



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103635494 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201280031919.6

(22)申请日 2012.07.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103635494 A

(43)申请公布日 2014.03.12

(30)优先权数据
2011-150001 2011.07.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.12.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/066960 2012.07.03

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/005735 JA 2013.01.10

(73)专利权人 胜亚诺盟股份有限公司
地址 日本东京都

(72)发明人 神村尧洋 大坪彰博 武宫亲太郎

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 孟伟青

(51)Int.Cl.
C08F 4/658(2006.01)
C08F 10/00(2006.01)

(56)对比文件
EP 1801157 A1,2007.06.27,说明书第0091-0092段.

EP 1801157 A1,2007.06.27,说明书第0091-0092段.

CN 101792499 A,2010.08.04,说明书第0006-0013段,说明书第20页实施例10.

CN 101792499 A,2010.08.04,说明书第0006-0013段,说明书第20页实施例10.

审查员 刘翠

权利要求书1页 说明书16页 附图2页

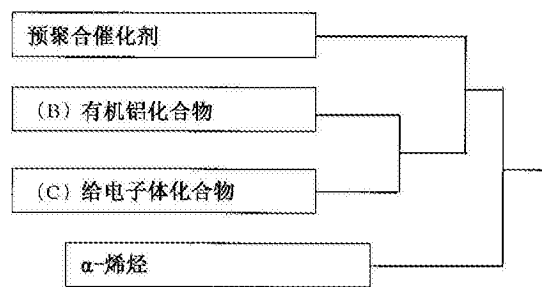
(54)发明名称

α -烯烃聚合方法

(57)摘要

本发明的目的在于以长期持续的高催化活性得到制造稳定性优异的 α -烯烃聚合物。本发明提供一种使用催化剂制造 α -烯烃聚合物的方法,该催化剂包含:(A)含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分;(B)有机铝化合物;以及(C)给电子体化合物,该方法的特征在于:(1)在(A)成分与(B)成分的存在下使 α -烯烃进行预聚合;(2)使所得到的预聚合催化剂与下述接触物接触,该接触物是使(B)成分与(C)成分预先接触而得到的;(3)将与该接触物接触后的预聚合催化剂添加到装填有 α -烯烃的聚合反应容器中,进行 α -烯烃的聚合。

预接触方法①



1. 一种使用催化剂制造 α -烯烃聚合物的方法,该催化剂包含:(A)含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分,且(A)成分中的给电子体化合物为多元羧酸二酯;(B)有机铝化合物;以及(C)给电子体化合物,该方法的特征在于:

(1)在(A)成分与(B)成分存在、且(C)成分不存在下使 α -烯烃进行预聚合;

(2)使所得到的预聚合催化剂与下述接触物接触,该接触物是使(B)成分与(C)成分预先接触而得到的;

(3)将与该接触物接触后的预聚合催化剂添加到装填有 α -烯烃的聚合反应容器中,进行 α -烯烃的聚合,

其中,工序(2)的接触时间为3分钟以下。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,(A)成分中的给电子体化合物为邻苯二甲酸与碳原子数为2以上的醇的二酯。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,(C)成分为有机硅化合物。

4. 一种使用催化剂制造 α -烯烃聚合物的方法,该催化剂包含:(A)含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分,且(A)成分中的给电子体化合物为多元羧酸二酯;(B)有机铝化合物;以及(C)给电子体化合物,该方法的特征在于:

(1)在(A)成分与(B)成分存在、且(C)成分不存在下使 α -烯烃进行预聚合;

(2)使所得到的预聚合催化剂与(B)成分接触;

(3)将与(B)成分接触后的预聚合催化剂添加到装填有(C)成分与 α -烯烃的聚合反应容器中,进行 α -烯烃的聚合,

其中,工序(2)的接触时间为3分钟以下。

5. 如权利要求4所述的方法,其中,(A)成分中的给电子体化合物为邻苯二甲酸与碳原子数为2以上的醇的二酯。

6. 如权利要求4所述的方法,其中,(C)成分为有机硅化合物。

α -烯烃聚合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及作为通用树脂的 α -烯烃聚合物、特别是丙烯系聚合物的制造方法。根据本发明的方法,能够以长期持续的高催化剂效率得到立构规整性高的 α -烯烃聚合物。进一步地,利用本发明的方法得到的 α -烯烃聚合物具有微粉的存在比例非常少的优点,因而该 α -烯烃聚合物的制造稳定性、成型加工性优异。

背景技术

[0002] 在大量现有技术中提出了在立构规整性催化剂的存在下对丙烯、1-丁烯等 α -烯烃进行聚合来制造结晶性聚烯烃的方法,这些方法是已知的。这些聚合方法之中,下述方法已在大量技术文献中提出,该方法是通过在下述催化剂的存在下使 α -烯烃聚合而以高催化活性得到高立构规整性的聚合物的方法,该催化剂是由(a)以镁、钛、卤素和给电子体作为必要成分的高活性钛固体催化剂成分、(b)有机铝化合物催化剂成分和(c)给电子体催化剂成分形成的;这些方法作为无需由聚合后的聚合物中除去催化剂和非晶态聚合物的优异的聚合方法而以工业规模被采用。但是,在该技术领域对于合理化技术也有显著的期望,进一步要求有高催化活性的聚合技术。

[0003] 在专利文献1(日本专利第2637076号)中公开了下述方法:使镁化合物、钛化合物、和作为给电子体的多元羧酸化合物接触,形成固体钛催化剂成分,使用所形成的固体钛催化剂成分与有机铝化合物,在前段聚合工序中进行丙烯的预聚合,接下来使用预聚合后的固体催化剂成分与有机铝化合物以及作为给电子体的有机硅化合物催化剂成分,在后段聚合工序中使丙烯与其它 α -烯烃共聚,来制造丙烯嵌段共聚物。在专利文献1的实施例1中公开了下述内容:将在预聚合工序(前段聚合工序)中使丙烯发生预聚合后的固体催化剂成分与三乙基铝(有机铝化合物)和正丙基三乙氧基硅烷(给电子体)添加到进行了丙烯置换的高压釜中,使丙烯聚合,接下来向体系内添加乙烯丙烯混合气体,来得到乙烯丙烯共聚物。此处,专利文献1中对于在聚合前使预聚合催化剂与有机铝化合物以及给电子体进行预接触以及这些化合物的接触顺序并没有任何公开。

[0004] 在专利文献2(日本专利第2740503号)中公开了,使镁化合物与4价钛化合物反应,使其与多元羧酸酯反应,得到钛固体催化剂成分,使用所得到的钛固体催化剂成分与有机金属催化剂成分以及有机硅化合物使 α -烯烃进行预聚合,接下来使用预聚合后的固体催化剂成分使 α -烯烃聚合。在专利文献2的实施例2中公开了下述内容:使用含有钛、镁和邻苯二甲酸二异丁酯的钛催化剂成分与三乙基铝以及二苯基二甲氧基硅烷使丙烯预聚合,将所得到的预聚合催化剂与三乙基铝以及二苯基二甲氧基硅烷添加到含有丙烯的高压釜中,使丙烯聚合。此处,专利文献2中对于在聚合前使预聚合催化剂与有机铝化合物以及给电子体进行预接触以及这些化合物的接触顺序并没有任何公开。

