

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610067621.7

[51] Int. Cl.

C08L 53/00 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006年8月30日

[11] 公开号 CN 1824701A

[22] 申请日 2003.1.30

[21] 申请号 200610067621.7

分案原申请号 03803102.7

[30] 优先权

[32] 2002.1.31 [33] JP [31] 023137/02

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 清水史彦 高柳健二郎 佐藤直正

山田书佳 布鲁斯·辛

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 60 页

[54] 发明名称

基于丙烯的软质树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供一种新的具有良好柔韧性、透明性和耐热性的基于丙烯的软质树脂组合物。该组合物的特征在于其实质上是由下述嵌段(I)和嵌段(II)组成：嵌段(I)：一种立构嵌段丙烯聚合物，它含有一种通过头尾键合并包含等规嵌段而形成的丙烯单元链段；和嵌段(II)：一种含丙烯和乙烯作为共聚单体的共聚物。

-
1. 一种基于丙烯的软质树脂组合物, 该组合物满足下述要求(a)~(d):
 - 要求(a): 其按照 JIS K 7113 测定的拉伸模量为 10~300MPa;
 - 要求(b): 按照 JIS K 7105 测定的、内部平行光透过它的透光率为 70~100%;
 - 要求(c): DSC 测定的、其熔点图中的峰值温度为 100~165°C;
 - 要求(d): 它基本含有基于丙烯的软质树脂颗粒, 该树脂颗粒按照 JIS K 7365 测定的堆积密度为至少 0.3g/cm³。
 2. 一种具有立构嵌段结构的基于丙烯的软质树脂组合物, 该组合物基本含有基于丙烯的软质树脂颗粒, 按照 JIS K 7365 测定, 该树脂颗粒的堆积密度至少为 0.3 g/cm³。

基于丙烯的软质树脂组合物

本申请是中国申请号为 03803102.7(国际申请号为 PCT/JP03/00908)、国际申请日为 2003 年 01 月 30 日、发明名称为“基于丙烯的软质树脂组合物”的分案申请。

发明领域

本发明涉及一种新的、基于丙烯的软质树脂组合物。

背景技术

迄今为止，软质聚氯乙烯已被广泛地用作具有柔韧性、透明性和耐热性的一类软质树脂。然而，由于聚氯乙烯在焚烧时放出有害物质，因此希望开发出一种替代软质聚氯乙烯的新的软质树脂。考虑到树脂的生产成本，基于烯烃的软质树脂可以被作为候选对象。

例如人们知道，通过乙烯与 α -烯烃的共聚合以获得低结晶度而制备的基于乙烯的树脂具有良好的柔韧性和透明性。然而，当在基于乙烯类型的树脂中，共聚单体 α -烯烃的含量增加以改善树脂的柔韧性和透明性时，通常树脂的耐热性降低。因此，很难同时改进基于乙烯的树脂的柔韧性、透明性和耐热性这三种性能。

另一方面，人们知道无规聚丙烯是一种基于丙烯的软质树脂，它是通过使用 Ziegler-Natta 催化剂或茂金属催化剂制得的。在它们当中，通过 Ziegler-Natta 催化剂制得的无规聚丙烯具有较宽的分子量分布和较宽的立构规整度分布，并且聚合物中粘性组分的量很大。因此，该聚合物很难适用于膜和片材。通过茂金属催化剂制得的另一种无规聚丙烯可被特定地控制成为具有较窄的分子量分布和较窄的立构规整度分布，但由于无规聚丙烯性质上是一种无定型聚合物，因此其耐热性较差。因此，这些类型的无规聚丙烯与上述基于乙烯的共聚物类似，也不能同时满足改进柔韧性、透明性和耐热性的要求。

另一方面，具有等规和无规片段的立构嵌段结构的聚丙烯也是公知的。在这种聚合物中，当等规片段增加时，聚合物的结晶度较高，因此其柔韧性较差；而当等规片段减少时，聚合物的柔韧性和透明性可以较高，但其耐热

性较差且聚合物将显著变粘。因此该聚合物在这些方面是有缺陷的，它也不能同时满足改进柔韧性、透明性和耐热性的要求。此外，由于公知的立构嵌段结构的聚丙烯如上所述是非常粘性的，因此通常它是通过在惰性烃溶剂中聚合制得的。

再者，含有无规聚丙烯和乙烯/丙烯共聚物的、基于聚丙烯的软质树脂组合物目前正在研究当中。然而，构成树脂组合物的无规聚丙烯和乙烯/丙烯共聚物，二者均不显示熔点，或者具有较低的熔点，因此含有这二者的树脂组合物与上述的无规聚丙烯类似，不具有良好的耐热性。为此，该树脂组合物也不能同时满足改进柔韧性、透明性和耐热性的要求。

本发明的一个目的是提供一种新的、基于聚丙烯的软质树脂组合物，该组合物同时具有良好的柔韧性、透明性和耐热性。

发明概述

发明人认为，当特定地控制基于聚丙烯的软质树脂中丙烯链的结构时，则可以解决上述问题。特别是，当特定地控制基于聚丙烯的软质树脂中丙烯链的结构时，并且当树脂与橡胶组分结合时，则所得的组合物就能够有效地解决上述问题。具体地说，我们认为，当基于聚丙烯的软质树脂这样来构成时，即其中的聚丙烯片段在宏观上是低结晶的，但在微观上其中却存在细小晶体，并且细小晶体分散在树脂组合物中，那么就可以设计出同时满足改进柔韧性、透明性和耐热性三种要求的树脂。

考虑到上述情况，发明人刻苦研究设计基于丙烯的软质树脂组合物，结果发现，含有基于丙烯的软质树脂(其中丙烯链结构为含等规嵌段的立构嵌段结构)和橡胶组分的基于丙烯的软质树脂组合物，可以解决上述问题，并由此完成了本发明。此外我们还发现，通过精确控制其中的丙烯链结构而得到的基于丙烯的软质树脂，也可以解决上述问题，也由此完成了本发明。

具体地说，本发明的第一方面涉及基于丙烯的软质树脂组合物，该组合物实质上含有下述嵌段(I)和嵌段(II)：

嵌段(I)：具有以头尾键合方式连接的丙烯单元链片段的基于丙烯的聚合物，其中链片段具有含等规嵌段的立构嵌段结构；

嵌段(II)：至少含丙烯和乙烯的共聚物。

本发明的第二方面涉及满足下述要求(a)~(d)的基于丙烯的软质树脂组

合物:

要求(a): 按照 JIS K 7113 测定的拉伸模量为 10~300MPa;

要求(b): 按照 JIS K 7105 测定的、内部平行光透过它的透光率为 70~100%;

要求(c): DSC 测定的、其熔点图中的峰值温度为 100~165°C;

要求(d): 它实质上含有基于丙烯的软质树脂颗粒, 该树脂颗粒按照 JIS K 7365 测定的堆积密度为至少 0.35g/cm³。

本发明的第三方面为立构嵌段结构的、基于丙烯的软质树脂组合物, 该组合物实质上含有基于丙烯的软质树脂颗粒, 该树脂颗粒按照 JIS K 7365 测定的堆积密度为至少 0.3g/cm³。

立构嵌段聚丙烯本身是公知的, 但通过将立构嵌段聚丙烯与橡胶组分, 特别是与乙烯/丙烯共聚物混合而制得的软质树脂组合物迄今仍是未知的。具体地, 可以这样认为, 即由于通常的立构嵌段聚丙烯本身就是一种橡胶组分, 没有人会想出将该聚合物与另一种橡胶组分混合的主意。

第 1 项, 一种基于丙烯的软质树脂组合物, 该组合物实质上含有下述嵌段(I)和嵌段(II):

嵌段(I): 具有以头尾键合方式连接的丙烯单元链片段的基于丙烯的聚合物, 其中链片段具有含等规嵌段的立构嵌段结构;

嵌段(II): 至少含丙烯和乙烯的共聚物。

第 2 项, 第 1 项的基于丙烯的软质树脂组合物, 其中嵌段(I)的基于丙烯的聚合物为(i)丙烯均聚物, 或者(ii)丙烯与乙烯和/或 4~20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

第 3 项, 第 1 项或第 2 项的基于丙烯的软质树脂组合物, 其中嵌段(II)为丙烯和乙烯的共聚物。

第 4 项, 第 1 项或第 2 项的基于丙烯的软质树脂组合物, 其中嵌段(II)为丙烯、乙烯和 4~20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

第 5 项, 第 3 项或第 4 项的基于丙烯的软质树脂组合物, 其中嵌段(II)中乙烯的含量, 或者乙烯和 4~20 个碳原子的 α -烯烃的总含量为嵌段(II)共聚物的 0.1 摩尔%~40 摩尔%。

第 6 项, 第 3 项~第 5 项中任一项的基于丙烯的软质树脂组合物, 其中嵌段(II)中乙烯的含量, 或者乙烯和 4~20 个碳原子的 α -烯烃的总含量为嵌段

(II)共聚物的5摩尔%~40摩尔%。

第7项,第1项~第6项中任一项的基于丙烯的软质树脂组合物,其中嵌段(I)满足下述条件(A):

(A) 聚合物主链具有基于2,1-插入的丙烯单体和/或1,3-插入的丙烯单体的区域无规单元。

第8项,第1项~第7项中任一项的基于丙烯的软质树脂组合物,其中嵌段(I)满足下述条件(B):

(B) 聚合物主链具有基于2,1-插入的丙烯单体和1,3-插入的丙烯单体这二者的区域无规单元。

第9项,第1项~第8项中任一项的基于丙烯的软质树脂组合物,其中嵌段(I)满足下述条件(C):

(C) 在聚合物的头尾键合丙烯单元链片段中存在由 rmm 表示的归于五单元组的部分结构,并且相对于聚合物的头尾键合丙烯单元链片段的所有五单元组,该比例至多为7%。

第10项,第1项~第9项中任一项的基于丙烯的软质树脂组合物,其中嵌段(I)满足下述条件(D):

(D) 在聚合物头尾键合丙烯单元链片段中的、衍生甲基碳的¹³C-NMR谱的峰型中,当归于 mmmm 五单元组的峰的峰值化学位移被确定为21.8ppm时,相对于出现在19.8~22.2ppm范围内的峰的总面积,峰值为21.8mm的峰面积 S_1 的比例为40~95%,并且当峰值为21.5~21.7ppm范围内的峰面积被定为 S_2 时,则 $4 + (2S_1/S_2) > 5$ 。

第11项,一种基于丙烯的软质树脂组合物,该组合物满足下述要求(a)~(d):

要求(a): 其按照 JIS K 7113 测定的拉伸模量为10~300MPa;

要求(b): 按照 JIS K 7105 测定的、内部平行光透过它的透光率为70~100%;

要求(c): DSC 测定的、其熔点图中的峰值温度为100~165°C;

要求(d): 它实质上含有基于丙烯的软质树脂颗粒,该树脂颗粒按照 JIS K 7365 测定的堆积密度为至少0.3g/cm³。

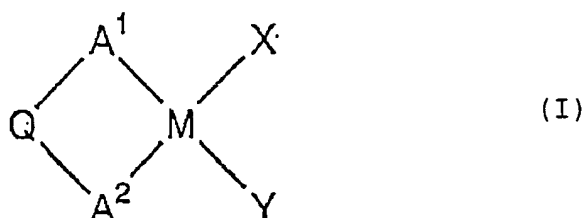
第12项,一种具有立构嵌段结构的基于丙烯的软质树脂组合物,该组合物实质上含有基于丙烯的软质树脂颗粒,按照 JIS K 7365 测定,该树脂颗

粒的堆积密度至少为 0.3 g/cm^3 。

第 13 项, 第 1 项 ~ 第 12 项中任一项的基于丙烯的软质树脂组合物, 该组合物是用单活性点催化剂聚合制备的。

第 14 项, 第 13 项的基于丙烯的软质树脂组合物, 其中单活性点催化剂为茂金属催化剂, 作为其基本组分, 该茂金属催化剂含有下述催化剂组分 [A]:

催化剂组分[A]: 含有由下述通式(I)表示的共轭 5 元环配体的 C_1 -对称过渡金属配合物:



其中 A^1 和 A^2 分别为不同的共轭 5 元环配体; 且 A^1 和 A^2 中的至少一个是这样构成的, 即共轭 5 元环配体上的相邻取代基相互连接, 与 5 元环上的两个原子一起形成一个 7 ~ 10 元稠环;

Q 表示在任何所需位置上连接两个共轭 5 元环配体的桥连基团; M 表示选自周期表第 4 族的过渡金属原子; 和

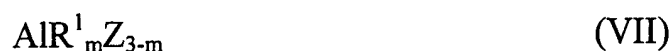
与 M 连接的 X 和 Y 分别独立地表示氢原子、卤素原子、烃基、氨基、卤代烃基、含氧烃基、含氮烃基、含磷烃基或含硅烃基。

第 15 项, 第 14 项的基于丙烯的软质树脂组合物, 其中单活性点催化剂含有下述催化剂组分, 助催化剂[B], 其中该催化剂组分[B]含有作为其必要组分的除硅酸盐之外的一种可离子交换的层状化合物, 或一种无机硅酸盐, 以及含一种任选的组分, 催化剂组分[C]:

催化剂组分[B]: 助催化剂,

催化剂组分[C]: 有机铝化合物。

第 16 项, 第 15 项的基于丙烯的软质树脂组合物, 其中催化剂组分[C]为通式(VII)的化合物:



其中 R^1 表示 1~20 个碳原子的烃基; Z 表示氢原子、卤素原子、烷氧基或芳氧基; m 表示 $0 < m \leq 3$ 的数。

实施发明的最佳方式

以下详细描述本发明。

本发明的基于丙烯的软质树脂组合物实质上含有以下将要描述的嵌段(I)和嵌段(II), 并包括在其各自的单元聚合物链中具有嵌段(I)和嵌段(II)两种嵌段的一种真实的嵌段共聚物、这两种嵌段的一种物理混合物、以及它们的混合物。

嵌段 I

嵌段(I)为一种基于丙烯的聚合物, 该聚合物具有以头尾键合方式连接的丙烯单元链片段, 其中丙烯单元链片段具有含等规嵌段的立构嵌段结构。基于丙烯的聚合物的分子量并不特别受限。通常, 该聚合物的重均分子量为至少 50000, 优选至少 100000, 通常至多为 2000000, 优选至多为 1000000。

下面说明基于丙烯的聚合物的分子量的含义。当本发明的基于丙烯的软质树脂组合物为一种嵌段(I)和嵌段(II)的真正的嵌段共聚物时, 则衍生自构成树脂组合物的一种共聚物中的嵌段(I)聚合物的片段的总分子量就是该基于丙烯的聚合物的分子量; 当树脂组合物为两种嵌段的物理混合物时, 则嵌段(I)聚合物的分子量就是该基于丙烯的聚合物的分子量。

这里所指的重均分子量可以使用商品可得的设备, 使用溶剂如间二氯苯, 按照公知的方法进行测定。具体地, 将 20mg 样品放入含 20g 间二氯苯的 30ml 小瓶中, 向其中加入 0.04 重量%的 BHT 作为稳定剂。在加热至 135°C 的油浴中将样品溶解, 在热的时候将其通过 3- μ m 孔的 PTFE(聚四氟乙烯)过滤器过滤, 制得聚合物浓度为 0.1 重量%的样品溶液。然后, 用配有柱、TKSgel GMH-HT(30cm \times 4)和 RI 检测器的 Waters' GPC150CV 进行 GPC 测定。条件如下: 注入设备的样品溶液量为 500 μ m; 柱温为 135°C; 溶剂为间二氯苯; 流动速率为 1.0ml/min。

如下计算样品的分子量: 将商品可得的一种单分散的聚苯乙烯作为标准物。从聚苯乙烯标准物和聚丙烯样品的粘度公式, 形成一条与保留时间和分子量相关的校正曲线, 并计算丙烯聚合物的分子量。粘度公式为 $[\eta] = K \cdot M^a$ 。

对于聚苯乙烯, $K = 1.38E-4$, $\alpha = 0.70$; 对于聚丙烯, $K = 1.03E-4$, $\alpha = 0.78$ 。

嵌段(I)的基于丙烯的聚合物实质上由含丙烯的聚合物形成。具体地, 它包括例如(i)丙烯均聚物, 和(ii)丙烯与乙烯和/4~20个碳原子的 α -烯烃的共聚物。基于丙烯的聚合物优选的是丙烯均聚物、丙烯/乙烯共聚物、丙烯/1-丁烯共聚物、以及丙烯/乙烯/1-丁烯共聚物。

当基于丙烯的聚合物为共聚物时, 则希望其中非丙烯单元的其他烯烃单元的含量尽可能的少, 因为最终产物、基于丙烯的软质树脂组合物要为非粘性的。通常, 形成嵌段(I)的基于丙烯的共聚物中, 非丙烯的其他烯烃的含量至多为10摩尔%, 优选至多5摩尔%, 更优选至多3摩尔%。

本发明的基于聚丙烯的软质树脂组合物的特征在于, 其中嵌段(I)为一种具有头尾键合方式连接的丙烯单元链片段的聚合物, 且链片段具有含等规嵌段的立构嵌段结构。

这里所指的等规嵌段是指其中至少四个相互连接的丙烯是头尾键合方式、且其中甲基支链的绝对构型完全相同的一种部分结构。该部分结构的存可在通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中归于mmmm或mmmr的峰的存在而确认。

