

[19]中华人民共和国专利局

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

C08F 10/00

C08F 4/652



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94113228.5

[45]授权公告日 1998年1月21日

[11] 授权公告号 CN 1037106C

[22]申请日 90.9.29 [24]颁证日 97.11.15

[21]申请号 94113228.5

分案原申请号 90108151.5

[30]优先权

[32]89.10.18[33]US[31]07/423,293

[73]专利权人 黑蒙特股份有限公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 克里斯特尔埃·史密斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 张恒康

审查员 曹宪鹏

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称  $\alpha$  烯烃聚合的方法

[57]摘要

本发明关于  $\alpha$  烯烃聚合物,特别是有关一种  $\alpha$  烯烃的聚合方法,它由至少一种分子式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的  $\alpha$  烯烃,式中 R 是 H 或  $\text{C}_{1-12}$  支链或直链烷基或取代或未取代的环烷基利用这种载体催化剂组分所作的制备。

## 权 利 要 求 书

1. 一种  $\alpha$  烯烃聚合的方法,其特征在于至少一种式  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的  $\alpha$  烯烃单体,式中 R 是 H 或  $\text{C}_{1-12}$  支链或直链烷基或取代或未取代的环烷基,在惰性烃溶剂和催化剂的存在下进行聚合,所述催化剂包括 (a)作活性剂的有机金属化合物和 (b)固体催化剂组分,包括活性无水  $\text{MgCl}_2$  或其醇的加成物固体载体,该固体载体可任选地在极性液体介质的存在下,用选自四氯化钛、四溴化钛、氧氯化钛、氧溴化钛和三氯化钛的乙氧化物的含卤钛金属化合物和选自 Hf、Zr 和 Sc 的含卤非钛过渡金属的组合物进行处理,然后用所述含卤钛金属化合物、含卤非钛过渡金属化合物或它们的组合物之一进行一次或多次处理,使固体在两次处理之间离析出来,该聚合反应在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  到  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下进行 1 至 4 小时,回收形成的聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于分子式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的  $\alpha$  烯烃中, R 是  $\text{C}_{1-12}$  支链或直链烷基或取代或未取代的环烷基,所述聚合所产生的产物具有: 1)室温二甲苯溶解量为 50 % 至 90%,2)在没有链转移剂情况下特性粘度为 1.0 至 6.0,3)用 D S C 测定聚合物熔点( $T_m$ )为  $140\text{ }^\circ\text{C}$  至  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,和 4)用熔融热( $\Delta H_f$ )测定到聚合物的结晶度(其线性反比于 X S R T)为 13 到 28。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于分子式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的  $\alpha$  烯烃,式中 R 是  $\text{C}_{1-12}$  支链或直链烷基或取代或未取代的环烷基进行聚合,所述含卤非钛过渡金属化合物选自 Sc、Zr 和 Hf 的氯化物所述聚合所产生的产物具有: 1)室温二甲苯溶解量为 50 % 至 90%, 2)在没有链转移剂情况下特性粘度为 1.0 至 6.0,3)用 D S C 测定聚合物熔点( $T_m$ )为  $140\text{ }^\circ\text{C}$  至  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,和 4)用熔融热( $\Delta H_f$ )测定到聚合物的结晶度(其线性反比于 X S R T)为 13 到 28。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于分子式为  $\text{C}_2\text{H}_2=\text{CHR}$  的  $\alpha$  烯烃,式中 R 是  $\text{C}_{1-12}$  支链或直链烷基或取代或未取代的环烷基,经所述聚合产生的烯烃聚合物具有: 1)二甲苯溶解量为 5 至

60%, 2)在没有链转移剂情况下特性粘度为 2 至 10, 3)X S R T 的特性粘度对全部聚合物的特性粘度之比大于或等于 0.50。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,其中分子式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的  $\alpha$  烯烃单体进行聚合,式中 R 是 H。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于固体催化剂组分中存在电子给予体。

# 说明书

## $\alpha$ 烯烃聚合的方法

本申请是申请号为 CN90108151.5 的专利申请的分案申请。

本发明是关于  $\alpha$  烯烃聚合物，尤其是至少一种  $\alpha$  烯烃的聚合方法，烯烃的分子式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ，式中 R 是 H 或是  $\text{C}_{1-12}$  的支链烷基或直链烷基或是未取代的或已取代的环烷基、以及用多金属载体催化剂制备的烯烃聚合物。

$\alpha$  烯烃、尤其是丙烯，用齐格勒-纳塔催化剂（其由有机金属化合物与过渡金属化合物的反应产物所组成）进行聚合，制备具有高结晶度的全同立构聚合物，这一情况已为大家所知悉。一般都是用烃类溶剂，例如正己烷或煤油萃取方法将高结晶度的全同立构聚合物与无定形物、低分子量物和半结晶度物质分离开来。由于有了这些催化剂，在该领域中的研究活动一般都与改进结晶全同立构聚合物的产率、立体有择性和形态有关。由于高活性、高立体有择性催化剂体系的发明，这种目的已经达到，这种催化剂体系是由承载在活性无水  $\text{Mg Cl}_2$  固体催化剂组分和作为共催化剂的有机铝活性剂上的  $\text{Ti Cl}_4$  和一种电子给予体化合物（路易斯碱）所构成，有或没有电子给予体化合物一般由这种催化剂所制备的丙烯均聚物的全同立构规整度由经  $^{13}\text{C}$  核磁共振分析的等规的五元序列的数值百分率测得为大于 95%，丙烯均聚物的 % XSRT 室温二甲苯溶解度为 2 至 5。其中 XSRT 分的特性粘度对整个聚合物的特性粘度之比小于 0.50。不管这种催化剂体系的柔软性如何，它不能够造成具有弹性的软树脂，也不能生产具有高分子量的无规聚合物。

美国专利 US4,562,170 阐述了  $\alpha$  烯烃, 尤其是乙烯聚合所用的载体催化剂组分, 它需要周期表中 2a、3a、4a 和 4b 组金属中选出的金属氧化物载体。载体组分是在无水条件下, 经过形成金属氧化物淤浆, 最好是脱过水的高表面积硅石浆、加入一种有机镁化合物溶液、加入一种钪化合物溶液并与其反应, 加入一种卤化剂并与其反应、加入 4 价钛化合物并与其反应、最后经固体催化剂组分的回收等一系列步骤后制备而成。在乙烯的聚合中还采用有机铝共催化剂。美国专利 US4,554,265 和 US4,618,660 中除了溶液中的有机镁化合物先与溶液中的锆化合物起反应而不是先与钪化合物起反应这一点有不同之外, 催化剂体系都大同小异。

