

在本发明中,结晶聚丙烯组分(i)是如上所述生成的,然后通过使乙烯和  $\alpha$ -烯烃共聚生成低结晶度或非晶形乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分(ii),而对用于制备聚丙烯组分的烯烃聚合催化剂不进行减活化处理,由此制备丙烯嵌段共聚物。

在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体系中,聚丙烯组分的用量为 10 至 1,000g,较好为 10 至 800g,特别好为 30 至 500g,基于 1 升聚合反应体积。理想的是相应的聚丙烯的量一般为 0.0001 至 1mmol,较好为 0.001 至 0.5mmol,以聚丙烯(i)中所含的固体过渡金属催化剂组分的过渡金属原子计,基于 1 升聚合反应体积。

在本发明中,可以再将催化剂组分加入至乙烯与  $\alpha$ -烯烃共聚体系中,该共聚是在聚丙烯组分的存在下进行的。当加入催化剂组分时,固体过渡金属催化剂组分 [ I-3 ] 的用量可为 0.0001 至 20mmol,较好为 0.001 至 20mmol,基于 1 升聚合

反应体积；电子给体(C)的用量可为 0.001 至 5,000mol,较好为 0.01 至 1,000mol, 基于 1mol 聚合体系中的过渡金属原子；以及有机金属化合物(B)的用量可为 1 至 2,000mol,较好为 2 至 1,000mol,基于 1mol 聚合体系中的过渡金属原子。

如果丙烯嵌段共聚物组分是用上述预聚合的催化剂制备的，则理想的是衍生自由预聚合生成的烯烃(预聚物)的单元在最终得到的丙烯嵌段共聚物组分中的含量为 0.001 至 3 % (重量),较好为 0.005 至 2 % (重量)。

在上述制备丙烯嵌段共聚物组分的步骤中,可以得到含有高有规立构的聚丙烯组分的丙烯嵌段共聚物组分。

### 10 (iii)生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分

在本发明的第三种制备烯烃聚合物的方法中,丙烯嵌段共聚物组分是使用如上所述的烯烃聚合催化剂(5)生成的；然后将含带有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物(金属茂化合物)(D)在未经催化剂减活化处理的丙烯嵌段共聚物组分的存在下加入聚合体系中；以及(iii)使乙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚以生成低结晶度或非晶形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分,由此制备烯烃聚合物。

在本发明中,金属茂化合物(D)可以两种或两种以上组合使用。

在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚步骤(iii)中,金属茂化合物(D)的用量为使聚合体系中存在的铝或硼对金属茂化合物(D)中的过渡金属的原子比(Al 或 B/过渡金属)通常达到 0.0001 至 10,较好为 0.005 至 5。

生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分(iii)的步骤可以用与在第一种制备烯烃聚合物的方法中所述的用于生成乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物组分(iii)的相同的方法进行,除了使用上述聚合反应催化剂组分之外。

根据本发明的方法,可以得到具有优良的冲击强度以及优良的机械强度(如刚性)的烯烃聚合物。

另外在本发明中,基于固体钛催化剂组分单元的烯烃聚合物的产率是高的,因此催化剂在所得到的聚合物中的残留量,尤其是卤素的含量可以相对减少。因此,可以取消从得到的烯烃聚合物中去除残余的催化剂的操作,并且当对该得到的烯烃聚合物进行模制时,可以抑制对模具的锈蚀。

由于由本发明得到的烯烃聚合物还具有优良的模压加工性、透明度以及耐热性,因此它能模制成各种具有广泛用途的制品。

理想的是该烯烃聚合物的熔流速率 MFR(ASTM D1238,230 °C,在 2.16kg 的负荷下)为 0.01 至 500g/10min,较好为 0.05 至 300g/10min。

理想的是烯烃聚合物的堆积密度为 0.20 至 0.70g/ml,较好为 0.25 至 0.65g/ml。

在使用之前,可以向由本发明得到的烯烃聚合物中再加入其它的组分,只要不影响本发明的目的。

例如,可以加入热塑性树脂和热固性树脂作为其它组分。其具体实例包括聚乙烯,除上述之外的聚丙烯, $\alpha$ -烯烃均聚物如聚-1-丁烯, $\alpha$ -烯烃的共聚物, $\alpha$ -烯烃与乙烯基单体的共聚物,改性的烯烃聚合物如马来酐改性的聚丙烯,尼龙,聚碳酸酯,ABS,聚苯乙烯,聚氯乙烯,聚苯氧,石油树脂和酚树脂。

5 另外,可以将各种添加剂加入由本发明得到的烯烃聚合物中。这些添加剂的实例包括成核剂,热稳定剂,酚类,硫类和磷类抗氧化剂,润滑剂,抗静电剂,分散剂,铜害抑制剂,中和剂,发泡剂,增塑剂,防沫剂,阻燃剂,交联剂,如过氧化物等流动性改进剂,紫外光吸收剂,光稳定剂,风蚀稳定剂,焊接强度改进剂,滑动剂(slipagents),防粘剂,防雾剂,染料,颜料,天然油,合成油,蜡,填料和橡胶配合剂。

10

### 实施例

下面将参照实施例对本发明作进一步描述,但应该理解本发明并不局限于这些实施例。

15 用下述方法测定在下列实施例和对照例中得到的烯烃聚合物的弯曲模量(FM)和悬臂梁式冲击强度(IZ)。

20 向 100 份(重量)烯烃聚合物中加入 0.05 份(重量)四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸)甲烷、 0.05 份(重量)三(混合的一和二壬基苯基)亚磷酸酯和 0.1 份(重量)硬脂酸钙,然后将它们混合。在 250 °C 用螺杆直径为 20mm 的挤压式成粒机(由 ThermoplasticCo. 制造)将该化合物捏和并制粒,得到烯烃聚合物颗粒。

25 用注模机(由 ToshibaKikaiK.K. 制造)在模温为 200 °C 时将该颗粒进行模制,得到符合 ASTM 标准的样品。根据 ASTM 标准方法测定这些样品的弯曲模量(FM)和悬臂梁式冲击强度(IZ)。

