(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111465621 A
(43)申请公布日 2020.07.28

(21)申请号 201880080138.3

(22)申请日 2018.11.29

(30)优先权数据
15/846,789 2017.12.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/043999 2018.11.29

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/124021 EN 2019.06.27

(71)申请人 东邦钛株式会社
地址 日本神奈川县

(72)发明人 保坂元基 菅野利彦 鹈泽努

(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 4/654(2006.01)
C08F 10/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法、烯烃聚合催化剂、烯烃聚合催化剂的生产方法、和烯烃聚合物的生产方法

(57)摘要

一种固体催化剂组分的生产方法,其包括使镁化合物、卤化钛化合物、和一种或多种内给电子体化合物彼此接触以发生反应;用与卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物;在不存在卤化钛化合物的情况下,用包含烃化合物且与卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物一次或多次;以及在不存在卤化钛化合物的情况下,用与卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物。

CN 111465621 A

1.一种烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法,其包括:

使镁化合物、卤化钛化合物、和一种或多种内给电子体化合物彼此接触以发生反应;

用与所述卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物;

在不存在所述卤化钛化合物的情况下,用包含烃化合物且与所述卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物一次或多次;和

在不存在所述卤化钛化合物的情况下,用与所述卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物一次或多次。

2.根据权利要求1所述的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法,其中所述第一惰性有机洗涤溶剂是选自芳香族烃和脂肪族烃的一种或多种化合物。

3.根据权利要求1所述的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法,其中所述第二惰性有机洗涤溶剂为含卤素烃。

4.一种烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法,其包括:

进行第一步骤,其使镁化合物、卤化四价钛化合物和一种或多种第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应,然后洗涤;

进行第二步骤,其使卤化四价钛化合物和一种或多种第二内给电子体化合物与所得中间产物接触以发生反应,然后洗涤;

进行第三步骤,其使一种或多种第三内给电子体化合物与所得中间产物接触以发生反应,随后用与所述卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤;

在不存在所述卤化钛化合物的情况下,用包含烃化合物且与所述卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物一次或多次;和

在不存在所述卤化钛化合物的情况下,用与所述卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物一次或多次。

5.一种烯烃聚合催化剂,其通过使用根据权利要求1至4中任一项所述的方法生产烯烃聚合用固体催化剂组分,并且使由通式(1)表示的有机铝化合物与所述固体催化剂组分接触来生产,

$$R^1_pAlQ_{3-p} \qquad (1)$$

其中R^1是具有1至6个碳原子的烷基,Q是氢原子或卤素原子,并且p是满足$0<p\leqq3$的实数,条件是当存在多个R^1时,多个R^1彼此相同或不同。

6.根据权利要求5所述的烯烃聚合催化剂,所述烯烃聚合催化剂通过进一步使外给电子体化合物与所述固体催化剂组分和所述有机铝化合物接触来生产。

7.根据权利要求6所述的烯烃聚合催化剂,其中所述外给电子体化合物是选自由通式(2)表示的有机硅化合物的一种或多种有机硅化合物,

$$R^2_qSi(OR^3)_{4-q} \qquad (2)$$

其中R^2是具有1至12个碳原子的烷基、具有3至12个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有1至12个碳原子的烷基氨基、或者具有1至12个碳原子的二烷基氨基,条件

是当存在多个R^2时，多个R^2彼此相同或不同，R^3是具有1至12个碳原子的烷基、具有3至6个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基，条件是当存在多个R^3时，多个R^3彼此相同或不同，并且q是0至3的整数。

8.一种烯烃聚合物的生产方法，其包括在根据权利要求5至7中任一项所述的烯烃聚合催化剂的存在下使烯烃聚合。

9.根据权利要求8所述的烯烃聚合物的生产方法，其中所述烯烃是丙烯。

烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法、烯烃聚合催化剂、烯烃聚合催化剂的生产方法、和烯烃聚合物的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法、烯烃聚合催化剂的生产方法和烯烃聚合物的生产方法。

