

[19]中华人民共和国专利局

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

C08F 10/00

C08F 4/655



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93106366.3

[45]授权公告日 1998年3月25日

[11] 授权公告号 CN 1037847C

[22]申请日 93.5.4 [24]颁证日 98.1.10

[21]申请号 93106366.3

[30]优先权

[32]92.5.4 [33]BE[31]9200412

[73]专利权人 索尔维聚烯烃欧洲-比利时公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 J·L·科斯塔 G·哈罗特

S·帕玛特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

审查员 4414

权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用齐格勒-纳塔催化剂体系进行的烯烃聚合方法

[57]摘要

本发明提出烯烃聚合方法，其中采用包含基于TiCl<sub>3</sub>的催化剂固体和有机金属助催化剂的催化剂体系，所述助催化剂是非卤代有机铝化合物，所述催化剂固体是络合的三氯化钛。在此催化剂体系存在下进行气相聚合可得到全同立构指数很低并且浇注性优异的均聚物以及无规和嵌段共聚物，而且还可制成共聚单体含量很高的共聚物。此外，在没有链转移剂的情况下也可制成很高分子量的聚合物。本发明尤其是用于制备各种丙烯聚合物。

# 权 利 要 求 书

---

1. 烯烃聚合方法，其中采用包含基于  $TiCl_3$  的催化剂固体和有机金属助催化剂的催化剂体系，其特征在于助催化剂是非卤代有机铝化合物，催化剂固体是络合的三氯化钛，这种络合的三氯化钛是在卤代活化剂存在下通过热处理用电子给体化合物预处理过的  $TiCl_4$  与相应于通式(I)的组分(C)相接触生成的液体材料而得到的：



式中：

R 是烃基，

Y 是选自  $-OR'$ 、 $-SR'$  和  $-NR'R''$  的基团，而  $R'$  和  $R''$  是烃基或氢原子，

X 是卤素，

p 是  $0 < p < 3$  的任何数，以及

q 是  $0 < q < 3$  的任何数，但  $p+q$  之和为  $0 < p+q \leq 3$ 。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于有机铝助催化剂包含至少一种选自下式所列的化合物：



式中：

R 是包含 1-18 个碳原子的烃基，可选自烷基，芳基，芳烷基，烷芳基和环烷基，

Y 是选自  $-OR'$ 、 $-SR'$  和  $-NR'R''$  的基团，而  $R'$  和  $R''$  是氢原子或烃基，和

r 是  $0 < r \leq 3$  的任何数。

3. 按照权利要求 2 的方法，其特征在于助催化剂选自下式化合物：



其中：R 是包含 2—6 个碳原子的烷基。

4.按照权利要求 3 的方法，其特征在于助催化剂是三乙基铝或三正丁基铝。

5.按照权利要求 1 的方法，其特征在于在通式 (I) 中：

R 是包含 2—8 个碳原子的直链或支链烷基，

Y 是  $-\text{OR}'$ ，式中 R' 选自包含 1—12 个碳原子的直链或支链烷基和包含 6—35 个碳原子的芳基，

X 是氯，p 是  $1 < p < 2$ ，以及 q 是  $0.1 < q < 2$ 。

6.按照权利要求 1 的方法，其特征在于电子给体化合物选自脂族醚，而卤化活化剂选自无机卤化物。

7.按照权利要求 1—6 中任何一项的方法，其特征在于该方法中气相聚合包含 2—18 个碳原子并且带有末端不饱和键的烯烃。

8.按照权利要求 7 的方法，其特征在于该方法中制成丙烯均聚物或共聚物。

9.按照权利要求 7 的方法，其特征在于助催化剂中的铝与催化剂中的钛之摩尔比为 0.5—100，该比例随所需的全同立构指数而变化。

10.按照权利要求 7 的方法，其中该方法用于制造分子量极高的聚合物，其特征在于该方法在氢或其他链转移剂不存在下进行。

## 用齐格勒-纳塔催化剂体系进行的烯烃聚合方法

本发明提出使用包含大孔  $\text{TiCl}_3$  固体催化剂和有机铝助催化剂的催化剂体系制备烯烃，尤其是丙烯聚合物，包括均聚物，无规和嵌段共聚物的聚合方法，尤其是气相聚合方法。

已知使用包含基于三氯化钛固体组分和基于有机金属化合物的活化剂的催化剂体系，在气相中立体有择地聚合  $\alpha$ -烯烃。然而，由于通常使用的催化体系的性质，使用这些方法得到的丙烯聚合物一般是高全同立构的，因此十分坚硬，特别是在包装应用或需要良好冲击强度的应用中，总是不理想的。

因此，在 BE-A-551276 (Montecatini & ziegler) 专利中，使用基于  $\text{TiCl}_3$  和三乙基铝 (TEAL) 的催化体系，气相聚合后，得到高结晶度聚丙烯。

所用催化剂的形态对所得聚合物的性质有决定性影响。例如，BE-A-773888 (BASF) 专利所述的方法，使用基于  $\text{TiCl}_3$ ，还与 TEAL 混合的另一种催化体系，气相聚合后得到的聚丙烯呈现较低全同立构性，但是，以中等活性，非均质态粉末和一般的粘附问题为代价，所有这些问题都是在试图生产低全同立构的树脂时产生的。显然弱活性尤其会导致催化剂残留量高，这就排除了需要高纯度树脂的某些应用。

此外，已经有人提出了在特定孔径范围的高孔隙度催化体系 (Sumitomo Chemical's patent EP-0202946)。然而，制备该专利中所述的催化剂的方法很复杂，该方法适合的助催化剂是氯化

有机铝化合物,如二乙基铝氯化物,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,下面称之为DEAC,这将得到高氯含量树脂。

总之,为了生产低刚性丙烯聚合物,迄今已知的丙烯气相聚合,更确切地说,使用的催化剂体系有许多缺点,特别是:

- 活性弱,因此催化剂残留量高;
- 很难将全同立构指数调节到低数值;
- 很难得到低全同立构性和良好浇注性的树脂(粘附问题);
- 很难得到掺入高比例乙烯而不增加粘附问题的共聚物;
- 很难得到可控制外形(平均直径;粒径分布,形状等)的聚合物颗粒。

现在已经发现某些催化剂体系,当它们用于烯烃聚合,例如丙烯聚合时,不再出现上述诸缺点。

更详细的说,使用按照本发明的包含基于特殊类型络合 $\text{TiCl}_3$ 固体催化剂,和特殊的有机铝助催化剂的催化体系,在制备丙烯均聚或无规或嵌段共聚物的气相法中,提供了许多预想不到的优点。