弯曲模量(FM): 根据 ASTM-D790

25 样品: 12.7cm × 12.7mm × 3.0mm

悬臂梁式冲击强度(IZ): 根据 ASTM-D256

25 样品: 12.7cm × 12.7mm × 3.0mm

背面切口

30 实施例 1

### 制备作为烯烃聚合催化剂(1)的预聚合的催化剂(a)

#### 制备固体钛催化剂组分(A)

35 在 130 °C 加热 2 小时使无水氯化镁(95.2g)、癸烷(442ml)和 2-乙基己醇(390.6g)相互反应,得到一种均匀溶液。向该溶液中加入 21.3g 邻苯二甲酸酐,在 130 °C 将它们混合并搅拌 1 小时以将邻苯二甲酸酐溶解在溶液中。

将得到的均匀溶液冷却至室温,在 1 小时期间,将 75ml 该溶液滴加至保持在

-20 °C 的 200ml 四氯化钛中。滴加完成之后,在 4 小时期间将该混合物的温度升至 110 °C。当温度达到 110 °C 时,加入 5.22g 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),该体系在相同温度下保持 2 小时。

5 2 小时反应完成之后,通过热过滤收集所得到的固体。将该固体再悬浮在 275ml 四氯化钛中,将该悬浮液在 110 °C 再加热 2 小时。

反应完成之后,再通过热过滤收集所得到的固体,用 110 °C 癸烷和己烷充分洗涤该固体,直至在溶液中测不出释放的钛化合物。

如此制备的固体钛催化剂组分(A)以其癸烷浆液的形式储存,但将其一部分干燥以分析其催化剂组成。

10 固体钛催化剂组分(A)的组成为 2.3 % (重量)钛、 61 % (重量)氯、 19 % (重量)镁和 12.5 % (重量)DIBP。

### 预聚合反应

15 在氮气氛中,向装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中导入 100ml 纯化过的己烷、 10mmol 三乙基铝、 2mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷(IPAMP)和上面得到的 1mmol 固体钛催化剂组分(A)(以钛原子计)。然后,以 3.2NL/hr 的加入速率在 1 小时期间向该反应器中加入丙烯。聚合反应温度保持在 20 °C。

20 当丙烯加完之后,用氮气吹扫该反应器。然后,进行两次包括去除上层清液和加入纯化过的己烷的清洗操作。将反应产物再悬浮在纯化过的己烷中,并将所有的悬浮液转移至储存催化剂的瓶中。这样即得到预聚合的催化剂(a)。

### 制备作为烯烃聚合催化剂(2)的预聚合的催化剂(b)

#### 制备固体金属茂催化剂

25 在 154 升的甲苯中悬浮 10.0kg 已在 250 °C 干燥 10 小时的二氧化硅,将该悬浮液冷却至 0 °C。在 1 小时期间,向该悬浮液中滴加 57.5 升甲基铝氧烷的甲苯溶液( $Al=1.33mol/l$ )。在滴加期间,将体系的温度保持在 0 °C。随后,使该反应在 0 °C 进行 30 分钟,然后在 1.5 小时期间,将温度升至 95 °C,在该温度下使该反应进行 20 小时。然后,将体系的温度降至 60 °C,通过倾析去除上层清液。

30 用甲苯将上面得到的固体洗涤两次,并再悬浮在 100 升甲苯中。在 80 °C 30 分钟期间,向该体系中滴加 16.8 升二氯化二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合锆的甲苯溶液( $Zr=27.0mmol/l$ ),在 80 °C 使该反应再进行 2 小时。然后,去除上层清液,用己烷洗涤残余物两次,得到每 1g 催化剂中含有 3.5mg 锗的固体催化剂。

### 预聚合反应

35 向 87 升含有 2.5mol 三异丁基铝的己烷溶液中加入 870g 上面得到的固体催化剂以及 260g 1-己烯,在 35 °C 使乙烯预聚合 5 小时。这样得到含有 10g 作为预

聚物的聚乙烯(基于 1g 固体催化剂)的金属茂催化剂(b)。

### 制备烯烃聚合物

#### 聚合反应

5 向 17 升的高压釜中导入 3kg 丙烯和 45 升氢,将温度升至 60 °C。然后,加入 15mmol 三乙基铝、 15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)和 0.05mmol(以钛原子计)上面得到的预聚合的催化剂(a)。将体系的温度升至 70 °C,并在该温度下保持 40 分钟,使丙烯进行均聚反应。

10 丙烯均聚完成之后,打开通风阀以释放压力直至聚合反应器中的压力达到大气压力。

25 压力释放之后,使乙烯和丙烯进行共聚反应。即,向聚合反应器中以 240Nl/hr 的加入速率加入乙烯,以 960Nl/hr 的加入速率加入丙烯,以及以 10Nl/hr 的加入速率加入氢。调节反应器通风口使反应器中的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。将温度保持在 70 °C,使该聚合反应进行 50 分钟。

15 乙烯和丙烯的共聚反应完成之后,打开通风阀以释放未反应的乙烯和丙烯直至聚合反应器中的压力达到大气压力,然后进行减压。

20 减压完成之后,使乙烯与 1-丁烯进行共聚反应。即,将乙烯和 1-丁烯的混合气体(1-丁烯的含量: 12.3 % (摩尔))加入至反应器中,使压力回至大气压力。体系的温度设置在 55 °C。

25 然后,向高压釜中加入 0.04mmol(以锆原子计)上面得到的金属茂预聚合的催化剂(b)和 4mmol 三异丁基铝。

25 然后,加入 400ml 氢和乙烯和 1-丁烯混合气体,在 60 °C 进行聚合反应 40 分钟,同时总压力保持在 8kg/cm<sup>2</sup>-G。

25 从聚合反应器中去除未反应的气体,在减压下 80 °C 干燥得到的白色粉末,得到一种聚合物(烯烃聚合物)。产量为 2,426g。

该烯烃聚合物的 MFR 为 32g/10min,堆积密度为 0.43g/ml。结果列于表 1。

### 实施例 2

30 用与实施例 1 基本相同的方法得到一种烯烃聚合物,不同之处在于聚合反应用下述方法进行。

#### 聚合反应

35 向 17 升的高压釜中导入 3kg 丙烯和 45 升氢,将温度升至 60 °C。然后,加入 15mmol 三乙基铝、 15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)和 0.05mmol(以钛原子计)实施例 1 中得到的预聚合的催化剂(a)。将体系的温度升至 70 °C,并在该温度下保持 40 分钟,使丙烯进行均聚反应。