美国专利 US4,578,373 和 US4,665,262 都是关于载体催化剂组分的, 其与以上讨论过的美国专利 US4,562,170, US4,554,265 和 US4,618,660 阐述的载体催化剂组分十分类似。主要的不同看来在于用锆化合物溶液、钪化合物溶液或两者的混合溶液来代替钪化合物溶液或锆化合物溶液。

美国专利 US4,310,648, 和 US4,356,111 揭露了烯烃聚合用的催化剂组分, 由三价或四价钛化合物、锆化合物和有机镁化合物及含卤物质—例如二氯乙基铝—通过反应而制备。

在本发明的一个实施例中, 提供给至少一种  $\alpha$  烯烃(其分子式为  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , 式中 R 是 H 或  $\text{C}_{1-12}$  支链烷基或直链烷基或是已取代的或未取代的环烷基)聚合用的催化剂可通过下面提及的载体催化剂组分与有机金属共催化剂的反应而制备出来, 反应时有任意的电子给予体的存在下进行。若有取代, 环烷基最好在第 4 位上取代。一般的取代基是  $\text{C}_{1-13}$  烷基或卤化物或再者均可。

本发明的另一方面是至少一种具有上述分子式的  $\alpha$  烯烃采用本发明的催化剂进行的聚合的方法

本发明的另一实施例中提出了一些聚合物, 尤其是丙烯聚合

物，它有可控的无规含量，这种无规含量在本发明中以其于室温下在二甲苯中的溶解度(XSRT)来表示，无规含量还显示二甲苯溶解成分的特性粘度与本体聚合物的特性粘度之比大于或等于 0.50。

活性无水  $MgCl_2$  承载物可以是美国专利 US4,544,717, US4,294,721 和 US4,220,554 中所述的任一种方法加以制备，这些方法经参考后在本发明中并用。

此外，通过形成二氯化镁和醇，例如乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇和 2-乙基己醇的加成物(两者的克分子比为 1:1 至 1:3)以及按本发明对其作进一步的处理后可以制备出固体催化剂载体。

在另一种方法中，一般每克分子二氯化镁含 3 克分子醇的二氯化镁一醇加成物，可通过在一种惰性烃类液体中(其与加成物不混溶)将醇与二氯化镁混合、利用例如超速 Turrax T-45N 搅拌机在每分钟 2000—5000 转速的剧烈搅拌下加热此混合物至加成物的熔融温度来制备。将由此获得的乳液速冷，引起加成物固化为球形粒子。将此加成物粒子干燥，在惰性气氛中，例如氮气中通过从 50℃ 逐步升温至 130℃ 进行部分脱醇，升温时间要足够，使醇含量由每克分子二氯化镁中的 3 克分子减少到 1—1.5 克分子。形成的部分脱醇的加成物是以球粒的形式存在，平均粒径为 50 至 350 微米，用一架 Sorptomatic 1800 仪以布鲁瑙厄-埃梅特-泰勒法则测得其表面积约 9 至 50 $m^2/g$ ，用汞孔隙仪测得的孔隙率为 0.6 至 2cc/g。举  $MgCl_2 \cdot 3ROH$  为例(式中 R 是 C 的支链或直链烷基)，其可按 US4,399,054 中例 2 所述的成分和步骤来制备，该方法经参考后在本发明中也采用了，只是搅拌是每分钟 3,000 转而不是 10,000 转，由此获得的加成物粒子经过滤回收，在室温下每次用 500 毫升无水正己烷洗三次，然后在氮气下将温度从 50℃ 逐渐升至 130℃，时间要充足一些，以便将每克分子  $MgCl_2$  中醇的含量从 3 克分子降至约 1.5 克分子。

活性  $\text{MgCl}_2$  可在用含卤过渡金属化合物处理之前先行活化，或者在能够形成二氯化镁并使之活化的诸条件下用  $\text{MgCl}_2$  的原体物质在原处形成之。这种条件之一是含卤钛化合物(例如四氯化钛)与镁化合物(例如  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ) 在  $30^\circ\text{C}$  至  $130^\circ\text{C}$  时搅拌之下(一般每分钟 250 转)进行的反应。关键之点是采用活化过的二氯化镁，对获得它的手段则不必计较。

固体催化剂载体组分是在惰性气氛中，用含至少两种含卤过渡金属化合物的处理剂，用至少一种处理方法加以顺次或同时或两者都有的处理，其中一种是含卤的钛化合物，另一种是含卤非钛过渡金属化合物，通过对无水活性的二氯化镁，它的醇加成物或它的非活性的原体进行处理而构成。在任选的极性液体介质的存在下，处理温度先是  $0^\circ$  随后是  $30^\circ\text{C}$  至  $120^\circ\text{C}$ ，时间为 30 至 240 分钟，随着在两次处理之间析出固体。含卤过渡金属化合物的处理顺序和其相对量用于影响催化剂的活性和聚合物的性质。推荐首先用含卤钛化合物或含卤钛化合物与至少一种含卤非钛过渡金属化合物的复合物来处理载体。为了获得极大多数的无规聚合物，即获得在二甲苯中溶解分量高的聚合物，在第一次处理时最好采用二种化合物的复合物。推荐的复合物是含卤钛化合物结合含卤锆化合物或结合含卤钪化合物。为了获得极大多数的全同立构聚合物，即获得在二甲苯中溶解分量低的聚合物，最好首先用含卤钛化合物在一种电子给予体的存在下处理一下载体。在首先处理过后，将固体分离，再重复用各种含卤过渡金属化合物的复合物处理一次或几次，随着在两次处理之间可取出固体。

在任何一种极性液体介质中含卤过渡金属化合物至少要溶解一些，而活性的无水固体  $\text{MgCl}_2$  载体基本上不溶解极性液体介质对载体的催化剂中的各种组分基本上是惰性的，虽然也有可能起反应，这样的极性液体介质才可以用。

当用无水活性的  $MgCl_2$  或其未活化的母体物质来制备这种固体催化剂组成，将其活化显示出一种 X 线谱图，谱图中最强的衍射线它出现于未活化的二氯化镁(表面积小于  $3m^2/g$ )的谱图中不复存在，在该处出现了增宽的卤峰，它的最大强度相对于向未活化谱图的最强谱线的位置发生了位移，或者说最强衍射线的半峰宽度比未活化的二氯化镁的特征 X 线谱图的最强衍射线至少要宽 30% 以上。