本发明催化剂体系的特征之一是它们的低立体定向性,这使丙烯在聚合物链上的立体有择比例变得更小。因此,本发明的第一个优点是所能达到的最小立体有择指数明显地低于已知催化剂体系得到的值。实际上如果使用本发明的催化剂体系,特别是有可能得到立体定向指数(用NMR测定)从约87%调节到约60%的丙烯均聚物。还使得至少由下述链段组成的嵌段共聚物成为可能:

—弱全同立构丙烯均聚物嵌段(如下所述)或至少含90%丙烯的无规共聚物的嵌段,和

—无规丙烯—乙烯共聚物嵌段，目的在于良好的冲击强度时最好含大约40—60%重量乙烯。

这两种类型嵌段共聚物结合起来使得到刚性特别低和具有良好冲击行为的产物成为可能。

本发明催化剂体系的第二个优点是使得到控制形态的聚合物粉末成为可能，在此情况下具有优良的浇注性。通过选择适宜形态的固体催化剂所得到的这个优点在弱全同立构均聚物和高共聚单体含量的共聚物的情况下是特别敏感的。因此，在无规共聚物嵌段中，嵌段共聚物含量很高（高达70%重量）通常形成无定形的和粘稠的产物，使聚合反应器堵塞，特别是乙烯比例为约50%的丙烯—乙烯共聚物尤其如此。

本发明的第三个优点是通过各种操作条件的简单调节，即调节助催化剂和催化剂之间的Al/Ti摩尔比，所得聚合物的全同立构指数能在很宽 的范围内变化。这样，在丙烯均聚物的情况下，全同立构指数大于或等于约60%，优选大于或等于65%。此外，该全同立构指数一般小于或等于87%，优选小于或等于85%。

本发明催化剂体系的第四个优点是当在没有转移剂（如氢）的情况下使用时，使生产很高分子量的聚合物（下文简称为UHMW PP）成为可能，与有转移剂的情况下相比较，不仅具有很高的活性，而且活性大大提高。

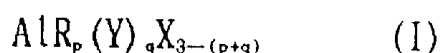
本发明催化剂体系的第五个优点是相当大的催化剂活性使树脂含有非常少量的催化剂残留物（Ti）。此外，选择助催化剂也降低树脂的氯含量。

本发明的第六个优点是用载在无机载体上的催化剂开始生成

的粉末形态可通过选择载体来控制。这使得选择最佳颗粒大小以及在气相法中的流动行为成为可能。

最后，按照本发明方法得到的聚合物熔融热焓大大降低（丙烯无规共聚物降低到约30J/g，丙烯均聚物降到约60—80J/g），这使得它们便于加工。另外，该聚合物通常透明度良好，使它们在某些应用（如包装）中具有优越性。

为此，本发明的第一个内容涉及催化剂体系，它包含基于TiCl<sub>3</sub>的固体催化剂和有机金属助催化剂，其中，助催化剂是非卤代有机铝化合物，固体催化剂是络合的三氯化钛，它是在卤代活化剂存在下，通过热处理用电子给体化合物预处理过的TiCl<sub>4</sub>与相当于通式(I)的组分(C)接触得到的液体材料而得到的。



式中：

—R表示烷基；

—Y代表选自—OR'，—SR'和—NR'R''的基团，其中每个R'和R''代表烷基或氢原子；

—X代表卤素；

—p是0<p<3的任意数；和

—q是0<q<3的任意数，p+q之和为0<p+q<3。

在本发明的催化剂体系中，当R，R'和R''代表烷基时，它们通常彼此独立地选自；

含1—12个碳原子的直链或支链烷基，例如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，正戊基，异戊基，正己基，2—乙基己基或正辛基；

通常含2—12碳原子的链烯基，例如乙烯基，1—丁烯基，2—丁烯基，2—戊烯基，1—辛烯基或1—癸烯基；

通常含5—12个碳原子的非强制性取代的环烷基，例如环戊基，环己基，甲基环己基或环辛基；

通常含6—35个碳原子的非强制性取代的芳基，例如苯基，甲苯基，羟甲苯基，二甲苯基，萘基或2，6—二叔丁基—4—甲基苯基；

通常含7—20个碳原子的芳烷基，例如苜基。

通式(I)中，X优选为氯，R优选选自含2—8个碳原子的直链或支链烷基，Y优选选自—OR'，其中R'是含1—12个碳原子的烷基，或含6—35个碳原子的芳基。特别优选的R基是乙基，特别优选的R'基是乙基和戊基。

通式(I)中，P优选为 $1 < p < 2$ ，q优选为 $0.1 < q < 2$ 的数，特别优选 $0.15 < q < 0.65$ 。

用于制备催化剂固体的通式(I)的组分(c)限定为化合物或化合物的混合物。因此，通式(I)必须考虑代表所述化合物的经验结构式，或者，在混合物的情况下，必须考虑相当于后者的平均组成。

组分(c)从通式(II)的有机铝化合物(A)制得：



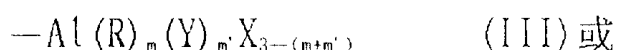
式中R和X分别相对于通式(I)中给出的含义，并且，其中n是 $0 < n < 3$ 的任何数，优选 $1 < n < 3$ 。

作为化合物(A)的例子可被提及的是烷基化的铝化合物，例如三烷基铝，二烷基铝单卤化物和烷基铝二—和倍半卤化物，其中的烷基是上面限定和列出的那些，以及它们的混合物。优选的化合物(A)是二烷基铝氯化物，特别优选的是二乙基铝氯化物(DE

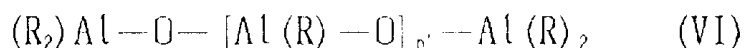


AC), 以及这些产物与选自单烷基铝二氯化物、三烷基铝和烷基铝倍半氯化物中的至少一种产物的混合物。

为了组份(c)的制备, 将化合物(A)与化合物(B)接触, 化合物(B)选自下面通式(III)或(IV)的化合物:



和铝氧烷型齐聚物, 它是环和/或线形的, 可用下面的通式表示:



上面通式(III)、(IV)、(V)和(VI)中, R, X和Y分别对应于通式(I)中的含义。通式(III)中, m是 $0 < m < 3$ 的任何数, 优选 $0.5 < m < 1.5$ , m'是 $0 < m' < 3$ 的任何数, 优选 $1 < m' < 2$ , m+m'之和为 $0 < m+m' < 3$ , 通式(V)和(VI)中, n'通常为2—50的整数。