丙烯均聚完成之后,打开通风阀以释放压力直至聚合反应器中的压力达到大气压力。

5 压力释放之后,使乙烯和丙烯进行共聚反应。即,向聚合反应器中以 240Nl/hr 的加入速率加入乙烯,以及以 960Nl/hr 的加入速率加入丙烯。调节反应器通风口使反应器中的压力达到  $10\text{kg/cm}^2\text{-G}$ 。将温度保持在  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,使该聚合反应进行 80 分钟。

乙烯和丙烯的共聚反应完成之后,打开通风阀以释放未反应的乙烯和丙烯直至聚合反应器中的压力达到大气压力,然后进行减压。

10 减压完成之后,使乙烯与 1-丁烯进行共聚反应。即,将乙烯和 1-丁烯的混合气体(1-丁烯的含量: 12.3 % (摩尔))加入至反应器中,使压力回至大气压力。体系的温度设置在  $55\text{ }^\circ\text{C}$ 。

然后,向高压釜中加入 0.04mmol(以锆原子计)金属茂预聚合的催化剂(b)和 4mmol 三异丁基铝。

15 然后,加入 400ml 氢和乙烯和 1-丁烯混合气体,在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  进行聚合反应 40 分钟,同时总压力保持在  $8\text{kg/cm}^2\text{-G}$ 。

从聚合反应器中去除未反应的气体,在减压下  $80\text{ }^\circ\text{C}$  干燥得到的白色粉末,得到一种烯烃聚合物。

结果列于表 1。

## 20 对照例 1

用与实施例 1 基本相同的方法得到一种烯烃聚合物,不同之处在于在乙烯与 1-丁烯的共聚反应中,不加入金属茂预聚合的催化剂(b)和三异丁基铝,氢的加入量改为 800ml,及聚合反应在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  进行 90 分钟。

结果列于表 1。

25

## 对照例 2

用与实施例 2 基本相同的方法得到一种烯烃聚合物,不同之处在于在乙烯与 1-丁烯的共聚反应中,不加入金属茂预聚合的催化剂(b)和三异丁基铝,氢的加入量改为 800ml,及聚合反应在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  进行 90 分钟。

30

结果列于表 1。

表 1

	聚合物产量 (g)	MFR (g/10min)	FM (kg/cm <sup>2</sup> )	IZ	
				23 °C	-30 °C
实施例 1	2,426	32	9,400	22	3.4
实施例 2	2,353	31	9,000	24	4.1
对照例 1	2,380	32	8,600	17	3.0
对照例 2	2,296	30	7,900	19	3.0

### 实施例 3

#### 5 制备固体过渡金属催化剂组分 [ I-1 ]

向用氮气彻底吹扫过的 200ml 玻璃烧瓶中加入 0.5mmol(以钛原子计)实施例 1 中制备的固体钛催化剂组分(A)、37.0ml 二氯化二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合锆的甲苯溶液( $Zr=27.0\text{mmol/l}$ )和 13ml 甲苯,在 80 °C 将它们搅拌 2 小时。然后,用蒸发器在减压下去除甲苯,用甲苯洗涤得到的固体多次,得到固体过渡金属催化剂组分 [ I-1 ]。在固体过渡金属催化剂组分 [ I-1 ] 中,锆对钛的原子比( $Zr/Ti$ )为 0.38。

#### 预聚合反应

15 在氮气氛中,向装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中导入 100ml 纯化过的己烷、10mmol 三乙基铝、2mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷(IPAMP)和上面得到的 1mmol 固体过渡金属催化剂组分 [ I-1 ]。然后,以 3.2Nl/hr 的加入速率在 1 小时期间向该反应器中加入丙烯。聚合反应温度保持在 20 °C。

当丙烯加完之后,用氮气吹扫该反应器。然后,进行两次包括去除上层清液和加入纯化过的己烷的清洗操作。将反应产物再悬浮在纯化过的己烷中,并将所有的悬浮液转移至储存催化剂的瓶中。这样即得到预聚合的催化剂(c)。

#### 聚合反应

向 17 升的高压釜中导入 3kg 丙烯和 45 升氢,将温度升至 60 °C。然后,加入 15mmol 三乙基铝、15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)和 0.05mmol(以钛原子计)上面得到的预聚合的催化剂(c)。将体系的温度升至 70 °C,并在该温度下保持 40 分钟,使丙烯进行均聚反应。

丙烯均聚完成之后,打开通风阀以释放压力直至聚合反应器中的压力达到大气压力。

压力释放之后,使乙烯和丙烯进行共聚反应。即,向聚合反应器中以 240NI/hr 的加入速率加入乙烯,以 960NI/hr 的加入速率加入丙烯,以及以 10NI/hr 的加入速率加入氢。调节反应器通风口使反应器中的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。将温度保持在 70 °C,使该聚合反应进行 50 分钟。

5 乙烯和丙烯的共聚反应完成之后,打开通风阀以释放未反应的乙烯和丙烯直至反应器中的压力达到大气压力,然后进行减压。

减压完成之后,使乙烯与 1-丁烯进行共聚反应。即,将乙烯和 1-丁烯的混合气体(1-丁烯的含量: 12.3 % (摩尔))加入至反应器中,使压力回至大气压力。体系的温度设置在 55 °C。

10 然后,向高压釜中加入 4mmol(以 Al 原子计)甲基铝氧烷和 2mmol 三异丁基铝。

然后,加入 400ml 氢和乙烯和 1-丁烯混合气体,在 60 °C 进行聚合反应 1 小时,同时总压力保持在 8kg/cm<sup>2</sup>-G。

15 从聚合反应器中去除未反应的气体,在减压下 80 °C 干燥得到的白色粉末,得到一种聚合物(烯烃聚合物)。产量为 2,385g。

该烯烃聚合物的 MFR 为 33g/10min,堆积密度为 0.44g/ml。结果列于表 2。

#### 实施例 4

用与实施例 3 基本相同的方法得到一种烯烃聚合物,不同之处在于聚合反应用下述方法进行。

#### 聚合反应

向 17 升的高压釜中导入 3kg 丙烯和 45 升氢,将温度升至 60 °C。然后,加入 15mmol 三乙基铝、15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)和 0.05mmol(以钛原子计)实施例 3 中得到的预聚合的催化剂(c)。将体系的温度升至 70 °C,并在该温度下保持 40 分钟,使丙烯进行均聚反应。

