



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207646 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201680007887.4

(22)申请日 2016.01.18

(30)优先权数据

2015-017403 2015.01.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/051281 2016.01.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/121551 JA 2016.08.04

(71)申请人 东邦钛株式会社

地址 日本神奈川县

(72)发明人 河野浩之 鱼住俊也 山田新吾

菅野利彦

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08F 4/658(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

烯烃类聚合用固体催化剂成分、烯烃类聚合
催化剂的制造方法和烯烃类聚合物的制造方法

(57)摘要

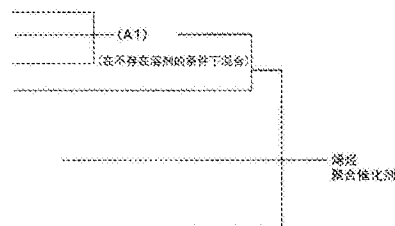
提供在包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子
性化合物、进而包含有机硅化合物的情况下,即
使在非活性气氛中制备聚合催化剂时也在聚合
处理时显示出优异催化活性,能制造立构规整
性、体积密度等优异的聚合物的烯烃类聚合用
固体催化剂成分。一种烯烃类聚合用固体催化
剂成分,其特征在于,其是由粉末状的固体成分
形成的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接
触而形成的,所述粉末状的固体成分是由镁化
合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合
物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和
醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸
酯结构的化合物接触而得到的,相对于催化
剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算
的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1
~15倍的摩尔量。

(A) 烯烃类聚合用固体催化剂成分

- (a) 镁化合物
- (b) 钛卤化物
- (c) 给电子性化合物
- (d) 乙烯基硅烷化合物

(B) 有机硅成分

(C) 外部给电子性化合物



1. 一种烯烃类聚合用固体催化剂成分,其特征在于,其是使由粉末状的固体成分形成的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,

所述粉末状的固体成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而得到的,

相对于催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

2. 根据权利要求1所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,所述给电子性化合物(c)为选自琥珀酸酯、马来酸酯、环己烯羧酸酯、醚羧酸酯、二碳酸酯、醚碳酸酯中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,所述乙烯基硅烷化合物(d)为下述通式(I)所示的化合物,



其中, R^1 为氢原子或碳数1~20的烃残基, X 为卤素原子, p 为1~4的数, q 为满足 $p+q \leq 4$ 的数, R^1 基存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同, X 存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同。

4. 根据权利要求1所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,所述乙烯基硅烷化合物(d)为下述通式(II)所示的化合物,



其中, R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢原子、选自碳数1~10的饱和烃化合物、碳数1~10的含卤素的饱和烃化合物、碳数6~20的芳香族烃化合物、碳数6~20的卤代芳香族烃化合物中的基团, R^2 、 R^3 和 R^4 彼此可以相同也可以不同。

5. 根据权利要求1所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其是使所述催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)在不存在有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)的条件下、在0~80°C的温度下接触1分钟以上而形成的。

6. 一种烯烃类聚合催化剂的制造方法,其特征不在于,使粉末状的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)在不存在有机铝化合物和外部给电子性化合物的条件下接触,接着,在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,

所述粉末状的催化剂成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而形成的,

相对于该催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

7. 一种烯烃类聚合物的制造方法,其特征不在于,使权利要求1~权利要求5中任一项所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,然后,进行烯烃类的聚合。

8. 根据权利要求7所述的烯烃类聚合物的制造方法,其中,所述非活性有机溶剂(Y)为选自链式饱和烃和脂环式烃中的一种以上。

9. 一种烯烃类聚合物的制造方法,其特征不在于,使权利要求1~权利要求5中任一项所

述的烯烃类聚合用固体催化剂成分在气体状的烯烃类的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触。

烯烃类聚合用固体催化剂成分、烯烃类聚合催化剂的制造方法和烯烃类聚合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃类聚合用固体催化剂成分、烯烃类聚合催化剂的制造方法和烯烃类聚合物的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,作为烯烃类聚合用催化剂,公知包含钛等过渡金属催化剂成分和铝等典型金属催化剂成分的固体催化剂。

[0003] 关于烯烃类聚合用催化剂,由于使用镁化合物作为载体的负载型催化剂的出现,聚合活性飞跃性增大,进而,通过添加酯化合物等给电子体,还能够由碳原子数3以上的 α -烯烃制造立构规整性高的聚合物。

[0004] 例如,专利文献1(日本特开昭57-63310号公报)中提出了如下方法:使用负载有邻苯二甲酸酯等给电子性化合物的固体状钛催化剂成分、作为催化助剂成分的有机铝化合物、以及具有至少一个Si-O-C键的有机硅化合物,使丙烯进行聚合的方法;包括上述专利文献在内的许多文献中,提出了使用邻苯二甲酸酯作为给电子性化合物,以高收率得到高立构规整性聚合物的方法。

[0005] 然而,作为邻苯二甲酸酯的一一种的邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸苄基丁基酯被规定为欧州的化学品的注册、评估、授权和限制(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals;即REACH)制度中的SVHC(非常高关注物质;即Substance of Very High Concern),从减少环境负荷的观点出发,向不使用SVHC物质的催化体系转换的需求正在高涨。

[0006] 作为未被视为SVHC监管对象的给电子性化合物,已知有使用了琥珀酸酯、马来酸酯、丙二酸酯、二醚等的固体催化剂成分。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭57-63310号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,使用了未被视为SVHC监管对象的给电子性化合物的固体催化剂成分均难以发挥与使用了邻苯二甲酸酯的固体催化剂成分同等的性能,因此,要求进一步的改良。尤其,存在在氮气气氛等非活性气体气氛下使固体催化剂成分与有机铝化合物和外部给电子性化合物接触的步骤的聚合设备中,使用了未被视为SVHC监管对象物质的给电子性化合物的固体催化剂成分存在显著降低活性的倾向。

[0012] 另外,烯烃类聚合催化剂中,作为给电子性化合物,广泛使用有机硅化合物等,但本发明人等进行了研究,结果判明,使用乙烯基硅烷化合物作为给电子性化合物时,在固体

催化剂成分或聚合催化剂的制造工序中进行减压干燥处理时容易挥发、消失,因此难以发挥期望的效果。

[0013] 这种状况下,本发明的目的在于,提供在包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物、进而包含乙烯基硅烷化合物的情况下,即使在非活性气氛中制备聚合催化剂时也在聚合处理时显示出优异的催化活性,能制造立构规整性、体积密度等优异的聚合物的烯烃类聚合用固体催化剂成分,并且提供烯烃类聚合催化剂的制造方法,进而提供使用烯烃类聚合用固体催化剂成分而简便且低成本地制造烯烃类聚合物的方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 为了解决上述技术问题,本发明人等反复进行了深入研究,结果发现通过如下的烯烃类聚合用固体催化剂成分能够解决上述技术问题,基于该见解完成了本发明,所述烯烃类聚合用固体催化剂成分是使由粉末状的固体成分形成的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,所述粉末状的固体成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而得到的,相对于催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

[0016] 即,本发明提供如下的技术方案。

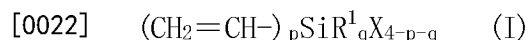
[0017] (1)一种烯烃类聚合用固体催化剂成分,其特征在于,其是使由粉末状的固体成分形成的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,

[0018] 所述粉末状的固体成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而得到的,

[0019] 相对于催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

[0020] (2)根据上述(1)所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,前述给电子性化合物(c)为选自琥珀酸酯、马来酸酯、环己烯羧酸酯、醚羧酸酯、二碳酸酯、醚碳酸酯中的至少一种。

[0021] (3)根据上述(1)或(2)所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,前述乙烯基硅烷化合物(d)为下述通式(I)所示的化合物,



[0023] (此处, R^3 为氢原子或碳数1~20的烃残基, X 为卤素原子, p 为1~4的数, q 为满足 $p+q \leq 4$ 的数, R^1 基存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同, X 存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同)。

[0024] (4)根据上述(1)~(3)中任一项所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,前述乙烯基硅烷化合物(d)为下述通式(II)所示的化合物,



[0026] (此处, R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢原子、选自碳数1~10的饱和烃化合物、碳数1~10的含卤素的饱和烃化合物、碳数6~20的芳香族烃化合物、碳数6~20的卤代芳香族烃化合物中的基团, R^2 、 R^3 和 R^4 彼此可以相同也可以不同)。

[0027] (5)根据上述(1)~(4)中任一项所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其是使前

述催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)在不存在有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)的条件下、在0~80℃的温度下接触1分钟以上而形成的。

[0028] (6)一种烯烃类聚合催化剂的制造方法,其特征在于,使粉末状的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)在不存在有机铝化合物和外部给电子性化合物的条件下接触,接着,在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,

[0029] 所述粉末状的催化剂成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而形成的,

[0030] 相对于该催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

[0031] (7)一种烯烃类聚合物的制造方法,其特征在于,使上述(1)~(5)中任一项所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,然后,进行烯烃类的聚合。

[0032] (8)根据上述(7)所述的烯烃类聚合物的制造方法,其中,前述非活性有机溶剂(Y)为选自链式饱和烃和脂环式烃中的一种以上。

[0033] (9)一种烯烃类聚合物的制造方法,其特征在于,使上述(1)~(5)中任一项所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分在气体状的烯烃类的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触。

[0034] 另外,本发明优选提供如下的技术方案。

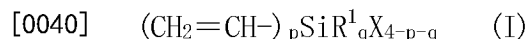
[0035] (1)'一种烯烃类聚合用固体催化剂成分,其特征在于,其是由粉末状的固体成分形成的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,

[0036] 所述粉末状的固体成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而得到的,

[0037] 相对于催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

[0038] (2)'根据上述(1)'所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,前述给电子性化合物(c)为选自琥珀酸酯、马来酸酯、环己烯羧酸酯、醚羧酸酯、二碳酸酯、醚碳酸酯中的至少一种。