作为通式(III)的化合物(B)的例子, 可提及的有三烷氧基铝, 烷基烷氧基铝, 烷氧基铝卤化物和烷基烷氧基铝卤化物, 以及它们的混合物。优选的通式(III)的化合物(B)是烷基烷氧基铝及其氯化物, 特别优选的是二乙基乙氧基铝和乙基乙氧基—及乙基异戊氧基铝单氯化物。作为通式(IV)的化合物(B)的例子, 可提及的有醇类, 硫醇类, 酚类, 苯硫酚和仲胺, 以及它们的混合物。优选的通式(IV)的化合物是脂族醇类, 例如甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇, 戊醇, 3—甲基—1—丁醇(异戊醇), 己醇, 2—乙基己醇和辛醇, 特别优选的醇是乙醇, 正戊醇和异戊醇。

作为通式(V)和(VI)的化合物(B)的例子, 可提及的有甲基—, 乙基—, 和丁基铝氧烷, 以及它们的混合物。

使上面定义的化合物(A)和(B)按便于得到对应于通式(I)的组分(C)的比例相接触。

制备组分(C)的特别优选的和简单的操作方法包括使化合物(A)(一种烷基化铝化合物)与化合物(B)(一种脂族醇)接触,化合物(A)中的铝与化合物(B)中的烃基比例总是大于1/3,并且一般小于10。

制备组分(C)的其它一般条件并不是关键的。一般来说,在液相中进行操作,例如,化合物(A)和化合物(B)相互混合,至少其中一种在常温常压下是液体。该操作也可在惰性烃类稀释剂存在下进行,通常选自液态脂族烃,环脂烃和芳烃,例如液态烷烃,环烷烃或异构烷烃或苯,以及它们的混合物。此情况下,通常组分(C)在稀释剂中的比例为1—50%(体积),优选5—30%(体积)。

化合物(A)和(B)的接触温度约0—90°C,优选约20—50°C,可连续混合足够长的时间,使任何可能的化学反应进行完毕,通常大约5分钟到100小时,优选2—24小时。

对于催化剂固体的制备,使组分(C)与TiCl<sub>4</sub>接触, TiCl<sub>4</sub>本身已用电子给体化合物预处理过。该电子给体化合物通常选自包含一个或几个原子或某基团的有机化合物,这些原子或基团有一对或多对自由电子对,能确保与钛配位。这些化合物每个电子给体原子或基团包含1—30个碳原子。

能提供一对或许多对电子的原子中,可提及的原子有元素周期表V和VI族中的非金属,例如氧,硫,氮,磷,锑和砷。

包含能提供一对或多对电子的基团的化合物代表例,可提及的有醚类,硫醚类,硫醇类,磷,胂,胺,酰胺,酮和酯。

电子给体化合物优选选自脂族醚类，特别优选的是含2—8的碳原子的脂族基的醚，更优选的是4—6个碳原子的脂族醚。能提供非常好的结果的脂族醚的典型例子是二异戊醚。二正丁基醚也适用。

用电子给体化合物处理 $\text{TiCl}_4$ 的一般条件并不是关键的，只要它们能诱导 $\text{TiCl}_4$ 与电子给体化合物络合。该方法通常在液相中进行，电子给体化合物可溶解在上面定义的可加到 $\text{TiCl}_4$ 中的惰性烃稀释剂中， $\text{TiCl}_4$ 本身是纯的液态形式或溶解在这些稀释剂中。当使用稀释剂时， $\text{TiCl}_4$ 在其中的比例通常为1—50% (体积)，优选5—30% (体积)。用电子给体化合物处理 $\text{TiCl}_4$ 的温度通常从0℃到 $\text{TiCl}_4$ 或稀释剂的沸点温度，优选5—40℃。

$\text{TiCl}_4$ 与电子给体化合物的摩尔比变化范围很宽，通常每摩尔电子给体化合物约0.01—20摩尔 $\text{TiCl}_4$ ，优选0.2—10摩尔，特别优选的是0.3—5摩尔。

使上面所述的用电子给体化合物预处理过的 $\text{TiCl}_4$  (下文简称为“预处理的 $\text{TiCl}_4$ ”)与组分(C)接触的一般条件并不重要，只要它们使液体材料的配方是基本上均质的而没有固体。一般来说，将处于纯液态形式或在上面定义的惰性烃稀释剂中的稀释形式的组分(C)加入预处理的 $\text{TiCl}_4$ 中， $\text{TiCl}_4$ 本身为液态形式或在惰性烃稀释剂中被稀释，也可用与前面的不同稀释剂得到稀释。

组分(C)和预处理的 $\text{TiCl}_4$ 按比例接触，使至少部分 $\text{TiCl}_4$ 还原，而基本上不伴随产生固体沉淀。因此，与预处理的 $\text{TiCl}_4$ 接触的组分(C)的量应使组分(C)中的铝与预处理的 $\text{TiCl}_4$ 中钛的原子比通常为约0.05—10，优选0.1—8。当该比例为0.2—2时能得到最佳结果。组分(C)与预处理的 $\text{TiCl}_4$ 之间的接触温度为约0—60℃，

优选10—40℃。

对于催化剂固体的制备，必须将上面得到的液态材料转变成固体颗粒。因此，应在卤化活化剂存在下进行热处理。

液态材料热处理的一般条件并不重要，只要这种处理能产生基于三氯化钛的固体颗粒沉淀。通常也应选择这些条件，以便得到粒度均匀的基本上呈球形的颗粒，平均粒径约5—150 $\mu\text{m}$ ，优选10—100 $\mu\text{m}$ 。

因此，液态材料从高于组分(C)与预处理的 $\text{TiCl}_4$ 接触的温度开始逐渐加热至温度不超过液态材料沸点温度。一般来说，处理液态材料的温度范围从约20℃延伸到约150℃，优选约80—120℃。

热处理时间通常为5—200分钟，优选30—120分钟。热处理通过连续地升高液态材料的温度来完成，或在升温期间分一段或多段升温来完成。

尤其在US—A—4,115,533(Mitsubishi chemical Industries)中说明了涉及上面定义的液态材料热处理的详细情况，该专利的内容结合在本发明说明书中供参考。