当用  $MgCl_2 \cdot 3 ROH$  加成物(已按上面所述方法进行脱醇)来制备时，制得的固体催化剂剂组分的 X 线谱图中，以往显示的氯化镁的反射线(其表明有卤存在，其最大强度在角度  $33.5^\circ$  和  $35^\circ$  的  $2\theta$  之间，反射是在  $14.95^\circ$  的  $2\theta$  处)已不复存在。符号  $2\theta =$  布喇格角。用于制备本发明中多金属催化剂载体组分合适的含卤过渡金属化合物包括 Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta 的卤化物、羟基卤化合物、烷氧基卤化物、氢卤化物、和烷基卤化合物。卤素可以是氯或溴。烷氧基卤化物和烷基卤化物一般具有 1—12 碳原子，可以是直链或是支链。最好用 Ti、Zr 和 Hf 的氯化物。

三氯化钪和三溴化钪是用于制备本发明载体组分的一般钪化合物。最好用三氯化钪。

适宜的钛化合物包括四氯化钛、四溴化钛、氧氯化钛、氧溴化钛和三氯化钛的乙氧化物。最好用四氯化钛。

适宜的锆化合物包括四氯化锆、四溴化锆、溴化锆和氯化锆、最好用四氯化锆。

典型的铪化合物包括四氯化铪、四溴化铪、氧溴化铪和氧氯化铪，最好用四氯化铪。

适宜的钒化合物包括四氯化钒、四溴化钒、氯化钒和溴化钒，最好用氯化钒。

适宜的铌化合物包括五氯化铌、五溴化铌、氧氯化铌和氧溴化



铈，最好用五氯化铈。

用于本发明实践的典型钽化合物包括五氯化钽、五溴化钽，最好用五氯化钽。

用于制备本发明的固体载体催化剂组分的过渡金属化合物的量对每克分子  $MgCl_2$  而言为 5 至 100 克分子，更好是 10 至 50 克分子，最好是 10 至 25 克分子，钛金属所其它过渡金属或诸过渡金属之比例，如上面所述，一般从 10:1 至 4000:1，最好是 250:1 至 25:1。

过渡金属化合物可用在纯(未经稀释)或基本上是惰性的极性液体介质中。预活化的无水  $MgCl_2$ ，或能形成  $MgCl_2$  的 Mg 化合物(其用含卤钛金属化合物，在  $30^{\circ}C$  至  $120^{\circ}C$  温度下处理，随即被活化)可以采用之。

一般说来，反应的各成分是在 1 立升容器中以每分钟 250 至 300 的转速加以搅拌。每次处理时反应一般进行 30 至 240 分钟，最好是 60 至 180 分钟，更好是 80 至 100 分钟。

用于制备载体催化剂组分的典型极性液体介质包括乙腈、二氯甲烷、氯苯、1,2-二氯乙烷及氯仿和烃溶剂的混合物。二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷是最佳的极性液体介质。当用氯仿和烃溶剂混合物时，合适的烃类物质包括煤油、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷和正辛烷一般正己烷是最佳的烃类物质。

用于制备本发明的载体催化剂组分的适用电子给予体包括的酰胺、酸酐、酮类、醛类和 2 至 15 碳原子的单官能和双官能的有机酸酯，例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸乙烯酯、醋酸环己酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、戊酸乙酯、苯甲酸甲酯、乙基苯甲酸酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸甲苯酯、甲苯甲酯、甲苯乙酯、甲苯戊酯、茴香酸、甲酯、乙基乙氧基苯甲酸酯、新戊酸乙酯、萘乙酯、对苯二甲酸二甲酯。对苯二甲酸二乙酯、和对苯二甲酸和二异丁酯(DIBP)。此外，1,3-，1,4-，1,

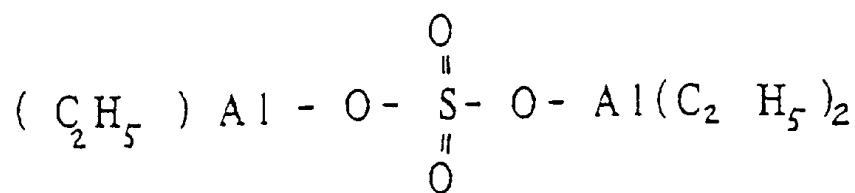
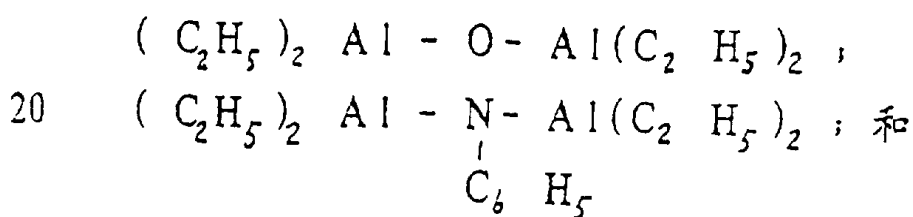
5 以及更大的二醚类(其所有的碳上均可取代,最好至少在一只内碳上已有取代基)均可使用。合适的二醚类物质包括 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,3-二苯基-1,4-二乙氧基丁烷,2,3-二环己基-1,4-二乙氧基丁烷,2,3-二环己基-1,4-二甲氧基丁烷,2,3-双(对-氟苯基)-1,4-二甲氧基丁烷,2,4-二苯基-1,5-二甲氧基戊烷,和 2,4-二异丙基-1,5-二甲氧基戊烷。双官能酯,例如对苯二甲酸二异丁酯是受推荐的。

按本发明制备的载体催化剂组分经回收并用若干,例如每次用约 5—20 毫升量基本上是惰性的溶剂加以洗涤。洗涤催化剂组分的合适溶剂包括二氯甲烷,1,2-二氯乙烷,正己烷和氯仿-己烷混合物,其中氯仿量可占混合物的 10% 至 75%。

催化剂组分可以干物或以浆料形式贮存在合适的非反应气氛中,即贮存在一种惰性气氛中,不受热和光照,无论是人工还是自然的热和光,贮存期起码为 6 个月,多达几年。

适宜用于制备本发明催化剂的有机金属化合物包括有机铝化合物、有机镓化合物、有机过渡金属化合物、有机镁化合物和有机锌化合物。一般推荐烷基铝化合物。

三异丁基铝(TIBAL)、二异丁基铝氢化物(DIBA—H)、二异丁基铝乙氧化物、三乙基镓、三乙基铝(TEAL)、三异丁基铝、二异丁基锌、二乙基锌、二烷基镁、例如二甲基镁和二乙基镁,和含二个或更多个铝原子的化合物,一个铝原子之间通过杂原子相互连接,例如:



都是典型的金属烷基化合物。一般每 0.005 至 0.05 克的载体催化剂组分中采用约 5 至 20 毫克分子的有机金属活化剂。

用于有机金属化合物的合适电子给予体是具有硅(IV)作为中心原子的有机硅烷化合物,中心原子至少有两个烷氧基团联在上面,还有-OCOR、-NR<sub>2</sub>,或-R 基团或者是这些基团中的两个联在上面,这些基团可是一样的也可以是不一样的,式中 R 是烷基、烷烯基、芳基、芳烷基、或具有 1—20 碳原子的环烷基。这些化合物在美国专利 US4,472,524、US4,522,930、US4,560,671、US4,581,342 和 US4,657,882 中均有叙述。此外,含 Si—N 键、其中氮是 5—8 节杂环上的杂环原子有机硅烷化合物可予以采用。这一类有机硅烷化合物的例子有二苯二甲氧基硅烷(DPMS)、二苯二甲氧基硅烷(DMMS)、叔丁基(4-甲基)哌啶基二甲氧基硅烷(TB4MS)、叔丁基(2-甲基)哌啶基二甲氧基硅烷、异丁基(4-甲基)哌啶基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、和环己烷三乙氧基硅烷。最好采用二苯二甲氧基硅烷和叔丁基(4-甲基)哌啶二甲

氧基硅烷。制备 TB4MS 的一种方法已在 1989 年 7 月 26 日申请的美国专利序号 386,183 中已有披露,该方法经参考后在本发明中并用。其余的一些硅烷一般都可购到。

在本发明的催化剂中, Mg : Me 之比为约 0.9 至约 25.0, M' : Ti 之比为约 0.1 至 25.0, Al : Me 之比为约 20 至 40,000。Me 是指 Ti、Sc、Zr、Hf、V、Nb、Ta 或其复合物; M' 是指 Sc、Zr、Hf、V、Nb、Ta 或其复合物。

可用本发明的催化剂聚合的  $\alpha$  烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、乙烯基环己烷、烯丙基苯、烯丙基环己烷、乙烯基环戊烷或其混合物。

利用本发明的催化剂的聚合反应是在惰性气氛中、在液态或气态单体或其混合存在下,在任选的一种惰性烃溶剂的存在下,在温度约 30°C 至约 100°C,最好是 50°C 至 80°C 之下,在压力为大气压至约 6894.76 千帕,最好是 1378.95—3447.38 千帕(液相聚合)和从大气压至约 4368.56 千帕(气相聚合)之下进行。一般的滞留时间约为 15 分钟至 6 小时,最好是 1 至 4 小时。催化剂体系,亦即金属载体组分、有机金属活化剂和电子给予体在使用时,可以用不相连的装置将其加入到聚合反应器里,如果单体已经加入反应器,即可基本上是同时加入,如果单体以后还要加入反应器,即可顺次加入。最好在聚合之前将载体金属组分和活化剂在大气温度下预先搅拌约 3 至 10 分钟。

烯烃单体可在催化剂体系加到聚合反应器之前加入，也可与其一起加入，或在以后加入，最好是催化剂体系加入之后加入。

当需要氢作为链转移剂减少聚合物的分子量时，也可加入氢，

聚合反应可在浆、液态或气相工艺中进行，或利用二只分开的反应器，将液相和气相工艺并用，所有这一些可间歇或连续地进行。

催化剂可与少量烯烃聚合物预接触(预聚合)，将催化剂以悬浮状态保持在烃溶剂中，在60℃或较低温度下聚合一段时间，该段时间足以产生0.5至3倍催化剂重量的聚合物量。

此类预聚合也可在液体或气体单体中进行，在这种情况下产生的聚合物量几近催化剂重量的1000倍。

除另有说明外，下面一些分析方法用来测定载体催化剂组分试样和聚合物试样。

活性金属在载体催化剂组分中的浓度通过原子吸收光谱仪 Perkin Elmer Model 3030 进行测定。为分析Mg、Ti、Sc和V，将试样(0.07 g ± 0.01) 在一只封闭容器中、在惰性气体中用25毫升2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液(含0.2重量%的KLi)进行水解。将试样过滤，每份根据需要按金属浓度进行稀释。将形成的每份溶液都按“原子吸收分光光度仪的分析方法”(Perkin-Elmer Corp., Norwal K, C<sub>T</sub>.) 中说明的标准技术用火焰原子吸收进行分析。同样的办法用来测定Zr和Hf,除了不用2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液而用10% HF溶液(含0.2重量%铝,以 AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入)以外。

载体催化剂组分中的有机化合物用气相色谱法测定。将试样(0.5—1.0g)溶解在20毫升丙酮中，再将10毫升0.058至0.060克分子正十二烷的内标准液加到丙酮中。当载体催化剂组分含电子给予体时，将二(正丁基)对苯二甲酸酯加入内标准液中，其量应能形成0.035

至0.037克分子二(正丁基)对苯二甲酸酯溶液。然后滴加15%  $\text{NH}_4\text{OH}$  直至溶液为 pH 7, 使金属沉淀出来, 后者通过过滤除去。滤液利用带 FID (火焰离子检测器) 的 HP-5880 气体色谱仪进行气体色谱分析。色谱柱为 0.530 毫米 ID 熔融硅石宽孔毛细管柱, 涂敷以 Supelcowax 10。

形成的聚合物的固有粘度利用 J. H. Elliott 等人的方法 (“应用聚合物科学杂志, 第14期, 2947—2963页(1970年)), 用一只 Vbbelohde 型粘度仪管在 135 °C 萘烷中进行测定。

二甲苯溶解量的百分含量的测定为: 将2克试样在 135 °C 溶解于 200 毫升二甲苯中, 在恒温浴中冷却到 22 °C, 并经快滤纸过滤。将一份滤液蒸发至干, 计算剩余重量和重量% 溶解量。

熔点和熔融热用杜邦公司带杜邦 910 DSC 池的 9900 控制仪利用差分扫描热量仪 (DSC) 进行测定。熔融数据是在氮气流下熔融开始淬火后以每分钟 20 °C 的加热速度获得的。

Nicolet 360 分光光度仪用来测定无规、间规和全同立构物含量, 其测定原理是纽约科学出版社 1977 年出版的“聚合物程序测定”中由 J. C. Randall 阐述的  $^{13}\text{C}$  核磁共振五元序列分析 (甲基共振的)。

抗张强度按 ASTM D412 所述步骤进行。

Nicolet 740 SX 一红外分光光度仪用来定量共聚试样中的单体。

用下面一些例子说明本发明的一些专门实施例。

在这些例子中均采用干燥和无氧溶剂。这些溶剂在干燥器中用活性分子筛干燥或用  $\text{CaH}_2$  蒸馏来干燥。所用的过渡金属化合物是生产厂的产品。电子给予体在用前都经活性 4 Å 分子筛干燥过, 用纯净品或在正己烷中的溶液。固体载体催化剂组分的全部制备和聚合反应均在惰性气体气氛中进行。