丙烯均聚完成之后,打开通风阀以释放压力直至聚合反应器中的压力达到大气压力。

30 压力释放之后,使乙烯和丙烯进行共聚反应。即,向聚合反应器中以 240NI/hr 的加入速率加入乙烯,以及以 960NI/hr 的加入速率加入丙烯。调节反应器通风口使反应器中的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。将温度保持在 70 °C,使该聚合反应进行 80 分钟。

乙烯和丙烯的共聚反应完成之后,打开通风阀以释放未反应的乙烯和丙烯直至反应器中的压力达到大气压力,然后进行减压。

35 减压完成之后,使乙烯与 1-丁烯进行共聚反应。即,将乙烯和 1-丁烯的混合气体(1-丁烯的含量: 12.3 % (摩尔))加入至反应器中,使压力回至大气压力。体系的

温度设置在 55 °C。

然后,向高压釜中加入 4mmol(以 Al 原子计)甲基铝氧烷和 2mmol 三异丁基铝。

然后,加入 400ml 氢和乙烯和 1-丁烯混合气体,在 60 °C 进行聚合反应 1 小时,  
5 同时总压力保持在 8kg/cm<sup>2</sup>-G。

从聚合反应器中去除未反应的气体,在减压下 80 °C 干燥得到的白色粉末,得  
到一种烯烃聚合物。

结果列于表 2。

#### 10 对照例 3

用与实施例 3 基本相同的方法得到一种聚合物,不同之处在于在乙烯与 1-丁  
烯的共聚反应中,不加入甲基铝氧烷和三异丁基铝,氢的加入量改为 800ml,及聚  
合反应在 60 °C 进行 90 分钟。

结果列于表 2。

15

#### 对照例 4

用与实施例 4 基本相同的方法得到一种聚合物,不同之处在于在乙烯与 1-丁  
烯的共聚反应中,不加入甲基铝氧烷和三异丁基铝,氢的加入量改为 800ml,及聚  
合反应在 60 °C 进行 90 分钟。

20

结果列于表 2。

表 2

	聚合物产量 (g)	MFR (g/10min)	FM (kg/cm <sup>2</sup> )	IZ	
				23 °C	-30 °C
实施例 3	2,385	33	9,300	21	3.3
实施例 4	2,327	32	8,800	23	4.1
对照例 3	2,340	32	8,500	17	3.1
对照例 4	2,295	31	7,800	18	3.0

#### 实施例 5

##### 25 制备固体锆催化剂组分(1-1)

向用氮气彻底吹扫过的 400ml 玻璃烧瓶中加入 5g 经 700 °C 煅烧 5 小时的二  
氧化硅(平均颗粒直径: 70 μ m,比表面积: 260m<sup>3</sup>/g,孔体积: 1.65cm<sup>3</sup>/g)、  
52ml 一氯化二甲基铝的甲苯溶液(Al=1mol/l)和 100ml 甲苯,并在 80 °C 加热 2 小

时。然后,通过倾析去除上层清液,用甲苯洗涤残余物。随后加入 100ml 甲苯和 38.5ml 二氯化二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合锆的甲苯溶液( $Zr=27.0\text{mmol/l}$ ),然后在  $80^\circ\text{C}$  再加热 1 小时。然后,用蒸发器在减压下蒸去甲苯,用甲苯洗涤得到的固体,得到固体锆催化剂组分(I-1),其中 1g 二氧化硅上载有 9.0mg 锆。

5

### 制备固体过渡金属催化剂组分 [ I-2 ]

向用氮气彻底吹扫过的 200ml 玻璃烧瓶中加入 5g 固体锆催化剂组分(I-1)、3.2ml 一氯化二乙基铝的己烷溶液( $Al=1.0\text{mol/l}$ )和 35ml 己烷。

10 然后,在  $25^\circ\text{C}$  加入 1.5ml 组成为  $MgCl_2 \cdot 3(2\text{-乙基己醇}) \cdot 0.4TiCl_4$  的己烷溶液 ( $Mg=1.0\text{mol/l}$ ),使体系的温度升高以蒸去己烷,得到一种固体。

将该固体悬浮在 50ml 四氯化钛中,将体系的温度升至  $110^\circ\text{C}$ 。当温度达到  $110^\circ\text{C}$  时,加入 0.5g 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),将该混合物在相同温度下搅拌 2 小时。

15 反应完成之后,通过热过滤收集所产生的固体,并将该固体再悬浮在 50ml 四氯化钛中。将该悬浮液在  $110^\circ\text{C}$  再加热 2 小时。

反应完成之后,再通过热过滤收集所产生的固体,用  $110^\circ\text{C}$  的癸烷和己烷充分洗涤该固体,直至在溶液中测不出释放的钛化合物。这样得到固体过渡金属催化剂组分 [ I-2 ]。在固体过渡金属催化剂组分 [ I-2 ] 中,锆对钛的原子比( $Zr/Ti$ )为 0.95。

20

### 制备预聚合的催化剂(d)

在氮气氛中,向装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中导入 100ml 纯化过的己烷、 $10\text{mmol}$  三乙基铝、 $2\text{mmol}$  2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷和上面得到的  $1\text{mmol}$  (以 Ti 原子计) 固体过渡金属催化剂组分 [ I-2 ]。然后,在  $20^\circ\text{C}$  以  $3.2\text{Nl/hr}$  的加入速率在 1 小时期间向该反应器中加入丙烯。当丙烯加完之后,用氮气吹扫该反应器。然后,进行两次包括去除上层清液和加入纯化过的己烷的清洗操作。将反应产物再悬浮在纯化过的己烷中,并将所有的悬浮液转移至储存催化剂的瓶中。这样即得到预聚合的催化剂(d)。

30

### 聚合反应

向 17 升的高压釜中导入 3kg 丙烯和 45 升氢,将温度升至  $60^\circ\text{C}$ 。然后,加入  $15\text{mmol}$  三乙基铝、 $15\text{mmol}$  二环戊基二甲氧基硅烷和  $0.05\text{mmol}$  (以钛原子计) 上面得到的预聚合的催化剂(d)。将体系的温度升至  $70^\circ\text{C}$ ,并在该温度下保持 40 分钟,使丙烯进行均聚反应。

35

丙烯均聚完成之后,打开通风阀以释放压力直至聚合反应器中的压力达到大气压力。

压力释放之后,使乙烯和丙烯进行共聚反应。即,向聚合反应器中以 240Nl/hr 的加入速率加入乙烯,以 960Nl/hr 的加入速率加入丙烯,以及以 10Nl/hr 的加入速率加入氢。调节反应器通风口使反应器中的压力达到  $10\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 。将温度保持在 70 °C,使该聚合反应进行 50 分钟。