[0039] (3)'根据上述(1)'所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,前述乙烯基硅烷化合物(d)为下述通式(I)所示的化合物,



[0041] (此处,R¹为氢原子或碳数1~20的烃残基,X为卤素原子,p为1~4的数,q为满足p+q≤4的数,R¹基存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同,X存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同)。

[0042] (4)'根据上述(1)'所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其中,前述乙烯基硅烷化合物(d)为下述通式(II)所示的化合物,



[0044] (此处,R²、R³和R⁴各自独立地为氢原子、选自碳数1~10的饱和烃化合物、碳数1~

10的含卤素的饱和烃化合物、碳数6~20的芳香族烃化合物、碳数6~20的卤代芳香族烃化合物中的基团, R^2 、 R^3 和 R^4 彼此可以相同也可以不同)。

[0045] (5)' 根据上述(1)'所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分,其是使前述催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)在不存在有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)的条件下、在0~80°C的温度下接触1分钟以上而形成的。

[0046] (6)' 一种烯烃类聚合催化剂的制造方法,其特征在于,使粉末状的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)在不存在有机铝化合物和外部给电子性化合物的条件下接触,接着,在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,

[0047] 所述粉末状的催化剂成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而形成的,

[0048] 相对于该催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

[0049] (7)' 一种烯烃类聚合物的制造方法,其特征在于,使上述(1)'~(5)'中任一项所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,然后,进行烯烃类的聚合。

[0050] (8)' 根据上述(7)'所述的烯烃类聚合物的制造方法,其中,前述非活性有机溶剂(Y)为选自链式饱和烃和脂环式烃中的一种以上。

[0051] (9)' 一种烯烃类聚合物的制造方法,其特征在于,使上述(1)'~(5)'中任一项所述的烯烃类聚合用固体催化剂成分在气体状的烯烃类的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触。

[0052] 发明的效果

[0053] 本发明的烯烃类聚合用固体催化剂成分是使粉末状的催化剂成分与少量的液体状的乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,因此该乙烯基硅烷化合物(d)不会使固体催化剂成分中的钛活性位点中毒,能够提高钛活性位点的稳定性。

[0054] 因此,在非活性气氛下制备具有固体催化剂成分(A)、有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)的聚合催化剂,所述固体催化剂成分(A)包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物,在与烯烃类接触时,能够抑制有机铝化合物(B)在钛活性位点的过剩反应,能够高度维持所得到的聚合物的立构规整性,并且发挥高的聚合活性。

[0055] 另外,本发明的烯烃类聚合用固体催化剂成分是使粉末状的催化剂成分与少量的液体状的乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,从而在固体催化剂成分的制备时或聚合催化剂制备时不需要减压干燥处理,能够抑制乙烯基硅烷化合物(d)的消失,因此能有效地发挥上述特性。

[0056] 因此,根据本发明,能够提供在包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物、进而包含有机硅化合物的情况下,即使在非活性气氛中制备聚合催化剂时也在聚合处理时显示出优异的催化活性,能制造立构规整性、体积密度等优异的聚合物的烯烃类聚合用固体催化剂成分,并且提供烯烃类聚合催化剂的制造方法,进而提供使用烯烃类聚合用固体催化剂成分而简便且低成本地制造烯烃类聚合物的方法。

附图说明

[0057] 图1为示出制备聚合催化剂的工序例的图。

具体实施方式

[0058] 首先,对本发明的烯烃类聚合用固体催化剂成分(以下,适宜地称为固体催化剂成分(A))进行说明。

[0059] 本发明的固体催化剂成分(A)的特征在于,其是使由粉末状的固体成分形成的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,所述粉末状的固体成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而得到的,相对于催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

[0060] 本发明的固体催化剂成分(A)中,作为镁化合物(a),可列举出选自二卤化镁、二烷基镁、卤化烷基镁、二烷氧基镁、二芳氧基镁、卤化烷氧基镁或脂肪酸镁等中的一种以上。

[0061] 这些镁化合物之中,优选二卤化镁、二卤化镁与二烷氧基镁的混合物、二烷氧基镁,特别优选二烷氧基镁,具体而言,可列举出二甲氧基镁、二乙氧基镁、二丙氧基镁、二丁氧基镁、乙氧基甲氧基镁、乙氧基丙氧基镁、丁氧基乙氧基镁等,特别优选二乙氧基镁。

[0062] 另外,上述二烷氧基镁可以是使金属镁在含卤素的有机金属等的存在下与醇反应而得到的。

[0063] 进而,作为上述二烷氧基镁,为颗粒状或粉末状,其形状可以为不规则形状或球状。例如,使用球状的二烷氧基镁时,容易得到具有良好颗粒形状和窄粒度分布的聚合物粉末,聚合操作时的生成聚合物粉末的处理操作性提高,容易解决由生成聚合物粉末中所含的微粉导致的聚合物的分离装置中的过滤器的堵塞等问题。

[0064] 上述二烷氧基镁可以单独使用或组合使用2种以上。

[0065] 另外,球状二烷氧基镁不一定必须为正球形状,也可以为椭圆形状或马铃薯形状。具体而言,关于颗粒形状,长轴直径L与短轴直径W之比(L/W)优选为3以下、更优选为1~2、进一步优选为1~1.5。

[0066] 进而,上述二烷氧基镁的平均粒径优选为1~200 μm 、更优选为5~150 μm 。

[0067] 上述二烷氧基镁为球状时,其平均粒径优选为1~100 μm 、更优选为5~80 μm 、进一步优选为10~60 μm 。

[0068] 另外,关于上述二烷氧基镁的粒度,优选的是,微粉及粗粉少,且粒度分布窄。

[0069] 具体而言,优选5 μm 以下的颗粒为20%以下、更优选5 μm 以下的颗粒为10%以下。另一方面,优选100 μm 以上的颗粒为10%以下、更优选100 μm 以上的颗粒为5%以下。

[0070] 进而,由D90/D10(此处,D90为以累积粒度计90%的粒径、D10为以累积粒度计10%的粒度。)表示其粒度分布时,优选为3以下、更优选为2以下。

[0071] 如上所述的球状的二烷氧基镁的制造方法例示于例如日本特开昭58-4132号公报、日本特开昭62-51633号公报、日本特开平3-74341号公报、日本特开平4-368391号公报、日本特开平8-73388号公报等。

[0072] 本发明的固体催化剂成分(A)中,作为钛卤化物(b),没有特别限制,可列举出选自四卤化钛和烷氧基卤化钛等中的一种以上。

[0073] 作为钛卤化物(b),优选为选自通式 $Ti(OR^2)_iX_{4-i}$ (式中, R^2 表示碳数1~4的烷基, X 表示卤素原子, i 为0以上且4以下的整数。)所示的四卤化钛或烷氧基卤化钛的组中的一种化合物。

[0074] 关于钛卤化物(b),具体而言,作为卤化钛,可例示出四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛等四卤化钛,作为烷氧基卤化钛,可例示出甲氧基三氯化钛、乙氧基三氯化钛、丙氧基三氯化钛、正丁氧基三氯化钛、二甲氧基二氯化钛、二乙氧基二氯化钛、二丙氧基二氯化钛、二正丁氧基二氯化钛、三甲氧基氯化钛、三乙氧基氯化钛、三丙氧基氯化钛、三正丁氧基氯化钛等。

[0075] 钛卤化物(b)之中,优选四卤化钛、更优选四氯化钛。

[0076] 本发明的固体催化剂成分(A)中,给电子性化合物(c)为具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物。

[0077] 给电子性化合物(c)优选为具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的有机化合物。

[0078] 给电子性化合物(c)具有酯基时,优选为具有1~3个酯残基的化合物,可列举出具有1个酯残基的单羧酸酯、具有2个酯残基的二羧酸二酯、具有3个以上酯残基的多元羧酸聚酯、具有1个酯残基和1个烷氧基的醚-羧酸酯、二醇酯、多元醇酯和取代亚苯基芳香族二酯等。

[0079] 上述之中,优选的是,醋酸酯、丙酸酯、苯甲酸酯、对甲苯甲酸酯、甲氧基苯甲酸酯等单羧酸酯、马来酸二酯、2,3-二烷基琥珀酸二酯、亚苄基丙二酸二酯、环己烷-1,2-二羧酸二酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二酯、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸二酯、3-甲基环己烷-1,2-二羧酸二酯、3,6-二苄基环己烷-1,2-二羧酸二酯、3-甲基-6-正丙基环己烷-1,2-二羧酸二酯等二羧酸二酯类、3-乙氧基-2-异丙基丙酸乙酯、3-乙氧基-2-异丁基丙酸乙酯、3-乙氧基-2-叔丁基丙酸乙酯、3-乙氧基-2-叔戊基丙酸乙酯、3-乙氧基-2-环己基丙酸乙酯、3-乙氧基-2-环戊基丙酸乙酯等醚-羧酸酯类、以及2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯、3,5-二异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯等二醇酯类,特别优选的可列举出选自马来酸二乙酯、亚苄基丙二酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、环己烷-1,2-二羧酸二乙酯、环己烷-1,2-二羧酸二正丙酯、环己烷-1,2-二羧酸二正丁酯、3-乙氧基-2-异丙基丙酸乙酯、3-乙氧基-2-叔丁基丙酸乙酯、3-乙氧基-2-叔戊基丙酸乙酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯、3,5-二异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯等中的一种以上。

[0080] 给电子性化合物(c)具有醚基时,优选具有1个醚基的化合物、具有苄结构的化合物、或者具有1~2个碳数3~7的烷基或环烷基的二醚结构的化合物,具体而言,可列举出选自甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚等单醚类、二苯醚、2,2-二烷基-1,3-二烷氧基丙烷、2,2-二环烷基-1,3-二甲氧基丙烷和9,9-双(甲氧基甲基)苄等二醚类中的一种以上。