液态材料的热处理在卤化的活化剂存在下进行，“卤化的活化剂”用来表示任何试剂，它的存在使液态材料热处理过程中形成的还原的 $\text{TiCl}_3$ 固体转变成紫色的， $\delta$ 形式的固体。这些试剂通常选自无机卤化物，有机卤化物，烷基铝卤化物，卤间化合物和卤素，以及它们的混合物。这些试剂中可提及的有：

—作为无机卤化物，例如，诸如钛、钒、锆、铝、硅和硼的卤化物这些金属和非金属卤化物；

—作为有机卤化物，例如，诸如卤代烷，四氯化碳和全卤烷

这些卤代烃；

—作为烷基铝卤化物，有含1—8个碳原子烷基的烷基铝二卤化物；

—作为卤间化合物，例如氯化碘和溴化碘；

—作为卤素，有氯、溴和碘；

适用的活化剂的例子是四氯化钛，四氯化硅，碘代丁烷，一氯代乙烷，六氯乙烷，氯甲苯，四氯化碳，乙基铝二氯化物，氯化碘和碘。用四氯化钛( $TiCl_4$ )已得到最好的结果。六氯乙烷也适用。

活性剂可在热处理的任何时候加到液态材料中，例如在开始时，也可在整个热处理过程中加入，特别是在升温中保持平稳状态时加入，更确切地说在这些平稳状态之一加入。

当使用 $TiCl_4$ 作活化剂时，这种 $TiCl_4$ 方便地来源于未还原的过量起始 $TiCl_4$ ，由此制备催化剂固体。

活化剂的用量用液态材料中存在的三氯化钛的相对量表示，通常为每摩尔三氯化钛大约0.1—20摩尔活化剂，优选的是每摩尔0.5—10摩尔活化剂。当每摩尔三氯化钛使用1—5摩尔活化剂时获得最佳结果。

使基于由上述液态材料热处理生成的络合三氯化钛的固体颗粒进行陈化，业已发现通常在热处理结束时达到的温度下完成是有利的，时间一般为大约1分钟到24小时，优选30分钟到5小时。

最好由此得到的基于络合三氯化钛的固体颗粒从制备介质中分离出来，例如，通过过滤，沉淀或离心进行分离，并也可用制备催化剂固体使用的同类惰性烃稀释剂洗涤。

如上所述，当为此目的调节液态材料热处理的操作条件时，这些固体颗粒基本上呈球形，粒径分布窄，平均粒径约为5—150  $\mu\text{m}$ 。相对于颗粒总量而言，三氯化钛含量一般至少约50%重量，优选至少75%重量，电子给体化合物的含量通常不超过大约15%，优选10%。

通过选择制备的某些操作条件，颗粒孔隙度能在很宽范围内调节。因此，业已发现增加组分(C)中Y基团的含量会引起催化剂固体颗粒孔隙度的改变，特别是由微孔产生的颗粒内孔隙度改变，微孔半径为1000—15000  $\text{\AA}$  (以下简称为IPV)，所以用于制备催化剂固体的这种方法使调节孔隙度，特别是IPV成为可能，从低至约0.02 $\text{cm}^3/\text{g}$ 到高达约0.4 $\text{m}^3/\text{g}$ 。

人们还发现增加组分(C)的用量，导致固体催化剂颗粒尺寸较小，并得到较小的孔体积，并且产率较高。

在所讨论的孔半径范围内增加催化剂的孔隙度尤其会导致丙烯聚合物的孔隙度增加，使在其中掺入和增加弹性体产物的量而不产生粘附问题成为可能。

对于制备基于上述络合三氯化钛的固体催化剂，可将各种改变引入该工艺中。

实施方案的第一个变化(a)在于为了制备催化剂固体，最好在液态材料热处理前，向介质中加入有机或无机载体(S)它具有孔结构，使基于络合三氯化钛的颗粒沉积在其表面或者沉积在其孔内。例如，可在预处理的 $\text{TiCl}_4$ 与组分(C)接触之前加入。

为此，通常使用的载体(S)孔体积为约0.1—3.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ ，优选0.2—2.2 $\text{cm}^3/\text{g}$ ，载体(S)通常由约5—350  $\mu\text{m}$ 大小(优选10—200

$\mu\text{m}$ ) 的颗粒组成。

能使用的有机载体 (S) 是例如预先形成的聚合物。能使用的无机载体 (S) 就是通常所说的称为催化剂载体的固体。例如硅、铝、镁、钛和锆的氧化物，以及它们的混合物，无机载体中优选使用基于铝和硅及其混合物的固体。

对于制备催化剂固体，在本方法的该变化中所用的载体 (S) 通常必须是对合成催化剂固体的反应试剂是惰性的。为此使用前最好将它们进行热处理以除去其中所有微量残留湿气。这样得到的催化剂固体其外观与所用的载体相同。孔隙度取决于制备条件及加入制备介质中的载体 (S) 的性质。

通过该变化得到的催化剂固体中三氯化钛含量通常为催化剂固体总重量的约 7—60%，大多数情况下，电子给体化合物的含量为约 1—10% 重量。对于制备催化剂固体的方法的这种变化构成了调节孔隙度的另一种手段。

实施方案的第二个变化 (b) 是“预聚合”基于络合三氯化钛的催化剂固体颗粒。这种“预聚合”处理在于使该颗粒与较低级  $\alpha$ —单烯烃 (如乙烯) 或较高级的丙烯在聚合条件下接触，该聚合条件使得到通常含有大约 5—500% 重量“预聚合的”  $\alpha$  单烯烃成为可能。该“预聚合作用”在上面定义的任选的惰性溶剂中，在由液态材料热处理得到的颗粒上进行较为有利，聚合时间应足以得到固体上所需量的预聚合  $\alpha$ —单烯烃。

当使用没有载体的催化剂时，这种预聚合作用特别有利于得到较好的机械强度。

实施方案的第三个变化 (c) 在于使基于络合三氯化钛的催

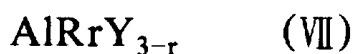
化剂固体进行附加的活化处理，目的在于保持性质的稳定性。该附加的活化处理是使催化剂固体颗粒与附加的活化剂接触，附加活化剂选自有机铝化合物和有机铝化合物与羟基芳族化合物（其中的羟基是空间位阻的）的反应产物。有机铝化合物优选选自三烷基铝和烷基铝氯化物。羟基芳族化合物优先选自二叔烷基化单环单酚和 3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸的单酯，例如正十八烷基 3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯。