[0005] 在专利文献3(日本专利第3984304号)中公开了,使含有镁、钛、卤素和给电子体的固体状钛催化剂成分与有机金属化合物催化剂成分以及有机硅化合物接触,得到接触物,使用由所得到的接触物与1,3-二醚化合物以及有机金属化合物催化剂成分形成的烯烃聚

合用催化剂来制造聚丙烯。在专利文献3的实施例1中公开了下述内容：使用由氯化镁、四氯化钛、邻苯二甲酸二异丁基酯形成的固体催化剂成分与三乙基铝以及二环戊基二甲氧基硅烷使丙烯预聚合，接着将所得到的预聚合催化剂与三乙基铝以及2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷装入到装填有丙烯的高压釜中，进行丙烯的聚合。此处，专利文献3中对于在聚合前使预聚合催化剂与有机铝化合物以及给电子体进行预接触以及这些化合物的接触顺序并没有任何公开。

[0006] 进一步地，在专利文献4(日本专利公报平7-23406号)中公开了下述方法：使用含有卤化镁与卤化钛的钛复合物与有机铝化合物使丙烯进行预聚合，接着使用所得到的固体催化剂成分与有机铝化合物催化剂成分以及有机硅化合物来制造丙烯聚合物。其中，在专利文献4的实施例1中公开了将预聚合催化剂与叔丁基甲基二甲氧基硅烷以及三乙基铝加入到高压釜中使丙烯进行聚合的内容。此处，在专利文献4中对于在聚合前使预聚合催化剂与有机铝化合物以及给电子体进行预接触以及这些化合物的接触顺序并没有任何公开。

[0007] 如此，关于在使用含有镁、钛、卤素和给电子体化合物的固体状钛催化剂成分时预先使丙烯进行预聚合的内容已广泛为人所知。但是，在将预聚合后的催化剂用于主聚合中时，使预聚合后的催化剂与有机铝化合物以及给电子体化合物相互预接触或对它们的接触顺序进行研究的现有技术文献尚不存在。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本专利第2637076号

[0011] 专利文献2：日本专利第2740503号

[0012] 专利文献3：日本专利第3984304号

[0013] 专利文献4：日本特公平7-23406号

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本发明涉及在催化剂的存在下使 α -烯烃进行聚合的方法，该催化剂由含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分、有机铝化合物、以及给电子体化合物形成；该方法的特征在于：在少量有机铝化合物的存在下使用该固体催化剂成分使 α -烯烃进行预聚合，得到预聚合催化剂，接着在 α -烯烃聚合前使所得到的预聚合催化剂与通过有机铝化合物与给电子体化合物的预先接触而得到的接触物进行预先接触，之后进行 α -烯烃的聚合。在使预聚合催化剂与有机铝化合物以及给电子体进行预先接触时，对于这些成分的接触顺序进行了研究，结果明确，若能避免预聚合催化剂与给电子体化合物分别以单独成分的形式进行接触的机会，则能够显著提高催化活性，且所得到的聚合物的性状优异。

[0016] 本发明的方式如下：

[0017] 1. 一种使用催化剂制造 α -烯烃聚合物的方法，该催化剂包含：(A)含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分；(B)有机铝化合物；以及(C)给电子体化合物，该方法的特征在于：

[0018] (1)在(A)成分与(B)成分的存在下使 α -烯烃进行预聚合；

[0019] (2)使所得到的预聚合催化剂与下述接触物接触,该接触物是使(B)成分与(C)成分预先接触而得到的;

[0020] (3)将与该接触物接触后的预聚合催化剂添加到装填有 α -烯烃的聚合反应容器中,进行 α -烯烃的聚合。

[0021] 2.如上述1所述的方法,其中,工序(2)的接触时间不超过20分钟。

[0022] 3.如上述1或2所述的方法,其中,(C)成分为有机硅化合物。

[0023] 4.一种使用催化剂制造 α -烯烃聚合物的方法,该催化剂包含:(A)含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分;(B)有机铝化合物;以及(C)给电子体化合物,该方法的特征在于:

[0024] (1)在(A)成分与(B)成分的存在下使 α -烯烃进行预聚合;

[0025] (2)使所得到的预聚合催化剂与(B)成分接触;

[0026] (3)将与(B)成分接触后的预聚合催化剂添加到装填有(C)成分与 α -烯烃的聚合反应容器中,进行 α -烯烃的聚合。

[0027] 5.如上述4所述的方法,其中,工序(2)的接触时间不超过20分钟。

[0028] 6.如上述4或5所述的方法,其中,(C)成分为有机硅化合物。

[0029] 以下详细说明本发明。

[0030] 解决课题的手段

[0031] 首先对本发明的 α -烯烃的聚合方法的第一方式进行说明。本发明涉及使用催化剂制造 α -烯烃聚合物的方法,该催化剂包含:(A)含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分;(B)有机铝化合物;以及(C)给电子体化合物,该方法的特征在于:(1)在(A)成分与(B)成分的存在下使 α -烯烃进行预聚合;(2)使所得到的预聚合催化剂与下述接触物接触,该接触物是使(B)成分与(C)成分预先接触而得到的;(3)将与该接触物接触后的预聚合催化剂添加到装填有 α -烯烃的聚合反应容器中,进行 α -烯烃的聚合。

[0032] 本发明中,要进行聚合的 α -烯烃可从乙烯以及碳原子数为3~20的 α -烯烃(例如丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯)等一般的 α -烯烃中广泛选择,本发明在丙烯的聚合中可发挥出特别显著的效果。

[0033] 本发明中所用的作为(A)成分的固体催化剂成分含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分。关于该固体催化剂成分,有大量现有技术文献提供了其制造方法。具体地说,该固体催化剂成分是通过使镁化合物与钛化合物以及给电子体化合物相互接触而得到的。例如,可利用下述(1)~(7)的方法等各种方法来得到本发明中使用的作为(A)成分的固体催化剂成分:(1)对于镁化合物或者镁化合物与给电子体化合物的配位化合物(錯化合物),在给电子体化合物、粉碎助剂等的存在下或不存在下进行粉碎、或者不粉碎,利用给电子体化合物和/或有机铝化合物或含卤素的硅化合物之类的反应助剂进行预处理、或者不进行预处理,使所得到的固体与反应条件下呈液相的钛化合物发生反应的方法;(2)使镁化合物的液态物与液态的钛化合物在给电子体化合物的存在下或不存在下发生反应,使固体状的钛复合物析出的方法;(3)使固体状的镁化合物与液态的钛化合物和给电子体化合物发生反应的方法;(4)使钛化合物进一步与上述(2)或(3)中得到的物质发生反应的方法;(5)使给电子体化合物和钛化合物进一步与上述(1)或(2)或(3)中得到的物质发生反应的方法;(6)在给电子体化合物、粉碎助剂等的存在下或不存在下、以及在钛化合物的存在下,