背景技术

[0002] 需要能够以高收率生产显示高的立构规整性的烯烃聚合物的固体催化剂组分，以针对树脂成形制品实现厚度(重量)的减小和强度的提高。例如，专利文献1(JP-A-2013-018865)公开了固体催化剂组分的生产方法，该方法使镁化合物、卤化四价钛化合物和电子供体化合物在惰性烃化合物溶剂的存在下彼此接触，以发生反应，并且用烃化合物溶剂洗涤所得的固体产物，其中用包括含卤素烃化合物的烃化合物溶剂洗涤固体产物至少一次。

[0003] [引用列表]

[0004] [专利文献]

[0005] PTL1:JP2013018865A

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 近年来，需要能够生产显示高立构规整性和高刚性的烯烃聚合物的固体催化剂组分，以获得制造大的成形制品所需的高物理强度。然而，根据以上方法，由于具有低立体专一性的Ti种类残留在固体催化剂组分中，因此尽管所得聚合物的立构规整性在一定程度上有所改善，但是难以实现高立构规整性和高刚性两者。因此，需要进一步的改进。

[0008] 具体地，需要能够生产显示高立构规整性和高刚性两者的烯烃聚合物的烯烃聚合用固体催化剂组分。

[0009] 鉴于以上情况，发明人进行了广泛的研究以解决上述问题。结果，发明人发现可以通过以下方式来解决上述问题:使镁化合物、卤化四价钛化合物和电子供体化合物在惰性有机溶剂的存在下彼此接触以发生反应，并且依次用三种溶解度不同的溶剂洗涤所得的固体产物。该发现导致完成本发明。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 具体地，本发明提供烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法，其包括：

[0012] 使镁化合物、卤化钛化合物、和一种或多种内给电子体化合物在惰性有机溶剂的存在下彼此接触以发生反应；

[0013] 用与卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物；

[0014] 在不存在卤化钛化合物的情况下，用包含烃化合物且与卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物一次或多次;和

[0015] 在不存在卤化钛化合物的情况下，用与卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物一次或多次。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本发明，可以有效地从烯烃聚合用固体催化剂组分中除去形成具有低立体专一性的活性位点的Ti种类，并且通过使用固体催化剂组分使烯烃聚合来生产显示高立构规整性和显著改善的机械性质(例如，刚性)的聚合物。

具体实施方式

[0018] 根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法包括：

[0019] 使镁化合物、卤化钛化合物、和一种或多种内给电子体化合物在惰性有机溶剂的存在下彼此接触以发生反应；

[0020] 用与卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物；

[0021] 在不存在卤化钛化合物的情况下，用包含烃化合物且与卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物一次或多次；和

[0022] 在不存在卤化钛化合物的情况下，用与卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物一次或多次。

[0023] 关于根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法而使用的镁化合物(下文中也可以称为“组分(a)”)可以是选自二烷氧基镁、二卤化镁、和卤化烷氧基镁等的一种或多种镁化合物。

[0024] 在这些镁化合物中，二烷氧基镁和二卤化镁是优选的。二烷氧基镁和二卤化镁的具体实例包括二甲氧基镁、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、二氯化镁、二溴化镁、和二碘化镁等。其中，二乙氧基镁和二氯化镁是特别优选的。

[0025] 用于包括在根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中的第一步骤的卤化钛化合物(下文中也可以称为“组分(b)”)没有特别限制。优选的是卤化钛化合物为选自卤化钛和由以下通式(3)表示的烷氧基钛卤化物的一种或多种化合物。

[0026] $Ti(OR^4)_rX_{4-r}$ (3)

[0027] 其中R^4为具有1至4个碳原子的烷基，X(独立地)为卤素原子(例如氯原子、溴原子或碘原子)，并且r为0至3的整数，条件是当存在多个OR^4时，多个OR^4彼此相同或不同。

[0028] 卤化钛化合物的实例包括：例如四氯化钛、四溴化钛和四碘化钛等四卤化钛；以及例如三氯化甲氧基钛、三氯化乙氧基钛、三氧化丙氧基钛、三氯化正丁氧基钛、二氯化二甲氧基钛、二氯化二乙氧基钛、二氯化二丙氧基钛、二氯化二正丁氧基钛、氯化三甲氧基钛、氯化三乙氧基钛、氯化三丙氧基钛和氯化三正丁氧基钛等烷氧基钛卤化物。其中，四卤化钛是优选的，并且四氯化钛是特别优选的。