这里所指的立构嵌段结构是指等规嵌段通过除等规嵌段以外的部分结构相互连接, 也就是通过不具有立构规整性的丙烯链而相互连接。通过形成嵌段(I)的聚合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中, 全部或部分归于rmmr、mmrr、mrrm、rmmr、rmmr、rrrr、rrrm和mrrm的峰的存在, 可确认该类型部分结构的存在。

无规聚丙烯也可以部分地含有少量的等规嵌段。在该聚合物中, 丙烯单体的甲基支链的绝对构型在统计上是无规的, 且该聚合物不同于立构嵌段聚丙烯。立构嵌段聚丙烯的概念是公知的, 例如参考文献中的D. T. Mallin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2030(1990); G. W. Coates et al., *Science*, 267, 217(1995)。

本发明中, 每一样品的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱按下述测定:

在10-mm ϕ NMR样品管中, 将样品(350~500mg)完全溶解于约2.2ml间二氯苯中。然后向其中加入作为锁紧溶剂(lock solvent)的约0.2ml苯的氘化物, 并使其均化。然后在130 $^{\circ}\text{C}$ 下按照质子完全去耦合法对其进行分析。条件如下: 倾角为90 $^{\circ}$; 重复时间为至少 $5T_1$ (T_1 为甲基基团的自旋点阵弛弛时间的最大值)。

在丙烯聚合物中, 亚甲基和次甲基基团的自旋点阵弛弛时间要小于甲基

基团的。因此在上述条件下，所有碳原子的起磁复原率为至少 99%。为提高测定的精确性，希望使用 ^{13}C 核响应频率至少为 125MHz 的 NMR 设备，获得该数据所需时间至少为 20 小时。

基于表示为 mmmm 的 5 丙烯单元链的第三个单元的甲基基团，或者是那些均具有相同的绝对构型的头尾键合丙烯单元链片段的 10 个五单元组的甲基支链的峰值化学位移，被确定为 21.8ppm。以这个为标准，确定基于其它五单元组的第三单元甲基基团的峰值化学位移。按照这一标准，例如其它五单元组的峰值化学位移将是如下所示。mmmr: 21.5 ~ 21.7ppm, rmmr: 21.3 ~ 21.5ppm, mmrr: 21.0 ~ 21.1ppm, mmrm 和 rmrr: 20.8 ~ 21.0ppm, rmmr: 20.6 ~ 20.8ppm, rrrr: 20.3 ~ 20.5ppm, rrrm: 20.1 ~ 20.3ppm, mrrm: 19.9 ~ 20.1ppm。

来自于五单元组的峰值化学位移可以在一定程度上变化，这取决于所使用的 NMR 测试条件。此外，峰不总是一个单一的峰，根据聚合物的微结构，它经常可以显示复杂的分裂形式。一定要将这些考虑进去来获得峰的归属。

当嵌段(I)的聚合物满足至少一个下述条件(A)~(C)时，则本发明的基于丙烯的软质聚合物具有较好的物理性能。当它满足所有这些条件(A)~(C)时，则聚合物可具有更好的物理性能。进而，当聚合物满足至少一个或者所有这些条件(A)~(C)并且还满足下述要求(D)，则本发明的基于丙烯的软质树脂组合物将具有更好的性能。条件(A)~(D)用来确定嵌段(I)的聚合物的结晶性。条件(A)和(B)涉及丙烯的区域无规；条件(C)涉及其立构规整性；条件(D)涉及其立构嵌段性能。

条件(A)

聚合物主链具有基于 2,1-插入的丙烯单体和/或 1,3-插入的丙烯单体的区域无规单元。而且，希望相对于全部丙烯插入形式，聚合物具有衍生自 2,1-插入和/1,3-插入的区域无规单元。

若满足该要求，则本发明的基于丙烯的软质聚合物将更柔韧。相对于全部丙烯插入形式，总的衍生 2,1-插入和/或 1,3-插入的区域无规单元的比例通常为至少 0.05%，优选至少 0.1%，更优选至少 0.5%，通常至多为 5%，优选至多为 4.5%，更优选至多为 4%。下面将说明两种典型的情形(A)-1 和(A)-2。前者中，形成嵌段(I)的聚合物为丙烯均聚物；在最后一情形中，形成嵌

$$\text{1,3-插入比例 (\%)} = \frac{\sum I(27.5-28.0) / 2}{\sum I(\text{CH}_3)} \times 100$$

上述公式中， $\sum I(x-y)$ 表示 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中出现自 xppm 至 yppm 的信号积分强度的总和； $\sum I(\text{CH}_3)$ 表示衍生自除端基外的所有甲基基团的信号的积分强度的总和。它的获得是按照下述方程：

$$\sum I(\text{CH}_3) = \sum I(14.5-18.0) + \sum I(19.5-24.4) + \sum I(27.5-28.0) / 2$$

出现在 14.5 至 18.0ppm 范围内的信号是衍生自 2,1-插入的丙烯的甲基碳；出现在 19.5 至 24.4ppm 范围内的信号是衍生自 1,2-插入的丙烯的甲基碳。出现在 27.5 至 28.0ppm 范围内的信号是衍生自 1,3-插入的丙烯的两个亚甲基碳。

(A)-2: 形成嵌段(I)的聚合物为丙烯与乙烯和/或 4~20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

基于其 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱，可以与(A)-1相同的方式分析聚合物，并可定量聚合物中的衍生 2,1-插入和 1,3-插入的区域无规单元。

区域无规单元通常降低聚合物的结晶性。因此本发明中，相信这样的单元会起到提高聚合物柔韧性的作用。若基于丙烯的聚合物不具有这样的区域无规单元，则为了降低聚合物的结晶性，必须降低聚合物的立构规整性或者必须提高聚合物中共聚单体的含量。然而按照这些方法，聚合物通常变得非常粘，因此不利于其实际应用。因此考虑到聚合物的柔韧性和粘性，可以说主链中在某种程度上具有区域无规单元的结构，对于二者的良好平衡是有利的。

条件(B)

聚合物主链具有基于 2,1-插入的丙烯单体和 1,3-插入的丙烯单体这二者的区域无规单元。

优选这样设计本发明形成嵌段(I)的聚合物，即在聚合物主链中存在衍生 2,1-插入的丙烯单体和 1,3-插入的丙烯单体这二者的区域无规单元，因为这样其结晶性可更有效地降低且其柔韧性可更有效地提高。更优选地，衍生 1,3-插入的区域无规单元的比例大于衍生 2,1-插入的区域无规单元的比例，因为

这种类型的聚合物在粘性等方面具有更好的物理性能。

条件(C)

在聚合物的头尾键合丙烯单元链片段中存在由 rrmr 表示的归于五单元组的部分结构，并且相对于聚合物的头尾键合丙烯单元链片段的所有五单元组，该比例至多为 7%。

当形成本发明的基于丙烯的软质树脂组合物的嵌段(I)满足这一要求时，则从其柔韧性的角度说，组合物的性能是好的。存在于聚合物中的 rrmr 五单元组可以提高聚合物的柔韧性，但相对于聚合物中所有的五单元组，该比例优选至少为 0.2%。部分结构的 rrmr 意味着针对于催化剂的立构控制，出现了两个连续的错误。

因此，这种部分结构的存在破坏了嵌段(I)聚合物的结晶性，由此提供了柔韧的树脂。然而，若该结构的比例超过了 7%，则树脂将变粘。因此，该结构的比例优选至多为 7%。

条件(D)

在聚合物头尾键合丙烯单元链片段中的衍生甲基碳的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的峰型中，归于 mmmm 五单元组的峰的峰值化学位移被确定为 21.8ppm。相对于出现在 19.8~22.2ppm 范围内的峰的总面积，峰值为 21.8ppm 的峰面积 S_1 的比例为 40~95%；并且当峰值为 21.5~21.7ppm 范围内的峰面积被定为 S_2 时，则 $4 + (2S_1/S_2) > 5$ (即 $S_1/S_2 > 0.5$)。

S_1 与 S 的比例通常至少为 40%，优选至少为 50%，且通常至多为 95%，优选至多为 92%。在 19.8~22.2ppm 的范围内，聚合物中头尾键合丙烯单元链片段的总计 10 个五单元组显示由 S 表示的化学位移； S_1 与 S 的比例与形成嵌段(I)的聚合物的立构嵌段性能相关。

通常，当 S_1 与 S 的比例较高时，则形成嵌段(I)的聚合物的结晶性倾向于变大。当 S_1 与 S 的比例超过 95% 时，则聚合物的结晶性太高，且最终产物丙烯树脂的柔韧性将由此显著降低。相反，当 S_1 与 S 的比例低于 40% 时，则树脂将显著变粘，这也是不利的。

本发明中， $5 < 4 + (2S_1/S_2)$ ，但优选 $9 < 4 + (2S_1/S_2)$ 。通常， $4 + (2S_1/S_2) < 500$ ，优选 $4 + (2S_1/S_2) < 300$ 。

相关于 $4 + (2S_1/S_2) > 5$ 的性能与聚合物的一种指数密切关联, 该指数被 Waymouth 等称为“等规嵌段指数(BI)”(参见 JP-T 9-510745, 这里所用的术语“JP-T”是指 PCT 申请的公开的日文翻译)。BI 是表示聚合物立构嵌段性能的一个指数, 被定义为 $BI = 4 + 2[mmmm] / [mmmr]$ 。更具体地, BI 表示具有 4 个或更多个丙烯单元的等规嵌段的平均链长(J. W. Collete 等., *Macromol.*, 22, 3858(1989); J. C. Randall, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 2083(1976))。统计上, 完全无规的聚丙烯的 $BI = 5$ 。因此, $BI = 4 + 2[mmmm] / [mmmr] > 5$ 意味着聚合物中等规嵌段的平均链长大于无规聚丙烯的平均链长。通常认为的是, 以形成它的单体的数目计, 在等规丙烯链中的可结晶的最小单元数为 4。

在本发明中, $4 + (2S_1/S_2)$ 不完全与上述的 BI 相同, 但几乎都与它对应的。因此, 条件 $4 + (2S_1/S_2) > 5$ 意味着本发明的聚合物不同于无规聚丙烯, 且含有具有可结晶链长的等规嵌段。

本发明的一个目的是提供一种新的具有良好柔韧性、透明性和耐热性的基于聚丙烯的软质树脂组合物。在这些当中, 为满足良好的柔韧性和耐热性, 一种很好的手段包括在嵌段(I)中引入立构规整性分布或者结晶性分布。具体地, 当嵌段(I)在整体上保持具有相对低的立构规整性或相对低的结晶性时, 并且当嵌段(I)形成为在立构规整性或结晶性上不同的聚合物链的混合物时, 则包含它的聚合物可具有良好的柔韧性和耐热性。可以通过在立构控制性能上不同的两种或多种催化剂的混合物存在下聚合单体, 获得在聚合物中引入这种立构规整性分布或结晶性分布; 或者通过共混分别由使用立构控制性能不同的催化剂制得的聚合物而获得。立构规整性分布和结晶性分布可以由 CFC(交叉分级色谱)中的洗脱温度分布而证实。

嵌段(II)

嵌段(II)为含有丙烯和乙烯作为共聚单体并任选地含有 4~20 个碳原子的 α -烯烃作为其它共聚单体的共聚物, 不同于嵌段(I)。乙烯和任选地含有 4~20 个碳原子的 α -烯烃在共聚物中总含量为 0.1~40 摩尔%。乙烯与 4~20 个碳原子的 α -烯烃的比例并不特别受限, 可以根据所需的共聚物适当地确定。

优选的共聚物为丙烯/乙烯共聚物, 丙烯/1-丁烯共聚物, 和丙烯/乙烯/1-丁烯共聚物。嵌段(II)共聚物的分子量并不特别受限。通常, 共聚物的重均

分子量为至少 50000，优选至少 100000，通常至多为 2000000，优选至多为 1000000。下面说明共聚物分子量的含义。

当本发明的基于丙烯的软质树脂组合物为一种真正的嵌段(I)和嵌段(II)的嵌段共聚物时，则衍生自在构成树脂组合物的一种共聚物中的嵌段(II)共聚物的片段的总分子量，为该一种共聚物的分子量；当树脂组合物为两种嵌段的物理混合物时，则嵌段(II)共聚物的分子量为共聚物的分子量。

若乙烯和任选地 4~20 个碳原子的 α -烯烃在共聚物中的总含量超出 0.1~40 摩尔%范围，则树脂组合物的物理性能将变差。例如，当乙烯和任选地 4~20 个碳原子的 α -烯烃在共聚物中的总含量大于 40 摩尔%时，则树脂将变得柔韧，但其透明性降低。因此该总含量优选至多为 40 摩尔%。更优选地，该总含量为 5~40 摩尔%，更优选为 7~30 摩尔%，最优选为 10~25 摩尔%。

基于丙烯的软质树脂组合物

本发明的基于丙烯的软质树脂组合物实质上含有嵌段(I)和嵌段(II)。这里的用语“实质上”是指，本发明的基于丙烯的软质树脂组合物含有作为不可缺少组分的嵌段(I)和嵌段(II)，且二者在其中的总含量至少为基于丙烯的软质树脂组合物的 80 重量%，且还意味着树脂组合物可以含有任何任选的组分，如公知的添加剂、填料、颜料、矿物油、树脂改性剂等，其含量通常至多为 20 重量%，优选至多 10 重量%。

至于嵌段(I)与嵌段(II)的比例，相对于嵌段(I)和嵌段(II)的总量，嵌段(I)的含量通常至少为 5 重量%，优选至少 20 重量%，更优选至少 30 重量%，且通常至多为 95 重量%，优选至多 85 重量%，更优选至多 80 重量%。相对于嵌段(I)和嵌段(II)的总量，嵌段(II)的含量通常至少为 5 重量%，优选至少 15 重量%，更优选至少 20 重量%，且通常至多为 95 重量%，优选至多 80 重量%，更优选至多 70 重量%。

本发明的基于丙烯的软质树脂组合物的分子量并不特别受限。从其实际应用的角度考虑，树脂组合物的重均分子量 M_w 通常为至少 70000，优选至少 130000，更优选至少 160000，且通常至多 2000000，优选至多 1000000。

若其分子量小于 70000，则树脂组合物的机械性能如拉伸强度将降低且树脂组合物将非常粘。另一方面，若其分子量大于 2000000，则也是不期望

的，因为树脂组合物的加工性能将变差。下面说明基于丙烯的软质树脂组合物的分子量的含义。

当本发明的基于丙烯的软质树脂组合物为一种真正的嵌段(I)和嵌段(II)的嵌段共聚物时，则构成树脂组合物的一种共聚物的分子量为树脂组合物的分子量；当树脂组合物为两种嵌段的物理混合物时，则嵌段(I)聚合物的分子量和嵌段(II)共聚物的分子量为该树脂组分的分子量。

基于丙烯的树脂组合物的制备方法

不受特别的限制，任何可以制备满足本发明要求的树脂组合物的方法，均是可以使用的。

通常，嵌段(I)在第一聚合步骤中形成，嵌段(II)在第二聚合步骤中形成；或者嵌段(I)和嵌段(II)通过聚合分别制得，并将它们物理混合。前者的两步聚合制得嵌段(I)和嵌段(II)的嵌段共聚物的方法是优选的。在该方法的每一聚合步骤中，可以使用相同的茂金属催化剂以降低生产成本并简化生产过程和设备，因此对于工业应用来说该方法是有利的。

制备嵌段(I)的方法

嵌段(I)的一个特征是它具有含等规嵌段的立构嵌段结构。为形成含等规嵌段的立构嵌段结构，可使用的有：(a)通过丙烯的差向立体异构化作用制备它的方法；以及其它的以所使用的催化剂为特征的制备方法，(b)使用 Ziegler-Natta 催化剂的方法，(c)使用 Collette 催化剂的方法，和(d)使用单活性点催化剂的方法。

(a) 具有丙烯的差向立体异构化作用的制备方法：

按照 U. W. Suter 等., J. Am. Chem. Soc., 14, 528(1981), 用例如 Pd/C 或 Pd/Al₂O₃ 催化剂进行丙烯的差向立体异构化(异构化)可制得无规聚丙烯。该报告仅显示了形成统计上几乎完全的无规聚丙烯。然而，当在由等规聚丙烯转化为无规聚丙烯的过程中停止反应时，则可以制得立构嵌段聚丙烯，并且通过控制差向立体异构化的温度和时间，可以控制聚合物的立构嵌段结构。在该制备方法中，从其宏观规整性的角度考虑很难控制聚合物，且反应需要高温。

(b) 使用 Ziegler-Natta 催化剂的制备方法:

一直以来人们非常熟悉使用 Ziegler-Natta 催化剂的聚合物生产。在 *J. Polym. Sci.*, 34, 531(1959)和 USP 3175999 中, Natta 用基于 TiCl_3 的催化剂制得了丙烯聚合物, 并通过溶剂分级从聚合物中得到立构嵌段聚丙烯。另一方面, USP 4971936 公开了一种使用载 Mg 的催化剂制备立构嵌段聚丙烯的方法。为控制聚合物的立构嵌段性能, 公知的是加入路易斯碱以控制所用催化剂的立构控制性能的方法, 以及具体选择所用溶剂的类型和温度并控制通过分级得到的聚合物的结晶性的方法。