将镁化合物或者镁化合物与给电子体化合物的配位化合物粉碎,利用给电子体化合物和/或有机铝化合物或含卤素的硅化合物之类的反应助剂进行预处理、或者不进行预处理,对于所得到的固体利用卤素或卤化物或芳香族烃进行处理的方法;以及(7)对于上述(1)~(5)中得到的化合物利用卤素或卤化物或芳香族烃进行处理的方法。

[0034] 作为本发明中使用的固体催化剂成分(A)的制备中所用的钛化合物,通式:

[0035] [化1]

[0036] $Ti(OR)_gX_{4-g}$

[0037] (R为烷基,X为卤素, $0 \leq g \leq 4$)所表示的4价钛化合物为适宜的。更具体地说,可以举出: $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 等四卤化钛; $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O_{iso}C_4H_9)Br_3$ 等烷氧基三卤化钛; $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 等烷氧基二卤化钛; $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 等三烷氧基单卤化钛; $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_4$ 等四烷氧基钛等,其中优选为含卤素的钛化合物、特别为四卤化钛,尤其优选四氯化钛。

[0038] 作为本发明中使用的固体催化剂成分(A)的制备中所用的镁化合物,可以举出具有镁·碳键或镁·氢键的镁化合物,例如二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、二戊基镁、二己基镁、二癸基镁、乙基氯化镁、丙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、戊基氯化镁、丁基乙氧基镁、乙基丁基镁、丁基氢化镁等。这些镁化合物也可以与例如有机铝等的配位化合物的形式使用,并且可以为液态状态、也可以为固体状态。作为进一步适宜的镁化合物,可以举出:氯化镁、溴化镁、碘化镁、氟化镁之类的卤化镁;甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、异丙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁、辛氧基氯化镁之类的烷氧基卤化镁;苯氧基氯化镁、甲基苯氧基氯化镁之类的芳氧基(アリロキシ)卤化镁;乙氧基镁、异丙氧基镁、丁氧基镁、正辛氧基镁、2-乙基己氧基镁之类的烷氧基镁;苯氧基镁、二甲基苯氧基镁之类的芳氧基(アリロキシ)镁;月桂酸镁、硬脂酸镁之类的羧酸镁等。

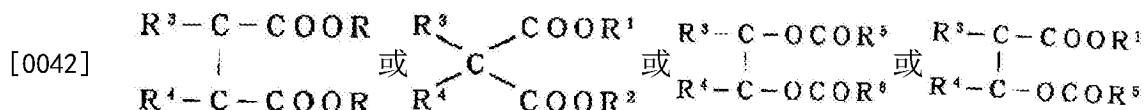
[0039] 本发明的固体催化剂成分(A)的制备中使用的给电子体化合物通常被称为“内部给电子体”。作为这样的给电子体化合物,可以举出:醇、酚类、酮、醛、羧酸、有机酸或无机酸的酯、醚、酰胺、酸酐之类的含氧给电子体;氨、胺、腈、异氰酸酯之类的含氮给电子体等。更具体地说,可以举出:甲醇、乙醇、丙醇、戊醇、己醇、辛醇、2-乙基己醇、十二烷醇、十八烷基醇、苯甲醇、苯乙醇、枯基醇、异丙基苯甲醇等碳原子数为1至18的醇类;苯酚、甲酚、二甲苯酚、乙基苯酚、丙基苯酚、枯基苯酚、壬基苯酚、萘酚等具有或不具有烷基的碳原子数为6至25的酚类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、苯乙酮、苯甲酮等碳原子数为3至15的酮类;乙醛、丙醛、辛醛、苯甲醛、甲苯甲醛、萘甲醛等碳原子数为2至15的醛类;甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丙酯、乙酸辛酯、乙酸环己酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、戊酸乙酯、硬脂酸乙酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丁烯酸乙酯、马来酸二丁酯、丁基丙二酸二乙酯、二丁基丙二酸二乙酯、环己烷羧酸乙酯、1,2-环己烷二羧酸二乙酯、1,2-环己烷二羧酸二-2-乙基己酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸苄酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、对甲氧基苯甲酸甲酯、对甲氧基苯甲酸乙酯、乙氧基苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、香豆素、苯酐、碳酸亚乙酯等包括优选包含在钛催化剂成分中的后述

酯在内的碳原子数为2至30的有机酸酯类；硅酸乙酯、硅酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷等无机酸酯类；乙酰氯、苯甲酰氯、甲基苯甲酰氯、对甲氧基苯甲酰氯、邻苯二甲酰二氯等碳原子数为2至15的酰卤类；甲醚、乙醚、异丙醚、丁醚、戊醚、四氢呋喃、苯甲醚、二苯基醚等碳原子数为2至20的醚类；2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-枯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-甲基环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对甲基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二丁氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷、1,1-双(甲氧基甲基)-环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四苯基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四氟环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-3,4-二环戊基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)茛、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3-二甲基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-4,5,6,7-四氢茛、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四氟茛、1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-3,6-二甲基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基-2-甲基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-4-环己基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-(3,3,3-三氟丙基)茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-三甲基甲硅烷基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-三氟甲基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基-4,5,6,7-四氢茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-甲基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-环戊基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-异丙基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-环己基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基-2-甲基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-7-苯基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-2-苯基茛、1,1-双(甲氧基甲基)-1H-苯并茛、1,1-双(甲氧基甲基)-1H-2-甲基苯并茛、9,9-双(甲氧基甲基)茛、9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四甲基茛、9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5,6,7-六氟茛、9,9-双(甲氧基甲基)-2,3-苯并茛、9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-

二苯并芴、9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二异丙基芴、9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氯芴、9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二环戊基芴、9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氟芴、9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4-四氢芴、9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化芴、9,9-双(甲氧基甲基)-4-叔丁基芴等1,3-二醚类;乙酰胺、苯甲酰胺、甲基苯甲酰胺等酰胺类;苯甲酸酐、邻苯二甲酸酐等酸酐;甲胺、乙胺、二乙胺、三丁胺、哌啶、三苄基胺、苯胺、吡啶、甲基吡啶、四甲基乙二胺等胺类;乙腈、苯甲腈、甲基苯腈等腈类;等等。这些给电子体化合物也可以2种以上合用。

[0040] 优选包含在固体催化剂成分中的给电子体化合物为酯,进一步优选为具有下述通式所表示的骨架的物质:

[0041] [化2]