[0029] 这些四价钛化合物可以单独使用或组合使用。

[0030] 用于包括在根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中的第一步骤的内给电子体化合物(下文中可以称为“组分(b)”)可以是选自以下有机化合物的已知化合

物:包括两个或多个电子供体位点(例如,羟基(-OH)、羰基(>C=O)、醚键(-OR)、氨基(-NH_2、-NHR或-NHRR')、氰基(-CN)、异氰酸酯基(-N=C=O)和酰胺键(-C(=O)NH-或-C(=O)NR-))并且不包括硅的所述有机化合物。羰基(>C=O)包括醛基(-C(=O)H)、羧基(-C(=O)OH)、酮基(-C(=O)R)、碳酸酯基(-O-C(=O)O-)、酯键(-C(=O)O-)、和氨基甲酸酯键(-NH-C(=O)O-)等。

[0031] 其中,例如聚羧酸酯等酯化合物、以及例如二醚和醚碳酸酯等醚化合物是优选的。这些内给电子体化合物可以单独使用或组合使用。

[0032] 关于根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法而使用的洗涤用第一惰性有机洗涤溶剂与卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)。

[0033] 优选的是洗涤用第一惰性有机洗涤溶剂具有8.1至9.0、更优选为8.1至8.9、并且特别优选为8.4至8.9的溶解度参数(SP)。

[0034] 满足以上条件的化合物的具体实例包括具有6至20个碳原子的芳香族烃化合物、具有10至20个碳原子的直链或支链脂肪族烃化合物和具有6至20个碳原子的脂环族烃化合物。其中,例如甲苯(SP=8.9)、乙苯(SP=8.8)、和二甲苯(SP=8.8)等具有6至12个碳原子的芳香族烃化合物,以及例如环己烷(SP=8.2)和十氢化萘(SP=8.8)等具有6至12个碳原子的脂环族烃化合物是优选的,例如甲苯、乙苯、和二甲苯等具有6至12个碳原子的芳香族烃化合物是更优选的,并且甲苯和乙苯是特别优选的。

[0035] 注意溶解度参数(SP)是通过由Hildebrand提出的正规溶液理论所定义的值。由该理论,使用下式将溶解度参数(SP)计算为使体积为1cm^3的液体蒸发所需的蒸发热的平方根$(cal/cm^3)^{0.5}$。

[0036] 溶解度参数$(\delta)=\{(\Delta H-RT)\div V\}^{0.5}$

[0037] 其中,ΔH为摩尔蒸发热(cal/mol),R为气体常数($m^2\cdot kg/(s^2\cdot K\cdot mol)$),T为绝对温度(K),和V为摩尔体积($cm^3$/mol)。

[0038] 关于根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法而使用的第二惰性有机洗涤溶剂包含烃化合物,并且与卤化钛化合物不具有反应性,但是具有大于9.0的溶解度参数(SP)。优选的是第二惰性有机洗涤溶剂具有9.1至10.9、更优选为9.1至10.6、并且特别优选为9.5至10.2的溶解度参数(SP)。

[0039] 满足以上条件的化合物的具体实例包括具有6至12个碳原子的含卤素芳香族烃化合物、具有4至12个碳原子的直链或支链含卤素脂肪族烃化合物和具有7至12个碳原子的含卤素脂环族烃化合物。其中,具有6至12个碳原子的含卤素芳香族烃化合物和具有4至6个碳原子的直链含卤素脂肪族烃化合物是优选的,例如氯苯(SP=9.8)、邻二氯苯(SP=10.0)、二溴乙烷(SP=10.4)和1-溴萘(SP=10.6)等具有6至12个碳原子的含卤素芳香族烃化合物是更优选的,并且氯苯和邻二氯苯是特别优选的。

[0040] 通过在不存在卤化钛化合物的情况下用溶解度参数(SP)落在以上范围内的包含烃化合物的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物,可以有效地除去残留在烯烃聚合用固体催化剂组分中且容易形成具有低的立体专一性的活性位点的Ti种类。