5 乙 烯 和 丙 烯 的 共 聚 反 应 完 成 之 后,打 开 通 风 阀 以 释 放 未 反 应 的 乙 烯 和 丙 烯 直 至 反 应 器 中 的 压 力 达 到 大 气 压 力,然 后 进 行 减 压。

减压完成之后,使乙烯与 1-丁烯进行共聚反应。即,将乙烯和 1-丁烯的混合气体(1-丁烯的含量: 12.3 % (摩尔))加入至反应器中,使压力回至大气压力。体系的温度设置在 55 °C。

10 然后,向高压釜中加入 5mmol 三异丁基铝和 10mmol(以铝原子计)甲基铝氧烷。

然后,加入 400ml 氢和乙烯和 1-丁烯混合气体,在 60 °C 进行聚合反应 50 分钟,同时总压力保持在  $8\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 。

15 从聚合反应器中去除未反应的气体,在减压下 80 °C 干燥得到的白色粉末,得 到一种聚合物(烯烃聚合物)。产量为 2,158g。

该烯烃聚合物的 MFR 为 32g/10min,堆积密度为 0.42g/ml。结果列于表 3。

## 实施例 6

用与实施例 5 基本相同的方法得到一种烯烃聚合物,不同之处在于聚合反应用下述方法进行。

### 聚合反应

向 17 升的高压釜中导入 3kg 丙烯和 45 升氢,将温度升至 60 °C。然后,加入 15mmol 三乙基铝、15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷和 0.05mmol(以钛原子计)实施例 5 中得到的预聚合的催化剂(d)。将体系的温度升至 70 °C,并在该温度下保持 40 分钟,使丙烯进行均聚反应。

丙烯均聚完成之后,打开通风阀以释放压力直至聚合反应器中的压力达到大气压力。

30 压力释放之后,使乙烯和丙烯进行共聚反应。即,向聚合反应器中以 240Nl/hr 的加入速率加入乙烯,以及以 960Nl/hr 的加入速率加入丙烯。调节反应器通风口使反应器中的压力达到  $10\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 。将温度保持在 70 °C,使该聚合反应进行 80 分钟。

35 乙 烯 和 丙 烯 的 共 聚 反 应 完 成 之 后,打 开 通 风 阀 以 释 放 未 反 应 的 乙 烯 和 丙 烯 直 至 反 应 器 中 的 压 力 达 到 大 气 压 力,然 后 进 行 减 压。减 压 完 成 之 后,使 乙 烯 与 1- 丁 烯 进 行 共 聚 反 应。即,将 乙 烯 和 1- 丁 烯 的 混 合 气 体(1- 丁 烯 的 含 量: 12.3 % (摩 尔)) 加 入 至 反 应 器 中,使 压 力 回 至 大 气 压 力。体 系 的 温 度 设置 在 55 °C。

然后,向高压釜中加入 5mmol 三异丁基铝和 10mmol(以 Al 原子计)甲基铝氧烷。

然后,加入 400ml 氢和乙烯和 1-丁烯混合气体,在 60 °C 进行聚合反应 50 分钟,同时总压力保持在 8kg/cm<sup>2</sup>-G。

5 从聚合反应器中去除未反应的气体,在减压下 80 °C 干燥得到的白色粉末,得到一种烯烃聚合物。

结果列于表 3。

#### 对照例 5

10 用与实施例 5 基本相同的方法得到一种聚合物,不同之处在于在乙烯与 1-丁烯的共聚反应中,不加入三异丁基铝和甲基铝氧烷,氢的加入量改为 900ml,及聚合反应在 60 °C 进行 100 分钟。

结果列于表 3。

#### 对照例 6

用与实施例 6 基本相同的方法得到一种聚合物,不同之处在于在乙烯与 1-丁烯的共聚反应中,不加入三异丁基铝和甲基铝氧烷,氢的加入量改为 900ml,及聚合反应在 60 °C 进行 100 分钟。

结果列于表 3。

20

表 3

	聚合物产量 (g)	MFR (g/10min)	FM (kg/cm <sup>2</sup> )	IZ	
				23 °C	-30 °C
实施例 5	2,158	32	9,300	20	3.3
实施例 6	2,096	30	8,700	22	3.9
对照例 5	2,173	31	8,300	16	2.9
对照例 6	2,041	30	7,700	16	2.7

#### 实施例 7

##### 制备固体过渡金属催化剂组分 [ I-3 ]

25 向用氮气彻底吹扫过的 200ml 玻璃烧瓶中加入 50ml 甲苯、 0.5mmol(以钛原子计)上面制备的固体钛催化剂组分(A)、 37.6ml 甲基铝氧烷的甲苯溶液(Al=1.33mol/l),在 20 °C 将它们搅拌 30 分钟。

然后,用蒸发器在减压下去除甲苯,用甲苯洗涤得到的固体多次,得到固体过

渡金属催化剂组分〔I-3〕。

在固体过渡金属催化剂组分〔I-3〕中,铝对钛的原子比(Al/Ti)为 85。

### 预聚合反应

5 在氮气氛中,向装有搅拌器的 400ml 四颈玻璃反应器中导入 100ml 纯化过的己烷、10mmol 三乙基铝、2mmol 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷(IPAMP)和上面得到的 1mmol(以 Ti 原子计)固体过渡金属催化剂组分〔I-3〕。然后,以 3.2Nl/hr 的加入速率在 1 小时期间向该反应器中加入丙烯。聚合反应温度保持在 20 ℃。

10 当丙烯加完之后,用氮气吹扫该反应器。然后,进行两次包括去除上层清液和加入纯化过的己烷的清洗操作。将反应产物再悬浮在纯化过的己烷中,并将所有的悬浮液转移至储存催化剂的瓶中。这样即得到预聚合的催化剂(e)。

### 聚合反应

15 向 17 升的高压釜中导入 3kg 丙烯和 45 升氢,将温度升至 60 ℃。然后,加入 15mmol 三乙基铝、15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)和 0.05mmol(以钛原子计)上面得到的预聚合的催化剂(e)。将体系的温度升至 70 ℃,并在该温度下保持 40 分钟,使丙烯进行均聚反应。