[0081] 上述之中,特别优选的是,2-异丙基-2-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、9,9-双(甲氧基甲基)苄。

[0082] 给电子性化合物(c)具有碳酸酯基时,优选具有1~3个碳酸酯基的化合物,可列举

出具有1个碳酸酯基和1个烷氧基的碳酸酯-醚、具有1个碳酸酯基和1个酯残基的碳酸酯-酯、或具有1个碳酸酯基和1个羧基的化合物、具有2个碳酸酯基的二碳酸酯、具有3个以上碳酸酯基的聚碳酸酯等。其中,优选碳酸酯-醚、碳酸酯-酯和二碳酸酯,特别优选的是2-乙氧基乙基甲基碳酸酯、2-丙氧基乙基甲基碳酸酯、2-苄氧基乙基苯基碳酸酯、5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯基二碳酸酯。

[0083] 作为给电子性化合物(c),优选为选自琥珀酸酯、马来酸酯、环己烯羧酸酯、醚羧酸酯、二碳酸酯、醚碳酸酯中的一种以上。

[0084] 构成本发明的固体催化剂成分(A)的催化剂成分包含除邻苯二甲酸酯以外的(不具有邻苯二甲酸酯结构的)给电子性化合物(c),如后述那样,相对于催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,包含规定摩尔量的乙烯基硅烷化合物(d),从而在聚合处理时显示出优异的催化活性,能够制造立构规整性、体积密度等优异的聚合物。

[0085] 构成本发明的固体催化剂成分(A)的催化剂成分是使上述的镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而形成的。

[0086] 催化剂成分也可以是除了上述各成分之外还与聚硅氧烷接触而形成的。

[0087] 通过接触聚硅氧烷,能够容易地提高得到的聚合物的立构规整性或结晶性,进而能够容易地减少得到的聚合物的微粉。

[0088] 聚硅氧烷是主链具有硅氧烷键(-Si-O键)的聚合物,也统称为硅油,是指在25℃下具有 $0.02\sim 100\text{cm}^2/\text{s}$ (2~1000厘斯)的粘度的、在常温下为液态或粘稠状的链状、部分氢化、环状或改性聚硅氧烷。

[0089] 作为链状聚硅氧烷,可例示出二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷,作为部分氢化聚硅氧烷,可例示出氢化率10~80%的甲基氢聚硅氧烷,作为环状聚硅氧烷,可例示出六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、2,4,6-三甲基环三硅氧烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷,另外,作为改性聚硅氧烷,可例示出高级脂肪酸基取代二甲基硅氧烷、环氧基取代二甲基硅氧烷、聚亚氧烷基取代二甲基硅氧烷。这些之中,优选十甲基环五硅氧烷、及二甲基聚硅氧烷,特别优选十甲基环五硅氧烷。

[0090] 催化剂成分优选通过使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和给电子性化合物(c)、进而根据需要的聚硅氧烷在非活性有机溶剂的存在下接触而制备得到。

[0091] 作为上述非活性有机溶剂,优选溶解钛卤化物(b)且不溶解镁化合物(a)的溶剂,具体而言,可列举出选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、1,2-二乙基环己烷、甲基环己烯、十氢萘、矿物油等饱和烃化合物、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃化合物、邻二氯苯、二氯甲烷、1,2-二氯苯、四氯化碳、二氯乙烷等卤化烃化合物等中的一种以上。

[0092] 作为上述非活性有机溶剂,优选沸点为50~200℃左右的、在常温下为液态的饱和烃化合物或芳香族烃化合物,具体而言为选自己烷、庚烷、辛烷、乙基环己烷、矿物油、甲苯、二甲苯、乙基苯中的一种以上。

[0093] 作为催化剂成分的制备方法,例如可列举出:使镁化合物(a)和给电子性化合物(c)悬浮于非活性有机溶剂(沸点50~150℃的芳香族烃化合物等)而形成悬浊液,使由钛卤化物(b)和非活性有机溶剂(芳香族烃化合物等)形成的混合溶液与上述悬浊液接触来进行

反应的制备方法。

[0094] 另外,作为催化剂成分的制备方法,可列举出:使镁化合物(a)悬浮于钛卤化物(b)或非活性有机溶剂(芳香族烃化合物等),接着与给电子性化合物(c)和根据需要的钛卤化物(b)接触来进行反应的制备方法。

[0095] 本制备方法中,作为镁化合物(a),使用球状的镁化合物,从而能够得到球状且粒度分布狭窄的催化剂成分,作为其结果,能够得到具有同样形态的固体催化剂成分(A)。另外,即使不使用球状的镁化合物(a),通过例如使用喷雾装置而将溶液或悬浊液喷雾/干燥的所谓喷雾干燥法来形成颗粒,从而也同样能得到球状且粒度分布狭窄的催化剂成分。

[0096] 使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和给电子性化合物(c)与进一步根据需要的聚硅氧烷等接触来制备催化剂成分时,各成分的接触可以在非活性气体气氛下进行。

[0097] 具体而言,可以在非活性气体气氛下、去除水分等的状况下、在具备搅拌机的容器中,将各成分边搅拌边使其接触。

[0098] 关于接触温度,在单纯地接触并搅拌混合时、分散或悬浊地进行改性处理时,可以为室温附近的较低温区域,但在接触后进行反应而得到产物时,优选为40~130°C的温度区域,此时,优选在接触后保持相同温度地进行反应。

[0099] 上述温度不足40°C时,反应无法充分进行,作为其结果,所得到的固体催化剂成分难以发挥充分的性能,超过130°C时,所使用的溶剂的蒸发变得明显等,反应的控制变得困难。

[0100] 反应时间优选为1分钟以上、更优选为10分钟以上、进一步优选为30分钟以上。

[0101] 制备催化剂成分时的各成分的用量比根据制备法而不同,因此适当确定即可。

[0102] 制备催化剂成分时,相对于每1摩尔镁化合物(a),优选接触0.5~100摩尔的钛卤化物(b),更优选接触0.5~10摩尔,进一步优选接触1~5摩尔。

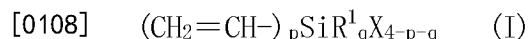
[0103] 另外,制备催化剂成分时,相对于每1摩尔镁化合物(a),优选接触0.01~10摩尔给电子性化合物(c),更优选接触0.01~1摩尔,进一步优选为0.02~0.6摩尔。

[0104] 制备催化剂成分时,使用聚硅氧烷的情况下,相对于每1摩尔镁化合物(a),优选接触0.01~100g聚硅氧烷,更优选接触0.05~80g,进一步优选接触1~50g。

[0105] 另外,制备催化剂成分时,相对于每1摩尔镁化合物(a),芳香族烃化合物等非活性有机溶剂的用量优选为0.001~500摩尔、更优选为0.001~70摩尔、进一步优选为0.005~50摩尔。

[0106] 本发明的固体催化剂成分(A)是使催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的。

[0107] 作为乙烯基硅烷化合物(d),可列举出下述通式(I)所示的化合物。



[0109] (此处,R¹为氢原子或碳数1~20的烃残基,X表示卤素原子,p表示1~4的数,q为满足p+q≤4的数,R¹基存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同,X存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同)

[0110] 通式(I)所示的化合物中,R¹为氢原子或碳数1~20的烃残基,R¹为烃基时,优选为碳数1~10的烃基、更优选为碳数1~5的烃基。

[0111] 通式(I)所示的化合物中,X为卤素原子,具体而言,可列举出氯原子等。

[0112] 通式(I)所示的化合物中,p为1~4的数,优选为1~3的数,更优选为1~2的数。

[0113] 通式(I)所示的化合物中,q为满足 $p+q \leq 4$ 的数。

[0114] 通式(I)所示的化合物中, R^1 基存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同,X存在多个的情况下,彼此可以相同也可以不同。

[0115] 作为乙烯基硅烷化合物(d),可列举出下述通式(II)所示的化合物等。

[0116] $(CH_2=CH-)SiR^2R^3R^4$ (II)

[0117] (此处, R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢原子、选自碳数1~10的饱和烃化合物、碳数1~10的含卤素的饱和烃化合物、碳数6~20的芳香族烃化合物、碳数6~20的卤代芳香族烃化合物中的基团, R^2 、 R^3 和 R^4 彼此可以相同也可以不同)

[0118] 通式(II)所示的化合物中, R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢原子、选自碳数1~10的饱和烃化合物、碳数1~10的含卤素的饱和烃化合物、碳数6~20的芳香族烃化合物、碳数6~20的卤代芳香族烃化合物中的基团。

[0119] 通式(II)所示的化合物中, R^2 、 R^3 和 R^4 为碳数1~10的饱和烃化合物时,优选为碳数1~5的饱和烃化合物、更优选为碳数1~2的饱和烃化合物。

[0120] 通式(II)所示的化合物中, R^2 、 R^3 和 R^4 为碳数1~10的含卤素的饱和烃化合物时,优选为碳数1~5的含卤素的饱和烃化合物、更优选为碳数1~2的含卤素的饱和烃化合物。

[0121] 通式(II)所示的化合物中, R^2 、 R^3 和 R^4 为碳数6~20的芳香族烃化合物时,优选为碳数6~10的芳香族烃化合物、更优选为碳数6~7的芳香族烃化合物。

[0122] 通式(II)所示的化合物中, R^2 、 R^3 和 R^4 为碳数6~20的卤代芳香族烃化合物时,优选为碳数6~10的卤代芳香族烃化合物、更优选为碳数6~7的卤代芳香族烃化合物。