[0041] 关于根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法而使用的第三惰性有机洗涤溶剂与卤化钛化合物不具有反应性,并且具有小于8.0的溶解度参数(SP)。优选的是第三惰性有机洗涤溶剂具有6.3至7.9、更优选为7.0至7.9、并且特别优选为7.3至7.6的溶

解度参数(SP)。

[0042] 满足以上条件的化合物的具体实例包括具有6至10个碳原子的直链或支链脂肪族烃化合物和具有5至6个碳原子的脂环族烃化合物。其中,具有6至8个碳原子的直链脂肪族烃化合物和具有6个碳原子的脂环族烃化合物是优选的,例如正己烷(SP=7.3)、正庚烷(SP=7.4)、正辛烷(SP=7.6)、癸烷(SP=6.6)和十二烷(SP=7.9)等具有6至8个碳原子的脂肪族烃化合物是更优选的,并且正己烷和正庚烷是特别优选的。

[0043] 根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法的优选实施方案包括用于生产烯烃聚合用固体催化剂组分的实施方案(下文中可以称为"实施方案a"),其包括:

[0044] 将镁化合物在常温下以液态悬浮于惰性有机溶剂中以制备悬浮液;

[0045] 然后使该悬浮液与卤化钛化合物接触以发生反应;

[0046] 在使该悬浮液与卤化钛化合物接触以发生反应之前或之后,接触一种或多种电子供体化合物以发生反应;

[0047] 用与卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得固体产物;

[0048] 然后在不存在卤化钛化合物的情况下,用第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物一次或多次,第二惰性有机洗涤溶剂包含烃化合物且与卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP);和

[0049] 进一步在不存在卤化钛化合物的情况下,用与卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤一次或多次。

[0050] 在实施方案a中,当使上述镁化合物悬浮并且使各组分接触以发生反应时所用的惰性有机溶剂包括,选自例如己烷、庚烷和环己烷等饱和烃化合物,或者例如苯、甲苯、二甲苯和乙苯等芳香族烃化合物中的一种或多种。其中,优选使用选自沸点为80至150℃且在常温下为液态的芳香族烃化合物中的一种或多种,或者具体地选自甲苯、二甲苯和乙苯中的一种或多种。

[0051] 在实施方案a中,在用第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得的固体产物之前,可以使卤化四价钛化合物和电子供体化合物中的一者或两者进一步重复地接触。在该情况下,可以优选地改善所得的固体催化剂组分的聚合活性和立构规整性。

[0052] 在实施方案a中,优选的是例如镁化合物、卤化钛化合物和电子供体化合物等各组分的接触和反应在除去水分等的惰性气体气氛下在具有搅拌器的容器中在搅拌下进行。

[0053] 在实施方案a中,在通过简单接触的混合和搅拌或者通过分布或悬浮进行改良加工的情况下,在接触例如镁化合物、卤化钛化合物和电子供体化合物等各组分时的温度可以在接近室温的相对低的温度区域中,但是当在接触的同时或在接触后通过使各组分反应而得到目标产物时,40至130℃的温度区域是优选的。

[0054] 在实施方案a中,当反应时的温度小于40℃时,难以完全地进行反应并且获得具有充分的性能的固体催化剂组分,而当反应时的温度超过130℃时,由于溶剂的蒸发变得显著等,因此反应控制趋于困难。另外,反应时间优选为1分钟以上、更优选为10分钟以上、并且还更优选为30分钟以上。

[0055] 另外,根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法的优选实施方案包括用于生产烯烃聚合用固体催化剂组分的实施方案(下文中可以称为"实施方案b"),其包括:

[0056] 将二烷氧基镁、一种或多种电子供体化合物和沸点为80至150℃且在常温下呈液态的惰性有机溶剂混合以制备悬浮液；

[0057] 然后，在使该悬浮液与由卤化四价钛化合物和沸点为80至150℃且在常温下呈液态的惰性有机溶剂组成的混合溶液在-20至130℃的温度下接触和混合后，在40至130℃下进行反应处理(第一反应处理)；