在这些方法中, 得到大量作为副产物的等规聚丙烯和无规聚丙烯。因此, 为仅获得所需的立构嵌段聚丙烯, 需要一种例如对于 Natta 的聚合物的溶剂分级方法。

(c) 使用 Collette 催化剂的制备方法

使用 Collette 催化剂的聚合物生产也是公知的(例如 USP 4335225; J. W. Collette 等., *Macromolecules*, 22, 3851(1989))。Collette 催化剂表示为通式 $\text{R}_4\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 其中 R 典型地为苄基或萘基, 且 M 典型地为锆。该催化剂使其可以制备立构嵌段聚丙烯, 并且公知的是, 当改变聚合温度和催化剂中的 R 时, 制得的聚合物的立构嵌段结构可以改变。即使该催化剂也不能避免副产物等规聚丙烯的生成。此外, 得到的聚合物的分子量分布和立构规整性分布较宽, 且通常, 聚合物的分子量相对较高。

(d) 使用单活性点催化剂的制备方法:

近来, 人们逐渐熟悉了使用单活性点催化剂如茂金属催化剂制备立构嵌段聚丙烯的方法。上述制备方法(a)~(c)有某些缺点, 但使用单活性点催化剂的制备方法最适宜制备本发明的基于丙烯的软质树脂组合物。这是因为根据其配体的设计, 单活性点催化剂可以控制用它制得的聚合物的宏观立构规整性, 并且因为用它制得的聚合物的分子量分布和立构规整性分布相对较窄。

在各种单活性点催化剂中, 优选茂金属催化剂, 因为它们可以精确地控制用它制得的聚合物的宏观立构规整性。可以通过配体结构和聚合条件如温度和所用的催化剂来控制宏观立构规整性。使用茂金属催化剂制备立构嵌段

聚丙烯的实例公开于上述参考文献, D.T.Mallin 等., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2030(1990); G. W. Coates 等., *Science*, 267, 217(1995)中。

为控制 2,1-插入和/或 1,3-插入进入聚合物主链的程度, 作为本发明的一个特征, 可使用的方法是: (i)通过所用聚合催化剂的结构控制它的方法, (ii)通过聚合温度控制它的方法, (iii)通过单体浓度控制它的方法, 和(iv)通过聚合过程中氢的浓度控制它的方法。2,1-插入和/或 1,3-插入程度的温度依赖性、单体浓度依赖性和氢浓度依赖性, 根据所用催化剂的不同是变化的, 且不能被任意确定。因此, 要基于所用催化剂的性质控制这些条件。

例如, 当使用 C_1 对称茂金属催化剂控制 rmrmm 五单元组相对于聚合物中所有的五单元组的比例至多为 7% 时, 该比例可由催化剂的配体决定。在一个实例中, 基于柑橘环(azulene)的 C_1 对称茂金属催化剂可以控制五单元组的比例。

为控制 S_1 和 S_2 落入 $40 < S_1/S_2 < 95\%$ 和 $4 + (2S_1/S_2) > 5$ 范围内, 可使用的方法是: (i)通过所用聚合催化剂的结构控制它们的方法, (ii)通过聚合温度控制它们的方法, (iii)通过单体浓度控制它们的方法。 S_1 和 S_2 的温度依赖性和单体浓度依赖性, 根据所用催化剂的不同是变化的, 且不能被任意确定。因此, 要基于所催化剂的性质控制这些条件。

如上所述, 用单活性点催化剂的制备方法(d)对于获得具有立构确定结构的聚丙烯是优选的。在单活性点催化剂中, 优选的是桥连的 C_1 对称柄形(ansa)茂金属。非桥连的茂金属可以适用于制备本发明的基于丙烯的软质树脂组合物。然而通常, 从其工业应用的角度考虑, 优选桥连的柄形茂金属, 因为它的耐热性好。在这些桥连的 C_1 对称柄形茂金属中, 更优选的是具有共轭五元环配体的、桥连的第 4 族过渡金属化合物的 C_1 对称茂金属。这种类型的过渡金属化合物是公知的, 使用该化合物作为 α -烯烃聚合的催化剂组分也是公知的。

下面说明用上述的单活性点催化剂(d)制备嵌段(I)的一个实例, 其中使用茂金属催化剂。

按照所需的构成组分, 以任何所需的方式从丙烯、乙烯和/或 4~20 个碳原子的 α -烯烃中选择反应原料, 且按照所需聚合物的构成组分的比例确定反应原料的量。

聚合方法并不特别受限, 例如包括, 在一种惰性烃溶剂如丙烷、丁烷、

己烷、庚烷或甲苯中聚合单体的方法；在液化的 α -烯烃中聚合单体的方法；基本无溶剂存在下的单体气相聚合方法。不使用溶剂的方法是更优选的。也可以使用溶液聚合的方式，其中形成的聚合物溶解于所用溶剂中。

当使用单活性点催化剂，且在第一步聚合中形成嵌段(I)，然后在第二步聚合中形成嵌段(II)时，相对于制得的全部聚合物的量，在第一步中形成的嵌段(I)的量并不特别受限，但通常要控制聚合温度和聚合时间，以使得嵌段(I)的量为5~95重量%，优选20~85重量%，更优选30~80重量%。

通常，聚合温度范围为-20~150℃，优选0~100℃。在这种情形下优选氢作为分子量控制剂。

在本发明中，为形成嵌段(I)，茂金属催化剂含有下述催化剂组分[A]作为其必需组分，并优选含有下述催化剂组分[B]。更优选地，催化剂组分[B]含有下述催化剂组分[C]。

催化剂组分[A]：茂金属，

催化剂组分[B]：助催化剂，

催化剂组分[C]：有机铝化合物。

下面描述这些组分。

催化剂组分[A]：茂金属

优选用于制备本发明丙烯聚合物的茂金属为通式 $Q(C_5H_4aR^2_a)(C_5H_4bR^3_b)MXY$ ，其中Q表示将两个共轭五元环配体结合起来的桥连基团；M表示周期表第4族的过渡金属；X和Y分别独立地表示氢原子、卤素原子、1~20个碳原子的烃基团、1~20个碳原子的含氧烃基、1~20个碳原子的含氮烃基、1~20个碳原子的含磷烃基、或1~20个碳原子的含硅烃基； R^2 和 R^3 分别独立地表示具有1~40个优选1~20个碳原子的烃基、卤素原子、1~40个优选1~20个碳原子的含卤素的烃基、烷氧基、芳氧基、含硅的烃基、含磷的烃基、含氮的烃基、或含硼的烃基；相邻的两个 R^2 和/或 R^3 可以相互连接以形成4~10元环；a和b分别独立地表示整数，满足 $0 \leq a \leq 4$ 和 $0 \leq b \leq 4$ 。

具体地，桥连两个共轭5元环配体的连接基团Q包括下述，且当Q含有碳原子时，碳原子的数目通常为1~20。

具体地，它包括亚烷基基团，如亚甲基或亚乙基基团；1,1-亚烷基如1,1-亚乙基、1,1-亚丙基、1,1-异亚丙基、苯基-1,1-亚甲基或二苯基-1,1-亚甲基基

团；含硅的桥连基团如二甲基亚甲硅烷基、二乙基亚甲硅烷基、二丙基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基、甲基乙基亚甲硅烷基、甲基苯基亚甲硅烷基、甲基叔丁基亚甲硅烷基、二亚甲硅烷基或四甲基二亚甲硅烷基；含锆的桥连基团如二甲基亚甲锆烷基、二乙基亚甲锆烷基或二苯基亚甲锆烷基、甲基苯基亚甲锆烷基；烷基磷二基和亚氨基基团。在这些当中，特别优选的是亚烷基、1,1-亚烷基、含硅的桥连基团和含锆的桥连基团。

在上述通式中， R^2 和/或 R^3 包括1~40个碳原子的任选取代的烃基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、环戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、叔丁基苯基或萘基；1~40个碳原子的任选含卤素的烃基，如氟甲基、氟乙基、氟苯基、氟萘基、氟代联苯基、氯甲基、氯乙基、氯苯基、氯萘基或氯代联苯基；卤素原子，如氟、氯、溴或碘；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；芳氧基，如苯氧基、甲基苯氧基或五甲基苯氧基；含硅的烃基，如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基；以及含磷的烃基、含氮的烃基和含硼的烃基。

当化合物具有多个 R^2 时，它们可相同或不同。当两个 R^2 为环戊二烯基环的相邻碳原子时，则它们可相互连接形成4~10元环，得到茛基、四氢茛基、茛基、八氢茛基、甘菊环基(azulenyl)、或六氢甘菊环基。类似地，当化合物具有多个 R^3 时，它们可相同或不同。

当两个 R^3 为环戊二烯基环的相邻碳原子时，则它们可相互连接形成4~10元环，得到茛基、四氢茛基、茛基、八氢茛基、甘菊环基、或六氢甘菊环基。本发明中，通式 $Q(C_5H_{4-a}R^2_a)(C_5H_{4-b}R^3_b)MXY$ 的茂金属具有 C_1 -对称构型。因此，只要化合物保证它的 C_1 -对称构型， R^2 和 R^3 可相同或不同。

M表示选自周期表第4族的过渡金属原子，优选为钛、锆或铪，更优选锆或铪。

X和Y分别独立地表示氢原子、卤素原子、氨基，或者具有1~20个优选1~10个碳原子的烃基、卤代烃基、含氧烃基、含氮烃基、烷氧基或烷基酰胺基团，或者具有1~20个优选1~12个碳原子的含磷烃基或含硅烃基。X和Y可以相同或不同。在这些当中，优选卤素原子、烃基和烷基酰胺基团。

当M为锆时，过渡金属化合物的实例如下。

(1) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基-1-茛基)锆]，

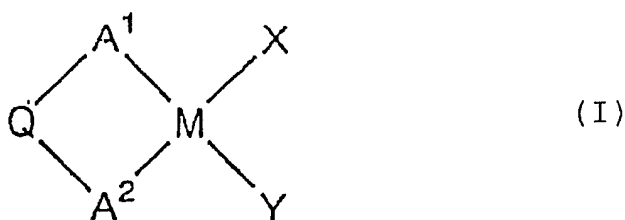
- (2) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-1-茛基)鎢],
- (3) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基-4-苯基-1-茛基)鎢],
- (4) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基-4-异丙基-1-茛基)鎢],
- (5) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(9-茛基)(2,4-二甲基-1-茛基)鎢],
- (6) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-1-茛基)鎢],
- (7) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-乙基-4-苯基-1-茛基)鎢],
- (8) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-甲基-1-茛基)鎢],
- (9) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-1-茛基)鎢],
- (10) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-甲基-4-苯基-1-茛基)鎢],
- (11) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-甲基-4-异丙基-1-茛基)鎢],
- (12) 二氯[亚乙基(9-茛基)(2,4-二甲基-1-茛基)鎢],
- (13) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-1-茛基)鎢],
- (14) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-乙基-4-苯基-1-茛基)鎢],
- (15) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基四氢-1-茛基)鎢],
- (16) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基四氢-1-茛基)鎢],
- (17) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基-4-苯基四氢-1-茛基)鎢],
- (18) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基-4-异丙基四氢-1-茛基)鎢],
- (19) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基四氢-1-茛基)鎢],
- (20) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基四氢-1-茛基)鎢],
- (21) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-乙基-4-苯基四氢-1-茛基)鎢],
- (22) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-甲基四氢-1-茛基)鎢],
- (23) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2,4-二甲基四氢-1-茛基)鎢],
- (24) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-甲基-4-苯基四氢-1-茛基)鎢],
- (25) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-甲基-4-异丙基四氢-1-茛基)鎢],
- (26) 二氯[亚乙基(9-茛基)(2,4-二甲基四氢-1-茛基)鎢],

(27) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基四氢-1-茛基)鎢],

(28) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-乙基-4-苯基四氢-1-茛基)鎢]。

对于第 4~6 族的其它过渡金属化合物如钛的化合物和钨的化合物,可提及的是与上述相同类型的化合物。这里可以使用具有不同结构的这些化合物的混合物。使用这样的具有不同结构的化合物的混合物,可以在本发明的嵌段(I)中引入立构规整性分布。引入立构规整性分布是本发明的一个优选实施方案,因为可以设计出柔韧的且具有相对较高熔点的树脂。此外,也可以使用含有公知的三氯化钛作为其必需组分的固体催化剂,以及含有镁、钛和卤素作为其必需组分的载体催化剂作为辅助催化剂。

特别有利于在本发明中使用的过渡金属化合物为下述通式(I)的 C_1 -对称化合物:



通式(I)中, A^1 和 A^2 分别为不同的共轭 5 元环配体; 且 A^1 和 A^2 中的至少一个是这样构成的, 即共轭 5 元环配体上的相邻取代基相互连接, 与 5 元环上的两个原子一起形成一个 7~10 元稠环; Q 表示在任何所需位置上连接两个共轭 5 元环配体的桥连基团; M 表示选自周期表第 4 族的过渡金属原子; 与 M 连接的 X 和 Y 分别独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烷基酰胺基、卤代烷基、含氧烷基、含氮烷基、含磷烷基、含硅烷基或含硫基团。

共轭 5 元环配体的一个典型实例为取代的环戊二烯基。取代基例如是通常具有 1~40 个, 优选 1~20 个。更优选 1~15 个碳原子的烷基。例如它包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、戊基、环戊基、己基、环己基、辛基、苯基、萘基、丁烯基、丁二烯基和三苯基二价碳基。

其它非上述烷基的取代基为含有硅、氧、氮、磷、硼或硫原子的烃残余部分。残余的典型实例为甲氧基、乙氧基、苯氧基、咪唑基、三甲基甲硅烷基、二乙基氨基、二苯基氨基、吡啶基、吡咯基、呋唑基、二甲基磷基、二苯基磷基、二苯基硼烷基、二甲氧基硼烷基和噻吩基。

另一些取代基为卤素原子和卤代烷基。它们的典型实例为氯、溴、碘、

氟、三氟甲基、氟苯基、氟代联苯基、氟代萘基、三氟甲基、氟代苯基、氟代联苯基、氟代萘基和五氟苯基。

如上所述， A^1 和 A^2 的至少一个是这样构成的，即 A^1 和 A^2 中的至少一个是这样构成的，即共轭5元环配体上的相邻取代基相互连接，与5元环上的两个原子一起形成一个7~10元稠环。

其实例为甘菊环和其类似化合物以及它们的衍生物。更具体地，它们包括氢甘菊环基，甲基氢甘菊环基，乙基氢甘菊环基，二甲基氢甘菊环基，甲基乙基氢甘菊环基、甲基异丙基氢甘菊环基，甲基苯基异丙基氢甘菊环基，各种甘菊环的氢化衍生物，二环-[6.3.0]-十一烷基，乙基二环-[6.3.0]-十一烷基，苯基二环-[6.3.0]-十一烷基，甲基苯基二环-[6.3.0]-十一烷基，乙基苯基二环-[6.3.0]-十一烷基，甲基联苯基二环-[6.3.0]-十一烷基，甲基二环-[6.3.0]-十一碳二烯基，甲基苯基二环-[6.3.0]-十一碳二烯基，乙基苯基二环-[6.3.0]-十一碳二烯基，甲基异丙基二环-[6.3.0]-十一碳二烯基，二环-[7.3.0]-十二烷基及其衍生物，二环-[7.3.0]-十二碳二烯基及其衍生物，二环-[8.3.0]-十三烷基及其衍生物，二环-[8.3.0]-十三碳二烯基及其衍生物。

对于这些基团的取代基，可以是上述的烃基，含原子如硅、氧、氮、磷、硼或硫的那些以及卤素原子和卤代烃基。

Q表示在任何所需的位置将两个共轭5元环配体连接起来的桥连基团。具体地，Q为二价连接基团，且该桥连基团连接起了 A^1 和 A^2 。Q的类型并不特别受限。其具体实例为通常具有1~20个碳原子、优选1~12个碳原子的二价烃基或卤代烃基。具体地，Q包括亚烷基、环亚烷基、不饱和烃基如亚芳基；卤代亚芳基，卤代环亚烷基，亚甲硅烷基或低聚亚甲硅烷基；被通常具有1~20个、优选1~12个碳原子的烃基或卤代烃基取代的亚甲硅烷基或低聚亚甲硅烷基；亚甲锗烷基；被通常具有1~20个碳原子的烃基或卤代烃基取代的亚甲锗烷基。在这些当中，优选的是亚烷基、环亚烷基、亚芳基、以及被烃基取代的亚甲硅烷基或亚甲锗烷基。

M为选自周期表第4族的过渡金属原子，且优选为镓或铈。与M连接的X和Y分别独立地表示氢原子、卤素原子、烃基、烷基酰胺基、卤代烃基、含氧烃基、含氮烃基、含磷烃基、含硅烃基或含硫基团。构成烃基的碳原子的数目通常为1~20，优选1~12。在它们当中优选的是氢原子、氟原子、甲基、异丁基、苯基、二甲基酰胺基、二乙基酰胺基和亚磺酸酯基。

下面列举用于本发明的过渡金属化合物的具体实例。

- (29) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(30) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(31) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(32) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基-4-异丙基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(33) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-乙基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(34) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(9-芴基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(35) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(36) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(37) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-乙基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(38) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-乙基-4-异丙基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(39) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(9-芴基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(40) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(41) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(42) 二氯[亚乙基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(43) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(44) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-甲基-4-异丙基-4H-1-甘菊环基)]钪,
(45) 二氯[亚乙基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,