[0123] 通式(II)所示的化合物中, R^2 、 R^3 和 R^4 彼此可以相同也可以不同。

[0124] 作为这种乙烯基硅烷化合物(d),具体而言,可列举出选自乙烯基硅烷、乙烯基甲基硅烷、乙烯基二甲基硅烷、乙烯基三甲基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基甲基氯硅烷、乙烯基二乙基氯硅烷、乙烯基三乙基硅烷、乙烯基二乙基甲基硅烷、乙烯基二甲基苯基硅烷、乙烯基苄基二甲基硅烷、乙烯基二甲基氯硅烷、二乙烯基二甲基硅烷、二乙烯基二乙基硅烷、二乙烯基二氯硅烷、三乙烯基甲基硅烷等中的一种以上。

[0125] 上述乙烯基硅烷化合物(d)之中,优选的是选自乙烯基硅烷、乙烯基三甲基硅烷、乙烯基三乙基硅烷、二乙烯基二甲基硅烷、二乙烯基二氯硅烷、二乙烯基二乙基硅烷、三乙烯基甲基硅烷和乙烯基三氯硅烷中的一种以上,特别优选选自乙烯基硅烷、乙烯基三甲基硅烷、乙烯基三乙基硅烷和乙烯基三氯硅烷中的一种以上。

[0126] 本发明的固体催化剂成分(A)是以相对于催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,乙烯基硅烷化合物(d)的摩尔量成为0.1~15倍的方式使催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,优选以乙烯基硅烷化合物(d)的摩尔量成为0.5~15倍的方式接触而形成,更优选以乙烯基硅烷化合物(d)的摩尔量成为1~15倍的方式接触而形成。

[0127] 本发明的固体催化剂成分(A)是使乙烯基硅烷化合物(d)在催化剂成分上进行接触,使乙烯基硅烷化合物(d)分散在催化剂成分的表面或内部而形成的。

[0128] 通过乙烯基硅烷化合物(d)的接触量在上述范围内,从而,尽管固体催化剂成分(A)包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物,但在制备聚合催化剂并供于聚合处理时,

也能够与使用邻苯二甲酸酯作为上述给电子性化合物的情况同样地，在高活性下制作高度维持了立构规整性的聚合物。

[0129] 本申请文件中，催化剂成分中所含的钛原子的含有率和镁原子的含有率是指根据 JIS 8311-1997“钛矿石中的钛定量方法”所述的方法（氧化还原滴定）测定的值。

[0130] 另外，本发明的固体催化剂成分 (A) 是如上所述以规定量接触乙烯基硅烷化合物 (d) 而形成的，从而在聚合催化剂的制备时不需要减压干燥处理，因此在使用所得到的聚合催化剂时，表现出优异的催化活性，能够有效地制造立构规整性、体积密度等优异的聚合物。

[0131] 构成本发明的固体催化剂成分 (A) 的钛原子、镁原子、卤素原子和给电子性化合物的含量只要在能发挥本发明的效果的范围内就没有特别限定。

[0132] 本发明的固体催化剂成分 (A) 优选含有 1.0~10 质量% 的钛原子，更优选含有 1.5~8 质量%，进一步优选含有 1.5~5 质量%。

[0133] 本发明的固体催化剂成分 (A) 优选含有 10~70 质量% 的镁原子，更优选含有 10~50 质量%，进一步优选含有 15~40 质量%，更进一步优选含有 15~25 质量%。

[0134] 本发明的固体催化剂成分 (A) 优选含有 20~90 质量% 的卤素原子，更优选为含有 30~85 质量%，进一步优选含有 40~80 质量%，更进一步优选含有 45~80 质量%。

[0135] 本发明的固体催化剂成分 (A) 优选含有总计 0.5~30 质量% 的给电子性化合物 (c)，更优选含有总计 1~25 质量%，进一步优选含有总计 2~20 质量%。

[0136] 本申请文件中，构成本发明的固体催化剂成分 (A) 的卤素原子的含量是指通过硝酸银滴定法测定的值，所述硝酸银滴定法是将固体催化剂成分用硫酸与纯水的混合溶液处理而制成水溶液后，分取规定量，用硝酸银标准溶液滴定卤素原子的方法，给电子性化合物的含有率是如下的值：将固体催化剂水解后，使用芳香族溶剂提取内部给电子体，对于该溶液通过气相色谱 FID (Flame Ionization Detector、氢焰电离检测器) 法进行测定而得到的值。

[0137] 作为使催化剂成分与乙烯基硅烷化合物 (d) 接触而制作本发明的固体催化剂成分 (A) 的方法，使用例如 V 型混合机等容器旋转型混合装置、具备搅拌机的槽或反应机等搅拌型混合装置、振动磨机或球磨机等混合粉碎装置，使催化剂成分与乙烯基硅烷化合物 (d) 接触即可。

[0138] 上述混合粉碎装置之中，容器旋转型混合装置从能够防止固体催化剂成分的颗粒破坏的观点出发是优选的。

[0139] 一直以来，由催化剂成分制备固体催化剂成分时，进行如下的操作：在非活性有机溶剂存在下使固体催化剂成分与乙烯基硅烷化合物接触，然后进行清洗、干燥，制备固体催化剂成分。

[0140] 然而，本发明人等进行了研究，结果判明了，通过清洗及干燥处理，固体催化剂成分上的乙烯基硅烷化合物的含量降低。

[0141] 与此相对，如上所述，使用混合粉碎装置等，使催化剂成分与乙烯基硅烷化合物 (d) 以干式进行接触混合，从而能够适当地在固体催化剂成分 (A) 上含有乙烯基硅烷化合物 (d)。

[0142] 催化剂成分与乙烯基硅烷化合物 (d) 的接触温度没有特别限制，优选为 0~80℃、

更优选为0~50℃。

[0143] 另外,催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)的接触时间没有特别限制,优选1分钟以上,更优选1分钟~10小时,进一步优选5分钟~5小时。

[0144] 上述接触混合时,优选在室温以上的温度下实施加热处理的同时进行处理。

[0145] 实施加热处理时,接触温度优选为30~80℃、更优选为30~50℃。另外,实施加热处理时,加热处理时间优选为1分钟以上、更优选为1分钟~5小时、进一步优选为5分钟~3小时。

[0146] 通过在实施加热处理的同时进行接触混合,能够使乙烯基硅烷化合物(d)更均匀地分散在固体催化剂成分(A)中。

[0147] 使催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触,制作本发明的固体催化剂成分(A)时,优选在不存在有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)的条件下使催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触。

[0148] 作为固体催化剂成分或聚合催化剂的制备方法,可列举出:使含有镁化合物和钛化合物的催化剂成分与有机硅化合物接触后,进一步与有机铝化合物接触来进行反应,然后进行清洗、干燥处理的方法。

[0149] 然而,本发明人等进行了研究,结果判明了,通过上述清洗和干燥处理,固体催化剂成分上的乙烯基硅烷化合物(d)的含量降低、或无法充分抑制由有机铝化合物(B)造成的聚合时的过剩反应。

[0150] 与此相对,如上所述,通过由催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)在不存在有机铝化合物(B)的条件下制备固体催化剂成分,从而能够在抑制钛活性位点上由有机铝化合物(B)造成的过剩反应的情况下制作固体催化剂成分。

[0151] 另外,通过在不存在外部给电子性化合物(C)的条件下使催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)接触,从而能够抑制由外部给电子性化合物(C)造成的固体催化剂成分中的钛活性位点上的中毒,能够高度维持所得到的聚合物的立构规整性,并且发挥高聚合活性。

[0152] 作为本发明的固体催化剂成分(A)的特别优选的制备方法,首先,使镁化合物(a)悬浮于沸点50~150℃的芳香族烃化合物,接着,使该悬浊液接触钛卤化物(b)后,进行反应处理。可列举出:在使上述悬浊液与钛卤化物(b)接触前或接触后,使1种或2种以上的除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物(c)在-20~130℃下接触,根据需要使聚硅氧烷接触,进行反应处理,从而制备催化剂成分的方法。上述制备方法中,理想的是,在使1种或2种以上的给电子性化合物接触前或接触后,在低温下进行熟化(aging)反应。

[0153] 通过将所得到的产物用烃化合物进行清洗(中间清洗),得到催化剂成分,接着,与乙烯基硅烷化合物(d)接触,从而能够得到固体催化剂成分(A)。

[0154] 将含有本发明的固体催化剂成分(A)的催化剂用于烯烃类的聚合时,作为构成成分的乙烯基硅烷化合物(d)不会使固体催化剂成分中的钛活性位点中毒,并且能够提高钛活性位点的稳定性。

[0155] 因此,存在在非活性气体气氛下使固体催化剂成分(A)、有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触的步骤的聚合中,能够抑制有机铝化合物(B)在钛活性位点上的过剩反应,能够高度维持所得到的聚合物的立构规整性,并且发挥高的聚合活性。

[0156] 另外,本发明的烯烃类聚合用固体催化剂成分是使粉末状的催化剂成分与少量的

液体状的乙烯基硅烷化合物(d)接触而形成的,从而在固体催化剂成分的制备时或聚合催化剂制备时不需要减压干燥处理,能够抑制乙烯基硅烷化合物(d)的消失,因此能够有效地发挥上述特性。

[0157] 因此,根据本发明,能够提供在包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物、进而包含有机硅化合物的情况下,即使在非活性气氛中制备聚合催化剂时也在聚合处理时显示出优异的催化活性,能够制造立构规整性、体积密度等优异的聚合物的烯烃类聚合用固体催化剂成分,并且提供使用该烯烃类聚合用固体催化剂成分而简便且低成本地制造烯烃类聚合物的方法。

[0158] 接着,对于本发明的烯烃类聚合催化剂的制造方法进行说明。

[0159] 本发明的烯烃类聚合催化剂的制造方法的特征在于,使粉末状的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物(d)在不存在有机铝化合物和外部给电子性化合物的条件下接触,接着,在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,