除非另有说明, 所有的百分数都是指重量百分数。环境温度或室

温是指接近25 °C。

### 例 1

本例说明载体催化剂组分及其制备方法，向装有冷凝器、接管和浆叶搅拌器的反应器中（已用氮气清洗了约15—20分钟）加入2.5克（11毫克分子）在50毫升纯  $\text{TiCl}_4$ （0.45克分子）中的  $\text{ZrCl}_4$  浆液，然后将此溶液放在干冰/ isopar浴中在边搅拌（100转/分）边冷却至0 °C，在惰性气体中将含12.5% Mg 和50% 乙醇的预活化无水  $\text{Mg Cl}_2$  载体（5.1克）加入反应器中。载体加完后，将搅拌速度增至250转/分，用油浴取代干冰/ 异构烷烃浴在慢的氮气流量下，在一个小时内将反应温度提高到100 °C。将反应混合物在这种条件下保持90分钟。时间到了后停止搅拌，使固体在100 °C下沉降约20分钟。除去上面清液，固体每次用50毫升二氯甲烷在30 °C洗涤5次。然后将固体边以250转/分搅拌边用50毫升纯  $\text{TiCl}_4$ （0.45克分子）加以处理，然后在慢的氮气流量下将反应混合物用同样搅拌速度在一个小时内加热到100 °C。将反应条件保持90分钟。然后停止搅拌，使固体在100 °C沉降约20分钟，除去上层清液，固体每次用50毫升正己烷先在60 °C洗涤三次继之在室温下洗涤三次。在最后一次洗涤中成为浆液的载体催化剂组分被移入 Schlenk烧瓶中。将最后一点洗液倾倒在，将催化剂在不断能氮气入真空支管并保持约84.65千帕的减压条件下，在50 °C进行干燥，定时摇动，直至自由流动的粉末获得为止。催化剂组分根据元素分析有11.4% Mg、2.3% Ti 和20.2% Zr。

### 例 2

例1 的步骤和成分均被采用，除了采用3.4克（11毫克分子） $\text{HfCl}_4$  代替  $\text{ZrCl}_4$  之外。根据元素分析，催化剂组分有10.7% Mg、2.3% Ti 和25.2% Hf。

### 例 3

例1 的步骤和成分均被采用，除了采用1.6 克(11 毫克分子)  $\text{Sc Cl}_3$  代替  $\text{Zr Cl}_4$  之外。根据元素分析，催化剂组份有11.2% Mg; 6.5% Ti 和7.8% Sc。

### 例 4

例1 的步骤和成分均被采用，除了采用1.7 克  $\text{Hf Cl}_4$  (5.3毫克分子) 和1.2 克  $\text{Zr Cl}_4$  (5.2毫克分子) 代替2.5 克(11 毫克分子)  $\text{Zr Cl}_4$  之外。根据元素分析，催化剂组分有10.4% Mg、2.5% Ti 9.3 % Zr 和15.4% Hf。

### 例 5

向装有冷凝器、接管器和浆叶搅拌器的反应器中(已用氮气清洗约15—20分钟)加入纯  $\text{Ti Cl}_4$  (150毫升, 1.4 克分子)。然后边搅拌(100转/分)边将  $\text{Ti Cl}_4$  放在干冰异构烷烃浴中冷却到0 °C。在惰性气体中将含11.3% Mg 和约55% 乙醇的预活化无水  $\text{MgCl}_2$  载体(15.0 克)加入此反应器中。载体加完后，将搅拌速度增至250 转/分，用油浴来代替干冰/异构烷烃浴，在慢的氮气流下将反应温度在一个小时内提升到100 °C。当温度达至50°C时，将纯二异丁基对苯二甲酸酯(DIBP) (3.6毫升, 14毫克分子) 经由注射器滴加进去。将反应混合物于100 °C保持90分钟。时间到后停止搅拌，使固体在100 °C沉降约20分钟。除去上层液体，往形成的固体中加入在1,2-二氯乙烷(300毫升)的  $\text{Zr Cl}_4$  浆(3.0 克, 13毫克分子)。在慢的氮气流下，边在250 转/分下搅拌边将反应混合物在30分钟内加热到60 °C。将反应条件保持90分钟。时间到后再停止搅拌，使固体在60°C沉



降约20分钟。除去上层液体，固体每次用100毫升1,2-二氯乙烯在60℃洗涤5次和在室温洗涤3次。将载体催化剂组分每次用100毫升正己烷在室温下洗涤二次。在最后一次洗涤后成为浆液的载体催化剂组分被移入 Schlenk 烧瓶中，倾倒在最后的洗液，于50℃在84.65千帕减压下将催化剂干燥，定时摇动直到获得自由流动的粉末。根据元素分析，催化剂组分有15.6% Mg、1.3% Ti、6.3% Zr 和6.9% D I B P。

#### 例 6

例5的步骤和成分被采用，除了采用二氯甲烷来代替1,2-二氯乙烯和用40℃来代替60℃以外。根据元素分析，催化剂组分有16.4% Mg、1.9% Ti、4.6% Zr 和5.9% D I B P。

#### 例 7

采用例5的步骤和成分，除了采用14.8克预活化无水Mg Cl<sub>2</sub>载体来代替15.0g，以及采用7.2毫升(27毫克分子) D I B P来代替3.6毫升D I B P以外。根据元素分析，催化剂组份有15.8% Mg、2.5% Ti、2.4% Zr 和8.3% D I B P。

#### 例 8

此例说明本发明的另一种载体催化剂组分及其制备方法。

已往用氩气清洗约15—20分钟的容器中加入5.2克(22毫克分子) Zr Cl<sub>4</sub>。再加入50毫升(0.45毫克分子) 纯Ti Cl<sub>4</sub>，不时摇动或旋荡容器直到形成浆液(约5-20分钟)将形成的混合物在13.7895—34.4735千帕低压氩气流下移入一有隔膜帽和浆叶搅拌器的反应器内，反应器事先已用氩气清洗过15—20分钟。一边在200转/分下搅拌，一