上述的变化 (a), (b), (c), 其中有些也结合进行，例如可使固体催化剂颗粒同时进行附加活化处理，或者顺序进行上述的“预聚合”处理。

关于上述附加活化处理的其它详细情况，特别是有关有机铝和羟基芳族化合物的性质，以及进行预处理的 操作条件记载在 BE-A-803875 (Solvay&Co) 和 EP-A-0, 261727 (Solvay&Co) 专利中，这些内容编入本说明书供参考。

关于制备催化剂固体方法的实施详情可在专利申请 EP-A-0. 485, 006 中找到，其内容编入本说明书供参考。

本发明催化剂体系的第二个组分是助催化剂，它包含至少一种选自铝的非卤化有机铝化合物的化合物，优先选自通式 (VII) 的非卤代化合物和组合物：



式中：-R 代表上面有关组分(C)中定义的烃基，优选包含 1—18 个碳原子的烃基；适用的通式 (VII) 的非卤代化合物所包含的 R 基选自烷基，芳基，芳烷基，烷芳基和环烷基，R 优选自含 2—6 个碳



原子的烷基：

—Y代表选自—OR'，—SR'和—NR'R''的基团，其中各个R'和R''代表烃基或氢原子；当包含烃基时，R'和R''可按组分(c)的通式(I)中R'和R''基相同的方法选择：

—r是 $0 < r \leq 3$ 的任何数。

三正烷基铝通式 $AlR_3$ ，其中R是通常含2到6个碳原子的烷基，使得到有利的结果成为可能。三乙基铝和三正丁基铝是特别优选的。

另外，助催化剂也可选自环状和/或线形的上面通式(V)和(VI)代表的铝氧烷的齐聚物，其中的R的含义与通式(VII)中相同。

在此甲基—，乙基—，和丁基铝氧烷也适用。

选择使用符合这些定义的多种不同助催化剂的混合物也是可能的。

本发明的第二个内容涉及在本发明的催化剂体系存在下烯烃的气相聚合方法，这些烯烃是末端未饱和的含有2—18个碳原子的烯烃，如乙烯，丙烯，丁烯，戊烯和己烯这些 $\alpha$ -烯烃。

该方法使生产均聚物，无规共聚物和嵌段共聚物成为可能。

用上面定义的一种单一的烯烃聚合得到均聚物。

用选自上面定义的二种或多种烯烃单体混合物和含4—18个碳原子的二烯烃聚合得到无规共聚物。

嵌段共聚物由不同组分的两个或多个独立的段组成，每个段由上面定义的均聚物或无规共聚物组成。各个段相继聚合。在给定的段(与第一段不同的段)被聚合之前，有可能部分或全部除去在前面的阶段未反应的单体。

按照本发明的聚合方法，可特别好的用于制备丙烯聚合物，无论是均聚物还是含至少约50%重量丙烯的共聚物。

聚合反应在本来已知的条件下进行：聚合温度一般选自约20—200°C，优选40—100°C，50—95°C得到最佳结果。压力通常选自大约 $1 \times 10^5$ 到 $81 \times 10^5$  Pa，优选 $10 \times 10^5 - 51 \times 10^5$  Pa，聚合反应可连续地完成或不连续地完成。

助催化剂和催化剂固体可分别或同时加到聚合介质中，在加入聚合反应器之前，可使它们接触一段时间，从不到一秒到几小时，温度约-40~80°C。

助催化剂的总量不是关键的，通常每升反应器体积至少大约0.1毫摩尔，优选至少约0.5毫摩尔。

助催化剂和催化剂固体的使用量通常这样选择，使助催化剂中铝与催化剂固体中的钛的摩尔比(可简单地用Al/Ti表示)至少约0.5，优选至少约1，特别优选至少为2；并且该比例应低于约100，优选低于约50，特别优的是低于25。如上所述，已经发现调节Al/Ti比可使连续地调节均聚物的全同立构指数成为可能：最低的全同立构指数相应于Al/Ti比的最低值。全同立构指数可以从约60%调节到约87%。

当保持质量不受损时，Al/Ti比的影响自然地随所用助催化剂性质而定量地变化。

在试图制得低全同立构性树脂或者具有高含量粘性共聚单体而保持良好浇注性的树脂时，催化剂固体的形态是重要的。

上面所述的方法可在没有或者存在调节分子量(转移剂)的一种或多种试剂存在下进行，例如氢，二乙基锌，醇，醚和烷基卤化物；这些试剂使调节聚合物分子量成为可能。在没有这些试剂

的情况下，用很高活性的催化剂得到很高分子量的聚合物。

本发明的第三个内容是用按照本发明的聚合方法得到的丙烯聚合物。

这些聚合物同时呈现低刚性和优良的浇注性，对于丙烯聚合物的情况，到目前为止这些性质被认为是矛盾的。

按ISO/DIS标准方法178.2—91，用3.2mm厚的注模试验片测定挠曲模量，来评价刚性。用传统方法测得的丙烯聚合物，其均聚物的挠曲模量一般约为1200—1500MPa，丙烯—乙烯嵌段共聚物约为1100—1400MPa。另一方面，按照本发明制得的丙烯聚合物，均聚物的挠曲模量达到约600—800MPa。丙烯—乙烯嵌段共聚物降低到大约100MPa。

用100克聚物流过标准的500cm<sup>3</sup>（壁倾斜度：15°）漏斗所需要的时间来确定浇注性（ASTM 标准D—1895）。

上述聚合方法使得到下面的聚合物成为可能，详述于下：

—丙烯均聚物，全同立构指数（用NMR测量）至少约60%，更特别地至少约65%；该全同立构指数一般小于或等于大约87%，最好小于或等于约85%；这些均聚物的浇注性通常小于1秒；

—丙烯嵌段共聚物，含有大约10—70重量无规丙烯—乙烯共聚物嵌段（当目的在于良好的冲击强度时，最好包含约40—60%重量乙烯），浇注性小于1秒，挠曲模量一般为100—600MPa。这些嵌段共聚物的第一段是弱全同立构丙烯均聚物（如上所述）段，或者是含至少90%丙烯的无规聚合物段；

—无规丙烯—乙烯共聚物，甚至当共聚物中丙烯含量超过93%重量时，浇注性小于1秒，熔融热函约25—65J/g。

如此得到的所有丙烯聚合物粉末呈现优良的浇注性（小于1秒）。

表现出可控制的形态。

聚合物分子量可通过向聚合介质中加入一种或多种用于调节分子量的试剂(转移剂)来调节,例如氢,二乙基锌,醇,醚和烷基卤化物。

在没有这这些试剂的情况下,得到很高分子量的丙烯聚合物,对于后者可能很容易超过 $10^6\text{g/mol}$ ,对于丙烯聚合物这是一个极其高的值。分子量分布( $M_w/M_n$ )(重均和数均分子量之比)能达到至少约8,甚至约10或12,这表明比传统方法得到的分子量分布宽。如此得到的弱全同立构聚合物这个事实尽管分子量很高仍有助于保持满意的加工性。