[0043] (此处, R^1 为取代或非取代的烃基; R^2 、 R^5 、 R^6 为氢或者取代或非取代的烃基; R^3 、 R^4 为氢或者取代或非取代的烃基,优选其至少一方为取代或非取代的烃基。此外, R^3 与 R^4 可相互联结。作为上述 $R^1 \sim R^6$ 的取代的烃基,为包括N、O、S等杂原子的烃基,例如为具有C-O-C、COOR、COOH、OH、SO₃H、-C-N-C-、NH₂等基团的烃基。)

[0044] 它们之中,特别优选 R^1 、 R^2 的至少之一是碳原子数为2以上的烷基的二羧酸二酯(多元羧酸二酯)。

[0045] 对于作为多元羧酸二酯的优选具体例,可以举出:琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、甲基琥珀酸二乙酯、二异丙基琥珀酸二乙酯、 α -甲基戊二酸二异丁酯、丙二酸二丁基甲酯、丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二乙酯、异丙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、苯基丙二酸二乙酯、二乙基丙二酸二乙酯、烯丙基丙二酸二乙酯、二异丁基丙二酸二乙酯、二正丁基丙二酸二乙酯、马来酸二甲酯、马来酸单辛酯、马来酸二辛酯、马来酸二丁酯、丁基马来酸二丁酯、丁基马来酸二乙酯、 β -甲基戊二酸二异丙酯、乙基琥珀酸二烯丙酯、富马酸二-2-乙基己酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯、柠康酸二辛酯、柠康酸二甲酯等脂肪族多元羧酸酯;1,2-环己烷羧酸二乙酯、1,2-环己烷羧酸二异丁酯、四氢邻苯二甲酸二乙酯、降冰片烯二酸(ナジック酸)二乙酯之类的脂环族多元羧酸酯;邻苯二甲酸单乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸甲基乙酯、邻苯二甲酸单异丁酯、邻苯二甲酸单正丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸乙基异丁酯、邻苯二甲酸乙基正丁酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正庚酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二新戊酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸苄基丁酯、邻苯二甲酸二苯酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸二丁酯等芳香族多元羧酸酯;3,4-呋喃二甲酸等杂环多元羧酸酯等。

[0046] 此外,作为给电子体化合物可以使用多元羟基化合物酯,作为优选物的具体例,可以举出1,2-二乙酰氧基苯、1-甲基-2,3-二乙酰氧基苯、2,3-二乙酰氧基萘、乙二醇二新戊酸酯、丁二醇新戊酸酯等。

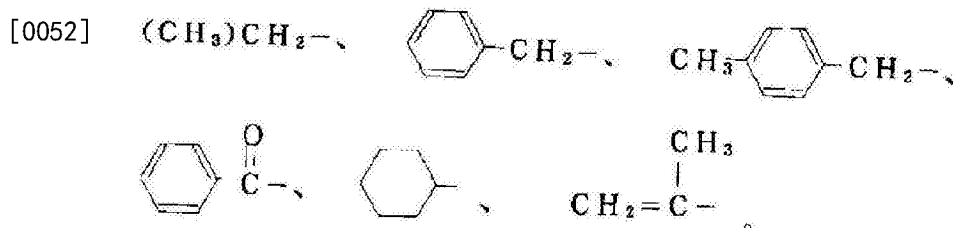
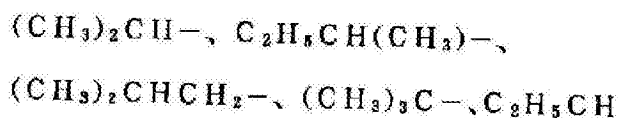
[0047] 作为可同样地优选用作给电子体化合物的羟基取代羧酸酯的示例,可以举出苯甲酰水杨酸乙酯、乙酰水杨酸异丁酯、乙酰水杨酸甲酯等。

[0048] 作为可负载在固体催化剂成分中的多元羧酸二酯的其它示例,可以举出己二酸二乙酯、己二酸二异丁酯、癸二酸二异丙酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二正辛酯、癸二酸二-2-乙基己酯等长链二羧酸酯类。

[0049] 这些多官能性酯中,优选具有上述通式骨架的物质,进一步优选邻苯二甲酸、马来酸、取代丙二酸等与碳原子数为2以上的醇的酯,特别优选邻苯二甲酸与碳原子数为2以上的醇的二酯。

[0050] 可负载在固体催化剂成分中的其它给电子体化合物为 $RCOOR'$ (R, R' 为具有或不具有取代基的烃基,至少任意之一为支链状(包括脂环状)或含有环的链状的基团)所表示的单羧酸酯。例如作为 R 和/或 R' ,可以为下述基团等:

[0051] [化3]



[0053] 只要 R 或 R' 的任意之一为上述那样的基团,另一个可以为上述基团,或者也可以为其它基团,例如为直链状、环状基团。

[0054] 具体地说,可示例出:二甲基乙酸、三甲基乙酸、 α -甲基丁酸、 β -甲基丁酸、甲基丙烯酸、苯甲酰基乙酸等的各种单酯;异丙醇、异丁醇、叔丁醇等醇的各种单羧酸酯。

[0055] 进一步地,作为给电子体化合物,还可以选择碳酸酯。具体地说,可以举出碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二异丙酯、苯基乙基碳酸酯、碳酸二苯酯等。

[0056] 作为构成固体催化剂成分的卤原子,可以举出氟、氯、溴、碘或它们的混合物,特别优选氯。

[0057] 作为本发明的方法中使用的(B)成分的有机铝化合物例如可以从下述物质中选择:三乙基铝、三丁基铝等三烷基铝;三异戊间二烯基铝之类的三烯基铝;二乙基乙氧基铝、二丁基丁氧基铝等二烷基烷氧基铝;乙基倍半乙氧基铝、丁基倍半丁氧基铝等烷基倍半烷氧基铝;以及具有以 $R^{1.5}Al(OR^2)_{0.5}$ 等表示的平均组成的被部分烷氧基化而成的烷基铝;二乙基氯化铝、二丁基氯化铝、二乙基溴化铝之类的二烷基卤化铝,乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝、乙基倍半溴化铝之类的烷基倍半卤化铝,乙基二氯化铝、丙基二氯化铝、丁基二溴化铝等之类的烷基二卤化铝等被部分卤化而成的烷基铝;二乙基氢化铝、二丁基氢化铝等二烷基氢化铝,乙基二氢化铝、丙基二氢化铝等烷基二氢化铝等被部分氢化而成的烷基铝;乙氧基氯化乙基铝、丁氧基氯化丁基铝、乙氧基溴化乙基铝等被部分烷氧基化和卤化而成的烷基铝;等等。

[0058] 作为本发明的方法中使用的(C)成分的给电子体化合物通常被称为“外部给电子体”。作为这样的给电子体化合物,优选使用有机硅化合物。作为优选的有机硅化合物,可以