边将浆液放在干冰/异构烷烃浴中冷却到0 °C。将含11.3Mg 和约55% 乙醇的预活化无水Mg Cl<sub>2</sub>载体(5.6克)在惰性气体下加到反应器内, 在载体加完后, 将磨光玻璃塞代替隔膜帽, 搅拌器速度增至300 转/分, 用油浴来代替干冰/异构烷烃浴。将反应混合物在一小时内加热至100 °C, 然后保温3 小时。时间到后, 搅拌停止, 使固体物在100 °C 沉降约20分钟。上层液体除去, 加入200 毫升无水正己烷, 在搅拌速度300 转/分下将混合物加热到60°C达10分钟。停止搅拌, 在60°C使固体物沉降约5 分钟。除去上层液, 将固体以同样方式加入200 毫升正己烷洗涤4 次以上, 在300 rpm 搅拌下加热至60°C达10分钟, 停止搅拌, 使固体在60°C沉降5 分钟, 除去上层液。以同样方式将固体在室温下洗涤5 次以上。将形成的载体催化剂组分悬浮在150 毫升正己烷中, 在氩气流下被移入另一反应器, 使沉淀在室温下沉淀30分钟后将正己烷除去。将催化剂组分在50°C、在不断往真空支管鼓入氩气并维持在67.72 千帕真空减压下进行干燥, 直到基本上所有游离溶剂都消失为止。随后将压力减至84.36 千帕真空, 定时摇荡催化剂成分直到获得自由流动粉末为止。根据元素分析, 催化剂组分有6.0%Mg、5.5%Ti、25.9%Zr和54.1%Cl。

#### 例 9

采用例8 的步骤和成分, 除了采用5.0 克(22 毫克分子) Zr Cl<sub>4</sub>和4.9 克预活化载体、将形成的催化剂组分随着以300 转/分搅拌10分钟, 于30°C用50毫升无水二氯甲烷洗5 次, 以及将催化剂成分又悬浮在50毫升无水二氯甲烷以外。根据元素分析, 此催化剂组分有6.7%Mg、6.1%Ti、20.0% Zr 和5.49% Cl。

#### 例 10

采用例8 的步骤和成分，除了2.5 克(11 毫克分子)  $ZrCl_4$  和5.0 克预活化载体的采用、以及按例9 的步骤对催化剂组成进行洗涤以外。分析表明，催化剂组分含10.1% Mg、5.0% Ti、15.6% Zr 和56.4% Cl。

#### 例 11

采用例8 的步骤和成分，除了1.0 克(4.3毫克分子)  $ZrCl_4$  用来代替5.2 克的  $ZrCl_4$ ，5.0 克预活化无水  $MgCl_2$  承载物用来代替例8 中的5.6 克，反应条件保持90分钟而不是3 小时、每次用50毫升二氯甲烷来代替用200 毫升无水正己烷洗涤、洗涤温度30℃代替60℃以外，例8 中于60℃最后一次洗涤，但在移至另一反应器干燥前，用下面的步骤和成分。

最后一次洗涤后将1.0 克  $ZrCl_4$  浆和50毫升纯  $TiCl_4$  加至形成的固体物中，在氩气流下，以300 转/分搅拌在一个小时内将反应混合物加热至100℃。反应条件保持90分钟。然后停止搅拌使固体物在100℃沉降约30分钟。上层液除去后将形成的固体在干燥前在30℃、每次用50毫升二氯甲烷洗涤5次，再用每次50毫升正己烷在30℃洗二遍，再在室温下每次用50毫升正己烷洗二遍。分析表明，催化剂组分含11.4% Mg、0.9% Ti 和15.3% Zr。

#### 例 12

采用例8 的步骤和成分，除了用2.5 克(11 毫克分子)  $ZrCl_4$  代替5.2 克的  $ZrCl_4$ 、预活化无水  $MgCl_2$  载体4.9 克代替5.6 克、反应条件保持90分钟而不是3 小时、每次用50毫升1,2-二氯乙烷来代替每次用200 毫升无水正己烷洗涤于60℃以及最后一次洗涤后在移入另一反应器干燥之前用以下的步骤和成分。

然后将固体用50毫升正己烷在60℃按其它洗涤一样洗法再洗一次。经最后洗涤后将纯  $TiCl_4$  (50 ml) 加到此形成的固体中，于一小时内，在氩气流下，在300 转/分搅拌之下将反应混合物加热至100℃。反应条件保持90分钟。然后停止搅拌，使固体在100℃沉降约20分钟，除去上层液，将形成的固体在60℃每次用50毫升正己烷洗3次，再在室温下每次用50毫升正己烷洗三次。分析表面，催化剂组份含 12.4% Mg、1.3% Ti 和 15.5% Zr。

### 例 13

采用例8 的步骤和成分，除了不用  $ZrCl_4$ 、预活化无水  $MgCl_2$  载体用5.0 克代替5.6 克、反应条件保持90分钟而不是3 小时以外，还在洗涤前用下面的步骤和成分。

将1.0 克(4.3毫克分子)  $ZrCl_4$  在100 毫升的1,2-二氯乙烷的浆加到形成的固体中，于一小时内、在氩气流下用300 rpm 搅拌下，将反应混合物加热至60℃。反应条件保持90分钟，然后停止搅拌，使固体在60℃沉降约20分钟。除去上层液，将固体在60℃洗5次、在室温洗3次，每次用50毫升1,2-二氯乙烷洗，再每次用50毫升正己烷于室温下洗二次。分析结果表明，催化剂组份含13.0Mg、2.5% Ti 和 9.2% Zr。

### 例 14

采用例8 的步骤和成分，除了不用  $ZrCl_4$ 、预活化无水  $MgCl_2$  载体用5.1 克代替5.6 克、反应条件保持60分钟而不是3 小时以外，这在洗涤前用下面的步骤和成分。

在100 毫升1,2-二氯乙烷中的1.0 克(4.3毫克分子)  $ZrCl_4$  浆加到形成的固体中，将反应混合物于30分钟内在氩气流下用300 rpm

搅拌加热至60℃。反应条件保持60分钟。然后停止搅拌，使固体在60℃沉降约20分钟。除去上层液，将固体在60℃洗5次、室温洗3次，每次用50毫升1,2-二氯乙烷洗，再在室温用50毫升正己烷洗2次。分析表明，催化剂组分含12.6% Mg、3.2% Ti 和10.2% Zr。

#### 例 15

采用例5 的步骤和成分，除了用含有12.0% Mg 和约50% 乙醇的5.0 克预活化Mg Cl<sub>2</sub>载体代替含11.3% Mg 和约55% 乙醇的15.0克 Mg Cl<sub>2</sub>载体、Ti Cl<sub>4</sub>用50毫升(0.45 克分子)代替150 毫升、在首次固体分离前DIBP用1.2 毫升(4.5克分子)代替3.6 毫升、加到固体中去的是在100 毫升1,2-二氯乙烷中的0.5 克(2.2毫克分子) Zr Cl<sub>4</sub>和0.7 克(2.2毫克分子) Hf Cl<sub>4</sub>的混合物而不是在300 毫升1,2-二氯乙烷中的3.0 克 Zr Cl<sub>4</sub>浆、以及用50毫升洗液(代替100 毫升)以外。分析表明，催化剂组份含15.8% Mg、1.3% Ti、3.3%Hf、4.2% Zr 和5.4%DIBP。