- (46) 二氯[亚乙基(9-苄基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (47) 二氯[亚乙基(环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (48) 二氯[亚乙基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (49) 二氯[亚乙基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (50) 二氯[亚乙基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-异丙基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (51) 二氯[亚乙基(9-苄基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (52) 二氯[亚乙基(9-苄基)(2-乙基-4-异丙基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (53) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-正丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (54) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-异丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (55) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-正丁基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (56) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-正丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (57) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-异丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (58) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-正丁基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (59) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4,8-三甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (60) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4,6-三甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (61) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4,7-三甲基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (62) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-6-异丙基-4H-1-甘菊环基)]铪,
- (63) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-7-异丙基-4H-1-

甘菊环基)]钆,

(64) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-8-异丙基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(65) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-6-乙基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(66) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-7-乙基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(67) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-8-乙基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(68) 二氯{[二(氯甲基)亚甲硅烷基](环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)}钆,

(69) 二氯{[二(4-氯苯基)亚甲硅烷基](环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)}钆,

(70) 二氯[二甲基亚甲基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(71) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(72) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(73) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(74) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(9-芴基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(75) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(76) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(环戊二烯基)(2-正丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(77) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(环戊二烯基)(2-异丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(78) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(环戊二烯基)(2-正丁基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(79) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

- (80) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (81) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(9-芴基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (82) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2-正丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (83) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2-正丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (84) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(9-芴基)(2-正丙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (85) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(3-三甲基甲硅烷基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (86) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(3-三甲基甲硅烷基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (87) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(3-三甲基甲硅烷基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (88) 二氯[二甲基亚甲锆烷基(3-三甲基甲硅烷基-1-环戊二烯基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (89) 二溴[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (90) 二溴[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (91) 二溴[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (92) 二溴[二甲基亚甲硅烷基(9-芴基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (93) 二碘[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (94) 二碘[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (95) 二碘[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

- (96) 二碘[二甲基亚甲硅烷基(9-苄基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (97) 二甲基[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (98) 二甲基[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (99) 二甲基[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (100) 二甲基[二甲基亚甲硅烷基(9-苄基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (101) 二氢[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (102) 二氢[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (103) 二氢[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (104) 二氢[二甲基亚甲硅烷基(9-苄基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (105) 二(二甲基酰氨基)[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (106) 二(二甲基酰氨基)[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (107) 二(二甲基酰氨基)[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (108) 二(二甲基酰氨基)[二甲基亚甲硅烷基(9-苄基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (109) 二苯氧基[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (110) 二苯氧基[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (111) 二苯氧基[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,
- (112) 二苯氧基[二甲基亚甲硅烷基(9-苄基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

铃,

(113) 二亚甲磺酸酯基[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(114) 二亚甲磺酸酯基[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(115) 二亚甲磺酸酯基[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(116) 二亚甲磺酸酯基[二甲基亚甲硅烷基(9-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(117) 二(三氟亚甲磺酸酯基)[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(118) 二(三氟亚甲磺酸酯基) [二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(119) 二(三氟亚甲磺酸酯基) [二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(120) 二(三氟亚甲磺酸酯基) [二甲基亚甲硅烷基(9-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(121) 二(对甲苯亚磺酸酯基)[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(122) 二(对甲苯亚磺酸酯基)[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(123) 二(对甲苯亚磺酸酯基)[二甲基亚甲硅烷基(2,3-二甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(124) 二(对甲苯亚磺酸酯基)[二甲基亚甲硅烷基(9-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(125) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(126) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(127) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(1-茛基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]铃,

(128) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊

环基)]钆,

(129) 二溴[二甲基亚甲硅烷基(1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(130) 二溴[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(131) 二溴[二甲基亚甲硅烷基(1-茛基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(132) 二溴[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(133) 二碘[二甲基亚甲硅烷基(1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(134) 二碘[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(135) 二碘[二甲基亚甲硅烷基(1-茛基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(136) 二碘[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(137) 二甲基[二甲基亚甲硅烷基(1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(138) 二甲基[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(139) 二甲基[二甲基亚甲硅烷基(1-茛基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(140) 二甲基[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-乙基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钆,

(141) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-5,6,7,8-四氢-1-甘菊环基)]钆,

(142) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-5,6,7,8-四氢-1-甘菊环基)]钆,

(143) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2,4-二甲基-4H-5,6,7,8-四氢-1-甘菊环基)]钆,

(144) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(9-茛基)(2,4-二甲基-4H-5,6,7,8-四氢-1-甘菊环基)]钆,

(145) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-氯甲基-4-甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(146) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-甲基-4-氯甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(147) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(148) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-异丙基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(149) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-异丁基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(150) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-9-芴基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(151) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-9-芴基)(2-甲基-4-异丁基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(152) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-9-芴基)(2-甲基-4-异丙基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(153) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(154) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-4H-1-甘菊环基)]钪,

(155) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(156) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基苯并[e]茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(157) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基苯并[e]茛基)(2,4-二甲基-4H-1-甘菊环基)]钪,

(158) 二氯[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-5,6-环三亚甲基-1-茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)]钪,

在上述化合物中, 中心原子 M 钪可被钛或锆取代, 其相应的化合物这里也涉及到。这里也可以结合使用两种或多种上述化合物。当聚合是在多步中实现时, 可以在第一步聚合之后或者在第二步聚合开始之前, 向反应体系

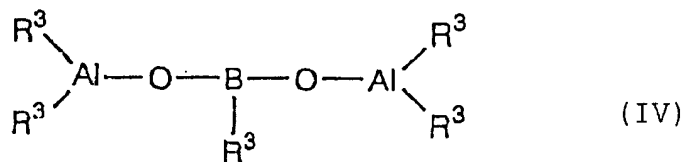
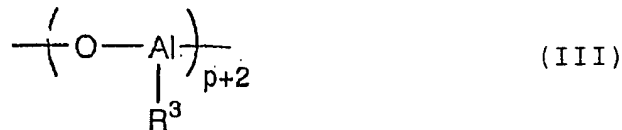
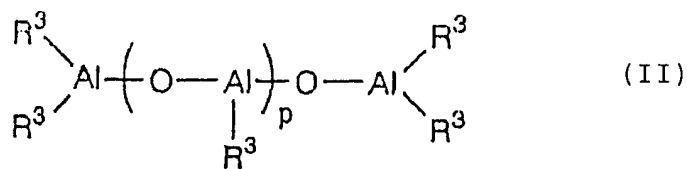
中加入新鲜的过渡金属组分。正如前面所述的，当使用具有不同结构的两种或多种化合物时，可以在本发明的嵌段(I)中引入立构规整性分布。引入立构规整性分布是本发明的一个优选实施方案，因为可以设计出柔韧的且具有相对较高熔点的树脂。

催化剂组分[B]: 助催化剂

对于用于本发明中的组分[B]助催化剂，作为其必不可少的组分，含有至少一种选自下述的物质，(1)有机铝氧化合物，(2)可能与组分[A]反应，由此将组分[A]转变为其阳离子的离子化合物，(3)路易斯酸，和(4)除硅酸盐或无机硅酸盐之外的可离子交换的层状化合物。

[B]-(1) 有机铝氧化合物:

具体地，有机铝氧化合物包括下述通式(II)、(III)和(IV)的化合物:



在这些通式中， R^3 表示氢原子或烃基残基，优选为具有1~10个碳原子、优选1~6个碳原子的烃残基。多个 R^3 可相同或不同。 P 表示0~40、优选2~30的整数。

通式(II)和(III)的化合物称为铝氧烷，它们通过使一种或多种不同类型的三烷基铝与水反应制得。具体地，它们包括(a)经三烷基铝和水反应得到的甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丙基铝氧烷、丁基铝氧烷和异丁基铝氧烷；和(b)经两种三烷基铝和水反应得到的甲基乙基铝氧烷、甲基丁基铝氧烷和甲基异丁基铝氧烷。在这些当中，优选的是甲基铝氧烷和甲基异丁基铝氧烷。这里可以将不同类型的铝氧烷结合使用。可以在不同的条件下制得这些铝氧烷。

可以通过将一种或多种不同类型的三烷基铝与下述通式(V)的烷基硼

酸, 在 10/1 ~ 1/1(摩尔)的比例范围内反应得到通式(IV)的化合物。在通式(V)中, R^4 表示具有 1 ~ 10 个、优选 1 ~ 6 个碳原子的烃残基或卤代烃基。

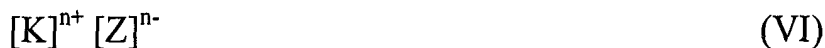


具体地, 这些化合物包括下述反应产物: (a)三甲基铝与甲基硼酸的 2/1 反应产物; (b)三异丁基铝与甲基硼酸的 2/1 反应产物; (c)三甲基铝、三异丁基铝与甲基硼酸的 1/1/1 反应产物; (d)三甲基铝与乙基硼酸的 2/1 反应产物; (e)三乙基铝与丁基硼酸的 2/1 反应产物。

[B]-2: 能与组分[A]反应以将组分[A]转变为其阳离子的离子化合物

能与组分[A]反应以将组分[A]转变为其阳离子的离子化合物包括下述通式(VI)的化合物。

在通式(VI)中, K 表示阳离子组分, 包括例如碳阳离子、草镧阳离子、铝阳离子、氧镧阳离子、铊阳离子和磷镧阳离子。此外它还包括很容易被其自身还原的金属或无机金属阳离子。



阳离子的实例为三苯基碳阳离子, 二苯基碳阳离子, 环庚三烯阳离子, 茚阳离子, 三乙基铵, 三丙基铵, 三丁基铵, N,N-二甲基苯铵, 二丙基铵, 二环己基铵, 三苯基磷镧阳离子, 三甲基磷镧阳离子, 三(二甲基苯基)磷镧阳离子, 三(二甲基苯基)磷镧阳离子, 三(甲基苯基)磷镧阳离子, 三苯基铊, 三苯基铊, 三苯基氧镧阳离子, 三乙基氧镧阳离子, 吡啶镧阳离子, 银离子, 金离子, 铂离子, 铜离子, 钇离子, 汞离子和二茂铁阳离子。

在通式(VI)中, Z 为阴离子组分, 它给出由组分[A]转化的阳离子的反离子阴离子(通常这是非配位组分)。Z 包括例如有机硼化合物阴离子, 有机铝化合物阴离子, 有机镓化合物阴离子, 有机砷化合物阴离子和有机铋化合物阴离子。具体地, 它包括下述化合物: (a)四苯基硼, 四(3,4,5-三氟苯基)硼, 四{3,5-二(三氟甲基)苯基}硼, 四{3,5-二(叔丁基)苯基}硼, 四(五氟苯基)硼; (b)四苯基铝, 四(3,4,5-三氟苯基)铝, 四{3,5-二(三氟甲基)苯基}铝, 四{3,5-

二(叔丁基)苯基}铝, 四(五氟苯基)铝; (c) 四苯基镓, 四(3,4,5-三氟苯基)镓, 四{3,5-二(三氟甲基)苯基}镓, 四{3,5-二(叔丁基)苯基}镓, 四(五氟苯基)镓; (d) 四苯基磷, 四(五氟苯基)铝; (e) 四苯基砷, 四(五氟苯基)砷; (f) 四苯基锑, 四(五氟苯基)锑; (g) 十硼酸盐, 十一硼酸盐, carbadolite 十硼酸盐和十氯十硼酸盐。

[B]-3 路易斯酸

路易斯酸, 特别是可以将组分[A]转变为其阳离子的那些包括各种有机硼化合物, 金属卤化物和固体酸。其实例为(a)有机硼化合物, 如三苯基硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(五氟苯基)硼; (b)金属卤化物, 如氯化铝、溴化铝、碘化铝、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯溴化镁、氯碘化镁、溴碘化镁、氯氯化镁、氯氢氧化镁、溴氢氧化镁、氯烷氧基化镁、溴烷氧基化镁; (c)固体酸, 如氧化铝、二氧化硅/氧化铝。

[B]-4: 除硅酸盐或有机硅酸盐之外的、可离子交换的层状化合物

除硅酸盐之外的可离子交换的层状化合物为具有晶体结构的化合物, 其中通过离子键形成的面为平行层状的, 同时面之间通过弱的连接力相互连接, 且其中离子是可交换的。

除硅酸盐之外的可离子交换的层状化合物例如为具有层状晶体结构, 如六角紧密堆积型结构、锑型结构、 CdCl_2 型结构或 CdI_2 型结构的离子结晶性化合物。具体地, 它包括各种多价金属的结晶性酸性盐, 如 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

无机硅酸盐包括粘土、粘土材料、沸石和硅藻土。它们可以是合成产物或天然材料。

粘土和粘土材料的实例为水铝英石类材料如水铝英石; 高岭土类材料如地开石、珍珠石、高岭石、anoxite; 埃落石类材料如无水埃落石、埃落石; 蛇纹石类材料如纤蛇纹石、板蛇纹石、叶色纹石; 蒙脱石类材料如蒙脱石、锌蒙脱石、贝得石、绿脱石、滑石粉、锂蒙脱石; 蛭石类材料如蛭石; 云母类材料如伊利石、绢云母、海绿石; 以及硅镁土、海泡石、坡缕石、kibushi 粘土、gairome 粘土、硅铁土、寿山石、绿泥石。它们可以形成混合层。

人造合成产物为合成云母、合成锂蒙脱石、合成滑石粉、合成 teniolite。

在这些实例中，优选的是高岭土类材料，如地开石、珍珠石、高岭石、anoxite；埃落石类材料如无水埃落石、埃落石；蛇纹石类材料如纤蛇纹石、板蛇纹石、叶色纹石；蒙脱石类材料如蒙脱石、锌蒙脱石、贝得石、绿脱石、滑石粉、锂蒙脱石；蛭石类材料如蛭石；云母类材料如伊利石、绢云母、海绿石；以及合成云母、合成锂蒙脱石、合成滑石粉、合成 teniolite。更优选的是蒙脱石类材料如蒙脱石、锌蒙脱石、贝得石、绿脱石、滑石粉、锂蒙脱石；蛭石类材料如蛭石；以及合成云母、合成锂蒙脱石、合成滑石粉、合成 teniolite。

这些除硅酸盐和无机硅酸盐之外的、可离子交换的层状化合物可以按照它们原来的形式直接使用，但优选在它们使用之前用酸如盐酸、硝酸或硫酸，和/或用盐如 LiCl、NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、Li₂SO₄、MgSO₄、ZnSO₄、Ti(SO₄)₂、Zr(SO₄)₂ 或 Al₂(SO₄)₃ 处理。

在它们的处理中，可以在一个反应体系中将相应的酸和碱混合，以形成处理它们所用的盐。若需要的话，为控制形态可将它们研磨或造粒。为制备具有良好颗粒性质的嵌段共聚物，希望将这些化合物造粒。此外，通常在使用它们之前将上述组分脱水并干燥。从要得到的嵌段共聚物的颗粒性能以及催化剂的聚合活性角度考虑，对于组分[B]的必需组分来说，组分[B]-4 即除硅酸盐或无机硅酸盐之外的可离子交换的层状化合物是优选的。

催化剂组分[C]：有机铝化合物

催化剂组分[C]，即任选地与催化剂组分[B]结合使用的有机铝化合物为一种任选组分。有机铝化合物表示为 $AlR^1_mZ_{3-m}$ (其中 R¹ 表示 1~20 个碳原子的烷基；Z 表示氢原子、卤素原子、烷氧基或芳氧基；m 表示 0<m≤3 的数)。具体地，它包括三烷基铝如三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝；含卤素或烷氧基的烷基铝如一氯二乙基铝、乙氧基二乙基铝；以及含氢的有机铝化合物如二乙基氢化铝、二异丁基氢化铝。除了这些之外，还可使用铝氧烷如甲基铝氧烷。它们当中特别优选的是三烷基铝。这里可以结合使用两种或多种这些任选组分。若需要的话，可在第一步聚合开始或结束之后，或者在第二步聚合开始之前或之后，额外地将这些任选组分[C]加入到反应体系中。

可以通过催化剂组分[A]和催化剂组分[B]以及任选的催化剂组分[C]的接触来制备优选用于本发明的茂金属催化剂，接触方法并不特别受限。不仅可以在制备催化剂时进行它们的接触，而且也可以在与 α -烯烃预聚合时或者 α -烯烃聚合时，进行它们的接触。

在催化剂组分相互接触时或接触后，聚合物如聚乙烯或聚丙烯或者无机氧化物固体如二氧化硅或氧化铝，可以存在于反应体系中或者可以与催化剂组分接触。

可以在惰性气体如氮气，并在惰性烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷、甲苯或二甲苯中进行催化剂组分的接触。优选地，为除去有毒物质如水或硫化合物，可将溶剂进行预处理。组分间接触的温度范围可以为 -20°C 至所用溶剂的沸点，优选为室温至所用溶剂的沸点。

下面说明催化剂组分的用量。对于催化剂组分[B]，当使用除硅酸盐或无机硅酸盐之外的可离子交换的层状化合物时，则基于每克催化剂组分[B]的量，催化剂组分[A]的量为 $0.0001 \sim 10\text{mmol}$ ，优选 $0.001 \sim 5\text{mmol}$ ，催化剂组分[C]的量为 $0 \sim 10000\text{mmol}$ ，优选 $0.01 \sim 100\text{mmol}$ 。催化剂组分[A]中的过渡金属与催化剂组分[C]中的铝的原子比为 $1/0$ 至 $1/1000000$ ，优选 $1/0.1$ 至 $1/100000$ 。

这样制得的催化剂可以用惰性烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯进行洗涤，或者可以不洗涤。