举出例如：三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、叔戊基甲基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、双邻甲苯基二甲氧基硅烷、双间甲苯基二甲氧基硅烷、双对甲苯基二甲氧基硅烷、双对甲苯基二乙氧基硅烷、双乙基苯基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、叔己基(テキシル)三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、氯三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、2-降莰烷三甲氧基硅烷、2-降莰烷三乙氧基硅烷、2-降莰烷甲基二甲氧基硅烷、硅酸乙酯、硅酸丁酯、三甲基苯氧基硅烷、甲基三烯丙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基硅烷)、乙烯基三乙酰氧基硅烷、二甲基四乙氧基二硅氧烷等,特别优选乙基三乙氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、叔己基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、双对甲苯基二甲氧基硅烷、对甲苯基甲基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、2-降莰烷三乙氧基硅烷、2-降莰烷甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、硅酸乙酯等。

[0059] 本发明方法的特征在于,按以下顺序进行:

[0060] (1)在(A)成分与(B)成分的存在下使 α -烯烃进行预聚合;

[0061] (2)使所得到的预聚合催化剂与下述接触物接触,该接触物是使(B)成分与(C)成分预先接触而得到的;

[0062] (3)使用该与接触物接触后的预聚合催化剂进行 α -烯烃的聚合。

[0063] 首先,在作为(A)成分的固体催化剂成分与作为(B)成分的有机铝化合物的存在下使 α -烯烃进行预聚合。与主聚合时使用的(B)成分的量相比,此时所使用的(B)成分量为少量,通常相对于(A)成分中的Ti原子1mol,(B)成分为0.5mol~50mol、优选为1.0mol~20mol。在预聚合阶段,若(B)成分的量过多,则所得到的预聚合催化剂的保存性可能会降低,因而在本阶段在这样少量的(B)成分的存在下使用(A)成分进行 α -烯烃的预聚合。 α -烯烃的预聚合为在固体催化剂成分中形成作为其后 α -烯烃主聚合的开端的 α -烯烃链的工序。

[0064] 预聚合可通过间歇式、连续式等公知的方法进行,从能够使用高浓度的固体催化剂、并且能够对进行预聚合的 α -烯烃量进行控制的方面考虑,优选间歇式。此外,预聚合可在无溶剂下或惰性介质中进行,优选在惰性烃介质中进行的预聚合。作为这样的惰性烃溶剂,可以使用例如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等烃。预聚合在通常为40℃以下、优选为30℃以下、更优选为20℃以下进行。相对于固体催化剂1g,进行预聚合的 α -烯烃的量为0.5g~300g、优选为1g~100g、更优选为2g~30g。

[0065] 作为预聚合中使用的 α -烯烃,可示例出乙烯和碳原子数为3~20的 α -烯烃(例如丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯等),优选单

独使用丙烯、或使用丙烯与乙烯和/或少量的 α -烯烃。此外,在预聚合时,可根据需要使用氢作为分子量调节剂。

[0066] 接下来,使上述工序(1)中得到的预聚合催化剂与下述接触物接触,该接触物是使(B)成分与作为(C)成分的给电子体化合物预先接触而得到的。在(B)成分与(C)成分的接触中,对于其成分比,相对于(B)成分1mol,(C)成分为0.005mol~2.0mol、优选为0.01mol~1.0mol;接触在通常为50℃以下、优选为40℃以下、更优选为30℃以下进行。在接触时,也可在惰性溶剂中进行。该接触方法没有特别限定,例如可使用配管、金属容器、带搅拌机的金属容器等使各成分接触。

[0067] 在聚合体系外使预聚合催化剂与通过(B)成分与(C)成分的预先接触而得到的接触物进行预接触的时间(在本说明书中称为“预接触时间”)优选不超过20分钟。预接触时间特别优选为10分钟以下,也可以为1分钟以下、或者0.5分钟以下、0.25分钟以下等极短时的时间。进行该预聚合催化剂与通过(B)成分与(C)成分的预先接触而得到的接触物的接触的方法没有特别限定,在将接触物连续供给至主聚合反应器中的情况下,可在与反应器连接的配管内、或者金属制容器内、带搅拌机的金属制容器内进行。此时,通过改变配管的长度或容器内的停留时间,能够适宜调整上述预接触时间。

[0068] 对于与预聚合催化剂接触的(B)成分和(C)成分的量,相对于预聚合催化剂中所含有的Ti原子1mol,优选作为(B)成分30mol~3000mol、作为(C)成分0.03mol~3000mol,但也可根据所使用的(B)成分以及(C)成分的种类进行变化。本发明中,经历下述预接触工序是重要的,在该预接触工序中,使预聚合催化剂与通过(B)成分以及(C)成分的预先接触而得到的接触物在特定的预接触时间期间预先在聚合体系外进行接触;进行接触的各成分的比例可根据用途进行适宜变更。需要说明的是,(B)成分与(C)成分的接触、以及预聚合催化剂与该接触物的预接触时可以使用的惰性溶剂可以举出例如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等烃化合物。各成分的接触在通常为50℃以下、优选为40℃以下、更优选为30℃以下进行。

[0069] 将如此得到的预接触催化剂添加到装填有 α -烯烃的聚合反应体系内,进行 α -烯烃的主聚合。

[0070] 主聚合使用淤浆聚合法、气相聚合法、本体聚合法以及它们的组合的公知聚合法。主聚合可以为间歇式、半连续式、或者连续式的任意一种,在工业上使用的情况下,优选连续式。聚合温度为常温~150℃,优选为40℃~100℃。对于压力,通常在常压~10MPa下进行,优选为0.5MPa~60MPa。聚合时间通常为10小时以下,优选为10分钟至5小时。

[0071] 作为主聚合所使用的 α -烯烃,优选乙烯和碳原子数为3~20的 α -烯烃(例如丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯等),本发明在丙烯均聚物的制造、以及丙烯/ α -烯烃无规共聚物、或丙烯/ α -烯烃嵌段共聚物的制造中是特别适宜的。作为与丙烯的共聚中使用的丙烯以外的 α -烯烃,可以举出乙烯或1-丁烯等。此外,在主聚合时,可以使用氢作为分子量调节剂。

[0072] 利用本发明的方法,可提高聚合物的收率(即提高催化活性)。

[0073] 本发明的第二方式涉及一种使用催化剂制造 α -烯烃聚合物的方法,该催化剂包含:(A)含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分;(B)有机铝化合物;以及(C)给电子体化合物,该方法的特征在于:(1)在(A)成分与(B)成分的存在下使 α -

烯烃进行预聚合；(2)使所得到的预聚合催化剂与(B)成分接触；(3)将与(B)成分接触后的预聚合催化剂添加到装填有(C)成分与 α -烯烃的聚合反应容器中，进行 α -烯烃的聚合。