#### 例 16

采用例8 的步骤和成分。除了不用 Zr Cl<sub>4</sub>、预活化无水 Mg Cl<sub>2</sub>载体用5.0 克代替5.6 克、Ti Cl<sub>4</sub>用100 毫升代替50毫升、反应条件保持90分钟而非3 小时以外，还在洗涤前用以下步骤和成分。

向形成的固体中加入在100 毫升1,2-二氯乙烷中的1.0 克(4.3毫克分子) Zr Cl<sub>4</sub>浆，将反应混合物于30分钟内在氮气流下用250 rpm 搅拌加热到60℃。反应条件保持90分钟。然后停止搅拌，使固体在60℃沉降约20分钟。除去上层液，将固体以同样方式再用 Zr Cl<sub>4</sub>处理一下。除去上层液，将形成的固体在60℃洗5次，在室温洗3次，每次用50毫升1,2-二氯乙烷洗，再用50毫升正己烷室温下洗2次。分

析表明，催化剂组分含12.3% Mg、0.6% Ti 和16.4% Zr。

### 例 17

采用例1 的步骤和成分，除了预活化无水Mg Cl<sub>2</sub>载体用4.9 克代替5.1 克，Hf Cl<sub>4</sub>代替Zr Cl<sub>4</sub>、在整个过程中用3.4 克(11 毫克分子Ti Cl<sub>4</sub> 100 毫升(0.90 毫克分子)代替50毫升、以及在二次处理前首次分离的固体不作洗涤、在二次处理后，干燥前，将固体用正己烷在60℃洗5 次，在室温洗5 次，(代替在每个温度洗3 次)以外。根据元素分析催化剂组分含9.4%Mg、2.2%Ti 和26.8% Hf。

### 例 18

采用例1 的步骤和成分，除了Zr Cl<sub>4</sub>用1.2 克(5.1毫克分子)代替2.5 克、首批固体不洗以外，还用下面步骤和成分。

在50毫升1,2-二氯乙烷中的1.7 克(5.3毫克分子) Hf Cl<sub>4</sub>浆加到形成的固体中，将反应混合物于30分钟内、在氮气流下用250rpm搅拌加热至60℃。反应条件保持90分钟。停止搅拌，使固体在60℃沉降约20分钟。除去上层液，将形成的固体在60℃洗5 次，在室温洗3 次，每次用50毫升1,2-二氯乙烷洗，其后再在室温洗 2次，每次用50毫升正己烷洗。在最后一次洗涤时成浆料的载体催化剂组分被移入

Schlenk烧瓶中，以通常方式进行干燥。根据元素分析，催化剂组分有11.6Mg、1.2%Ti、8.5%Zr 和11.2% Hf。

### 例 19

采用例8 的步骤和成分，除了在首次处理中用在100 毫升1,2-二氯乙烷中的2.5 克(11 毫克分子) Zr Cl<sub>4</sub>浆代替5.2 克Zr Cl<sub>4</sub>和50毫升纯Ti Cl<sub>4</sub>、预活化无水Mg Cl<sub>2</sub>载体用5.1 克代替5.6 克、

将反应混合物在一小时内加热到60℃而非100℃，在那温度下保持90分钟而非3小时、使固体在60℃沉降而非100℃、上层液被除去，所形成的固体在60℃用每次50毫升1,2-二氯乙烷洗5次再在60℃用每次毫升正己烷洗2次以外，还在例8中于60℃最后一次洗涤之后，但于室温洗涤和移入另一反应器进行干燥之前，用下面步骤和成分。

将形成固体用50毫升(0.45毫克分子)纯 $TiCl_4$ 处理，将反应混合物在一小时内慢的氩气流下用300 rpm 搅拌加热到100℃。反应条件保持90分钟。停止搅拌，使固体在100℃沉降约20分钟。上层液分离，形成的固体在60℃洗5次，室温洗5次，每次用50毫升正己烷洗。分析表明，催化剂组分含11.8% Mg、3.4% Ti 和16.0% Zr。

用例1—7、15、17的催化剂在1加仑间歇式搅拌反应器中进行聚合。反应器预先用热氩气冲洗过一小时，冷却，再用气体丙烯冲洗过。用标准 Schlewk 技术，将固体催化剂组分0.01—0.03克和活化剂6.7毫克分子在惰性气体气氛下在50—75毫升正己烷中预混合5分钟后将其加到反应器中。当电子给予体与活化剂一起用时，在与固体催化剂混合之前先与活化剂混合5分钟。用给予体时，铝对电子给予体之比在20—80:1之间变动，随后将液态丙烯2.2立升加到反应器。使用时，将氢通入反应器，其量能使分子量降低到所需范围，再将反应器在5分钟内加热到50—80℃。保温2小时。随后将反应器排气，充入氩气。移除聚合物，将其在80℃、真空下干燥2小时。如有必要，将聚合物放在液氮中冻结，再在分析前研磨成1毫米的平均粒径般大小。相应条件，成分和分析结果列于下面表1。

### 例 20

采用例2的催化剂组分，并用例1—7、15和17的聚合步骤，除了液体丙烯加入后、加速到所需的反应温度以前是将33克(0.58克分

于)1-丁烯加入到反应器以外,形成的共聚物按DSC测定,测得 $T_m$ 为145℃,  $\Delta H_f$ 为15焦/克,按 $^{13}C$ 核共振分析测定,约含有2.6%丁烯。

### 例 21

采用例2的催化剂组分,并用例1—7、15和17的聚合步骤,除了将内容物加热到所需反应温度之后开始,在整个聚合过程中将约100克乙烯逐步加进去以外。形成的共聚用DSC,从40℃—200℃没有观察到 $T_m$ ,用 $^{13}C$ 核磁共振分析测定,约含有15%乙烯。

### 例 22

采用例2的催化剂组分,并用10毫克分子TIBAL活化剂以及采用例1—7、15和17的聚合步骤,除了2.0立升异丁烷用作稀释剂代替2.2立升液体丙烯、反应温度保持3小时代替2小时、乙烯在加热前开始加入、和以后连续保持压力为2068.43千帕以外。例20—22的其它有关条件、成分和分析结果列于下面表I。

表 I

实例 序号	活化剂	电子 给予体	铝: 硅	聚合温度 (℃)	H <sub>2</sub> (稀释的 克分子%)
1	TIBAL	-	-	70	-
	TIBAL	-	-	70	0.15
	TIBAL	-	-	70	0.35
	TIBAL	-	-	80	-
	TEAL	TB4MS	20:1	70	-
2	TIBAL	-	-	70	-