[0058] 在第一反应处理之后，通过在沸点为80至150℃且在常温下呈液态的芳香族烃化合物的存在下将所得的固体产物和卤化四价钛化合物以及任选地一种或多种电子供体化合物加热，在温度升高至40至130℃的情况下进行反应处理(第二反应处理)；

[0059] 用与卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得固体产物；

[0060] 然后在不存在卤化钛化合物的情况下，用包含有机溶剂且与卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物一次或多次；和

[0061] 进一步在不存在卤化钛化合物的情况下，用与卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤一次或多次。

[0062] 在实施方案b中，当使上述镁化合物悬浮并且使各组分接触和反应时，所用的惰性有机溶剂包括在上述实施方案a的说明中提及的那些之中的等同于沸点为80至150℃且在常温下呈液态的那些溶剂。

[0063] 在实施方案b中，在完成第一反应处理之后，可以在将用常温下呈液态的烃化合物洗涤所得固体产物的操作重复1至10次之后，进行第二反应处理。

[0064] 在实施方案b中，在第一反应处理中接触和反应的内给电子体化合物包括选自芳香族二羧酸二酯等中的一种或多种。

[0065] 在第一反应处理中使用的电子供体化合物与在第二反应处理中使用的电子供体化合物的优选组合如下(在以下组合中，依次示出“在第一反应处理中使用的电子供体化合物”和“在第二反应处理中使用的电子供体化合物”。例如，“芳香族二羧酸二酯和芳香族二羧酸二酯”是指在第一反应处理中使用的电子供体化合物是芳香族二羧酸二酯，并且在第二反应处理中使用的电子供体化合物也是芳香族二羧酸二酯)。

[0066] (1)芳香族二羧酸二酯和芳香族二羧酸二酯，

[0067] (2)芳香族二羧酸二酯和醚碳酸酯，

[0068] (3)芳香族二羧酸二酯和脂肪族二羧酸二酯，

[0069] (4)芳香族二羧酸二酯和环烷烃二羧酸二酯，

[0070] (5)芳香族二羧酸二酯和环烯烃二羧酸二酯，

[0071] (6)芳香族二羧酸二酯和二醚。

[0072] 在实施方案b中，在第一反应处理和第二反应处理之间，或者在完成第二反应处理之后用第一惰性有机洗涤溶剂洗涤之前，可以使卤化四价钛化合物和电子供体化合物中的一者或两者进一步重复地接触。在该情况下，可以优选地改善所得固体催化剂组分的聚合活性和立构规整性。

[0073] 另外，在实施方案b中，在使包含上述二烷氧基镁和一种或多种电子供体化合物的悬浮液与包含卤化四价钛化合物的混合溶液接触和混合之后，期望在40至130℃下进行反

应处理(第一反应处理)之前在低温下进行老化反应。

[0074] 上述老化反应时的温度优选为-20℃以上且小于40℃、更优选为-10至30℃、并且还更优选为-10至20℃。此外,上述老化反应的反应时间优选为1分钟至6小时、更优选为5分钟至4小时、并且还更优选为10分钟至3小时。

[0075] 第一反应处理或第二反应处理时的反应温度在两种情况中为40至130℃、优选为70至130℃、并且更优选为80至120℃。第一反应处理或第二反应处理时的反应时间优选为30分钟至6小时、更优选为30分钟至5小时、并且还更优选为1至4小时。

[0076] 另外,根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法的优选实施方案包括用于生产烯烃聚合用固体催化剂组分的实施方案(下文中可以称为"实施方案c"),其包括:

[0077] 进行第一步骤,其使镁化合物、卤化四价钛化合物和一种或多种第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应,然后洗涤;

[0078] 进行第二步骤,其使卤化四价钛化合物和一种或多种第二内给电子体化合物与所得中间产物接触以发生反应,然后洗涤;

[0079] 进行第三步骤,其使一种或多种第三内给电子体化合物与所得中间产物接触以发生反应,随后用与卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤;

[0080] 然后在不存在卤化钛化合物的情况下,用包含烃化合物且与卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物一次或多次;和