由本发明的聚合物得到的树脂呈现高了柔性和回弹性以及良好的耐热性。所有已知的塑料加工技术,如挤出、注模、吹模、压模、压延等都能应用于该树脂。

这些树脂具有许多优异的性质:其中,固有的而不需要向其中加入大量增塑剂就能得到的柔性和回弹性,以及无规共聚物的密封性等等。对于后者,一般来说在热机械加工的情况下,本发明树脂的低熔融热焓构成了很大的优点。而且,聚合物粉末优异的内部和外部形态使它们易于加工和储存,并且易于用添加剂处理。

就本发明的聚合物而论,这些显著特征开辟了迄今为止认为聚丙烯甚至其它树脂不能加工的应用领域。这些应用中可提及的(但不隐含限止)有:柔性包装,拉伸和密封薄膜,能承受冲击的部件,例如马达推进装置的减震器或应用的装饰物的全部零件,例如马达推进装置的仪表盘;隔音部件;电缆绝缘材料,各种柔性管道,医药或卫生应用,在该情况下它们的阻隔作用对水和被

弄皱时的不连续性是特别有利的，以及许多其它应用。

本发明的聚合物也可掺入由其它树脂组成的基体中得到两相或多相组合物。这样能使相对刚性的聚合物基质更加耐冲击。

关于上面提到的很高分子量的PPS，它们保留的优点之一是尽管它们的分子量很高，它们的低刚性仍然能提供满意的加工性能。

在聚合物和上述组合物中，也可以选择掺入一种或多种传统填料，例如无机材料，如碳酸钙，纤维增强材料，如玻璃纤维，导电颗粒，颜料等。

本发明用下面的实施例说明。实施例中所用符号的含义，表示所提到的量的单位以及测量这些量的方法，说明于下。

IPV = 催化剂固体的内孔体积，孔半径范围为1000—15000Å，用 $\text{cm}^3/\text{g}$ 表示。

$D_m$  = 催化剂固体颗粒的平均直径，用 $\mu\text{m}$ 表示。

SPV = 载体(S)总的孔体积，用 $\text{cm}^3/\text{g}$ 表示。

$S_s$  = 催化剂固体的比表面，用 $\text{m}^2/\text{g}$ 表示，用英国标准BS4359/1(1984)容量法测定。

$S_{su}$  = 载体(S)的比表面，用 $\text{m}^2/\text{g}$ 表示，英国标准BS 4359/1(1974)。

CE = 催化剂效率，通常用不溶于聚合介质中的和固体催化剂中所含的每克 $\text{TiCl}_3$ 得到的聚合物克数表示。该量间接用聚合物中残留钛含量的X—射线荧光法测定结果来评价。

AD = 聚合物表观密度，用 $\text{g}/\text{dm}^3$ 表示。

MFI = 熔流指数，在230°C，2.16kg负荷下测量，用g/10分表示。

示 (ASTM标准D1238)。

$G$  = 聚合物的挠曲刚性模量, 在23°C和扭转角度60° 弧度, 模温设定70°C和调节时间5分钟下测量 (ASTM标准D1043 (1984)). 该模量用  $\text{daN}/\text{cm}^2$  表示。

Et = 乙基  $\text{C}_2\text{H}_5$ 。

Isoamyl = 异戊基  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

OIsoamyl =  $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$

$\text{C}_{\text{Cl}}, \text{C}_{\text{Ti}}, \text{C}_{\text{Al}}$  = 分别为树脂中氯, 钛和铝含量 (ppm)

$I. I.$  = 聚合物的全同立构指数, 用总的聚合物中全同立构三单元组 (在中介构型中三个丙烯单体单元的序列) 的摩尔分数来评价。该数值用 *Macromolecules*, volume 6, No. 6, page 925 (1973) 并参考该公开文献中的 (3) — (9) 所述的 C-13 核磁共振法测定。

$F1, \text{mod.}$  = 挠曲模量, 按 ISO/DIS 标准 178.2-91 用 3.2mm 厚的注模试验片测定。

$E_{(-20)}$  = 在 -20°C 的断裂能, 用按 ISO 标准 6603/2 的 PTI 试验测定, 用 6.35mm 重锤。

Transp. = 透明度, 按 ASTM 标准 D1746-70 用 2mm 厚的试验片测量。

催化剂固体颗粒的平均直径通过用光学显微镜 (放大 200 倍) 观察悬浮在萘烷中的固体来估计。

催化剂和下述聚合试验中得到的聚合物的孔隙度用汞穿透法测量, 使用 Carlo Erba Co. 销售的孔度计, 适宜的孔半径范围在 75 和 75000 Å 之间。

嵌段共聚物中乙烯含量通过用 C-13 核磁共振 (如 Rubber che

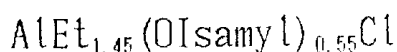
—mistry and Technology . Volume 44(1971), page 781及以下等等所述) 观察这些单元的特征信号获得。

### 实施例1—制备催化剂固体

#### 1. 制备组分(c)

将800毫升沸点175°C无水脂肪烃混合物(由Exxon chemicals以名称Isopar H出售)和170毫升DEAC在氮气氛下相继加入装有单叶搅拌器(转速400转/分)的2l反应器中。在温度保持50°C以下时,滴加入82毫升异戊醇(用1小时)。

该溶液在室温储存,使用前在氮气流下搅拌16小时。该组合物用下面的经验式来表征:



#### 2. 合成催化剂固体

将1升Isopar H和150毫升 $\text{TiCl}_4$ 加入装有转速为220转/分的单叶搅拌器和干燥的5l反应器中,在该 $\text{TiCl}_4$ 溶液保持在30°C时,缓慢加入690毫升二异戊醚(DIAE)(30分钟),接着加入970毫升上述组分(C)。加入组分(C)需60分钟,搅拌速度降低到85转/分以后,在50分钟后,当温度升高到100°C时,在20分钟内加入450毫升 $\text{TiCl}_4$ 。该悬浮液在100°C保持2小时,用离心机分离形成的固体,然后用无水己烷洗涤。该催化剂固体为紫兰色,每分斤含830克 $\text{TiCl}_3$ 和58克DIAE,IPV为0.07。