	TEAL	DMM S	20:1	70	-
	DIBAL-H	TB4 M S	20:1	70	-
	TIBAL	DMM S	60:1	60	-
3	TIBAL	-	-	50	-
4	TIBAL	DMM S	-	70	-
	TB4 M S	DMM S	60:1	70	-
5	DIBAL-H	-	-	70	-
	TEAL	DPM S	20:1	70	-
	TEAL	TB4 M S	20:1	70	-
6	TEAL	TB4 M S	20:1	70	0.35
	TEAL	DMM S	20:1	70	0.35
7	TEAL	TB4 M S	20:1	70	0.35
	TEAL	DMM S	20:1	70	0.15
15	TEAL	TB4 M S	60:1	70	0.35
	TEAL	TB4 M S	80:1	70	0.35
17	TIBAL	-	-	50	-
20	TIBAL	-	-	70	-

21	TIBAL	-	-	70	-
22	TIBAL	-	-	75	1.8

表 I (续)

实例 序号	聚合产率 (公斤聚丙烯/ 其催化剂)	% 室温二甲苯 溶解度	特性粘度 整体	% 室温二甲苯 溶解度的 特性粘度
1	18	66	3.0	2.2
	20	65	2.0	1.9
	23	64	1.8	1.7
	15	65	2.6	1.9
	3.1	36	5.8	3.0
2	32	80	2.6	2.4
	15	62	3.7	3.2
	13	68	3.6	2.7
	16	74	3.3	2.5
3	21	52	3.0	1.9
4	12	69	3.3	2.3
	7.7	65	4.0	3.2
5	13	53	3.7	2.0
	6	26	5.3	3.0

	6	21	6.9	3.1
6	15	7.2	2.6	1.4
	16	23	2.3	1.7
7	21	7.1	2.9	1.5
	28	23	3.1	2.6
15	10	21	3.0	1.5
	11	19	2.3	1.4
17	8	78	3.2	2.6
20	28	82	2.4	2.4
21	48	87	3.2	2.4
22	13	-	3.4	-

### 1. Al:硅烷克分子比

在固体催化剂组分中缺少电子给予体，用本发明催化剂制备的聚合物和共聚物，除了聚乙烯外都是些软性和橡胶状聚合物，具有1)室温二甲苯溶解量约从50至90%，2)在缺少链转移剂时特性粘度在从大于1.0 至约6.0，3)用DSC测定，观察到聚合物熔点( $T_m$ )为从140°C 至160 °C，和4)用熔融热 $\Delta H_f$  测量，结晶度一般从13至28，熔融热与% X S R T呈倒数和线性变化，在2 至3 小时的聚合反应中，

每克催化剂的催化剂产率约从 9,000 到约 60,000 克聚合物。

用本发明的催化剂制备的聚乙烯根据是否用链转移剂,其特性粘度约 20 或更低,如用的话,根据所用的链转移剂的量而定。另外,用本发明的催化剂制备的聚乙烯显示出较宽的分子量分布,一般比用氯化镁载体的四氯化钛固体催化剂组分/有机铝化合物其催化剂体系制备的聚乙烯要宽。

用在固体催化剂组分中含有电子给予体的本发明的催化剂制备的聚合物和共聚物,具有 1)有二甲苯溶解量约 5%至 60%,2)在没有链转移剂时特性粘度为 2—10,3)如同用 DSC 测量,相对于高度全同立构聚合物,显示出熔融热减少,和 4)显示 XSRT 量的特性粘度对整个聚合物的特性粘度之比大于或等于 0.50,用 DSC 测量得到的熔融热( $\Delta H_f$ )中求出的结晶度,对用本发明含电子给予体的固体催化剂组分制备的聚合物讲要低(一般从 20 至 90 焦/克)于用活化二卤化镁,尤其是二氯化镁作载体的含卤钛化合物和电子给予体所构成的固体催化剂组分、与作为其催化剂的三烷基铝活化剂和电子给予体一起制备的全同立构聚合物或共聚物的结晶度(一般为 100 焦/克)。

一般而言,用本发明制备的聚合物和共聚物用它们在室温的二甲苯溶解量来作证据时,都是一些受控的立构规正度的聚合物和共聚物,并显示出 XSRT 量的特性粘度对整个聚合物的特性粘度之比大于或等于 0.50。此外,高%XSRT 的丙烯聚合物一般显示出 XSRT 的特性粘度对整个聚合物的特性粘度之比大于或等于 0.70,与工业生产获得的全同立构聚合物比较改进了断裂伸长率和抗张强度性质。此外,本发明的聚合物比工业生产获得的无规聚合物(它们都是蜡状、固体、低分子的聚合物,它们的特性粘度低于 0.5,在多层结构中一般用作粘合层)有较高的特性粘度。

本发明的聚合物经用<sup>13</sup>C 核磁共振分析,由全同立构五元序列的

数值百分率测定得出,其进一步的特点在于全同立构规整度达到45%至85%,熔点为140°C至160°C。

本发明的聚合物可用于制造单轴向和双轴向拉伸的薄膜;纤维;注模和压模制品及挤压制品。它们与可作织物和挤出物上的涂料以及用作热熔粘合剂。

本发明的聚合物还可与一种或几种填充剂,例如,三水合铝土、滑石粉、碳酸钙、硅酸钙( $\text{CaSiO}_3$ )、云母、金属片、玻璃片、碎玻璃、玻璃球、玻璃纤维、碳纤维、金属纤维和阿拉密特(aramid)纤维等混合使用。用填料时,其量一般占聚合物重量的1%到40%。

常规的添用剂,例如稳定剂和颜料也可一起用。抗氧化剂稳定剂根据聚合物的重量计的用量为0.05至1.0 pph(百分之几)。抗酸剂,如用的话一般占聚合物重量的0.05至0.5 pph,最好占0.05至0.2 ppm。热稳定剂的用量占聚合物重量的0.05至1 pph。颜料用量占聚合物重量的0.2至5,最好是2至3 pph。

一般抗氧化剂包括受阻酚类化合物,例如四[甲撑(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷。适用的抗酸剂包括碱和碱土金属硬脂酸酯,例如硬脂酸钠和硬脂酸钙。硫代酯,例如三硫代磷酸三月桂酸酯(TLTTP)和硫代二丙酸十八烷脂(DSTPP)都是典型的热稳定剂。适用的颜料包括碳黑和二氧化钛。

在这里披露的本发明的其它一些特征、优点和实例对具有一般技术的人,当他们读了本专利的说明书后将很易看到。鉴于此,在本发明的专门实施例已经作了相当详细的阐述后,这些实施例的变通和改进受到的影响并不会偏离已经阐述和权利要求过的本发明的精神和范围。