[0074] 本发明的第二方式与第一方式的不同之处在于，在工序(2)中，首先使预聚合催化剂仅与(B)成分进行预接触，进一步将工序(2)中得到的仅与(B)成分进行了预接触的预聚合催化剂添加到装填有(C)成分与 α -烯烃的聚合反应容器中，进行 α -烯烃的聚合。即，工序(1)中得到的预聚合催化剂在工序(2)中仅与(B)成分接触。本发明中，在开始 α -烯烃的主聚合之前，首先使预聚合催化剂与(B)成分在聚合体系外(例如，利用与反应器连接的配管内、或者金属制容器内、带搅拌机的金属制容器内或者聚合反应容器中具备的追添器等)进行预接触。预聚合催化剂与(B)成分在聚合体系外进行预接触的时间(预接触时间)优选不超过20分钟。预接触时间特别优选为10分钟以下，也可以为1分钟以下、或者0.5分钟以下、0.25分钟以下等极短时的时间。与本发明第一方式同样，在工序(1)的预聚合阶段，使用少量的(B)成分(优选相对于(A)成分中的Ti原子1mol，(B)成分为0.5mol~50mol、优选为1.0mol~20mol)进行预聚合。这是由于，在预聚合阶段，若(B)成分的量过多，则所得到的预聚合催化剂的保存性可能会降低。相对于预聚合催化剂中的Ti原子1mol，优选与预聚合催化剂接触的(B)成分的量30mol~3000mol，但也可根据所使用的(B)成分以及下面工序中使用的(C)成分的种类进行改变。本发明中，经历下述工序是重要的，在该工序中，使预聚合催化剂与(B)成分在特定的预接触时间期间预先在聚合体系外进行预接触；进行接触的各成分的比例可根据用途进行适宜变更。需要说明的是，预聚合催化剂与(B)成分的预接触时可以使用的惰性溶剂可以举出例如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等烃化合物。需要说明的是，相对于固体催化剂1g，进行预聚合的 α -烯烃的量为0.5g~300g、优选为1g~100g、更优选为2g~30g。

[0075] 将如此得到的预接触催化剂添加到装填有(C)成分(相对于工序(2)中进行接触的(B)成分1mol为0.005mol~2.0mol)与 α -烯烃的聚合反应体系内，进行 α -烯烃的主聚合。

[0076] 利用本发明的方法，可提高聚合物的收率(即提高催化活性)。

[0077] 发明效果

[0078] 利用本发明的方法，可提高 α -烯烃聚合物的收率，并且可长时间维持催化活性。由本发明的方法得到的 α -烯烃聚合物中微粉的存在比例小，因而能够减少微粉凝集所致的制造管线堵塞等故障，从而能够稳定地制造，并且加工特性优异。

附图说明

[0079] 图1为表示本发明的第一方式的聚合方法的工序的图。

[0080] 图2为表示本发明的第二方式的聚合方法的工序的图。

[0081] 图3为表示比较例的聚合方法的工序的图。

具体实施方式

[0082] 接下来对本发明第一方式的聚合方法进行具体说明。首先按照本领域技术人员公知的现有技术适当准备本发明中使用的(A)成分即含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分。

[0083] 接着使 α -烯烃与所准备的固体催化剂成分进行预聚合。在被惰性气体(例如氮、氩

等)置换后的反应容器中加入惰性溶剂(例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷等),进行冷却(40℃以下、优选为30℃以下、进一步优选为20℃以下)。向其中加入有机铝化合物(例如三乙基铝、三异丁基铝等)的惰性溶剂溶液,加入上面得到的作为(A)成分的固体催化剂成分。接下来将预聚合的 α -烯烃(乙烯、丙烯、1-丁烯等)供给至反应器内,进行 α -烯烃的预聚合。适当使用清洗溶剂对所得到的预聚合催化剂(固相)进行清洗,将清洗后的预聚合催化剂溶解在惰性溶剂中,可得到浆料状的预聚合催化剂。

[0084] 接下来,使作为(B)成分的有机铝化合物与作为(C)成分的给电子体化合物接触,然后使预聚合催化剂与通过该接触得到的接触物接触。在 α -烯烃的主聚合所使用的聚合反应容器(高压釜等)中安装用于使预聚合催化剂与有机铝以及给电子体化合物进行预接触的容器(例如优选为金属制造的追添器等,但只要具有能够使这些物质顺利地预接触、且能够将预接触催化剂供给至聚合反应容器中的功能,就可使用任何容器。)(下面称为“预接触容器”)。在安装的预接触容器中装入有机铝化合物(例如三乙基铝、三异丁基铝等)和给电子体化合物(例如二异丙基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷等)。向其中添加上面得到的预聚合催化剂浆料,使这些物质进行预接触20分钟以下、优选10分钟以下、进一步优选1分钟以下、最优选0.5分钟以下的时间。进行接触的温度通常为50℃以下、优选为40℃、更优选为30℃以下。

[0085] 接着进行 α -烯烃的主聚合。在利用惰性气体(优选氮、氩等)置换后的聚合反应容器中加入聚合的 α -烯烃(乙烯、丙烯、丁烯等),加热至室温以上、优选30℃以上。接下来对包含上面进行了预接触的预聚合催化剂的预接触容器进行加压,将预接触催化剂压入到聚合反应容器内。对聚合反应容器进行升温(升温根据 α -烯烃的种类而变化,通常为常温~150℃、优选为40℃~100℃),使 α -烯烃进行聚合。将未反应的 α -烯烃由聚合反应容器中排出,得到作为目的物的 α -烯烃聚合物。需要说明的是,为了得到所期望的分子量的 α -烯烃聚合物,也可以在聚合反应容器中适宜添加氢等。

[0086] 对于本发明的第二方式的聚合方法,其本质上与第一方式的聚合方法也是同样的。首先按照对于本领域技术人员来说为公知的现有技术适当准备作为本发明中使用的(A)成分即含有镁、钛、卤素和给电子体化合物作为必要成分的固体催化剂成分。

[0087] 接着使 α -烯烃与所准备的固体催化剂成分进行预聚合。在被惰性气体(例如氮、氩等)置换后的反应容器中加入惰性溶剂(例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷等),进行冷却(40℃以下、优选为30℃以下、进一步优选为20℃以下)。向其中加入有机铝化合物(例如三乙基铝、三异丁基铝等)的惰性溶剂溶液,加入上面得到的作为(A)成分的固体催化剂成分。接下来将预聚合的 α -烯烃(乙烯、丙烯、1-丁烯等)供给至反应器内,进行 α -烯烃的预聚合。适当使用清洗溶剂对所得到的预聚合催化剂(固相)进行清洗,将清洗后的预聚合催化剂溶解在惰性溶剂中,可得到浆料状的预聚合催化剂。

[0088] 接下来,使作为(B)成分的有机铝化合物与预聚合催化剂接触。在 α -烯烃的主聚合中使用的聚合反应容器(高压釜等)中安装用于使预聚合催化剂与有机铝进行预接触的容器(预接触容器)。在安装的预接触容器中装入有机铝化合物(例如三乙基铝、三异丁基铝等)。向其中添加上面得到的预聚合催化剂浆料,使这些物质进行预接触20分钟以下、优选10分钟以下、进一步优选1分钟以下、最优选0.5分钟以下的时间。