[0160] 所述粉末状的催化剂成分是使镁化合物(a)、钛卤化物(b)和作为给电子性化合物(c)的一种以上具有选自酯基、碳酸酯基和醚基中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而形成的,

[0161] 相对于该催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物(d)为0.1~15倍的摩尔量。

[0162] 本发明的烯烃类聚合催化剂的制造方法中,在制备本发明的固体催化剂成分后,接着在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触。

[0163] 本发明的烯烃类聚合催化剂的制造方法中,与本发明的固体催化剂成分的制备方法相对应的工序的详情如上所述,另外,作为使固体催化剂成分与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触的工序内容,如后述那样,可列举出在不存在烯烃类的条件下或在烯烃类的存在下进行接触的方式。

[0164] 接着,对于本发明的烯烃类聚合物的制造方法进行说明。

[0165] 本发明的烯烃类聚合物的制造方法的特征在于,使本发明的固体催化剂成分(A)在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,然后,进行烯烃类的聚合(以下将本制造方法适宜地称为本发明的聚合物的制法1)。

[0166] 另外,本发明的烯烃类聚合物的制造方法的特征在于,使本发明的固体催化剂成分(A)在气体状的烯烃类的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触(以下将本制造方法适宜地称为本发明的聚合物的制法2)。

[0167] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2包括聚合催化剂的制备处理和烯烃类的聚合处理。

[0168] 图1示出在本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中制备聚合催化剂的工序例。

[0169] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,作为有机铝化合物(B),没有特别限制,例如,可列举出下述通式(IV)所示的化合物。

[0170] $R^5_pAlQ_{3-t}$ (IV)

[0171] (式中, R^5 表示碳数1~6的烷基, R^5 存在多个的情况下,各 R^5 可以相同也可以不同, Q 表示氢原子、碳数1~6的烷氧基、或卤素原子, Q 存在多个的情况下,各 Q 可以相同也可以不

同, t 为 $0 < p \leq 3$ 的实数。)

[0172] 上述通式 (IV) 所示的化合物中, 作为 R^5 , 优选乙基、异丁基, 作为 Q , 优选氢原子、氯原子、溴原子, t 优选为 2 或 3、特别优选为 3。

[0173] 作为这种有机铝化合物 (B) 的具体例, 可列举出三乙基铝、二乙基氯化铝、三异丁基铝、溴化二乙基铝、氢化二乙基铝, 可以使用 1 种或 2 种以上。优选为三乙基铝、三异丁基铝。

[0174] 另外, 本发明的聚合物的制法 1 和聚合物的制法 2 中, 作为外部给电子性化合物 (C), 可列举出与上述催化剂成分的制备中使用的给电子性化合物 (C) 同样的物质, 其中, 优选选自碳酸酯类、醚类、酯类或有机硅化合物中的一种以上。

[0175] 外部给电子性化合物为碳酸酯类时, 作为碳酸酯类, 优选选自 2-乙氧基乙基苯基碳酸酯、2-苄氧基乙基苯基碳酸酯、2-乙氧基乙基-1-甲基碳酸酯中的一种以上。

[0176] 外部给电子性化合物为醚类时, 作为醚类, 优选 1,3-二醚, 特别优选 9,9-双(甲氧基甲基) 芴、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0177] 外部给电子性化合物为酯类时, 作为酯类, 优选苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯。

[0178] 作为上述有机硅化合物, 可列举出下述通式 (V) 所示的化合物。

[0179] $R^6_r Si (NR^7R^8)_s (OR^9)_{4-(r+s)}$ (V)

[0180] (式中, r 为 0 或 1~4 的整数, s 为 0 或 1~4 的整数, $r+s$ 为 0~4 的整数, R^6 、 R^7 或 R^8 为氢原子或者选自碳数 1~12 的直链状或支链状烷基、取代或未取代的环烷基、苯基、烯丙基和芳烷基中的任意基团, 任选含有杂原子, 彼此可以相同也可以不同。 R^7 与 R^8 任选键合而形成环形状, R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同也可以不同。另外, R^9 为选自碳数 1~4 的烷基、环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基和芳烷基中的任意基团, 任选含有杂原子。)

[0181] 通式 (V) 所示的化合物中, R^6 为氢原子或者选自碳数 1~12 的直链状或支链状烷基、取代或未取代的环烷基、苯基、烯丙基和芳烷基中的任意基团, 任选含有杂原子。

[0182] 作为 R^6 , 优选碳数 1~10 的直链状或支链状的烷基或碳数 5~8 的环烷基, 特别优选碳数 1~8 的直链状或支链状的烷基、碳数 5~8 的环烷基。

[0183] 通式 (V) 所示的化合物中, R^7 或 R^8 为氢原子或者选自碳数 1~12 的直链状或支链状烷基、取代或未取代的环烷基、苯基、烯丙基和芳烷基中的任意基团, 任选含有杂原子。

[0184] 作为 R^7 或 R^8 , 优选碳数 1~10 的直链状或支链状的烷基、碳数 5~8 的环烷基, 特别优选碳数 1~8 的直链或支链状的烷基、碳数 5~8 的环烷基。

[0185] 另外, R^7 与 R^8 任选键合而形成环形状, 此时, 形成环形状的 (NR^7R^8) 优选为全氢喹啉基、全氢异喹啉基。

[0186] 通式 (V) 所示的化合物中, R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同也可以不同。

[0187] 通式 (V) 所示的化合物中, R^9 为选自碳数 1~4 的烷基、环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基和芳烷基中的任意基团, 任选含有杂原子。

[0188] 作为 R^9 , 优选碳数 1~6 的直链状或支链状的烷基, 特别优选碳数 1~4 的直链状或支链状的烷基。

[0189] 作为这种有机硅化合物, 可列举出选自苯基烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷、苯基烷基烷氧基硅烷、环烷基烷氧基硅烷、环烷基烷基烷氧基硅烷、(烷基氨基) 烷氧基硅烷、烷基(烷基氨基) 烷氧基硅烷、烷基(烷基氨基) 硅烷、烷基氨基硅烷等中的一种以上。

[0190] 通式(V)中,作为s为0的有机硅化合物(B),优选选自二正丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基乙基二甲氧基硅烷、二正丁基二乙氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二环己基二乙氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、环己基乙基二甲氧基硅烷、环己基乙基二乙氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、环戊基甲基二甲氧基硅烷、环戊基甲基二乙氧基硅烷、环戊基乙基二乙氧基硅烷、环己基环戊基二甲氧基硅烷、环己基环戊基二乙氧基硅烷、3-甲基环己基环戊基二甲氧基硅烷、4-甲基环己基环戊基二甲氧基硅烷、3,5-二甲基环己基环戊基二甲氧基硅烷中的一种以上。

[0191] 通式(V)中,具体例示s为1~4的有机硅化合物时,可列举出选自(烷基氨基)三烷基硅烷、(烷基氨基)二烷基环烷基硅烷、(烷基氨基)烷基二环烷基硅烷、(烷基氨基)三环烷基硅烷、(烷基氨基)(二烷基氨基)二烷基硅烷、(烷基氨基)(二烷基氨基)二环烷基硅烷、双(烷基氨基)二烷基硅烷、双(烷基氨基)烷基环烷基硅烷、双(烷基氨基)二环烷基硅烷、双(烷基氨基)(二烷基氨基)烷基硅烷、双(烷基氨基)(二烷基氨基)环烷基硅烷、二(烷基氨基)二烷基硅烷、二(烷基氨基)烷基环烷基硅烷、二(烷基氨基)二环烷基硅烷、二(环烷基氨基)二烷基硅烷、二(环烷基氨基)烷基环烷基硅烷、二(环烷基氨基)二环烷基硅烷、三(烷基氨基)烷基硅烷、三(烷基氨基)环烷基硅烷、三(烷基氨基)烷基硅烷、三(烷基氨基)环烷基硅烷、三(环烷基氨基)烷基硅烷、三(环烷基氨基)环烷基硅烷、四(烷基氨基)硅烷、三(烷基氨基)二烷基氨基硅烷、三(环烷基氨基)二烷基氨基硅烷、双(二烷基氨基)双(烷基氨基)硅烷、二烷基氨基三(烷基氨基)硅烷、双(全氢异喹啉基)双(烷基氨基)硅烷、双(全氢喹啉基)双(烷基氨基)硅烷、双(环烷基氨基)双(烷基氨基)硅烷、四(烷基氨基)硅烷、三(烷基氨基)二烷基氨基硅烷、三(环烷基氨基)二烷基氨基硅烷、二(二烷基氨基)二(烷基氨基)硅烷、二烷基氨基三(烷基氨基)硅烷、二(烷基取代全氢异喹啉基)二(烷基氨基)硅烷、二(烷基取代全氢喹啉基)二(烷基氨基)硅烷、二(环烷基氨基)二(烷基氨基)硅烷、烷基(二烷基氨基)(烷基氨基)烷氧基硅烷、环烷基(二烷基氨基)(烷基氨基)烷氧基硅烷、乙烯基(二烷基氨基)(烷基氨基)烷氧基硅烷、烯丙基(二烷基氨基)(烷基氨基)烷氧基硅烷、芳烷基(二烷基氨基)(烷基氨基)烷氧基硅烷、二烷基(烷基氨基)烷氧基硅烷等中的一种以上。

[0192] 作为上述s为1~4的有机硅化合物,优选列举出选自乙基(叔丁基氨基)二甲氧基硅烷、环己基(环己基氨基)二甲氧基硅烷、乙基(叔丁基氨基)二甲氧基硅烷、双(环己基氨基)二甲氧基硅烷、双(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷、双(全氢喹啉基)二甲氧基硅烷、乙基(异喹啉基)二甲氧基硅烷、二乙基氨基三甲氧基硅烷、二乙基氨基三乙氧基硅烷等中的一种以上,特别优选为双(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷、二乙基氨基三甲氧基硅烷、或二乙基氨基三乙氧基硅烷。