#### 3. 催化剂固体的预聚合和预活化

将按照2得到的所有催化剂固体(约317克基于络合 $\text{TiCl}_3$ 的固体)悬浮于30°C的1.8升己烷中,以150转/分进行搅拌。

预活化进行如下:缓慢地加入780毫升预活化剂(下文称为预

活化剂D)的已烷溶液(在30分钟内),预活化剂是预先制备的,即每升已烷混合80克DEAC和慢慢加入(30分钟)176克n—十八烷基3—(3', 5'—二叔丁基—4'—羟苯基)丙酸酯(由Ciba—Geigy以名称Irganox1076<sup>1</sup>出售)而制得。制备过程中气体释放完毕后15分钟使用该溶液。

加入后进行预聚合:在30分钟内加入240毫升丙烯,悬浮液保持再搅拌30分钟。滗出液体后,所得预聚合的催化剂固体用无水已烷洗涤,再使固体悬浮,然后在70°C流化床用氮气清洗2小时进行干燥。

每公斤预活化的催化剂固体包含533克TiCl<sub>3</sub>, 18克DIAE, 228克聚丙烯,预活化剂D估计为142克。该催化剂的IPV为0.09cm<sup>3</sup>/g,比表面积为8cm<sup>2</sup>/g。

实施例2和3—制备载体上的催化剂固体

### 1. 制备组分(C)

将30毫升IsoparH和5.7毫升DEAC加入事先处于氮气下的100毫升园底烧瓶中。该溶液保持在40°C搅拌的同时,在约30分钟内向其中滴加1.2毫升异戊醇。使用前将如此得到的溶液保持搅拌12小时。

### 2. 合成催化剂固体

合成中所用载体(S)的性质和量,它们的特性和事先进行热处理的条件列于下表I,将160毫升Isopar H, 23毫升二异戊醚和选定量的(如表I)载体(S)依次加入1升高压釜中,该高压釜装有转速250转/分的单叶片搅拌器,并事先用氮气净化过。然后在30分钟内向该悬浮液中加入20毫升TiCl<sub>4</sub>。

当该悬浮液保持在30°C时,在一小时内向其中加入35.7毫升上述的组分(C),1小时后,将其升温到100°C。



反应后混合物在该温度保持2小时，然后返回到室温。然后用倾析法从催化剂固体中分离出液相，固体产物逐次用倾析法用己烷洗涤，然后在70°C氮气流下干燥1小时。

如此得到的催化剂固体外观与载体相同，颜色为紫色。下表I总结了所得催化剂固体的特性。

表 1

实施例	2	3
载体(S)的特性		
类型	二氧化硅	氧化铝—刚玉
商标名	SG 532	SAEHS 33-50
公司	Grace	Carborundum
SPV	0.6	0.33
Ssu	320	3
载体(S)的热处理		
温度 (°C)	800	800
时间 (h)	16	16
载体(S)的用量	25	90
催化剂固体的特性		
TiCl <sub>4</sub> 含量 (ppm)	363	134
DIAE含量(ppm)	89	16
IPV	0.01	0.10
Ss	243	33
Dm	20-200	10-150

#### 实施例4, 5, 6R和7—13—丙烯的均聚合

首先, 催化剂固体在液相中预聚合: 将助催化剂加入装有旋转搅拌器并用氮气净化过的5l反应器中, 并使搅拌器运转(120转/分)。然后用氮气清洗, 用丙烯使反应器排气并加入1升液态丙烯。然后加热直至达到预聚合温度(约50°C): 这时将催化剂固体加入反应器, 使预聚合反应进行所需要的时间(10 分钟)。

对于气相聚合本身: 将温度调节到聚合温度( $T_1$ ), 进行排气到  $10 \times 10^5$  Pa, 并搅拌速度升高到 300 转/分。然后, 如需要可加入氢气。仍然在聚合温度  $T_1$  加入丙烯, 以便达到聚合压力(P1)。聚合反应开始并使其进行所需要的时间。

在试验4—13中, 该操作方法使用不同的助催化剂(用TBA表示三正丁基铝)。仅仅在试验12加入氢气。

所用的催化剂固体是:

CAT1: 按实施例3沉积在刚玉氧化铝上。

CAT2: 散装, 按实施例1制备。

CAT3: 按实施例2沉积在二氧化硅上。

CAT4和CAT5: 这些沉积的催化剂固体分别与催化剂固体CAT1和CAT3相同, 但另外使它们进行与实施例1第3段所述的相同的附加预聚合步骤(不进行预活化)。

操作条件如下:

实验	催化剂 类型	固体 (mg)	助催化剂 类型 (mg)	T <sub>1</sub> (°C)	时间 (h)	Al/Ti	P <sub>1</sub> (× 10 <sup>5</sup> Pa)
4	CAT1	69.7	TEAL 153	70	3	3	25
5	CAT1	59.8	TEAL 399	70	3	9	25
6R	CAT1	53.8	DEAC 400	70	3	10	25
7	CAT2	50	TEAL 148	75	4	4	20
8	CAT4	22	TEAL 48	75	3	2.9	20
9	CAT5	34	TEAL 144	75	3	5.8	20
10	CAT5	28.7	TBA 653	75	3	17.7	20
11	CAT5	22.1	TBA 311	75	3	11.2	20
12	CAT2	41	TEAL 178	80	4	5.8	25
13	CAT2	18	TEAL 148	80	4	11.1	25

所得产物的特性如下:

实验	C <sub>Cl</sub> (ppm)	C <sub>Ti</sub> (ppm)	C.E. (g/g)	I.I. %	G (daN/cm <sup>2</sup> )
4	18	8.1	38,275	69	<600
5	27.5	14	22,145	74	1380
6R	260	79	3924	91	3000
10	50	22.5	13,780	75	-
11	40	18	17,224	74	-

另外，所有这些试验所得聚合物的浇注性小于1秒。

试验4和5说明该催化剂体系的催化剂效率极高，树脂中催化剂残留量低，使获得低全同立构性和刚性成为可能；通过比较清楚的说明，Al/Ti比对聚合物全同立构性的影响。这种影响用TBA也发现了(试验10和11)，但有数量的差别。