[0089] 接着进行 α -烯烃的主聚合。在利用惰性气体(优选氮、氩等)置换后的聚合反应容

器中加入聚合的 α -烯烃(乙烯、丙烯、丁烯等)和作为(C)成分的给电子体化合物(例如二异丙基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷等),加热至室温以上、优选30℃以上。接下来对含有上面预接触后的预聚合催化剂的预接触容器进行加压,将预接触催化剂压入到聚合反应容器内。对聚合反应容器进行升温(升温根据 α -烯烃的种类而变化,通常为常温~150℃、优选为40℃~100℃),使 α -烯烃聚合。将未反应的 α -烯烃由聚合反应容器中排出,得到作为目的物的 α -烯烃聚合物。需要说明的是,为了得到所期望的分子量的 α -烯烃聚合物,也可以在聚合反应容器中适宜添加氢等。

[0090] 利用上述本发明的聚合方法,能够以高聚合收率得到立构规整性高的 α -烯烃聚合物。所得到的 α -烯烃聚合物中微粉的存在比例小,因而加工特性特别优异。

[0091] 实施例

[0092] 下面举出实施例进一步说明本发明。需要说明的是,实施例中的各分析按以下方法进行。

[0093] [MFR]

[0094] 按照JIS K7210,在温度230℃、负荷21.18N的条件下进行测定。

[0095] [XI(二甲苯不溶分量)]

[0096] 在300mL烧瓶中装入聚合物试样2.5g和250mL邻二甲苯,在搅拌下在沸腾温度下溶解30分钟。接着将溶液自然冷却至100℃,之后将烧瓶放入25℃的恒温水槽中,使其为25℃,之后在经过1小时后进行过滤,使回收的滤液中的邻二甲苯蒸发,用留下的残渣的重量除以投入的聚合物试样的重量,将所得到的值乘以100,求出XI。

[0097] [聚合活性]

[0098] 使用岛津制作所株式会社制造的AA660,利用原子吸光法测定生成的聚合物样品中的镁含量,由原来的催化剂中含有的镁含量以每1g催化剂的聚合物聚合量的形式求出聚合活性。

[0099] [微粉量测定]

[0100] 使用Ro-Tap筛振荡机对聚合的聚合物进行筛分,根据重量求出通过了网孔125 μ 的金属制筛网的微粉量。

[0101] [实施例1]

[0102] (1)固体催化剂成分的制备

[0103] 按照日本特开平9-25316的实施例中记载的制备法制备固体催化剂成分。具体如下:

[0104] 在氮气气氛下、在120℃使无水氯化镁56.8g完全溶解在无水乙醇100g、出光兴产株式会社制造的凡士林油CP15N500ml和信越有机硅株式会社制造的硅油KF96500ml中。使用特殊机化工业株式会社制造的TK均相混合机,在120℃、3000转/分钟下对该混合物进行3分钟搅拌。在保持搅拌下、在不超过0℃的条件下输送至2升的无水庚烷中。将所得到的白色固体利用无水庚烷充分清洗,在室温下进行真空干燥。将所得到的MgCl₂·2.5C₂H₅OH的球状固体30g悬浮在无水庚烷200ml中。在0℃搅拌下利用1小时时间滴加四氯化钛500ml。接着开始加热,在为40℃时加入邻苯二甲酸二异丁酯4.96g,利用约1小时升温至100℃。在100℃反应2小时后,趁热过滤,获取固体部分。其后向该反应产物中加入四氯化钛500ml进行搅拌,之后在120℃反应1小时。反应终止后,再次趁热过滤,获取固体部分,利用60℃的己烷1升清

洗7次、利用室温的己烷1升清洗3次。将邻苯二甲酸二异丁酯： $C_6H_4(COOiC_4H_9)_2$ 27.8g一边维持温度 $0^{\circ}C$ 一边用约30分钟滴加到含有用于制备 $TiCl_4[C_6H_4(COOiC_4H_9)_2]$ 的四氯化钛19g的己烷1升的溶液中。滴加结束后升温至 $40^{\circ}C$ ，进行30分钟反应。反应终止后获取固体部分，利用己烷500ml清洗5次，得到作为目的物的固体催化剂成分。对该固体催化剂成分进行分析，结果钛含量和镁含量分别为2.3wt%和17.7wt%。

[0105] (2)预聚合催化剂的制备

[0106] 在氮气置换后的300mL的三口烧瓶中投入少量的氮，同时加入精制己烷100mL进行冷却，使三口烧瓶内的温度为 $10^{\circ}C$ 以下。接着按照三乙基铝的加入量为2.3mmol将作为有机铝化合物的三乙基铝的己烷溶液添加到三口烧瓶中，进一步将按照上述方法制备的固体催化剂成分500mg加入到三口烧瓶内。其后在 $10^{\circ}C$ 搅拌下将丙烯气体5g供给至三口烧瓶内，进一步静置90分钟，使丙烯完全反应。接着投入少量的氮，同时仅将三口烧瓶内的液相部分利用注射器除去，在残留的固相即预聚合催化剂中进一步加入精制己烷50mL，通过仅去除液相进行清洗，进行2次该清洗操作。向清洗后的预聚合催化剂中再次加入少量的精制己烷，制成浆料状态(3g/L)，保存在 $20^{\circ}C$ 。

[0107] (3)丙烯的聚合

[0108] 在氮气置换后的内容积3L的高压釜中投入少量的氮，同时安装追添器。将高压釜内利用丙烯气体置换后，在 $25^{\circ}C$ 下加入氢2400mL与丙烯18.5mol进行搅拌，升温至 $30^{\circ}C$ 。在投入了少量的氮的状态的追添器中装入三乙基铝4.9mmol、以及作为给电子体化合物的二异丙基二甲氧基硅烷1.0mmol。将上述制备的预聚合催化剂浆料2.5ml(以预聚合催化剂计为7.5mg)装入到追添器中，进行0.25分钟预接触。接着利用氮气将追添器内加压至4MPa，将预接触催化剂压入到高压釜内。将高压釜升温至 $70^{\circ}C$ ，进行60分钟的丙烯聚合。聚合终止后，排出未反应丙烯，得到聚丙烯。将所得到的聚丙烯在 $60^{\circ}C$ 下真空干燥16小时，按照上述方法进行MFR、 η_{sp}/c 、聚合活性的分析。

[0109] [实施例2~5]

[0110] 除了将预接触时间分别变为0.5分钟、3分钟、10分钟、20分钟以外，与实施例1同样地进行。

[0111] [实施例6]