在对它的洗涤中，若需要的话，可以额外地将组分[C]与其结合。在这种情形下，加入的组分[C]的量优选是这样的，即使得组分[C]中的铝与组分[A]中的过渡金属的原子比范围为 $1/0$ 至 $1/10000$ 。

对于催化剂来说，还可以使用 α -烯烃如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯以及乙烯基环烷烃或苯乙烯的预聚物。若需要的话，可任选地对预聚物进行洗涤。可以在惰性气体如氮气中，并在惰性烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷、甲苯或二甲苯中进行预聚合，或者也可以在液体丙烯中进行预聚合。

嵌段(II)的制备方法

嵌段(II)的制备方法并不特别受限，可以使用任何常用的方法。例如，在三氯化钛催化剂或者氯化镁负载的基于钛的催化剂存在下，将丙烯和乙烯

以及任选的 4~20 个碳原子的 α -烯烃进行共聚合。

本发明的一个优选实施方案为这样的一种方法,即在第一步中形成的聚合物存在下并不使至少一部分用于第一步中的催化剂失活的情况下,将丙烯和乙烯以及任选的 4~20 个碳原子的 α -烯烃进行共聚合。在第一步和第二步聚合之后,可以使体系进行额外的第三步或后续步骤的聚合。聚合可在有或无惰性烃基溶剂如丙烷、丁烷、己烷、庚烷或甲苯,或者液体如液化的 α -烯烃存在下进行。这里也可以使用溶液聚合,其中形成的聚合物溶解在所用溶剂中。在这些不同的方法中,优选的是在基本上无溶剂下实现的聚合方法。催化剂优选为单活性点催化剂。

本发明中,聚合条件的控制是这样的,即使得构成共聚物的乙烯和任选的 4~20 个碳原子的 α -烯烃的总量为 0.1~40 摩尔%,优选 5~40 摩尔%。通常,可以通过适当控制丙烯与加入聚合反应器的共聚单体乙烯以及任选的 4~20 个碳原子的 α -烯烃的比例,来满足这一要求。

当在第二步之后额外地进行第三步和后续步骤时,考虑到在第二步中形成的聚合物的量以及在第二步和后续步骤中形成的所有聚合物的总量,应适当地这样来设计聚合温度和聚合时间,即使得聚合物的总量通常为 5~95 重量%,优选 15~80 重量%,更优选 20~70 重量%。聚合温度通常为 0~100°C,优选 20~90°C。

本发明的基于丙烯的软质树脂组合物满足下述要求(a)~(d):

要求(a): 其按照 JIS K 7113 测定的拉伸模量为 10~300MPa;

要求(b): 按照 JIS K 7105 测定的、内部平行光透过它的透光率为 70~100%;

要求(c): DSC 测定的、其熔点图中的峰值温度为 100~165°C;

要求(d): 它实质上含有基于丙烯的软质树脂颗粒,该树脂颗粒按照 JIS K 7365 测定的堆积密度为至少 0.3g/cm³。

下面对这些要求进行描述。

要求(a)与树脂组合物的柔韧性有关,说明本发明的组合物是柔韧的。

具体地,按照下述方法测定由这一要求限定的拉伸模量。使 JIS K 7113 中定义的 2 号类型测试片成为空白,即成为厚度为 2mm、面积为 200mm×200mm 的压片。将测试片的舌部固定在试验机(Shimadzu's AG2000)的卡盘上。将伸长计安装在测试片上,并将拉伸速率设定为 50mm/min。以

此来驱动试验机，并在适当的平均形变间隔下连续或间断地记录载荷 - 伸长率曲线，直至测试片的形变达到弹性变形范围内的预定水平。按照下述等式计算如此分析样品的拉伸模量：

$$E_m = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon$$

其中 E_m 表示分析样品的拉伸模量(MPa)； $\Delta\sigma$ 表示相对于样品的起始平均横截面，直线上两点之间的应力差； $\Delta\varepsilon$ 表示这两点之间的应变差。

拉伸模量至少为 10MPa，优选至少 15 MPa，更优选至少 20 MPa，且至多 300 MPa，优选至多 250 MPa，更优选至多 200 MPa。

若其拉伸模量小于 10 MPa，则树脂组合物是不期望的，因为它太柔韧且其耐热性不好，原因是组合物中的结晶组分不够。另一方面，若其拉伸模量大于 300 MPa，则树脂组合物也是不期望的，因为其柔韧性不够，此外其结晶性太高且透明性降低。

要求(b)与树脂组合物的透明性有关，表示本发明的组合物是透明的。

具体地，按照下述方法测定经过树脂组合物的透光率。准备一个面积尺寸为 50mm×50mm 的试片。将一个标准的白色片附着于其上。将仪器(Nippon Denshoku Kogyo's ND-1001DP)指示值调节至 100(T_1)，并控制入射光的量。将标准的白色片附着于其上的试片安装到仪器上，并测定经过它的整个透光率(T_2)。将标准的白色片和试片移动，并将光捕集器安装在仪器上，测定从仪器上的散射光的量(T_3)。在光捕集器仍然安放在仪器上时，将试片再一次安装在仪器上，并测定从仪器上的和从试片上的散射光的量(T_4)。按照下述等式计算经试片的透光率：

$$T_p = T_2 - (T_4 - T_3)(T_2 / 100)$$

其中 T_p 表示经被分析样品的平行光透光率。

内平行光透光率至少为 70%，优选至少为 75%，更优选至少为 80%。

若内平行光透光率小于 70%，则树脂组合物的透明性不够并因此在本发明中是不优选的，因为作为本发明的一种应用，这样的树脂组合物不能够替代基于氯乙烯的柔性树脂。

要求(c)与树脂组合物的耐热性有关,表示本发明的组合物是耐热的。

按照下述方法,使用热分析系统 DuPont's TA2000,测定 DSC 中熔点峰的峰值温度。将一个样品(约 5~10mg)在 200℃熔融 3 分钟,然后以 10℃/min 的冷却速率冷却至 30℃,并再以 10℃/min 的加热速率加热至 200℃,得到样品的熔融曲线图。读出在最后一个阶段的主吸热峰的峰值温度,则就是被分析样品的熔点。

熔点峰的峰值温度不低于 100℃,优选不低于 120℃,更优选不低于 140℃,但不高于 165℃,优选不高于 162℃,更优选不高于 160℃。

若其熔点峰的峰值温度低于 100℃,则树脂组合物是不期望的,因为其耐热性差,且树脂组合物不适用于暴露于热的应用。另一方面,若其熔点峰的峰值温度高于 165℃,则树脂组合物也是不期望的,因为它可能丧失柔韧性且其透明性降低。

要求(d)表示本发明的组合物含有颗粒树脂。这说明本发明的组合物是非粘性的,并且适用于工业产品和实际应用。

具体地,按照下述方法测定树脂组合物的堆积密度。准备一个 JIS K 7365 中图 1 所示的漏斗,并将其这样的方式垂直地把持于一个圆筒(接收器:体积 $100\text{ml}\pm 0.5\text{ml}$,内径 $45\text{mm}\pm 5\text{mm}$)之上,使得漏斗的底部开口与圆筒的顶部之间的距离为 20~30mm,且它们两个的轴是相互对应的。关闭漏斗底部开口的阻尼器,并将 110~120ml 混合良好的样品放于漏斗内。迅速地移开阻尼器,并使样品下落到接收器内。当接收器充满时,用一个笔直的片将胀于接收器之外的样品切掉。用重量计对接收器内容物的质量进行称重,精确至 0.1g。按照下述等式计算样品的表观密度(g/cm^3):

$$m / V$$

其中 m 表示接收器内容物的质量(g); V 表示接收器的体积(cm^3),或者说这是 100cm^3 。

堆积密度至少为 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$,优选至少为 $0.32\text{g}/\text{cm}^3$,更优选至少为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$,且通常至多为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$,优选至多为 $0.48\text{g}/\text{cm}^3$,更优选至多为 $0.46\text{g}/\text{cm}^3$ 。

若堆积密度小于 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$,则它不是所期望的,因为在以气相两步聚合方式进行的本发明树脂组合物的生产中,颗粒的流动性不好且可以留在反应器中的颗粒数量将降低,因此产率较低。另一方面,若堆积密度大于 0.5

g/cm^3 ，则它也不是所期望的，因为在以气相聚合方式金属的生产中，颗粒在反应器中堆积得过于紧密，它们不能很好地与气体混合。

满足上述的要求(a)~(d)，则本发明的基于丙烯的软质树脂组合物具有良好的柔韧性、透明性和耐热性，且不是那么呈粘性。

满足上述要求的组合物的制备方法并不特别受限。在一种实施方案中，以气相两步的聚合方式生产含有上述嵌段(I)和嵌段(II)的组合物。它的气相聚合法包括形成嵌段(I)的第一步聚合，以及随后形成嵌段(II)的第二步聚合。如上所述，基于聚丙烯的软质树脂组合物不是那么呈粘性。

因此，本发明使得可以进行气相聚合，得到较低拉伸强度范围的树脂组合物，然而这在以前至今是很困难的。通常，气相聚合具有较高产率且不昂贵的优点，因此其产业上的优势巨大。

这里进行的气相两步聚合法并不特别受限。例如，可采用的有在一个聚合反应器中逐步地生产嵌段(I)和嵌段(II)的方法；以及使用系列两个聚合反应器的方法，其中在第一聚合反应器中形成嵌段(I)，然后在形成嵌段(I)所用催化剂的存在下，在第二聚合反应器中形成嵌段(II)。形成嵌段(I)和嵌段(II)的顺序可以反过来，即首先形成嵌段(II)，然后形成嵌段(I)。在这样的气相聚合中，通常在完成聚合后以聚合物颗粒的形式得到本发明的、基于丙烯的软质树脂组合物。制备如此生产的满足上述要求(a)~(d)的、基于丙烯的软质树脂组合物的方法并不特别受限。

下面描述一个实例。使用一种含有通式(I)的 C_1 -对称茂金属、一种粘土材料以及任选的有机铝化合物的催化剂。这样来特别地设计该催化剂，使得当在催化剂存在下经聚合形成嵌段(I)时，通过 C^{13} -NMR 测得的其等规五单元组(mmmm)小于 90%，且嵌段(I)可具有立构规整性分布。

考虑到立构规整性分布，应这样特别地选择催化剂和聚合，使得形成的聚合物可满足要求(c)并可具有一高熔点组分。接下来，同样经聚合形成嵌段(II)，其中应特别地控制嵌段(I)与嵌段(II)的比例，使得聚合物能够满足要求(a)。

通常，可以通过控制制得的树脂组合物中嵌段(I)的等规五单元组以及嵌段(II)的重量分数，来有效地控制拉伸模量。当通过聚合形成嵌段(II)时，应控制嵌段(II)的乙烯含量，使得制得的聚合物能够满足要求(b)。通常，嵌段(II)的乙烯含量是决定制得聚合物的透明性的实质性控制因素，当它相对较

低时，则制得的聚合物能够满足要求(b)。为使聚合物能够满足要求(d)，应这样来优选催化剂，使得制得的聚合物中分子量相对较低且立构规整度相对较低的组分不是太多。同样优选地，为使聚合物能够满足要求(d)，聚合温度应较低，以使制得的聚合物具有相对较高的平均分子量。

再者，还期望作为一个催化剂组分的粘土材料的粒径在一定程度上应较大，以使制得的聚合物满足要求(d)。特别是，当所用粘土材料的重量平均粒径大于 30 微米时，则可防止制得的聚合物颗粒发粘且可提高其堆积密度。也可按照下述方法生产不发粘的聚合物颗粒：使用平均粒径为 30 微米或更大的大粒径粒子作为气相聚合中所用催化剂的载体。在已制得嵌段(I)之后，在路易斯碱活性抑制剂，如醇、胺、醚、酯、羧酸、酮或醛存在下生产嵌段(II)。在精细颗粒如二氧化硅存在下，通过聚合生产嵌段(I)和/或嵌段(II)。

以一种物理共混的方式制备满足要求(a)~(c)的树脂组合物，并将其研磨或造粒，以使其可以满足要求(d)。以这种方式可以制得满足要求(a)~(d)的本发明的、基于丙烯的软质树脂组合物。下面描述这种方法的一个实例。用茂金属催化剂制得等规五单元组(mmmm)含量小于 90% 的聚丙烯。与其相分离地，用 Ziegler-Natta 催化剂或茂金属催化剂制得低乙烯含量的丙烯/乙烯共聚物。通过挤出机等将它们捏和。在这一步骤中如果需要的话，可以将用 Ziegler-Natta 催化剂制得的丙烯均聚物与它们一起捏和。如此捏和之后，将所得的混合物用造粒机造粒。造粒后可以将其进一步研磨。

本发明的基于聚丙烯的软质树脂组合物具有立构嵌段结构，并且其特征在于，它实质上含有按 JIS K 7365 测得的堆积密度为至少 0.3g/cm^3 的、基于丙烯的软质树脂颗粒。

如上所述的，堆积密度如上的条件表示树脂组合物不是那么呈粘性的。类似于上述的，堆积密度至少为 0.3g/cm^3 ，优选至少 0.32g/cm^3 ，更优选至少 0.35g/cm^3 ，且通常至多为 0.5g/cm^3 ，优选至多 0.48g/cm^3 ，更优选至多 0.46g/cm^3 。

若堆积密度小于 0.3g/cm^3 ，则它不是所期望的，因为在以气相两步聚合方式进行的本发明树脂组合物的生产中，颗粒的流动性不好且可以留在反应器中的颗粒数量将降低，因此产率较低。另一方面，若堆积密度大于 0.5g/cm^3 ，则它也不是所期望的，因为在以气相聚合方式金属的生产中，颗粒在反应器中堆积得过于紧密，它们不能很好地与气体混合。

本发明的基于聚丙烯的软质树脂组合物含有高堆积密度的颗粒，且其产业应用性很好。具体地，当以气相两步聚合生产该组合物时，具有高堆积密度的颗粒是高度可流动的，它既不会黏附也不会堵塞反应器和传送管线，因此可以允许长时间、连续和稳定的生产它们的操作。此外，大量具有高堆积密度的颗粒可以停留在反应器中，因此可以提高相对于单位重量催化剂的聚合物产率，由此可以降低催化剂成本。

例如，可以通过以公知的方法生产具有立构嵌段结构的树脂组合物，然后将其研磨或造粒，以使所得的聚合物颗粒能够满足堆积密度的要求，来生产如上所述的基于聚丙烯的软质树脂组合物。下面描述该方法的一个实例。用茂金属催化剂制得等规五单元组(mmmm)含量小于90%的聚丙烯。与其相分离地，用Ziegler-Natta催化剂或茂金属催化剂制得低乙烯含量的丙烯/乙烯共聚物。通过挤出机等将它们捏和。在这一步骤中如果需要的话，可以将用Ziegler-Natta催化剂制得的丙烯均聚物与它们一起捏和。如此捏和之后，将所得的混合物用造粒机造粒。造粒后可以将其进一步研磨。

基于丙烯的软质树脂的改性

在不损失树脂组合物的良好流动性、透明性和耐热性的前提下，可以向本发明的基于丙烯的软质树脂组合物中添加各种添加剂聚合物。它们包括各种基于丙烯的聚合物，如丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃共聚物、丙烯/ α -烯烃嵌段共聚物；基于乙烯的聚合物，如高压法聚乙烯、乙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、乙烯/降冰片烯共聚物；聚丁烯-1或苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物的加氢衍生物。

若还需要的话，可以向本发明的树脂组合物中加入通常用于改善基于丙烯聚合物的透明性的 α -晶体成核剂和 β -晶体成核剂。而且，还可以加入橡胶软化剂如矿物油，以改善柔韧性。

此外，本发明的基于丙烯的软质树脂组合物还可以含有其它各种添加剂，例如其它各种树脂和橡胶；填料如玻璃纤维、碳酸钙、二氧化硅、云母、滑石、粘土；阻燃剂如氢氧化铝、氢氧化镁；抗氧剂、光稳定剂、抗静电剂、润滑剂、分散剂、中和剂；增粘剂如石油树脂；以及抗结块剂。

按照其应用，本发明的基于丙烯的软质树脂组合物可以在交联促进剂存在下与公知的交联剂进行机械桥连，可以在有机过氧化物存在下与 α,β -不饱

和羧酸如马来酸酐进行接枝。

基于丙烯的软质树脂组合物的应用

本发明的基于丙烯的软质树脂组合物具有良好的柔韧性、透明性和耐热性，它自身或作为含有它的混合物的基本组分，适用于传统上使用基于乙烯的材料、基于丙烯的材料、以及柔性 PVC 和热塑性弹性体的各种领域。对于该树脂组合物的成型，其方法并不特别受限。例如，可以适用于聚烯烃的吹胀、T-模头挤出或流延的方式将形成膜和片材。它们可以具有以所需的方式形成的单层或两层或多层结构。对于多层的层压，可以使用挤出层压、热层压或干层压。形成的膜可以进行单轴或双轴取向。对于它们的取向，可以使用辊压、拉幅或管成型。此外，可以通过电晕放电处理、火焰处理、等离子处理或臭氧处理，对膜进行表面处理。

本发明的基于丙烯的软质树脂组合物具有良好的柔韧性、透明性和耐热性，当用它生产层压物时，可以使用各种材料形成层压物的其它层，这些材料为基于丙烯的聚合物如丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃共聚物、丙烯/ α -烯烃嵌段共聚物；基于乙烯的聚合物，如高压法聚乙烯、乙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、EVOH、乙烯/降冰片烯共聚物；其它各种烯烃共聚物如聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1(TPX 树脂)；马来酸酐改性的粘合聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚酯弹性体。