[0193] 上述外部给电子性化合物(C)可以组合使用一种以上。

[0194] 本发明的聚合物的制法1中,使本发明的固体催化剂成分(A)在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触后进行烯烃类的聚合。

[0195] 作为上述非活性有机溶剂(Y),可列举出选自链式饱和烃和脂环式烃中的一种以上。

[0196] 具体而言,可列举出选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷、

乙基环己烷、1,2-二乙基环己烷、甲基环己烯、十氢萘、矿物油等饱和烃化合物、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃化合物、邻二氯苯、二氯甲烷、1,2-二氯苯、四氯化碳、二氯乙烷等卤代烃化合物等中的一种以上。

[0197] 作为上述非活性有机溶剂(Y),优选沸点为50~200℃左右的、在常温下为液态的芳香族烃化合物,具体而言为选自己烷、庚烷、辛烷、乙基环己烷、甲苯、二甲苯、乙基苯中的一种以上。

[0198] 在本发明的聚合物的制法1中,使本发明的固体催化剂成分(A)在非活性有机溶剂(Y)存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触后,进行烯烃类的聚合,在本发明的聚合物的制法2中,使本发明的固体催化剂成分(A)在气体状的烯烃类存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,进行烯烃类的聚合。

[0199] 烯烃类的聚合可以为烯烃类的均聚,也可以为共聚,可以为无规共聚,也可以为嵌段共聚。

[0200] 本发明的聚合物的制法1和制法2中,作为烯烃类,可列举出选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基环己烷等中的一种以上,特别优选丙烯。

[0201] 烯烃类的聚合可以为共聚,例如将丙烯与其它烯烃类共聚时,作为共聚的烯烃,为选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基环己烷等中的一种以上,尤其优选乙烯、1-丁烯。

[0202] 将丙烯与其它烯烃类共聚时,可列举出:以丙烯和少量乙烯作为共聚单体进行1阶段聚合的无规共聚;以及,在第一阶段(第一聚合槽)中进行丙烯的均聚,在第二阶段(第二聚合槽)或其以上的多个阶段(多段聚合槽)中进行丙烯与乙烯的共聚的、所谓丙烯-乙烯嵌段共聚。

[0203] 另外,特别是由丙烯的均聚向嵌段共聚转移时,为了防止最终产品中的凝胶生成,可以在聚合体系中添加醇类。作为醇类的具体例,可列举出乙醇、异丙醇等,用量相对于所得的催化剂成分(A)中的钛原子1摩尔优选为0.01~10摩尔、更优选为0.1~2摩尔。

[0204] 各成分的用量比只要不对本发明的效果造成影响就是任意的,没有特别限定,通常相对于成分(A)中的每1摩尔钛原子,以1~2000摩尔、优选50~1000摩尔的范围使用成分(B)。相对于每1摩尔成分(B),以0.002~10摩尔、优选0.01~2摩尔、特别优选0.1~0.5摩尔的范围使用成分(C)。

[0205] 在本发明的聚合物的制法1中,使本发明的固体催化剂成分(A)在非活性有机溶剂(Y)的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触后,进行烯烃类的聚合,在本发明的聚合物的制法2中,使本发明的固体催化剂成分(A)在气体状的烯烃类的存在下与有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)接触,进行烯烃类的聚合。

[0206] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,各成分的接触顺序是任意的,优选的是,在聚合体系内首先装入有机铝化合物(B),接着,装入外部给电子性化合物(C),然后使固体催化剂成分(A)接触。

[0207] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,无论在有机溶剂的存在下还是在不存在有机溶剂的条件下均能进行上述各成分的接触处理和烯烃类的聚合反应,但在本发明的聚合物的制法1中,至少在非活性有机溶剂(Y)的存在下进行各成分的接触处理和聚合反应。

[0208] 丙烯等烯烃类在气体和液体中的任一状态下供于聚合均可,但在本发明的聚合物的制法2中,至少在气体状的烯烃类的存在下进行烯烃类的聚合。

[0209] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,烯烃类的聚合温度优选为室温以上且200℃以下、更优选为室温以上且100℃以下。

[0210] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,烯烃类的聚合压力优选为10MPa以下、更优选为6MPa以下。

[0211] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,烯烃类可以通过连续聚合法进行聚合,也可以通过间歇式聚合法进行聚合。进而,聚合反应可以以1阶段进行,也可以以2阶段以上的多阶段进行。

[0212] 进而,本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,使用包含本发明的固体催化剂成分(A)、有机铝化合物(B)和外部给电子性化合物(C)的聚合催化剂来使烯烃进行聚合时(也称为“正式聚合”),为了进一步改善催化活性、立构规整性及生成的颗粒性状等,可以在正式聚合之前进行预聚合。

[0213] 预聚合时,可以使用与正式聚合同样的烯烃类或苯乙烯等单体。进行上述预聚合时,作为成为聚合对象的烯烃类,可以为正式聚合时使用的烯烃类的一部分,也可以为全部。

[0214] 具体而言,在烯烃类的存在下使本发明的固体催化剂成分(A)、有机铝化合物(B)或外部给电子性化合物(C)接触,进行预聚合,从而相对于每1g本发明的固体催化剂成分(A)得到0.1~100g的聚烯烃,然后,进一步使有机铝化合物(B)或外部给电子性化合物(C)接触,形成催化剂,进行正式聚合。

[0215] 进行预聚合时,各成分及单体的接触顺序是任意的,在预聚合体系内首先装入有机铝化合物(B),接着使本发明的固体催化剂成分(A)接触,然后使丙烯等一种以上的烯烃类接触。预聚合温度没有特别限制,优选为-10℃~70℃、更优选为0℃~50℃。

[0216] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,使本发明的固体催化剂成分(A)、有机铝化合物(B)或外部给电子性化合物(C)接触,进行正式聚合或预聚合等聚合反应时,作为气氛,可以为非活性气体气氛或丙烯等成为聚合对象的烯烃类的气体气氛中的任一者。

[0217] 本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,作为固体催化剂成分使用本发明的固体催化剂成分(A),因此即使在非活性气氛中制备聚合催化剂,并使用该聚合催化剂进行聚合处理时,也显示出与使用包含邻苯二甲酸酯作为给电子体的催化剂的情况同样的催化活性,能够制造立构规整性、体积密度、氢调敏感性等优异的聚合物,并且能够使用该烯烃类聚合用固体催化剂成分而简便且低成本地制造烯烃类聚合物。

[0218] 另外,本发明的聚合物的制法1和聚合物的制法2中,作为固体催化剂成分使用本发明的固体催化剂成分(A),本发明的固体催化剂成分(A)包含规定量的给电子性化合物(c),因此即使省去催化剂制造后的减压干燥处理,包含该固体催化剂成分的聚合催化剂也显示出优异的催化活性,能够制造立构规整性、体积密度、氢调敏感性等优异的聚合物。

[0219] 根据本发明,能够提供使用如下的烯烃类聚合用固体催化剂成分而简便且低成本地制造烯烃类聚合物的方法,所述烯烃类聚合用固体催化剂成分包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物,即使在非活性气氛中制备聚合催化剂时也在聚合时显示出与使用包含邻苯二甲酸酯的催化剂的情况同样的催化活性,能够制造立构规整性、体积密度等优异的

聚合物。

[0220] 实施例

[0221] 以下,将本发明的实施例和比较例进行对比并具体说明,本发明不受以下的实施例和比较例的限制。

[0222] 需要说明的是,以下的实施例和比较例中,催化剂成分中或固体催化剂成分中的钛含量是指根据JIS 8311-1997“钛矿石中的钛定量方法”所述的方法(氧化还原滴定)测定的值。

[0223] (实施例1)

[0224] <催化剂成分的制备>

[0225] 向具备搅拌机且用氮气充分置换的容量500ml的圆底烧瓶中装入二乙氧基镁20g及甲苯60ml,制成悬浊状态。

[0226] 接着,将该悬浊液添加于预先装填在具备搅拌机且用氮气充分置换的容量500ml的圆底烧瓶中的甲苯50ml及四氯化钛40ml的溶液中,制成悬浊液。接着,使该悬浊液在-6℃下反应1小时后,添加1-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯7.0ml,进而升温至100℃,然后,边搅拌边进行2小时反应处理。反应结束后,取出上清液,追加四氯化钛40ml,进一步在100℃下反应2小时,将所得到的反应产物用100℃的甲苯150ml清洗4次,进而用40℃的正庚烷150ml清洗6次,得到催化剂成分。

[0227] 固液分离后,测定所得到的催化剂成分中的钛含量,结果为2.9质量%。

[0228] <固体催化剂成分的制备>

[0229] 将上述颗粒状的催化剂成分10g和乙烯基三甲基硅烷4.4ml在氮气气氛下导入至V形混合器(筒井理化学器械株式会社制造、Transparent Micro V-Mixer)中,在氮气气氛下、在干式状态下、在23℃下以30rpm旋转混合5分钟,得到固体催化剂成分(A1)。此时,乙烯基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比(乙烯基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计为5。

[0230] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0231] 向用氮气完全置换的内容积2.0升的带搅拌机的高压釜中装入三乙基铝1.32mmol、二异丙基二甲氧基硅烷(DIPDMS)0.13mmol、以及以钛原子计为0.0026mmol的上述固体催化剂成分(A1),在氮气气氛下使它们彼此接触,形成聚合用催化剂。