20 丙烯均聚完成之后,打开通风阀以释放压力直至聚合反应器中的压力达到大气压力。

压力释放之后,使乙烯和丙烯进行共聚反应。即,向聚合反应器中以 240Nl/hr 的加入速率加入乙烯,以 960Nl/hr 的加入速率加入丙烯,以及以 10Nl/hr 的加入速率加入氢。调节反应器通风口使反应器中的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。将温度保持在 70 ℃,使该聚合反应进行 50 分钟。

25 乙烯和丙烯的共聚反应完成之后,打开通风阀以释放未反应的乙烯和丙烯直至反应器中的压力达到大气压力,然后进行减压。

减压完成之后,使乙烯与 1-丁烯进行共聚反应。即,将乙烯和 1-丁烯的混合气体(1-丁烯的含量: 12.3 % (摩尔))加入至反应器中,使压力回至大气压力。体系的温度设置在 55 ℃。

30 然后,向高压釜中加入 0.005mmol(以 Zr 原子计)二氯化二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合锆。

然后,加入 400ml 氢和乙烯和 1-丁烯混合气体,在 60 ℃ 进行聚合反应 1 小时,同时总压力保持在 8kg/cm<sup>2</sup>-G。

35 从聚合反应器中去除未反应的气体,在减压下 80 ℃ 干燥得到的白色粉末,得到一种聚合物(烯烃聚合物)。产量为 2,270g。

该烯烃聚合物的 MFR 为 34g/10min,堆积密度为 0.41g/ml。结果列于表 4。

## 实施例 8

用与实施例 7 基本相同的方法得到一种烯烃聚合物,不同之处在于聚合反应用下述方法进行。

5

### 聚合反应

向 17 升的高压釜中导入 3kg 丙烯和 45 升氢,将温度升至 60 °C。然后,加入 15mmol 三乙基铝、15mmol 二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)和 0.05mmol(以钛原子计)实施例 7 中得到的预聚合的催化剂(e)。将体系的温度升至 70 °C,并在该温度下保持 40 分钟,使丙烯进行均聚反应。

10 丙烯均聚完成之后,打开通风阀以释放压力直至聚合反应器中的压力达到大气压力。

15 压力释放之后,使乙烯和丙烯进行共聚反应。即,向聚合反应器中以 240Nl/hr 的加入速率加入乙烯,以及以 960Nl/hr 的加入速率加入丙烯。调节反应器通风口使反应器中的压力达到 10kg/cm<sup>2</sup>-G。将温度保持在 70 °C,使该聚合反应进行 80 分钟。

20 乙烯和丙烯的共聚反应完成之后,打开通风阀以释放未反应的乙烯和丙烯直至反应器中的压力达到大气压力,然后进行减压。减压完成之后,使乙烯与 1-丁烯进行共聚反应。即,将乙烯和 1-丁烯的混合气体(1-丁烯的含量: 12.3 % (摩尔))加入至反应器中,使压力回至大气压力。体系的温度设置在 55 °C。

然后,向高压釜中加入 0.005mmol(以 Zr 原子计)二氯化二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合锆。

25 然后,加入 400ml 氢和乙烯和 1-丁烯混合气体,在 60 °C 进行聚合反应 1 小时,同时总压力保持在 8kg/cm<sup>2</sup>-G。

从聚合反应器中去除未反应的气体,在减压下 80 °C 干燥得到的白色粉末,得到一种烯烃聚合物。

### 对照例 7

30 用与实施例 7 基本相同的方法得到一种聚合物,不同之处在于在乙烯与 1-丁烯的共聚反应中,不加入二氯化二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合锆,氢的加入量改为 800ml,及聚合反应在 60 °C 进行 90 分钟。

结果列于表 4。

### 对照例 8

35 用与实施例 8 基本相同的方法得到一种聚合物,不同之处在于在乙烯与 1-丁烯的共聚反应中,不加入二氯化二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合锆,氢的加入

量改为800ml,及聚合反应在60℃进行90分钟。

结果列于表4。

表 4

	聚合物产量 (g)	MFR (g/10min)	FM (kg/cm <sup>2</sup> )	IZ	
				23℃	-30℃
实施例7	2,270	34	9,200	20	3.3
实施例8	2,185	33	8,600	23	4.0
对照例7	2,114	32	8,400	16	2.9
对照例8	2,090	31	7,500	16	2.8