[0081] 在不存在卤化钛化合物的情况下,用与卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂进一步洗涤一次或多次。

[0082] 根据优选的实施方案c,根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法包括:

[0083] 进行第一步骤,其使镁化合物、卤化钛化合物和第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应,并且洗涤所得产物;

[0084] 进行第二步骤,其使第二内给电子体化合物与所得中间产物(i)在卤化钛化合物的存在下接触以发生反应,并且洗涤所得产物;

[0085] 任选地进行第三步骤,其使第三内给电子体化合物与所得中间产物(ii)在不存在卤化钛化合物的情况下接触以发生反应,并且用与卤化钛化合物不具有反应性并且具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物;

[0086] 进行第四步骤,其用包含烃化合物且与卤化钛化合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物(iii)一次或多次;和

[0087] 用与卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物一次或多次。

[0088] 如下所述生产根据本发明的组分(I)。

[0089] 在第一步骤中,使镁化合物、卤化钛化合物和第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应,并且用具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物。

[0090] 镁化合物、卤化钛化合物和第一惰性有机洗涤溶剂与以上关于根据本发明的烯烃

聚合用固体催化剂组分的生产方法中提及的那些相同。

[0091] 第一内给电子体化合物可以是选自由以下通式(4)表示的芳香族二羧酸二酯(邻苯二甲酸二酯和取代的邻苯二甲酸二酯)的一种或多种化合物。

[0092] $(R^5)_jC_6H_{4-j}(COOR^6)(COOR^7)$ (4)

[0093] 其中R^5是具有1至8个碳原子的烷基或卤素原子,条件是当存在多个R^5时多个R^1彼此相同或不同,R^6和R^7是具有1至12个碳原子的烷基,条件是R^6和R^7彼此相同或不同,并且表示取代基R^5的数目的j为0、1或2,条件是当j为2时两个R^1相同或不同。

[0094] 在第二步骤中,使卤化钛化合物和任选的第二内给电子体化合物与通过第一步骤获得的中间产物接触以发生反应,并且用具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物。

[0095] 卤化钛化合物和第一惰性有机洗涤溶剂与以上关于根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中提及的那些相同。第二内给电子体化合物可以是选自以上关于根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中提及的那些的一种或多种化合物。更具体地,例如聚羧酸酯等酯化合物、以及例如二醚和醚碳酸酯等醚化合物是优选的,并且芳香族二羧酸二酯(邻苯二甲酸二酯和取代的邻苯二甲酸二酯)是特别优选的。

[0096] 任选地在第三步骤中,使第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的中间产物在不存在卤化钛化合物的情况下接触以发生反应,并且用具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物。

[0097] 第一惰性有机洗涤溶剂与以上关于根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中提及的那些相同。

[0098] 第三内给电子体化合物可以是选自以上关于根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中提及的那些的一种或多种化合物。

[0099] 更具体地,例如聚羧酸酯等酯化合物、以及例如二醚和醚碳酸酯等醚化合物是优选的,并且脂肪族二羧酸二酯和芳香族二羧酸二酯(邻苯二甲酸二酯和取代的邻苯二甲酸二酯)是特别优选的。

[0100] 根据本发明的实施方案c的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法可以优选地如下所述来实施。

[0101] 在第一步骤中,将球形镁化合物悬浮在惰性有机溶剂中以制备悬浮液,在使卤化四价钛化合物与该悬浮液接触之前或之后,该悬浮液的温度为-20至130℃,并且用惰性有机溶剂洗涤反应产物以获得固体反应产物(i),优选在使第一内给电子体化合物与悬浮液接触之前或之后进行低温老化反应;

[0102] 在第二步骤中,使卤化四价钛化合物和第二内给电子体化合物与通过第一步骤获得的反应产物(i)在20至130℃(优选30至120℃、并且更优选80至110℃)下接触以发生反应,并且用惰性有机溶剂洗涤反应产物,以得到固体反应产物(ii)。以上操作(即与卤化四价钛化合物接触和洗涤)可以重复多次;

[0103] 在第三步骤中,使第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的反应产物(ii)在20至130℃(优选30至120℃、并且更优选80至110℃)下在惰性有机溶剂的存在下接触,并且用具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物;