[0232] 然后,装入氢气1.5升、液化丙烯1.4升,在20℃下进行5分钟预聚合,然后升温,在75℃下进行1小时聚合反应。通过以下的方法测定此时的每1g固体催化剂成分的聚合活性、生成聚合物中的对二甲苯可溶物(XS)的比例、生成聚合物的熔体流动速率的值(MFR)、生成的聚合物的体积密度(BD)。将结果示于表1。

[0233] <每1g固体催化剂成分的聚合活性>

[0234] 对于每1g固体催化剂成分的聚合活性,通过下述式求出。

[0235] 聚合活性(g-pp/g-催化剂) = 聚合物的质量(g) / 固体催化剂成分的质量(g)

[0236] <聚合物的二甲苯可溶物(XS)的测定>

[0237] 向具备搅拌装置的烧瓶内装入4.0g的聚合物(聚丙烯)和200ml的对二甲苯,将外部温度设为二甲苯的沸点以上(约150℃),从而在将烧瓶内部的对二甲苯的温度维持在沸点以下(137~138℃)的条件下用2小时将聚合物溶解。然后,用1小时将液温冷却至23℃,将

不溶解成分与溶解成分过滤分离。采集上述溶解成分的溶液,通过加热减压干燥而蒸馏去除对二甲苯,将所得到的残留物作为二甲苯可溶物(XS),将其质量以相对于聚合物(聚丙烯)的相对值(质量%)的形式求出。

[0238] <聚合物的熔融流动性(MFR)>

[0239] 表示聚合物的熔融流动性的熔体流动速率(MFR)根据ASTM D 1238、JIS K 7210测定。

[0240] <聚合物的体积密度(BD)>

[0241] 聚合物的体积密度(BD)根据JIS K6721测定。

[0242] (实施例2)

[0243] <催化剂成分和固体催化剂成分的制备>

[0244] 除了使用相同摩尔的5-叔丁基-1,2-亚苯基二乙基碳酸酯来代替1-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯7.0ml之外,与实施例1同样操作,制备催化剂成分和固体催化剂成分(A2)。需要说明的是,测定所得到的催化剂成分中的钛含量,结果为2.8质量%。

[0245] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0246] 使用固体催化剂成分(A2)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDMS)来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,与实施例1同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0247] (实施例3)

[0248] <催化剂成分和固体催化剂成分的制备>

[0249] 除了使用相同摩尔的2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯来代替1-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯7.0ml之外,与实施例1同样操作,制备催化剂成分和固体催化剂成分(A3)。测定所得到的催化剂成分中的钛含量,结果为3.2质量%。

[0250] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0251] 使用固体催化剂成分(A3)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,与实施例1同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0252] (实施例4)

[0253] <催化剂成分的制备>

[0254] 除了使用相同摩尔的3-乙氧基-2-叔丁基丙酸乙酯来代替1-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯7.0ml之外,在与实施例1同样的条件下进行催化剂成分的制备。测定所得到的催化剂成分中的钛含量,结果为2.7质量%。

[0255] <固体催化剂成分的制备>

[0256] 除了使用相同摩尔的二甲基二乙烯基硅烷来代替乙烯基三甲基硅烷之外,与实施例1同样操作,制备固体催化剂成分(A4)。

[0257] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0258] 除了使用固体催化剂成分(A4)来代替固体催化剂成分(A1)之外,与实施例1同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0259] (实施例5)

[0260] <催化剂成分的制备>

[0261] 除了使用相同摩尔的2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷来代替1-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯7.0ml之外,与实施例1同样地制备催化剂成分。测定所得到的催化剂成分中的钛含量,结果为3.2质量%。

[0262] <固体催化剂成分的制备>

[0263] 使用甲基三乙烷基硅烷来代替乙烷基三甲基硅烷,将乙烷基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比替换成以摩尔比计为2,除此之外,与实施例1同样地制备固体催化剂成分(A5)。

[0264] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0265] 使用固体催化剂成分(A5)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,与实施例1同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0266] (实施例6)

[0267] <催化剂成分和固体催化剂成分的制备>

[0268] 催化剂成分的制备时,使用相同摩尔的2-苄氧基乙基苯基碳酸酯来代替1-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯7.0ml,除此之外,与实施例1同样地制备催化剂成分后,与实施例1同样地制备固体催化剂成分(A6)。测定所得到的固体催化剂成分中的钛含量,结果为2.8质量%。

[0269] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0270] 使用固体催化剂成分(A6)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDMS)来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,与实施例1同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0271] (实施例7)

[0272] 变更三甲基乙烷基硅烷的添加量,使得乙烷基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比(乙烷基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计成为1,除此之外,与实施例6同样地进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0273] (实施例8)

[0274] 变更三甲基乙烷基硅烷的添加量,使得乙烷基硅烷化合物量与固体成分中所含的钛原子量之比(乙烷基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计成为2,除此之外,与实施例6同样地进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0275] (实施例9)

[0276] 变更三甲基乙烷基硅烷的添加量,使得乙烷基硅烷化合物量与固体成分中所含的钛原子量之比(乙烷基硅烷化合物量/固体成分中所含的钛原子量)以摩尔比计成为15,除此之外,与实施例6同样地进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0277] (比较例1)

[0278] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烷基三甲基硅烷之外,在与实施例1同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所

得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0279] (比较例2)

[0280] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例2同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0281] (比较例3)

[0282] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例3同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0283] (比较例4)

[0284] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例4同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0285] (比较例5)

[0286] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例5同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0287] (比较例6)

[0288] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例6同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0289] (比较例7)

[0290] <催化剂成分和固体催化剂成分的制备>

[0291] 在催化剂成分的制备时使用相同摩尔的邻苯二甲酸二正丁酯来代替1-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯7.0ml,另外,在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷,除此之外,与实施例1同样地制备催化剂成分和固体催化剂成分(A7)。测定所得到的固体催化剂成分中的钛含量,结果为2.4质量%。

[0292] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0293] 使用固体催化剂成分(A7)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,在与实施例1同样的条件下进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0294] (比较例8)

[0295] 变更三甲基乙烯基硅烷的添加量,使得乙烯基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比(乙烯基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计成为0.05,除此之外,与实施例1同样操作,进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0296] (比较例9)

[0297] 变更三甲基乙烯基硅烷的添加量,使得乙烯基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比(乙烯基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计成为

30,除此之外,与实施例3同样操作,进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0298] (实施例10)

[0299] <催化剂成分的制备>

[0300] 向具备搅拌机且用氮气充分置换的容量500ml的圆底烧瓶中装入二乙氧基镁20g及甲苯60ml,制成悬浊状态。接着,将该悬浊液添加于预先装填在具备搅拌机且用氮气充分置换的容量500ml的圆底烧瓶中的甲苯50ml及四氯化钛40ml的溶液中,制成悬浊液。接着,使该悬浊液在-6℃下反应1小时后,添加2-乙氧基乙基-1-甲基碳酸酯2.3ml和2-异丙基2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷0.9ml,进而升温至100℃,然后,边搅拌边进行2小时反应处理。反应结束后,取出上清液,用90℃的甲苯150ml清洗4次。将向所得到的反应产物中加入四氯化钛20ml和甲苯100ml,升温至100℃,使其反应15分钟的处理进行4次,然后用40℃的正庚烷150ml清洗6次,得到催化剂成分。

[0301] 固液分离后,测定所得到的催化剂成分中的钛含量,结果为2.7质量%。

[0302] <固体催化剂成分的制备>

[0303] 将颗粒状的催化剂成分10g和乙烯基三甲基硅烷4.4ml在氮气气氛下导入至V形混合器(筒井理化学器械株式会社制造、Transparent Micro V-Mixer)中,在氮气气氛下、在干式状态下、在23℃下以30rpm旋转混合5分钟,得到固体催化剂成分(A10)。此时,乙烯基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比(乙烯基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计为5。

[0304] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0305] 使用固体催化剂成分(A10)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,与实施例1同样地实施聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0306] (实施例11)

[0307] 变更三甲基乙烯基硅烷的添加量,使得乙烯基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比(乙烯基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计成为10,除此之外,与实施例10同样操作,进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0308] (实施例12)

[0309] <催化剂成分和固体催化剂成分的制备>

[0310] 除了使用相同摩尔的二氯二乙烯基硅烷来代替乙烯基三甲基硅烷之外,与实施例10同样操作,制备催化剂成分,接着制备固体催化剂成分(A12)。

[0311] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0312] 除了使用固体催化剂成分(A12)来代替固体催化剂成分(A1)之外,与实施例10同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0313] (实施例13)

[0314] <催化剂成分和固体催化剂成分的制备>

[0315] 除了使用相同摩尔的2-乙氧基乙基-1-乙基碳酸酯来代替2-乙氧基乙基-1-甲基碳酸酯2.3ml之外,与实施例10同样操作,制备催化剂成分,接着制备固体催化剂成分

(A13)。测定所得到的固体催化剂成分中的钛含量,结果为2.6质量%。

[0316] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0317] 使用固体催化剂成分(A13)来代替固体催化剂成分(A1),变更三甲基乙烯基硅烷的添加量,使得乙烯基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比(乙烯基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计成为0.5,除此之外,与实施例10同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0318] (实施例14)

[0319] <催化剂成分和固体催化剂成分的制备>

[0320] 除了使用相同摩尔的1-环己烯-1,2-二羧酸二乙酯来代替2-异丙基2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷0.9ml之外,与实施例10同样操作,制备催化剂成分和固体催化剂成分(A14)。测定所得到的固体催化剂成分中的钛含量,结果为1.6质量%。

[0321] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0322] 使用固体催化剂成分(A14)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的二环戊基二甲氧基硅烷来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,与实施例10同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0323] (实施例15)

[0324] <催化剂成分和固体催化剂成分的制备>

[0325] 除了使用相同摩尔的2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯来代替2-乙氧基乙基-1-甲基碳酸酯2.3ml之外,与实施例10同样操作,制备催化剂成分和固体催化剂成分(A15)。测定所得到的固体催化剂成分中的钛含量,结果为3.0质量%。