在膜和片材中的应用

本发明基于丙烯的软质树脂组合物或其改性衍生物在膜和片材领域中的应用并不特别受限。下面说明其一些实例。包装用拉伸膜、工业或家用的包装膜、货盘拉伸膜、拉伸标签、收缩膜、收缩标签、密封胶用的膜、蒸馏器用的膜、蒸馏器用的密封膜、热熔膜、热粘合膜、热封膜、箱中袋(bag-in-box)密封膜、蒸馏器袋、静置袋、喷水袋、层压管、层压袋、纤维包装膜用于包装食品或杂物领域中；家用膜或多层膜用于农用膜领域；浸渍袋、高卡路里灌输或腹膜透析(CAPD)用的多空间容器、腹膜透析用的排出袋、血袋、尿液袋、手术袋、冰枕、针剂容器、PTP 包装袋用于医用膜和片材领域；民用工程不渗透片材、切割材料、堵缝材料、地板材料、天花板材料、平板装饰膜、平板皮膜和壁纸用于建筑领域；皮革、顶棚材料、后备箱衬里、内部表

皮材料、振动吸收片和声音吸收片用于汽车部件；显示器外壳、电池壳体、鼠标垫、手机壳体、IC卡壳体和CD-ROM壳体用于光电应用中；牙刷壳体、puff壳体、化妆品壳体、滴眼液或其它药用的壳体、组织壳体、面套用于化妆品和卫生用物品领域；文具用的膜和片材、清除文件夹、笔的壳体、笔记本封面、桌垫、键盘外壳、书的外壳和活页夹用于办公用品领域；家具用皮革、玩具如沙滩球、雨具如雨伞和雨衣、桌布、发泡的包装物品、浴缸外壳、毛巾箱、精美的容器箱、标签箱、小袋、魔力袋、保险证书封面、银行存折封面、护照外壳和刀具外壳用于家用物品和杂物领域；反光镜片和合成纸用于其它领域。此外，胶带、标志膜、半导体或玻璃切割膜、表面防护膜、钢板和木夹板防护膜、车保护膜、包装和粘结胶带、办公用或家用胶带、连接胶带、绘画掩蔽用的胶带、表面防护胶带、密封胶带、防腐和防水胶带、电绝缘胶带、电子应用胶带、医疗和卫生用胶带如粘贴膜和粘结膏药用的基质膜、鉴别和装饰用的胶带、显示用带状物、包装带、外科手术用胶带和标签用胶带，它们用于通过将粘合剂涂覆于基质上制备的粘合膜和片领域。

在注射成型和挤出成型中的应用

本发明基于丙烯的软质树脂组合物或其改性衍生物在注射成型和挤出成型领域中的应用并不特别受限。下面说明一些实例。电缆用的涂覆材料、编码和电线挽具用于电子和电气应用领域；控制电缆涂覆材料、气囊和覆盖物、挡泥板、保险杠、接受器、空气管、灯罩、衬垫、各种镶边如玻璃窗镶边、位置遮蔽物、耐候条、玻璃枪管道、索环、以及振动吸收和声音吸收部件用于汽车部件；各种衬垫、柄、带、底部橡胶、辊、保护器、吸管、冰箱用衬垫、OA应用中的各种卷、管型制品如胶管和管子、有型制品、皮革状制品和工具，它们应用于家用和光电应用中的电子和电气领域；软体娃娃和图形用于玩具领域；笔柄和牙刷柄用于日用杂物领域；以及容器如家用器皿和餐具、连接绷带、吹塑成型的浸渍瓶、食品瓶、其它各种瓶如用于化妆品和个人护理的那些瓶、导管、注射器、注射器衬垫、浸渍圆筒、管、舱门、盖罩、橡胶塞子、一次性容器，它们用于其它领域。此外，本发明的树脂组合物还适用于发泡成型。

在纤维和无纺纤维中的应用

本发明基于丙烯的软质树脂组合物或其改性衍生物在纤维和无纺纤维领域中的应用并不特别受限。下面说明一些实例。它们可适用于纤维和平纱，如连续纺成的纤维、连续卷成的纱线、短纤维、单丝，或者可以以熔体吹出或纺丝连接的方式制成无纺纤维。这些用于卫生制品如一次性尿布；医疗制品如外科用外衣和手套；以及地毯、其衬里和绳索。此外，这些无纺纤维、单丝、平纱、裂缝带和其它编织的纤维可以与其它膜或片材一起层压，得到帆布、帐篷布、覆盖罩、柔性容器、闲暇用的片和油布。

作为改性剂的应用

本发明基于丙烯的软质树脂组合物或其改性衍生物对聚丙烯具有良好的亲和性，因此适用于改性聚丙烯。用它进行改性，聚丙烯可具有改进的柔韧性、透明性和劲度，此外可具有改进的热封性、抗冲击性和对添加剂的亲合性。因此，本发明的树脂组合物还可用于改进模塑制品的表面。而且，由于其具有良好的热熔性，因此它还可用于热熔粘合剂、增粘剂、沥青改性剂、柏油改性剂、防水纸等其它领域。

实施例

下面将参考实施例对本发明作更具体的描述。只要不超出其构思和范围，本发明应不受这些实施例的限制。

在下述实施例中，按照 ASTM-D-1238 测定 MFR。用 ^{13}C -NMR 测定在第二步形成的共聚物中乙烯和任选的 4~20 个碳原子的 α -烯烃的总含量。

按照前面描述的方法测定基于丙烯的软质树脂和/或基于丙烯的软质树脂组合物的熔点。

为测定本发明基于丙烯的软质树脂组合物的物理性能，按照下述方法制得组合物样品，并按照下述(a)~(d)的方法对它们进行测试。

具体地，向 100 重量份要分析的基于丙烯的软质树脂组合物中加入作为抗氧剂的 0.05 重量份四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯]甲烷(Nippon Ciba-Geigy's "Irganox 1010")、0.05 重量份三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(Nippon Ciba-Geigy's "Irgafos 168")，以及 0.03 重量份中和剂(Kyowa Chemical Industry's "DHT-4A")，然后在预定温度 200°C、150rpm 下，在实验室用塑性辊炼机中热熔并捏和 1 分钟，然后在预定温度 200°C、压力

100kg/cm²下, 用水压机(Shinto Metal)将其压制厚度为 2mm 的压片样品。

(a) 密度

如前面所述的, 按照 JIS K 7365 测定样品的堆积密度, 并按照 JIS K 7112 的水置换法测定其真实密度。

(b) 硬度

JIS K 7215 测定类型 D 硬度测验器硬度。

(c) 拉伸特性

按照 JIS K 7113 制备 2 号类型的测试片, 并在 23℃ 和 50mm/min 的拉伸速率下测定它的拉伸模量和断裂伸长率。

(d) 内平行透光率

按照 JIS K 7105 测定。

实施例 1

(1) 制备二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基-1-茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}锂

按照通常的 Schlenk 工艺, 下述过程均是在干燥的氮气气氛中进行的。将溶剂用的甲苯、四氢呋喃和乙醚在使用前用钠金属在二甲苯酮羰游基上进行干燥。

-70℃ 下用注射器向 2-甲基茛(9.8g, 75.3mmol)和正己烷(100ml)的悬浮体中滴加正丁基锂(50.0ml, 79.5mmol, 1.59N)的己烷溶液, 用时 10 分钟。搅拌下用时 2 小时将其逐渐加热至室温。将其在室温下进一步搅拌 20 小时, 并借助套管将固体组分从所得的淡黄色悬浮体中过滤出去。将如此过滤出的固体用 30ml 正己烷洗涤两次, 然后在减压下干燥至恒重, 得到 9.6g 锂盐(Li[2-Me-C₉H₆])。

与上述步骤相分离地, 将 2-甲基甘菊环(5.6g, 39.7mmol)溶解在 120ml 正己烷中, 并在 0℃ 下用注射器将苯基锂(40.0ml, 42.4mmol, 1.06N)的环己烷/乙醚溶液滴加入其中, 用时 10 分钟。将所得的深蓝色溶液在 0℃ 下搅拌 3 小时, 然后用时 0.5 小时将其加热至室温。借助套管将固体组分从所得的淡棕色悬浮体中过滤出去, 并将如此过滤出的固体用 50ml 正己烷洗涤两次。然后在减压下干燥至恒重, 得到 9.0g 锂盐(Li[2-Me-4-Ph-4H-C₁₀H₆])。

将二甲基二氯硅烷(7.7g, 60.0mmol)和干燥的乙醚(50ml)的溶液冷却至 0°C, 并将前面制备的锂盐(Li[2-Me-C₉H₆], 2.7g, 20.0mmol)的四氢呋喃/乙醚溶液(90ml, 四氢呋喃/乙醚=1/2)滴加入其中, 用时 80 分钟。然后将所得的白色悬浮体在 0°C下搅拌 1 小时, 之后在室温下搅拌 1 小时。如此搅拌之后, 用套管对该悬浮体进行过滤。在减压下从所得的透明滤液中除去溶剂, 并在 0.5mmHg 压力下从其中进一步除去溶剂直至恒重。得到淡黄色的油状物二甲基(2-甲基-1-茛基)氯硅烷(4.5g)。

将 N-甲基咪唑(50μmol)加入到前面制备的锂盐(Li[2-Me-4-Ph-4H-C₁₀H₆], 4.5g, 20.0mmol)的乙醚(60ml)/四氢呋喃(30ml)混合溶液中, 并将所得溶液冷却至 0°C。向其中滴加入二甲基(2-甲基-1-茛基)氯硅烷(4.5g, 20.0mmol)的乙醚溶液(60ml), 用时 10 分钟。滴加后, 将其加热至室温, 然后在室温下搅拌 2 小时。搅拌后向其中加入 50ml 冰水以淬灭反应。用分液漏斗分离有机层, 并将其用 30ml 水洗涤。用 50ml 乙醚对水层萃取两次, 将所得的萃取物与前面得到的有机层混合, 然后在硫酸镁上干燥。用旋转蒸发器从其中除去溶剂, 并将所得的深黄色油状物保持在 0.4mmHg 的减压下直至恒重。得到二甲基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)硅烷(8.1g)。

0°C下用注射器将正丁基锂(9.4ml, 14.9mmol, 1.59N)的正己烷溶液加入到这里得到的二甲基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)硅烷(2.9g, 7.1mmol)的正己烷溶液(120ml)中, 用时 5 分钟。接下来将其在 0°C下搅拌 1.5 小时, 然后在室温下搅拌 17.5 小时。用套管对所得的悬浮体进行过滤, 并用 30ml 正己烷对所得的固体洗涤两次。减压下干燥所得的固体, 得到黄棕色粉末二甲基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)硅烷二锂盐(3.0g)。

在手套箱中于惰性气氛下计量所得的二锂盐(0.42g, 1.0mmol)和四氯化铪(0.32g, 1.0mmol), 并在手套箱中将其加入到 100ml 圆底烧瓶(配有磁力搅拌器)中。将圆底烧瓶从手套箱中取出, 并立即冷却至-70°C。用注射器向其中加入蒸馏过的甲苯(45ml)和乙醚(5ml), 将所得混合物在-70°C下搅拌 3 小时, 然后在室温下搅拌 18 小时。用套管对所得悬浮体进行过滤, 在减压下从所得的滤液中除去挥发性组分, 得到粘性的固体。

将如此得到的固体加入到 10ml 正己烷中并搅拌 30 分钟。用套管对其过滤以分离出正己烷上层清液。用 10ml 正己烷对固体残余物萃取 4 次, 并用

套管对萃取液进行过滤，以分离正己烷上层清液。在每一步萃取操作中，均对体系进行强烈搅拌至少 10 分钟。合并萃取液并在减压下除去溶剂，其中残余物的体积达到约 5ml。将所得的黄色悬浮体冷却至 -10°C 并保持 48 小时。

冷却后用套管对悬浮体进行过滤，并在减压下干燥淡黄色固体残余物，得到所需的黄色粉末形式的二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基-1-茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}钪。产率为 76mg，相当于 12%。

(2) 粘土材料的化学处理:

将去盐水(113ml)、干燥的氢氧化锂(16.3g)和硫酸(66.4g)加入到 300ml 圆底烧瓶中，搅拌下溶解。将商品可得的产品粒状蒙脱石(Mizusawa Chemical's Benclay SL, 41.6g)分散在所得溶液中，并用时 10 分钟加热至沸腾。沸点下(108°C)将其搅拌 140 分钟。接下来向其中加入 600ml 去盐水并冷却，过滤所得的淤浆以收集湿滤饼。在 1000ml 的烧杯中将如此收集的滤饼再一次分散在去盐水(600ml)中，得到淤浆，然后将其过滤。重复该操作两次。在空气中于 100°C 干燥最终的滤饼 3 小时，得到化学处理过的蒙脱石(37.1g)。

(3) 聚合

将三乙基铝的甲苯溶液(0.45mmol/ml , 2.3ml)加入到实施例 1(2)中得到的化学处理的蒙脱石(0.52g)中，并在室温下搅拌 1 小时。向所得的悬浮体中加入甲苯(20ml)并搅拌，除去上层清液。重复该操作两次，得到粘土淤浆。

向另一烧瓶中加入 Tosoh-Akzo 的三异丁基铝(0.045mmol)，并向其中加入实施例 1(1)得到的二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基-1-茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}钪(2.95mg, $4.51\mu\text{mol}$)的甲苯稀释液，并在室温下搅拌 5 分钟。将上述粘土淤浆加入到所有的所得配合物溶液中，以淤浆的固体含量计，其量为 161.5mg，并在室温下搅拌 40 分钟，制得催化剂淤浆。

接下来，将所有的催化剂淤浆加入到内部容积为 2 升的感应搅拌高压釜中。将三异丁基铝(0.50mmol)引入到安装在高压釜中的催化剂给料器中，在 30°C 下向高压釜中引入液化丙烯(100ml)，并预聚合 10 分钟。

预聚合后，对催化剂给料器加压，并将三异丁基铝(0.50mmol)引入到液化丙烯中。 30°C 下再向其中引入液化丙烯(500ml)并加热。将其加热至 65°C ，然后在该温度下连续搅拌 90 分钟。搅拌后清除未反应的单体并终止聚合，

得到丙烯均聚物(嵌段(I))。

从聚合前后高压釜重量的变化测定聚合物的产量为 113g。

从高压釜中取出一部分(15g)丙烯均聚物(嵌段(I))，并再次将高压釜加热至 65℃。然后向其中引入丙烯和乙烯，并开始获得嵌段(II)的共聚合。单体组成为：乙烯 32 摩尔%，丙烯 68 摩尔%。压力为 2.0MPa。反应过程中向反应器中引入乙烯/丙烯混合气体，以使单体组成和压力保持恒定。反应在 65℃下进行 100 分钟，然后清除未反应的单体，终止聚合。得到基于丙烯的树脂组合物 235g。

(4) 对基于丙烯的树脂组合物的分析和评价：

分析在实施例 1(3)中已经作为样品的嵌段(I)。其 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图证实，嵌段(I)为立构嵌段聚丙烯，其头尾键合丙烯单元链片段的微观立构规整性如下： $\text{mmmm} = 89.9\%$ ， $\text{mmmr} = 3.6\%$ ， $\text{rmmr} = 0.2\%$ ， $\text{mmrr} = 3.0\%$ ， $\text{mrrm} + \text{rmrr} = 1.2\%$ ， $\text{rmrm} = 0.6\%$ ， $\text{rrrr} = 0.1\%$ ， $\text{rrrm} = 0.4\%$ ， $\text{mrrm} = 1.0\%$ 。 S_1 与 S 的比值为 89.9%； $4 + 2S_1/S_2 = 53.9$ 。

相对于所有的丙烯插入，基于丙烯 2,1-插入的区域不规则单元的量 0.5%；基于丙烯 1,3-插入的区域不规则单元的量 0.2%。嵌段(I)的 MFR 为 4.0g/10min。嵌段(I)的 DSC 证实，其峰值熔点为 150.4℃，其结晶溶化热为 36.7J/g。

对嵌段(II)进行分析。从其产量来看，嵌段(II)在这里得到的基于丙烯的树脂组合物中的含量为 58.3 重量%。从它以及经 IR 测定的基于丙烯的树脂组合物的乙烯含量来测定嵌段(II)的乙烯含量，该含量为 11.6 摩尔%。

进一步，将基于丙烯的树脂组合物压制成片材，并对其进行分析。其真实密度为 0.8835g/cm³；D 硬度为 56；拉伸模量为 280MPa；断裂伸长率大于 1000%；内部透光率为 73.4%；熔点为 150.0℃。该压片具有良好的柔韧性、透明性和耐热性，且不发粘。

实施例 2

(1) 制备二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基-1-茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}鎡

0℃下用注射器将正丁基锂(9.4ml, 14.9mmol, 1.59N)的正己烷溶液加入

到实施例 1(1)中得到的二甲基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)硅烷(2.9g, 7.1mmol)的正己烷溶液(120ml)中,用时 5 分钟。接下来将其在 0℃ 下搅拌 1.5 小时,然后在室温下搅拌 17.5 小时。用套管对所得的悬浮体进行过滤,并用 30ml 正己烷对所得的固体洗涤两次。减压下干燥所得的固体,得到黄棕色粉末二甲基(2-甲基-1-茛基)(2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基)硅烷二锂盐(3.0g)。