[0104] 进行第四步骤,其在不存在卤化钛化合物的情况下用包含烃化合物且与卤化钛化

合物不具有反应性、但具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤所得中间产物(iii)一次或多次;和

[0105] 用与卤化钛化合物不具有反应性且具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤所得产物一次或多次。

[0106] 根据本发明的实施方案c的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法利用例如芳香族二羧酸二酯作为第一内给电子体化合物。

[0107] 以下示出第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物的优选组合;

[0108] (1)芳香族二羧酸二酯、芳香族二羧酸二酯、和芳香族二羧酸二酯的组合,

[0109] (2)芳香族二羧酸二酯、芳香族二羧酸二酯或醚碳酸酯、与醚碳酸酯的组合,

[0110] (3)芳香族二羧酸二酯、芳香族二羧酸二酯或脂肪族二羧酸二酯、与二羧酸二酯的组合,

[0111] (4)芳香族二羧酸二酯、芳香族二羧酸二酯或环烷烃二羧酸二酯、与环烷烃二羧酸二酯的组合,

[0112] (5)芳香族二羧酸二酯、芳香族二羧酸二酯或环烯烃二羧酸二酯、和环烯烃二羧酸二酯的组合,和

[0113] (6)芳香族二羧酸二酯、芳香族二羧酸二酯或二醚、与二醚的组合,

[0114] 上述优选作为第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物的组合。

[0115] 当在实施根据本发明的一个实施方案的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法时,使用任意上述组合(参见(1)至(6))作为第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物的组合时,可以容易地生产显示高MFR和优异的立构规整性的烯烃均聚物或共聚物。

[0116] 在本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中,由于各化合物的使用比例随着固体催化剂组分的制备方法而变化,因此一般无法对其限定。然而,例如,相对于每mol镁化合物为0.5至100mol卤化钛化合物是优选的,0.5至50mol是更优选的,并且1至10mol是还更优选的。关于电子供体化合物,相对于每mol镁化合物为0.01至10mol是优选的,0.01至1mol是更优选的,并且0.02至0.6mol是还更优选的。

[0117] 在根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中,依次用各自具有特定的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂至第三惰性有机洗涤溶剂洗涤通过使镁化合物、卤化钛化合物和一种或多种内给电子体化合物彼此接触以发生反应而获得的固体产物。

[0118] 当用第一惰性有机洗涤溶剂至第三惰性有机洗涤溶剂洗涤时,洗涤温度优选为0至120℃、更优选为10至110℃、并且还更优选为20至100℃。此外,当用第一惰性有机洗涤溶剂至第三惰性有机洗涤溶剂洗涤时,洗涤次数优选为1至20次、更优选为1至15次、并且还更优选为1至10次。

[0119] 在根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中,通过依次用(1)具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂、(2)包含烃化合物且具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂、和(3)具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰

性有机洗涤溶剂洗涤，变得容易平衡所得烯烃聚合用固体催化剂组分中例如第一内给电子体化合物和钛化合物等各组成组分的含量，并且变得容易形成具有立构规整性的Ti活性位点。

[0120] 在根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中，在没有用(1)具有8.0至9.0的溶解度参数(SP)的第一惰性有机洗涤溶剂的洗涤步骤的情况下，变得难以平衡所得烯烃聚合用固体催化剂组分中例如第一内给电子体化合物和钛化合物等各组成组分的含量。

[0121] 另外，在根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中，在没有用(3)具有小于8.0的溶解度参数(SP)的第三惰性有机洗涤溶剂的洗涤步骤的情况下，残留了大量无助于聚合活性的钛化合物。

[0122] 另外，在根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的生产方法中，在没有用(2)包含烃化合物且具有大于9.0的溶解度参数(SP)的第二惰性有机洗涤溶剂的洗涤步骤的情况下，当使用所得的烯烃聚合用固体催化剂组分使烯烃聚合时，变得难以改善所得聚合物的立构规整性。

[0123] 通过根据本发明的生产方法得到的烯烃聚合用固体催化剂组分中的镁原子含量优选为10至30重量％、更优选为10至25重量％、并且还更优选为15至25重量％。