[0326] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0327] 使用固体催化剂成分(A15)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的二环戊基二甲氧基硅烷来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,与实施例10同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0328] (比较例10)

[0329] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例10同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0330] (比较例11)

[0331] 除了在固体催化剂成分的制备时使用三乙基铝1.5ml来代替乙烯基三甲基硅烷之外,与实施例10同样地进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0332] (比较例12)

[0333] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例14同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0334] (比较例13)

[0335] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例15同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所

得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0336] (实施例16)

[0337] <催化剂成分的制备>

[0338] 将无水氯化镁75g、癸烷375ml和2-乙基己醇300g在135℃下加热4小时,制成均匀溶液,然后,向该溶液中添加2-乙氧基乙基-1-甲基碳酸酯16.7ml。将如此得到的均匀溶液冷却至室温后,将该均匀溶液之中的113ml用45分钟滴加入至保持在-20℃的四氯化钛300ml中。滴加后,用4小时将液体温度升温至110℃,在达到110℃的时刻添加2-异丙基2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷1.6ml和2-乙氧基乙基-1-甲基碳酸酯0.9ml。进而,在上述温度下搅拌2小时后,过滤,用癸烷清洗固体部分,从而得到催化剂成分。该催化剂成分中的钛含量为1.8质量%。

[0339] <固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成和聚合>

[0340] 除了使用所得到的催化剂成分之外,与实施例1同样操作,制备固体催化剂成分(A16),接着,使用固体催化剂成分(A16)来代替固体催化剂成分(A1),使用相同摩尔的二环戊基二甲氧基硅烷来代替二异丙基二甲氧基硅烷,除此之外,与实施例1同样地进行聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表1。

[0341] (比较例14)

[0342] 除了在固体催化剂成分的制备时未使用乙烯基三甲基硅烷之外,在与实施例16同样的条件下进行催化剂成分的制备、固体催化剂成分的制备、聚合催化剂的形成、聚合和所得到的聚合物的评价。将结果示于表2。

[0343] (实施例17)

[0344] <催化剂成分的制备>

[0345] 向具备搅拌机且用氮气充分置换的容量500ml的圆底烧瓶中装入二乙氧基镁20g及甲苯60ml,制成悬浊状态。接着,将该悬浊液添加于预先装填在具备搅拌机且用氮气充分置换的容量500ml的圆底烧瓶中的甲苯50ml及四氯化钛40ml的溶液中,制成悬浊液。接着,使该悬浊液在-6℃下反应1小时后,添加2-乙氧基乙基-1-甲基碳酸酯2.3ml和2-异丙基2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷0.9ml,进而升温至100℃,然后,边搅拌边进行2小时反应处理。反应结束后,取出上清液,用90℃的甲苯150ml清洗4次。将向所得到的反应产物中加入四氯化钛20ml和甲苯100ml,升温至100℃,使其反应15分钟的处理进行4次,然后用40℃的正庚烷150ml清洗6次,得到催化剂成分。固液分离后,测定所得到的催化剂成分中的钛含量,结果为2.7质量%。

[0346] <固体催化剂成分的制备>

[0347] 将颗粒状的催化剂成分10g和乙烯基三甲基硅烷4.4ml在氮气气氛下导入至V形混合器(筒井理化学器械株式会社制造、Transparent Micro V-Mixer)中,在氮气气氛下、在干式状态下、在23℃下以30rpm旋转混合5分钟,得到固体催化剂成分(A17)。

[0348] 此时,乙烯基硅烷化合物量与催化剂成分中所含的钛原子量之比(乙烯基硅烷化合物量/催化剂成分中所含的钛原子量)以摩尔比计为5。

[0349] <聚合催化剂的形成和聚合>

[0350] 向用氮气充分置换的容量100ml的圆底烧瓶中装入上述得到的固体催化剂成分(A17)10g和矿物油(岛贸易株式会社制造、Hydrobrite380)23g,制成悬浊状态。

[0351] 向用氮气完全置换的内容积2.0升的带搅拌机的高压釜中装入正庚烷7ml、三乙基铝1.32mmol和环己基甲基二甲氧基硅烷0.13mmol。接着,装入以钛原子计为0.0026mmol的上述悬浊状态的固体催化剂成分(A17),在氮气气氛下、在20℃下使其接触10分钟,然后,不实施清洗处理地形成聚合催化剂。

[0352] 聚合及所得到的聚合物的评价与实施例1同样进行。将结果示于表1。

[0353] [表1]

[0354]

	Si/Ti*	聚合活性 [g/g]	聚合物的熔融 流动性(MFR) [g/10分钟]	聚合物的二甲苯 可溶物(XS) [质量]
实施例1	5	41,600	6.9	2.4
实施例2	5	38,400	16	2.9
实施例3	5	44,500	3.5	1.1
实施例4	5	57,800	18	2.7
实施例5	2	43,700	26	1.1
实施例6	5	45,600	10	1.4
实施例7	1	31,000	10	1.8
实施例8	2	44,200	8.8	1.2
实施例9	15	44,200	7.8	1.3
实施例10	5	51,800	25	1.5
实施例11	10	52,700	20	1.7
实施例12	5	34,900	21	1.5
实施例13	0.5	30,600	17	1.3
实施例14	5	48,900	4.2	0.8
实施例15	5	52,100	3.3	0.9
实施例16	5	48,500	20	1.5
实施例17	5	53,200	25	1.4

[0355] *相对于催化剂成分中所含的钛卤化物(b)的钛原子换算的摩尔量的、乙烯基硅烷化合物(d)的摩尔量

[0356] [表2]

[0357]

	Si/Ti*	聚合活性 [g/g]	聚合物的熔融 流动性(MFR) [g/10分钟]	聚合物的二甲苯 可溶物(XS) [质量%]
比较例1	0	30,400	9.7	2.3
比较例2	0	18,800	20	3.1
比较例3	0	29,400	3.8	1.4
比较例4	0	31,500	15	2.6
比较例5	0	38,100	24	1.4
比较例6	0	23,600	11	1.6
比较例7	0	33,800	7.2	1.1
比较例8	0.05	29,800	7.3	2.1
比较例9	30	27,900	3.2	1.5
比较例10	0	29,400	27	2.4
比较例11	0	1,500	50	5.5
比较例12	0	25,000	5	1.0
比较例13	0	31,300	3.8	1.0
比较例14	0	28,400	27	1.7

[0358] *相对于催化剂成分中所含的钛卤化物 (b) 的钛原子换算的摩尔量的、乙烯基硅烷化合物 (d) 的摩尔量

[0359] 由表1的结果可知,实施例1~实施例17中得到的烯烃类聚合用固体催化剂成分是由粉末状的固体成分形成的催化剂成分与乙烯基硅烷化合物 (d) 接触而得到的,所述粉末状的固体成分是与镁化合物、钛卤化物和作为给电子性化合物的一种以上具有选自特定基团中的一种以上基团且不具有邻苯二甲酸酯结构的化合物接触而得到的,相对于催化剂成分中所含的钛卤化物 (b) 的钛原子换算的摩尔量,所述乙烯基硅烷化合物 (d) 为0.1~15倍的摩尔量,从而能够提供在包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物、进而包含有机硅化合物的情况下,即使在非活性气氛中制备聚合催化剂时也显示出与包含邻苯二甲酸酯作为给电子性化合物的情况同样的催化活性,能够制造立构规整性、体积密度等优异的聚合物的烯烃类聚合用固体催化剂成分,并且能够使用该烯烃类聚合用固体催化剂成分而简便且低成本地制造烯烃类聚合物。

[0360] 另一方面,由表2的结果可知,比较例1~比较例14中得到的烯烃类聚合用固体催化剂成分是在不接触乙烯基硅烷化合物 (d) 的条件下得到的,或者乙烯基硅烷化合物 (d) 的接触量相对于催化剂成分中所含的钛卤化物 (b) 的钛原子换算的摩尔量以摩尔比计不足0.1倍或超过15倍,因此,在氮气气氛等非活性气体气氛下形成聚合用催化剂时,由于钛活性位点的中毒、过度保护而无法发挥聚合用催化剂原有的催化性能,引起显著的活性降低。

[0361] 产业上的可利用性

[0362] 根据本发明,能够提供在包含除邻苯二甲酸酯以外的给电子性化合物、进而包含

有机硅化合物的情况下,即使在非活性气氛中制备聚合催化剂时也在聚合处理时显示出优异的催化活性,能制造立构规整性、体积密度等优异的聚合物的烯烃类聚合用固体催化剂成分,并且提供烯烃类聚合催化剂的制造方法进而提供使用烯烃类聚合用固体催化剂成分而简便且低成本地制造烯烃类聚合物的方法。

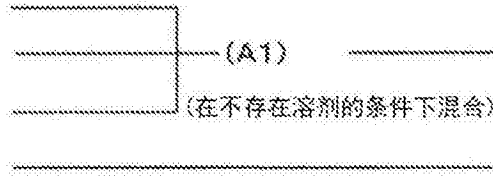
(A) 烯烃类聚合用固体催化剂成分

(a) 镁化合物

(b) 钛卤化物

(c) 给电子性化合物

(d) 乙烯基硅烷化合物



(B) 有机铝成分

(C) 外部给电子性化合物

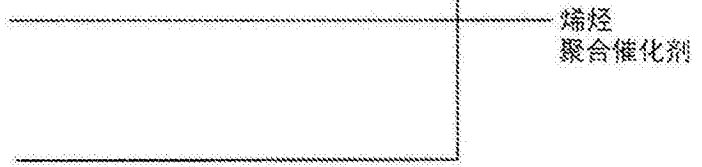


图1