# 说 明 书 图示

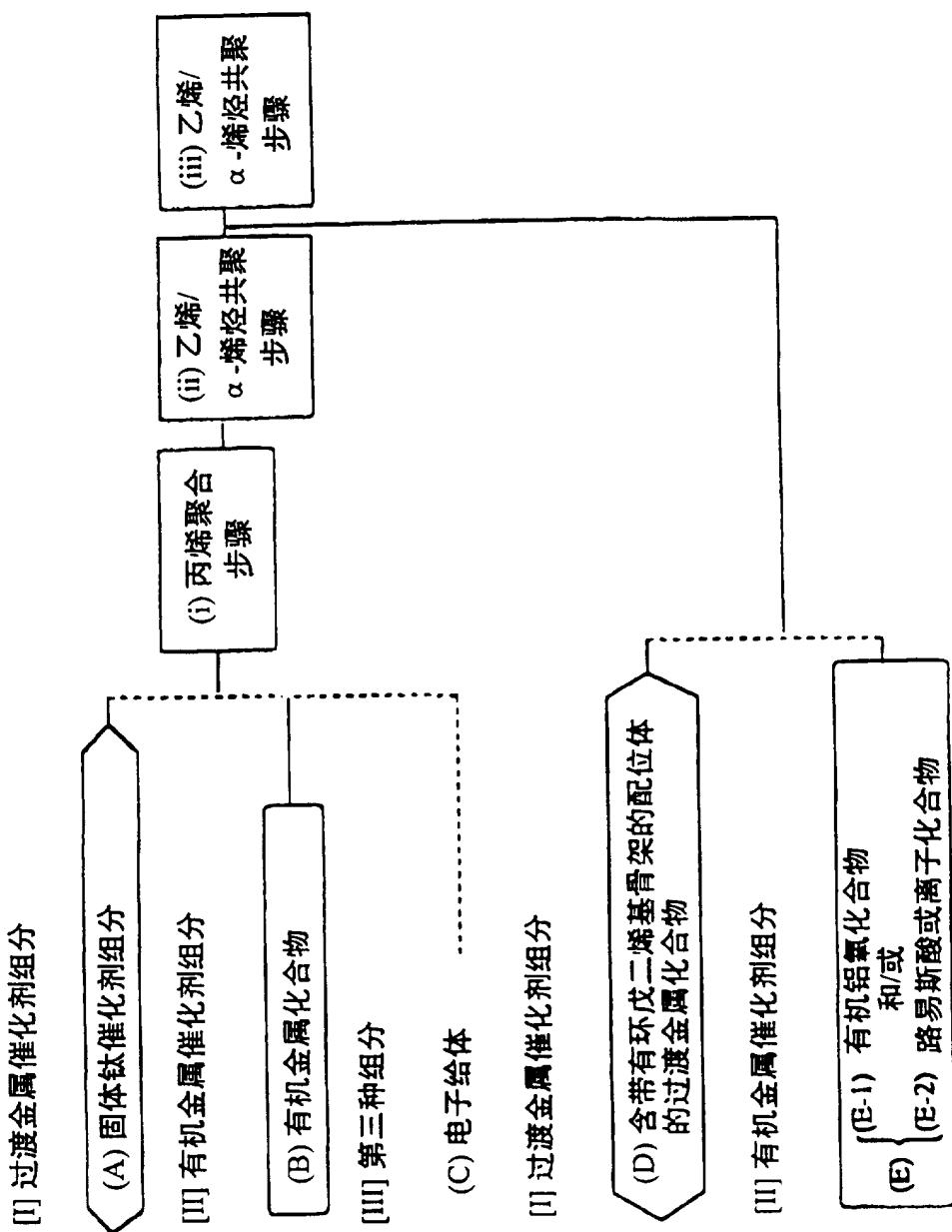


图 1

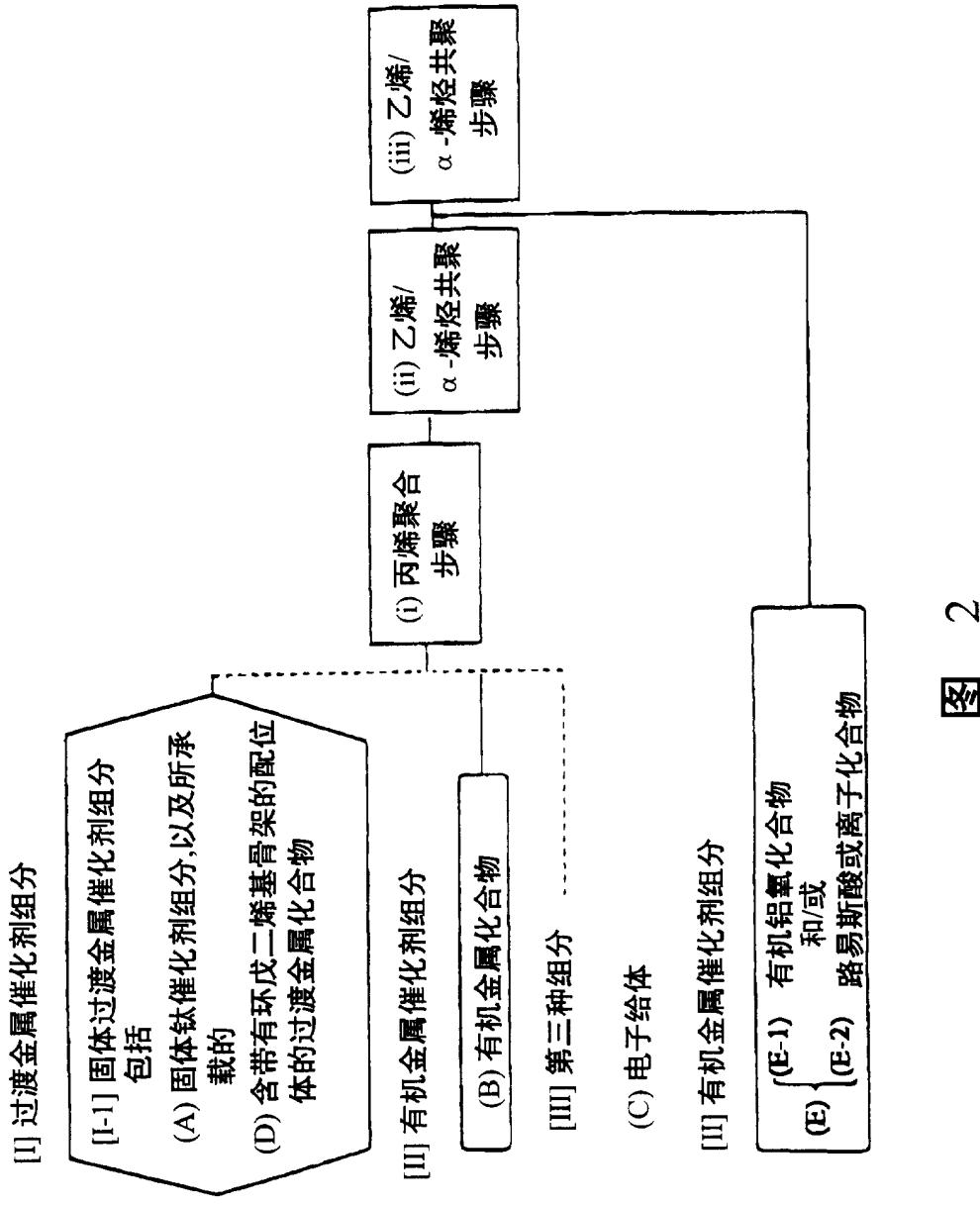