在手套箱中于惰性气氛下计量所得的二锂盐(0.42g, 1.0mmol)和四氯化锡(0.23g, 1.0mmol),并在手套箱中将其加入到 100ml 圆底烧瓶(配有磁力搅拌器)中。将圆底烧瓶从手套箱中取出,并立即冷却至-70℃。用注射器向其中加入蒸馏过的甲苯(45ml)和乙醚(5ml),将所得混合物在-70℃下搅拌 3 小时,然后在室温下搅拌 16 小时。

用套管对所得悬浮体进行过滤,在减压下从所得的滤液中除去挥发性组分,得到粘性的固体。将如此得到的固体加入到 10ml 正己烷中并搅拌 30 分钟。用套管对其过滤以分离出正己烷上层清液。用 10ml 正己烷对固体残余物萃取 4 次,并用套管对萃取液进行过滤,以分离正己烷上层清液。在每一步萃取操作中,均对体系进行强烈搅拌至少 10 分钟,并不时加热。合并萃取液并在减压下除去溶剂,其中残余物的体积达到约 5ml。将所得的黄色悬浮体冷却至-10℃并保持过夜。

冷却后用套管对悬浮体进行过滤,并在减压下干燥淡黄色固体残余物,得到所需的黄色粉末形式的二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基-1-茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}锡。产率为 82mg,相当于 15%。

(2) 聚合

将三乙基铝的甲苯溶液(0.45mmol/ml, 2.3ml)加入到实施例 1(2)中得到的化学处理的蒙脱石(0.51g)中,并在室温下搅拌 1 小时。向所得的悬浮体中加入甲苯(20ml)并搅拌,除去上层清液。重复该操作两次,得到粘土淤浆。

向另一烧瓶中加入 Tosoh-Akzo 的三异丁基铝(0.15mmol),并向其中加入实施例 2(1)得到的二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基-1-茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}锡(8.56mg, 15.1 μ mol)的甲苯稀释液,并在室温下搅拌 5 分钟。将所有的所得配合物溶液加入到上述粘土淤浆中,并在室温下搅拌 40 分钟,制得催化剂淤浆。

接下来, 将所有的催化剂淤浆加入到内部容积为 2 升的感应搅拌高压釜中。将三异丁基铝(0.50mmol)引入到安装在高压釜中的催化剂给料器中, 在 30°C 下向高压釜中引入液化丙烯(100ml), 并预聚合 10 分钟。

预聚合后, 对催化剂给料器加压, 并将三异丁基铝(0.50mmol)引入到液化丙烯中。30°C 下再向其中引入液化丙烯(500ml)并加热。将其加热至 50°C, 然后在该温度下连续搅拌 90 分钟。搅拌后清除未反应的单体并终止聚合, 得到丙烯均聚物(嵌段(I))。从聚合前后高压釜重量的变化测定聚合物的产量为 98g。

从高压釜中取出一部分(15g)丙烯均聚物(嵌段(I)), 并再次将高压釜加热至 40°C。然后向其中引入丙烯和乙烯, 并开始获得嵌段(II)的共聚合。单体组成为: 乙烯 25 摩尔%, 丙烯 75 摩尔%。压力为 2.0MPa。反应过程中向反应器中引入乙烯/丙烯混合气体, 以使单体组成和压力保持恒定。反应在 40°C 下进行 17 分钟, 然后清除未反应的单体, 终止聚合。得到基于丙烯的树脂组合物 260g。

(3) 对基于丙烯的树脂组合物的分析和评价:

分析在实施例 2(2)中已经作为样品的嵌段(I)。其 ^{13}C -NMR 谱图证实, 嵌段(I)为立构嵌段聚丙烯, 其头尾键合丙烯单元链片段的微观立构规整性如下: $m m m m = 76.4\%$, $m m m r = 7.1\%$, $r m m r = 1.2\%$, $m m r r = 6.2\%$, $m m r m + r m r r = 2.8\%$, $r m r m = 1.4\%$, $r r r r = 0.8\%$, $r r r m = 1.4\%$, $m r r m = 2.7\%$ 。S₁ 与 S 的比值为 76.4%; $4 + 2S_1/S_2 = 25.5$ 。

相对于所有的丙烯插入, 基于丙烯 2,1-插入的区域不规则单元的量 of 0.6%; 基于丙烯 1,3-插入的区域不规则单元的量仅很小很小, 不能被精确地测出。树脂组合物的 GPC 测定指出, 嵌段(I)的重均分子量 Mw 为 82000, Mw/Mn 为 3.2。

对嵌段(II)进行分析。从其产量来看, 嵌段(II)在这里得到的基于丙烯的树脂组合物中的含量为 68.1 重量%。从它以及经 IR 测定的基于丙烯的树脂组合物的乙烯含量来测定嵌段(II)的乙烯含量, 该含量为 16.5 摩尔%。

进一步, 将基于丙烯的树脂组合物压制成片材, 并以与实施例 1(4)相同的方式对其进行分析。该压片具有良好的柔韧性和透明性。

对比例 1

(1) 制备二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基二[2-乙基-4-(2-氟-4-联苯基)-4H-1-甘菊环基]}钪

将 2-氟-4-溴联苯(6.35g, 25.3mmol)溶解在乙醚(50ml)和正己烷(50ml)混合溶剂中, 并在-78℃下向其中滴加入叔丁基锂(33ml, 50.6mmol, 1.54N)的正戊烷溶液。将其在-10℃下搅拌 2 小时, 向所得溶液中加入 2-乙基甘菊环(3.55g, 22.8mmol), 并在室温下搅拌 2 小时。向其中加入正己烷(30ml), 并通过液析除去上层清液。再重复该操作一次。0℃下向所得的黄色沉淀物中加入正己烷(30ml)和四氢呋喃(40ml)。接下来, 向其中加入 N-甲基咪唑(50μl)和二甲基二氯硅烷(1.4ml, 11.4mmol), 并加热至室温。将其在室温下搅拌 1 小时。然后向其中加入稀盐酸, 并对它进行液-液分离。

然后用硫酸镁对所得有机相进行干燥, 在减压下蒸发掉溶剂, 得到粗产物二甲基亚甲硅烷基二(2-乙基-4-(2-氟-4-联苯基)-1,4-二氢甘菊环)(8.3g)。

接下来, 将所得的粗产物溶解在乙醚(30ml)中, 并在-70℃下向其中滴加入正丁基锂(14.9ml, 22.8mmol, 1.53N)的正己烷溶液, 然后逐渐升温, 并在室温下搅拌过夜。向其中进一步加入甲苯(200ml)并冷却至-70℃。然后向其中加入四氯化钪(3.6g, 11.4mmol), 逐渐加热, 并在室温下搅拌 4 小时。在减压下从所得的淤浆中除去大部分溶剂, 向其中加入乙醚(50ml), 并对所得淤浆过滤。

用乙醚(5ml×2)、乙醇(15ml×2)和正己烷(10ml×2)对其进行洗涤, 得到二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基二[2-乙基-4-(2-氟-4-联苯基)-4H-1-甘菊环基]}钪外消旋/内消旋混合物(4.53g, 产率 42%)。经 ¹H-NMR 分析所得的外消旋/内消旋混合物证实, 它是外消旋 76.6% 和内消旋 23.4% 的混合物。

将如此得到的外消旋/内消旋混合物(4.5g)悬浮在二氯甲烷(35ml)中, 并用高压汞灯光(100W)对其辐照 1 小时。在减压下蒸发掉溶剂, 并向所得固体中加入甲苯(25ml)和二氯甲烷(11ml)。当在 60℃下加热时, 它成为均匀的溶液。在减压下蒸发掉二氯甲烷, 沉淀出晶体。经过滤取出所得晶体, 用己烷(5ml)洗涤两次, 在减压下干燥以得到外消旋体(1.79g)。

(2) 聚合

以与实施例 1(3)相同的方式进行聚合, 所不同的是使用在对比例 1(1)中

得到的配合物并且加入体系中的催化剂量为 1/3。在第一步聚合中得到的丙烯均聚物(嵌段(I))的量为 122g。在从高压釜中取出部分(15g)丙烯均聚物(嵌段(I))后,将丙烯和乙烯进行共聚合以形成嵌段(II)。最终基于丙烯的树脂组合物为 319g。

(3) 对基于丙烯的树脂组合物的分析和评价:

分析在对比例 1(2)中已经作为样品的嵌段(I)。分析其头尾键合丙烯单元链片段的微观立构规整性的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图证实,嵌段(I)不是立构嵌段聚丙烯,而是基本上仅有 mmmm 的等规聚丙烯。S1/S 几乎为 100%。相对于所有的丙烯插入,基于丙烯 2,1-插入的区域不规则单元的量 of 0.2%; 基于丙烯 1,3-插入的区域不规则单元的量 of 0.2%。嵌段(I)的 MFR 为 4.0g/10min。

对嵌段(II)进行分析。从其产量来看,嵌段(II)在这里得到的基于丙烯的树脂组合物中的含量为 66.5 重量%。从它以及经 IR 测定的基于丙烯的树脂组合物的乙烯含量来测定嵌段(II)的乙烯含量,该含量为 11.0 摩尔%。

进一步,将基于丙烯的树脂组合物压制成片材,并以与实施例 1(4)相同的方式对其进行分析。其真实密度为 0.8881g/cm^3 ; D 硬度为 61; 拉伸模量为 495MPa; 断裂伸长率大于 854%; 内部透光率为 61.6%; 熔点为 157.5°C 。从柔韧性和透明性来看,该压片不如在实施例 1 中得到的。

实施例 3

(1) 制备二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基苯并[e]茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}铯

将 2-甲基苯并[e]茛(1.87g, 10.4mmol)溶解在脱水正己烷(38ml)中,在 0°C 下用注射器向所得溶液中加入正丁基锂(1.59M, 6.6ml, 10.5mmol)。开始溶液是透明的,逐渐变浑浊并形成沉淀物。将该白色悬浮体在室温下搅拌 24 小时,并用套管过滤。用干燥的正己烷(10ml \times 2)洗涤所得的白色固体,并在减压下干燥,得到海绵状白色固体(1.84g, 产率 95%)。

将如此得到的白色固体(2-甲基苯并[e]茛基锂, 0.94g, 5.1mmol)溶解在干燥的四氢呋喃/乙醚(40ml, 1/1v/v)中。另一方面,将二甲基二氯硅烷(2.60g, 20.2mmol)溶解在干燥的四氢呋喃/乙醚(20ml, 1/1v/v)中,并在 -5°C 下将所得溶液滴加入前面制备的 2-甲基苯并[e]茛基锂溶液中,用时 1 小时。滴加完后,

立即在搅拌下将其加热至 0℃，并进一步在室温下搅拌 2 小时。减压下从淡黄色悬浮体中除去溶剂，得到黄色糊状物。将该糊状物用干燥的乙醚(10ml×3)萃取，并用套管过滤所得溶液。收集滤液，在减压下除去溶剂，并在减压下对其干燥直至恒重。如此得到的粘性黄色油状物为 2-甲基苯并[e]茛基二甲基氯硅烷(1.35g, 产率 100%)。

400MHz ¹H-NMR(CDCl₃, 室温): δ 8.01(d, J=8.04Hz, 1H), 7.79(d, J=7.80Hz, 1H), 7.54(m, 2H), 7.44-7.35(m, 2H), 7.16(s, 1H), 3.73(s, 1H), 2.31(s, 3H), 0.29(s, 3H), 0.06(s, 3H)。

将如此得到的 2-甲基苯并[e]茛基二甲基氯硅烷(1.35g, 5.1mmol)溶解在干燥的乙醚(30ml)中。另一方面，将按照实施例 1(1)方法制得的 2-甲基-4-苯基-4H-甘菊环基锂(1.13g, 5.1mmol)溶解在干燥的含 N-甲基咪唑(10μmol)的四氢呋喃/乙醚(30ml, 1/1v/v)中。在 0℃下将该溶液加入到 2-甲基-4-苯基-4H-甘菊环基锂的溶液中，用时 15 分钟。将其在 0℃下搅拌 1 小时，然后在室温下搅拌 2 小时。

接下来，将 30ml 冰水加入到反应混合物中，然后迅速搅拌以淬灭反应。分离出水层并用乙醚(30ml×2)萃取。收集油层，用硫酸镁干燥并过滤，除去溶剂和挥发性组分。进而完全除去挥发性组分，得到粗产物粘性深棕色油状物。

用以四氢呋喃活化的硅胶柱对如此得到的粗产物进行提纯，用正己烷作溶剂。收集产物级分，从中除去溶剂，并在减压下干燥残余物，得到黄棕色的固体产物(1.72g, 产率 76%)。

将得到的所有固体产物溶解在干燥的正己烷(25ml)中，并在-78℃下用注射器向其中加入正丁基锂(1.58M, 5.1ml, 8.0mmol)的正己烷溶液，用时 5 分钟。在-78℃下搅拌该混合物，逐渐加热至室温，并在室温下搅拌过夜。在氮气气氛中将黄色的悬浮体进行回流 1.5 小时，然后趁热过滤。用正己烷(15ml×2)洗涤固体残余物并在减压下干燥，得到黄棕色的粉末{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基苯并[e]茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}二锂(1.80g, 产率 100%)。

在充满惰性气体的手套箱中，对{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基苯并[e]茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}二锂(0.469g, 1.0mmol)和四氯化铅(0.320g, 1.0mmol)进行计量，并加入到配有气体旋塞的 100ml 圆底烧瓶中。

从手套箱中取出该烧瓶，并浸入到-5℃的冷浴中。用注射器向其中加入干燥的甲苯(70ml)和干燥的乙醚(10ml)，并将悬浮体搅拌 15 小时。在该过程中其温度逐渐升至室温。用 C 盐对所得悬浮体进行过滤，在减压下从中除去溶剂，得到黄色粗产物配合物(0.696g, 产率 99%)。经 ¹H-NMR 对粗产物配合物分析证实，它的主要成分是两种不同的异构体。

用甲苯(5ml×2)对粗产物配合物进行萃取，并在减压下干燥固体残余物，得到淡黄色粉末二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基苯并[e]茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}钨(0.13g, 产率 19%)。经 ¹H-NMR 和 NOE 对其分析证实，其主要成分为外型顺式异构体，且其少量成分为外型反式异构体。外型顺式/外型反式的比例为 10/1(摩尔)。从甲苯萃取液中除去溶剂，在减压下对其干燥并用正己烷(10ml×3)洗涤，得到桔色粉末(0.41g, 产率 58%)。其 ¹H-NMR 分析证实，该粉末为主要组分为外型反式异构体的配合物，其外型顺式/外型反式的比例为 1/2.5(摩尔)。

外型反式异构体：400MHz ¹H-NMR(CDCl₃, 室温): δ 8.03(d, J=8.03Hz, 1H), 7.71(d, J=7.83Hz, 1H), 7.55(m, 2H), 7.46(m, 1H), 7.41(s, 1H), 7.33(m, 2H), 7.23(m, 2H), 7.16(m, 1H), 6.92(d, J=11.6Hz, 1H), 6.18(m, 1H), 5.96(m, 1H), 5.88(m, 1H), 5.48(s, 1H), 5.04(br. s, 1H), 2.59(s, 3H), 2.14(s, 3H), 1.20(s, 3H), 1.13(s, 3H)。

外型顺式异构体：400MHz ¹H-NMR(CDCl₃, 室温): δ 8.06(d, J=7.83Hz, 1H), 7.77(d, J=7.83Hz, 1H), 7.60(m, 2H), 7.52(s, J=7.33Hz, 1H), 7.35-7.15(m, 6H), 6.97(d, J=11.62Hz, 1H), 6.04(m, 1H), 5.82(m, 1H), 5.70(m, 1H), 5.55(s, 1H), 4.71(br. s, 1H), 2.59(s, 3H), 2.37(s, 3H), 1.23(s, 3H), 1.13(s, 3H)。

(2) 粘土材料的化学处理

将去盐水(94ml)、硫酸锂一水合物(14.5g)和硫酸(21.9g)加入到 300ml 圆底烧瓶中，搅拌下溶解。将商品可得的产品粒状蒙脱石(Mizusawa Chemical's Benclay SL, 21.4g)分散在所得溶液中，并用时 10 分钟加热至沸腾。沸点下(105℃)将其搅拌 120 分钟。

接下来向其中加入 200ml 去盐水并冷却，过滤所得的淤浆以收集湿滤饼。在 1000ml 的烧杯中将如此收集的滤饼再一次分散在去盐水(500ml)中，得到淤浆，然后将其过滤。重复该操作两次。在空气中于 100℃干燥最终的

滤饼 3 小时，得到化学处理过的蒙脱石(24.0g)。

(3) 预聚合

减压下于 200℃将实施例 3(2)得到的化学处理的蒙脱石(1.02g)干燥 2 小时。向其中加入三乙基铝的甲苯溶液(0.50mmol/ml, 4.0ml)，并在室温下搅拌 30 分钟。向所得的悬浮体中加入甲苯(25ml)并搅拌，除去上层清液。重复该操作两次，得到粘土淤浆。

向另一烧瓶中加入 Tosoh-Akzo 的三异丁基铝(0.06mmol)，并向其中加入二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基苯并[e]茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}铈(外型顺式/外型反式 = 10/1(摩尔)，21.1mg, 30.0μmol)，以制备其甲苯溶液。将所有的配合物溶液加入到上述粘土淤浆中，并在室温下搅拌 1 小时，得到催化剂淤浆。