试验10和11使用TBA代替TEAL作助催化剂，结果均聚物的全同立构性(用NMR测定)分别为75%和74%，基本上与试验5用TEAL的情况相同。

试验5还测定了所得均聚物的熔融热函(H<sub>f</sub>)为74.2J/g。

用DEAC的比较试验(6R)，其结果是催化剂残留量很高，特别是氯；催化剂效率低，是非常刚性和全同立构的聚合物。

比较试验12(H<sub>2</sub>摩尔量保持0.5%)和13(没有氢气)可以得出氢气的存在使树脂的分子量降低这个结论成为可能，测定MFI和特性粘度作为证据：

试验	C <sub>Ti</sub> (ppm)	C. E. (g/g)	MFI	Visc. (l/g)	H <sub>2</sub> (%)
12	28	11,072	2.3	0.246	0.5
13	17	18,237	<0.1	0.618	0

试验7—9所得产物的颗粒大小(直径大于2mm的颗粒百分数)测量如下：

试验	AD (g/dm <sup>3</sup> )	C <sub>Ti</sub> (ppm)	C. E. (g/g)	直径 >2mm	催化剂固体
7	313	13	23,848	2.6%	CAT2

8	407	11.5	26,960	71%	CAT4
9	405	11	28,184	45%	CAT5

显然，在催化剂效率类似的情况下，催化剂固体的选择，特别是载体的选择决定了AD以及颗粒大小。

这些试验中，浇注性每次都小于1秒。

实施例14和15—嵌段共聚物的聚合

按前面试验中所述的步骤预聚合催化剂固体和聚合第一嵌段。

第一嵌段的聚合在 $T_1 = 80^\circ\text{C}$ ,  $P_1 = 25 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 在3小时内完成，用TEAL作助催化剂，用上面指出的催化剂固体。这些条件的影响导致形成全同立构指数77%的第一嵌段。

为了聚合第二嵌段(丙烯—乙烯无规共聚物)在聚合温度 $T_2$ 进行排气到 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 大量地加入丙烯, 再加入乙烯, 以便得到所需组成的第二嵌段, 并且使达到第二嵌段的聚合压力 $P_2$ 成为可能。然后第二嵌段开始聚合, 而气相组成保持在预定的值。使该过程进行所需要的时间。

在助催化剂是TEAL和不使用氢这两种情况下, 第二嵌段的聚合温度 $T_2 = 60^\circ\text{C}$ , 2小时内完成。如此得到的第二嵌段是一种无规共聚物, 乙烯/丙烯重量比约45/55。下表详细列出了Al/Ti比, 第二嵌段的聚合压力 $P_2$ , 丙烯/(丙烯+乙烯)气相摩尔比( $C_3/C_2$ )以及加入的 $\text{TiCl}_3$ 和TEAL的量。

试验	Al/Ti	$P_2$ $\times 10^5 \text{ Pa}$	$C_3/C_{\text{tot}}$	$\text{TiCl}_3$ mg	TEAL mg	催化剂固体
14	5.5	10	0.7	20	80	CAT5
15	5.1	17.5	0.69	15	57	CAT4

测定与前面的例子中相同的特性，以及乙烯共聚物的重量含量 ( $C_2$ )，挠曲模量 (Fl. mod.) 和在  $-20^\circ\text{C}$  的断裂能 ( $E_{(-20)}$ ):

实验	AD (g/dm <sup>3</sup> )	C <sub>21</sub> (p.p.m.)	C <sub>cl</sub>	C.E. (g/g)	C <sub>2</sub> (%)	Fl. mod. (MPa)	E <sub>(-20)</sub> (J)
14	380	5.8	13	53,453	16.7	180	17
15	406	5.1	11.5	60,790	25.7	139	14.6

发现得到的嵌段共聚物具有极高的催化剂效率和低刚性，并以可延展的方式断裂。

另外，如此获得的聚合物的浇注性每次都小于1秒。

实施例16—18和19R—21R—无规共聚物的聚合

该情况下也是首先在液相预聚合固体催化剂。为此，将助催化剂加入到用氮气清洗过的装有旋转搅拌器的5l反应器中，并开始搅拌(120转/分)。然后用氮气清洗，反应器用丙烯排气，并加入1升液态丙烯。然后按比例加入乙烯和氢气，以便得到乙烯—丙烯—氢气气体混合物，这样将合成得到所需组成的共聚物。将反应器加到预聚合的温度(约50℃)，如需要重新调整该比例，并将催化剂固体加入反应器，使其进行预聚合所需要的时间(10分钟)。

对于气相聚合来说首先进行排气到 $16 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，同时加热到试验温度( $T_1$ )，搅拌速度提高到300转/分。然后按比例加入氢气、乙烯和丙烯，以便能合成所需组成的共聚物，直到达到预定的总压力。

试验16—18和19R—21R所使用的催化剂固体都是催化剂固体CAT1。这六个试验的每一个都在 $75^\circ\text{C}$ ,  $20 \times 10^5 \text{ Pa}$ 聚合4小时，气相组成保持预定的值。助催化剂是TEAL(实施例16—18)，或者为了比较用DEAC(实施例19R—21R)。下表中所示的值采用气相中乙烯( $C_{2g}$ )

和氢气(H<sub>2</sub>)的浓度:

实验	Al/Ti	C <sub>2g</sub> (mol)	H <sub>2</sub> (%)	TEAL (mg)	DEAC (mg)	TiCl <sub>3</sub> (mg)
16	3.2	1	0.3	52	-	22
5 17	3.2	3	0.2	39	-	16
18	2.8	3	0.1	37	-	18
19R	9.3	1.5	3	-	466	64
20R	19.6	1.5	3	-	644	42
21R	13.4	3	3.5	-	589	56

10 结果如下:

实验	C <sub>Al</sub> (p.p.m.)	C <sub>Ti</sub>	C <sub>2</sub> (g/kg)	T <sub>m</sub> (°C)	H <sub>f</sub> (J/g)	G	C.E. (g/g)
16	170	12	15	150	56.8	755	26,045
15 17	80	6.4	39	140	36.9	345	48,514
18	50	4.5	40	133	29.4	210	68,998
19R	530	41	40	140	67.2	>1500	7572
20R	-	26	40	139	67.6	>1500	11,976
21R	410	22	67	127	37.8	825	14,214

结果发现使用TEAL(实施例16, 17和18)催化剂效率高, 催化剂残留量, 熔融热函和刚性最低, 当与使用氯化物的助催化剂的实施例(例19R-21R)比较时, 乙烯含量相同。

所有这些试验浇注性小于1秒。

此外，测定透明度，结果如下：

试验	透明度 (%)
16	2.1
17	6.4
18	7.3
21R	1

结论是使用按照本发明的催化剂体系得到的聚合物透明度好。