图 2

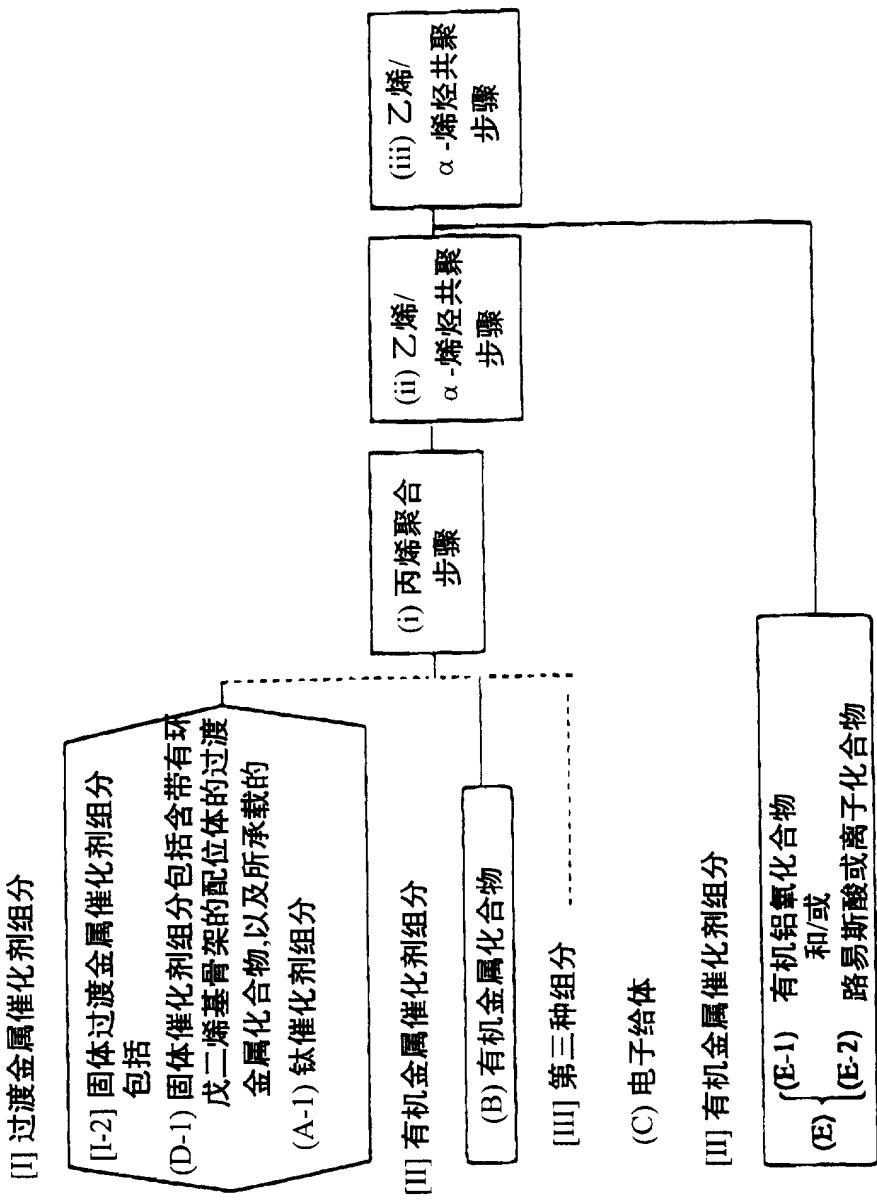


图 3

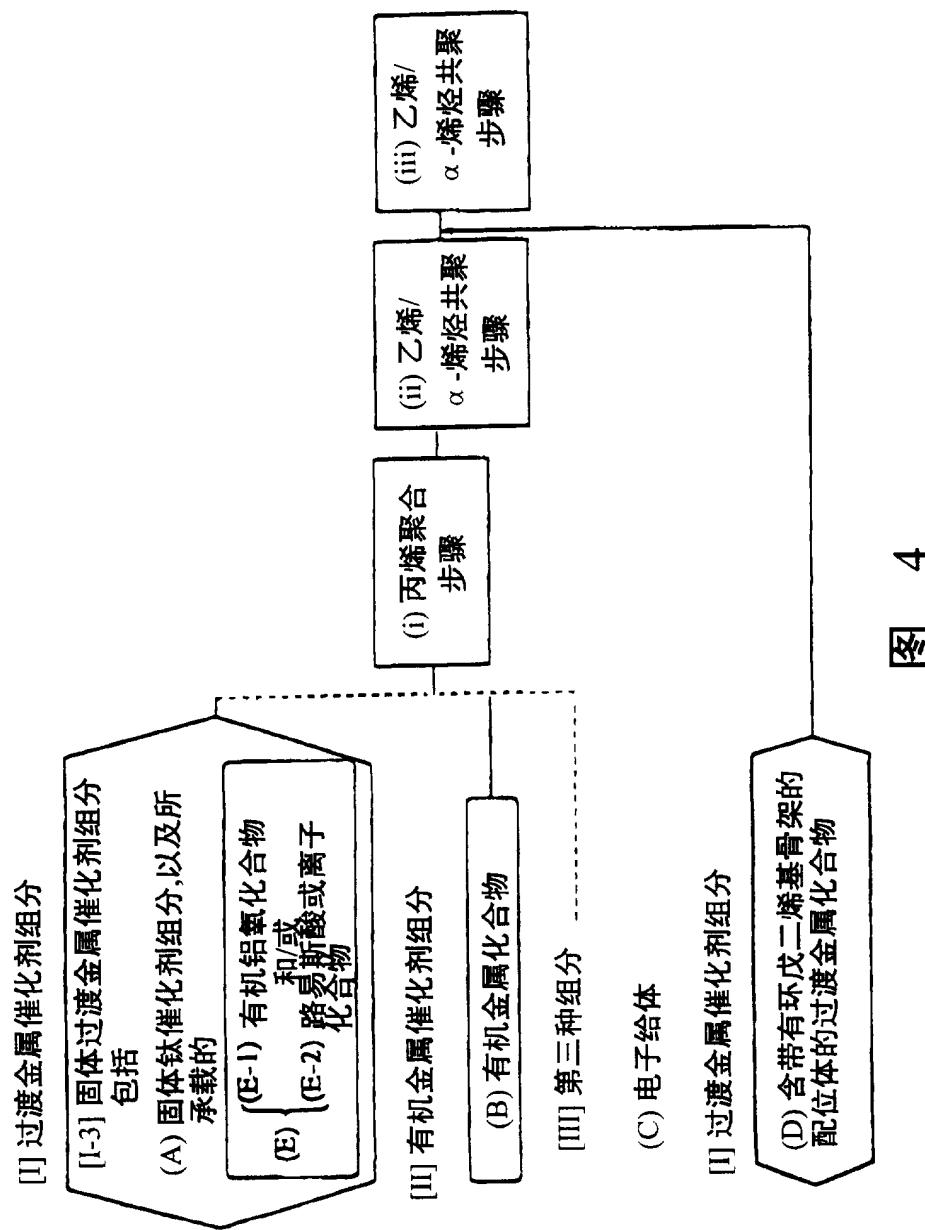


图 4