接下来，将所有的催化剂淤浆加入到内部容积为 2 升的感应搅拌高压釜中。将其中含三异丁基铝(0.06mmol)的甲苯(90ml)引入到高压釜中，在 30℃下向高压釜中引入液化丙烯(30ml)，并在 30℃下预聚合 90 分钟。将所得预聚合的催化剂淤浆加入到 200ml 圆底烧瓶中，除去上层清液，并用含三异丁基铝(0.018mmol)的甲苯(70ml)对其洗涤。预聚合的催化剂含有 4.0g 聚丙烯每克固体催化剂组分。

(4) 丙烯均聚合(形成嵌段 I):

将 5.0ml 三异丁基铝(0.1mmol/ml)的甲苯溶液加入到嵌有锚型搅拌桨已充入氮气的、2 升感应搅拌高压釜中。向其中加入实施例 3(3)得到的预聚合的催化剂淤浆，其量为按固体催化剂组分计 100.0mg，并向其中引入 625g 液化丙烯。接下来将其加热至 60℃，并开始聚合。150 分钟后，清除出单体以终止聚合。从聚合前后高压釜重量的变化测定聚丙烯的产量为 329g。

对所得聚合物的分析给出如下结果：其 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图证实，该聚合物为立构嵌段聚丙烯，其头尾键合丙烯单元链片段的微观立构规整性如下： $\text{mmmm} = 71.3\%$ ， $\text{mmmr} = 8.2\%$ ， $\text{rmmr} = 0.9\%$ ， $\text{mmrr} = 8.4\%$ ， $\text{mmrm} + \text{rmrr} = 3.7\%$ ， $\text{rmm} = 2.0\%$ ， $\text{rrrr} = 0.7\%$ ， $\text{rrrm} = 1.1\%$ ， $\text{mrrm} = 3.9\%$ 。 S_1 与 S 的比值为 71.3%； $4 + 2S_1/S_2 = 21.4$ 。

相对于所有的丙烯插入，基于丙烯 2,1-插入的区域不规则单元的量 0.1

%；基于丙烯 1,3-插入的区域不规则单元的量 of 0.1%。该聚合物的 MFR 为 4.2g/10min。聚合物的 DSC 证实，其峰值熔点为 145.3℃，其结晶溶化热为 52.2J/g。用邻二氯苯作溶剂对该聚合物进行 CFC 分析。除了在低于 5℃的洗脱液以外，其它洗脱液的峰均出现在 60℃和 100℃附近。

低于 5℃的洗脱液为 12.9 重量%；其 Mn 为 41000, Mw 为 275000, Mw/Mn 为 6.7。从 5℃至低于 135℃的洗脱液为 87.1 重量%，其 Mn 为 73000, Mw 为 249000, Mw/Mn 为 3.4。

(5) 丙烯/乙烯共聚合(形成嵌段 II):

将 5.0ml 三异丁基铝(0.1mmol/ml)的甲苯溶液加入到嵌有锚型搅拌桨已充入氮气的、2 升感应搅拌高压釜中。向其中加入实施例 3(3)得到的预聚合的催化剂淤浆，其量为按固体催化剂组分计 90.4mg，并向其中引入 500g 液化丙烯。进而，向其中引入乙烯，使乙烯的分压为 0.70MPa。然后将其加热至 45℃并开始聚合。100 分钟后清除掉单体以终止聚合。从聚合前后高压釜的重量变化测定丙烯/乙烯共聚物的产量为 218g。聚合过程中，用气相色谱测定蒸气相中的乙烯浓度，该浓度平均为 18.7 摩尔%。

对所得共聚物的分析给出下述结果：其 ^{13}C -NMR 谱图证实共聚物的乙烯含量为 3.0 摩尔%。其 MFR 为 9.2g/10min。共聚物的 DSC 证实，其熔点峰为 115.6℃，其结晶溶化热为 28.9J/g。用邻二氯苯作溶剂对该聚合物进行 CFC 分析。低于 5℃的洗脱液为 33.7 重量%；其 Mn 为 43000, Mw 为 197000, Mw/Mn 为 4.6。从 5℃至低于 135℃的洗脱液为 66.3 重量%，其 Mn 为 62000, Mw 为 219000, Mw/Mn 为 3.5。

(6) 物理性能的测定

按照上述方法在实验室用塑性辊炼机中将实施例 3(4)和(5)得到的聚合物进行熔融混合，得到基于丙烯的软质树脂组合物。嵌段(I)和嵌段(II)的比例为 35/65。按照上述方法用压制机将如此获得的基于丙烯的树脂组合物制成压片。分析压片的物理性能。其真实密度为 0.8805g/cm³；D 硬度为 57；拉伸模量为 221MPa；断裂伸长率为 895%；内部透光率为 85.9%；熔点为 143.6℃。该压片具有良好的柔韧性、透明性和耐热性，且不发粘。

实施例 4:

(1) 粘土材料的化学处理:

将去盐水(94ml)、硫酸锂一水合物(14.5g)和硫酸(21.9g)加入到 300ml 圆底烧瓶中, 搅拌下溶解。将商品可得的产品粒状蒙脱石(Mizusawa Chemical's Benclay SL, 30.5g)分散在所得溶液中, 并用时 10 分钟加热至沸腾。沸点下(105°C)将其搅拌 120 分钟。接下来向其中加入 200ml 去盐水并冷却, 过滤所得的淤浆以收集湿滤饼。在 1000ml 的烧杯中将如此收集的滤饼再一次分散在去盐水(500ml)中, 得到淤浆, 然后将其过滤。重复该操作两次。在空气中于 100°C 干燥最终的滤饼 3 小时, 得到化学处理过的蒙脱石(26.2g)。

(2) 预聚合:

减压下于 200°C 将实施例 4(1)得到的化学处理的蒙脱石(1.56g)干燥 2 小时。向其中加入三乙基铝的甲苯溶液(0.50mmol/ml, 6.0ml), 并在室温下搅拌 30 分钟。向所得的悬浮体中加入甲苯(25ml)并搅拌, 除去上层清液。重复该操作两次, 得到粘土淤浆。

向另一烧瓶中加入 Tosoh-Akzo 的三异丁基铝(0.047mmol), 并向其中加入实施例 3(1)得到的二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基苯并[e]茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}铈(外型顺式/外型反式 = 5/1(摩尔), 16.48mg, 23.4 μ mol), 以制备其甲苯溶液。将所有的配合物溶液加入到上述粘土淤浆中, 并在室温下搅拌 1 小时, 得到催化剂淤浆。

接下来, 将所有的催化剂淤浆加入到内部容积为 2 升的感应搅拌高压釜中。将其中含三异丁基铝(0.043mmol)的甲苯(100ml)引入到高压釜中, 在 30°C 下向高压釜中引入液化丙烯(30ml), 并在 30°C 下预聚合 120 分钟。将所得预聚合的催化剂淤浆加入到 200ml 圆底烧瓶中, 除去上层清液, 并用含三异丁基铝(0.018mmol)的甲苯(70ml)对其洗涤。预聚合的催化剂含有 4.3g 聚丙烯每克固体催化剂组分。

(3) 气相两步聚合:

将在 100°C 下干燥的 110g 大颗粒聚丙烯加入到内部容积为 2 升的感应搅拌高压釜中, 并在减压下充入氮气。接下来向其中引入三异丁基铝(0.20mmol), 并将上述预聚合的催化剂加入到放置在高压釜内的催化剂给料

器中，其量为以其固体催化剂组分计 67.2mg。加热高压釜，50℃下从催化剂给料器向其中引入预聚合的催化剂，并在丙烯引入其中的同时进一步加热高压釜。

在将其加热至 65℃后，保持压力 1.8MPa，使反应在该温度下继续进行 180 分钟。反应过程中，向高压釜中引入丙烯气体，以使其中的压力保持恒定。反应后，除去未反应的单体以终止聚合，得到丙烯均聚物(嵌段(I))。从聚合前后高压釜的重量变化测定聚合物的产量为 68g。

将高压釜加热至 60℃，向其中引入丙烯和乙烯并在其中共聚合制备嵌段(II)。单体组成为：乙烯 29 摩尔%，丙烯 71 摩尔%。压力为 2.1MPa。反应过程中，向反应器中引入乙烯和丙烯的混合气体，以使单体组成和压力能够保持恒定。

反应在 60℃下进行 120 分钟，然后除去未反应的单体以终止聚合。聚合后，对产物进行筛分，以从所需的气相两步聚合产物，即基于丙烯的软质树脂组合物中分离出初始加入的大颗粒聚丙烯。如此得到颗粒聚合物形式的、基于丙烯的软质树脂组合物。其产量为 146g，堆积密度为 0.37g/cm³。

(5) 物理性能的评价:

对实施例 4(3)中得到的嵌段(II)进行分析。由基于丙烯的树脂组合物的产量，得到树脂组合物中嵌段(II)的含量为 53.4 重量%。从它以及用 ¹³C-NMR 测定的基于丙烯的树脂组合物中的乙烯含量，测得嵌段(II)的乙烯含量为 10.5 摩尔%。

进而，按照上述方法将实施例 4(3)得到的基于丙烯的软质树脂组合物颗粒进行捏和并制成压片，分析该压片的物理性能。其真实密度为 0.8780g/cm³；D 硬度为 47；拉伸模量为 113MPa；断裂伸长率为 1074%；内部透光率为 84.5%；熔点为 148.9℃。该压片具有良好的柔韧性、透明性和耐热性，且不发粘。

(6) 嵌段(I)的结构分析:

以与实施例 4(3)相同的方式单独制备嵌段(I)。对该聚合物的 ¹³C-NMR 分析给出如下结果：嵌段(I)为立构嵌段聚丙烯，其头尾键合丙烯单元链片段的微观立构规整性如下： $mmmm = 73.2\%$ ， $mmmr = 8.0\%$ ， $rmmr = 0.8\%$ ，

$\text{mmrr} = 8.1\%$, $\text{mmrm} + \text{rmrr} = 3.9\%$, $\text{rmrm} = 1.6\%$, $\text{rrrr} = 0.5\%$, $\text{rrrm} = 1.1\%$, $\text{mrrm} = 2.8\%$ 。 S_1 与 S 的比值为 73.2% ; $4 + 2S_1/S_2 = 22.3$ 。

相对于所有的丙烯插入,基于丙烯 2,1-插入的区域不规则单元的量 of 0.1 % ; 基于丙烯 1,3-插入的区域不规则单元的量 of 0.2 % 。

实施例 5:

(1) 粘土材料的化学处理:

将去盐水(94ml)、硫酸锂一水合物(14.5g)和硫酸(21.9g)加入到 300ml 圆底烧瓶中,搅拌下溶解。将商品可得的产品粒状蒙脱石(Mizusawa Chemical's Benclay SL, 29.4g)分散在所得溶液中,并用时 20 分钟加热至沸腾。将其在 103°C 下搅拌 120 分钟。接下来向其中加入 400ml 去盐水并冷却,浓缩所得淤浆,通过滗析除去上层清液以收集湿滤饼。在 1000ml 的烧杯中将如此收集的滤饼再一次分散在去盐水(400ml)中,得到淤浆,然后以与上述相同的方式进行浓缩和滗析。重复该操作两次。在空气中于 100°C 干燥最终的滤饼 3 小时,得到化学处理过的蒙脱石(23.8g)。

(2) 预聚合:

减压下于 200°C 将实施例 5(1)得到的化学处理的蒙脱石(0.52g)干燥 2 小时。其干重为 0.48g。向其中加入三乙基铝的甲苯溶液(0.45mmol/ml, 2.1ml),并在室温下搅拌 30 分钟。向所得的悬浮体中加入甲苯(20ml)并搅拌,除去上层清液。重复该操作两次,得到粘土淤浆。

向另一烧瓶中加入 Tosoh-Akzo 的三异丁基铝(0.36mmol)和实施例 3(1)得到的二氯{1,1'-二甲基亚甲硅烷基[2-甲基苯并[e]茛基][2-甲基-4-苯基-4H-1-甘菊环基]}钪(外型顺式/外型反式 = 10/1(摩尔), 123.6mg, 175.6 μmol),以制备其甲苯溶液。将该配合物溶液加入到上述粘土淤浆中,并在室温下搅拌 10 分钟。向其中加入甲苯以控制其浓度,得到催化剂淤浆(50.0mg/ml)。

接下来,将 3.0ml 催化剂淤浆和 50ml 甲苯加入到嵌有锚型搅拌桨已充入氮气的、内部容积为 2 升的感应搅拌高压釜中。将其中含三异丁基铝(0.25mmol)的甲苯(2.5ml)加入到设置在高压釜中的催化剂给料器中,向高压釜中引入液化丙烯(50g),并在 30°C 下预聚合 10 分钟。预聚合后,将残留在高压釜中的丙烯除去,并在压力下将催化剂给料器中的三异丁基铝引入到高

压釜中。

(3) 丙烯均聚合(形成嵌段(I)):

将 650ml 甲苯和 150g 液化丙烯加入到含有实施例 5(2)中得到的预聚合的催化剂的高压釜中。接下来将其加热至 50℃并开始聚合。50℃下, 高压釜的内压为 0.7MPa。50℃下向高压釜中再加入丙烯, 持续 120 分钟, 以使其内压能够保持在 0.7MPa 恒定。120 分钟后, 迅速冷却高压釜至其内部温度为 40℃。在该过程中并不除去单体。

(4) 丙烯/乙烯共聚合(形成嵌段(II)):

准备另一个 2 升感应搅拌高压釜作为乙烯/丙烯混合气体用的缓冲罐。向该缓冲罐中加入乙烯(0.50MPa)和液化丙烯(250g), 并测定罐的总重量。加热罐并保持在 65℃。

在实施例 5(3)的步骤之后, 将用于实施例 5(3)的感应搅拌高压釜的内部温度保持在 40℃, 并向其中加入 75g 液化丙烯。进而向其中引入乙烯, 使得乙烯的分压为 0.60MPa。然后在 40℃下开始聚合。聚合开始时高压釜的内压为 1.0MPa。从缓冲罐将混合气体加入到高压釜中, 使得在 40℃保持高压釜的内压为 1.0MPa, 持续 90 分钟。90 后向其中引入甲醇以终止聚合, 并除去单体。

收集内容物并除去溶剂。得到嵌段(I)和(II)的组合物 243g 聚合物。在丙烯/乙烯共聚合过程中, 乙烯/丙烯混合气体的消耗量为 198g。聚合过程中, 用气相色谱测定蒸气相中乙烯的浓度, 其平均为 22.1 摩尔%。

分析所得聚合物给出下述结果:

用 IR 测定嵌段(II)中乙烯的含量为 4.2 摩尔%。嵌段(I)和(II)的组合物 MFR 为 10.0g/10min。嵌段(I)和(II)的组合物 DSC 证实, 其熔点峰为 145.7℃, 其结晶溶化热为 11.2J/g。得到的组合物为类似橡胶状, 不能测定其堆积密度。

(5) 物理性能的测定:

按照上述方法在实验室用塑性辊炼机中将实施例 5(4)得到的聚合物进行熔融捏和, 得到基于丙烯的软质树脂组合物。按照上述方法用压制机将如此

获得的基于丙烯的树脂组合物制成压片。分析压片的物理性能。其真实密度为 0.8694g/cm^3 ；D 硬度为 82；拉伸模量为 34MPa ；断裂伸长率大于 941%；内部透光率为 85.5%；熔点为 147.0°C 。该压片具有良好的柔韧性、透明性和耐热性，且不发粘。

(6) 嵌段(I)的结构分析:

以与实施例 5(3)相同的方式制备嵌段(I)。对该聚合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析给出如下结果：嵌段(I)为立构嵌段聚丙烯，其头尾键合丙烯单元链片段的微观立构规整性如下： $\text{mmmm} = 69.4\%$ ， $\text{mmmr} = 7.8\%$ ， $\text{rmmr} = 1.0\%$ ， $\text{mmrr} = 7.7\%$ ， $\text{mmrm} + \text{rmrr} = 5.3\%$ ， $\text{rmrm} = 2.7\%$ ， $\text{rrrr} = 0.9\%$ ， $\text{rrrm} = 1.6\%$ ， $\text{mrrm} = 3.5\%$ 。 S_1 与 S 的比值为 69.4%； $4 + 2S_1/S_2 = 21.8$ 。

相对于所有的丙烯插入，基于丙烯 2,1-插入的区域不规则单元的量 0.4%；基于丙烯 1,3-插入的区域不规则单元的量 0.3%。该聚合物的 MFR 为 $3.5\text{g}/10\text{min}$ 。聚合物的 DSC 证实，其熔点峰为 146.5°C ，其结晶溶化热为 38.9J/g 。

上面已经参考其具体实施方案对本发明作了描述，然而对于本领域技术人员显而易见的是，在不超出本发明构思和范围的前提下，可以作出各种改变和改进。

本申请是基于 2002.1.31 申请的日本专利申请(申请号 No. 2002-023137)，其内容引入这里作为参考。

工业实用性

本发明提供了一种具有良好柔韧性、透明性和耐热性的基于丙烯的软质树脂组合物。本发明不需要昂贵的铝氧烷和有机硼化合物，并且能够进行不需要溶剂的气相聚合。因此，可以以较低的成本生产本发明的具有这些良好性能的基于丙烯的软质聚合物。因此本发明的工业价值很高。