[0112] 预聚合催化剂的制备与实施例1(1)~(2)同样地进行。接下来向氮气置换后的内容积为3L的高压釜中投入少量的氮，同时向高压釜内装入二异丙基二甲氧基硅烷1.0mmol、安装追添器。将高压釜内利用丙烯气体置换后，在 $25^{\circ}C$ 下加入氢2400mL与丙烯18.5mol，进行搅拌，升温至 $30^{\circ}C$ 。在投入有少量氮的状态的追添器中加入三乙基铝4.9mmol。将上述制备的预聚合催化剂浆料2.5ml(以预聚合催化剂计为7.5mg)装入到追添器中，进行0.5分钟预接触。接着利用氮气将追添器内加压至4MPa，将预接触催化剂压入到高压釜内。将高压釜升温至 $70^{\circ}C$ ，进行60分钟的丙烯聚合。聚合终止后，排出未反应丙烯，得到聚丙烯。将所得到的聚丙烯在 $60^{\circ}C$ 下真空干燥16小时，按照上述方法进行MFR、 η_{sp}/c 、聚合活性的分析。

[0113] [比较例1]

[0114] 预聚合催化剂的制备与实施例1(1)~(2)同样地进行。向氮气置换后的内容积为3L的高压釜中投入少量的氮，同时向高压釜内装入三乙基铝4.9mmol、安装追添器。将高压釜内利用丙烯气体置换后，在 $25^{\circ}C$ 下加入氢2400mL与丙烯18.5mol，进行搅拌，升温至 $30^{\circ}C$ 。

在投入有少量氮的状态的追添器中加入二异丙基二甲氧基硅烷1.0mmol,接着将上述制备的预聚合催化剂浆料2.5ml(以预聚合催化剂计为7.5mg)装入到追添器中,进行0.5分钟预接触。将追添器内利用氮气加压至4MPa,将预接触催化剂压入到高压釜内。将高压釜升温至70℃,进行60分钟的丙烯聚合。聚合终止后,排出未反应丙烯,得到聚丙烯。将所得到的聚丙烯在60℃下真空干燥16小时,按照上述方法进行MFR、XI、聚合活性的分析。

[0115] [实施例7~9]

[0116] 除了使预接触时间分别为0.25分钟、0.5分钟、3分钟、使聚合时间为180分钟以外,与实施例1同样地进行。

[0117] [比较例2]

[0118] 除了使聚合时间为180分钟以外,与比较例1同样地进行。

[0119] 将各实施例以及比较例的结果汇总于下述表1。

[0120]

[表 1] 丙烯的聚合

实施例	预接触方法	预接触时间 [分]	聚合时间 [分]	活性 [g-PP/g-催化剂]	XI [wt%]	MFR [g/10 分]	微粉量 [wt%]	活性提高率 [%]
1	①	0.25	60	31,100	98.3	8.6	0.009	34.6
2	①	0.5	60	31,300	98.4	9.0		35.5
3	①	3.0	60	28,200	98.3	8.4		22.1
4	①	10	60	27,700	98.3	7.1		19.9
5	①	20	60	27,700	98.4	7.1		19.9
6	②	0.5	60	30,900	98.2	8.3		33.8
比较例								
1	③	0.5	60	23,100	98.4	7.5	0.024	基准
实施例	预接触方法	预接触时间 [分]	聚合时间 [分]	活性 [g-PP/g-催化剂]	XI [wt%]	MFR [g/10 分]	微粉量 [wt%]	活性提高率 [%]
7	①	0.25	180	59,000	98.3	14.5	0.005	38.2
8	①	0.5	180	59,500	98.4	15.9		39.3
9	①	3.0	180	53,300	98.5	16.2		24.8
比较例								
2	③	0.5	180	42,700	98.3	16.5	0.021	基准

[0121] 根据本发明的第一和第二方式的方法,可知催化活性显著提高。特别是以比较例1为基准对于预接触时间相同(0.5分钟)的实施例2(第一方式)和实施例6(第二方式)的结果进行比较时,活性的提高率分别为35.5%、和33.8%。

[0122] 此外,实施例8是预接触时间为0.5分钟、聚合时间为180分钟的基于第一方式的方法,但以比较例2为基准,其活性的提高率为39.3%。由此,利用本发明的方法,即使聚合时间变长,也能够维持高催化活性。

[0123] 由本发明的方法制造得到的 α -烯烃聚合物中微粉的存在比例小。在实施例1和比较例1中,由于预接触时间不同,因为无法直接比较,但可知利用实施例1制造得到的 α -烯烃聚合物中的微粉的存在比例减小。同样地,若对实施例7与比较例2进行比较,则可知利用实施例7制造得到的 α -烯烃聚合物中的微粉的存在比例减小。即,利用本发明的方法制造得到的 α -烯烃聚合物能够减少微粉凝集所致的制造管线堵塞等故障,因而能够稳定地制造,并且可以说其加工特性特别优异。

预接触方法①

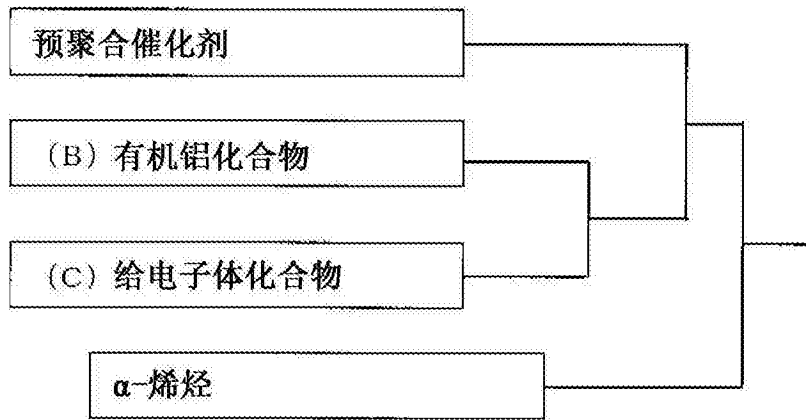


图1

预接触方法②



图2

预接触方法③

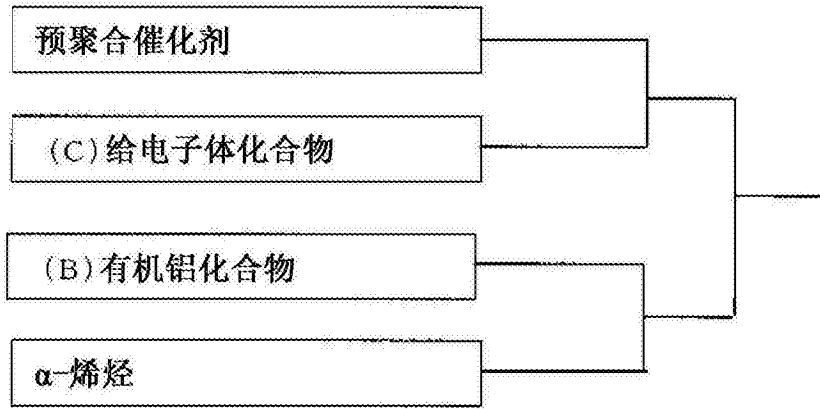


图3