[0124] 固体催化剂组分中的钛原子含量优选为0.5至4.5重量％、更优选为0.5至3.5重量％、并且还更优选为0.7至2.0重量％。

[0125] 固体催化剂组分中的卤素原子含量优选为20至75重量％、更优选为30至70重量％、并且还更优选为40至65重量％。

[0126] 固体催化剂组分中的第一内给电子体化合物的含量优选为3至25重量％、更优选为5至20重量％、并且特别优选为8至18重量％。

[0127] 任选地，固体催化剂组分中的第二内给电子体化合物的含量优选为1至20重量％、更优选为1至15重量％、并且特别优选为1至10重量％。

[0128] 任选地，固体催化剂组分中的第三内给电子体化合物的含量优选为1至15重量％、更优选为1至10重量％、并且特别优选为1至8重量％。

[0129] 固体催化剂组分中的第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物的总含量优选为5至30重量％、更优选为8至25重量％、并且特别优选为10至25重量％。

[0130] 为了确保通过根据本发明的生产方法获得的烯烃聚合用固体催化剂组分显示良好平衡的总体性能，优选的是钛含量为0.5至2.0重量％，镁含量为15至25重量％，卤素原子含量为45至65重量％，第一内给电子体化合物的含量为8至18重量％，任选地，第二内给电子体化合物的含量为1至10重量％，并且任选地第三内给电子体化合物的含量为1至8重量％。

[0131] 聚合催化剂

[0132] 以下描述根据本发明的烯烃聚合催化剂。

[0133] 通过使借助根据本发明的生产方法获得的烯烃聚合用固体催化剂组分、由以下通式(1)表示的有机铝化合物、和外给电子体化合物彼此接触来生产根据本发明的烯烃聚合催化剂。

[0134] $R^1_pAlQ_{3-p}$ (1)

[0135] 其中R^1是具有1至6个碳原子的烷基，Q是氢原子或卤素原子，并且p是满足$0<p\leqq3$的实数。

[0136] 以上已经描述了根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分的细节。

[0137] 由通式(I)表示的有机铝化合物可以是选自三乙基铝、二乙基氯化铝、三异丁基铝、溴化二乙基铝和氢化二乙基铝中的一种或多种化合物。其中，三乙基铝和三异丁基铝是优选的。

[0138] 用于生产根据本发明的烯烃聚合催化剂的外给电子体化合物的实例包括包含氧原子或氮原子的有机化合物。包含氧原子或氮原子的有机化合物的实例包括醇、酚、及其衍生物，醚、酯、酮、酰卤、醛、胺、酰胺、腈、异氰酸酯、和有机硅化合物。外给电子体化合物可以是包括Si-O-C键的有机硅化合物、或者包括Si-N-C键的氨基硅烷化合物等。

[0139] 用于生产根据本发明的烯烃聚合催化剂的外给电子体化合物的实例包括选自由通式(2)表示的有机硅化合物的一种或多种有机硅化合物，

[0140] $R^2_qSi(OR^3)_{4-q}$ (2)

[0141] 其中R^2是具有1至12个碳原子的烷基、具有3至12个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有1至12个碳原子的烷基氨基、或者具有1至12个碳原子的二烷基氨基，条件是当存在多个R^2时，多个R^2彼此相同或不同，R^3是具有1至12个碳原子的烷基、具有3至6个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基，条件是当存在多个R^3时，多个R^3彼此相同或不同，并且q是0至3的整数。

[0142] 可以通过使用已知的方法使(α)通过根据本发明的生产方法获得的烯烃聚合用固体催化剂组分、(β)有机铝化合物、和(γ)外给电子体化合物彼此接触来生产根据本发明的烯烃聚合催化剂。

[0143] 根据本发明的烯烃聚合催化剂可以通过使根据本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分、有机铝化合物和外给电子体化合物在不存在烯烃的情况下彼此接触来生产，或者可以通过使根据本发明的一个实施方案的烯烃聚合用固体催化剂组分、有机铝化合物和外给电子体化合物在烯烃的存在下(即，在聚合体系中)彼此接触来生产。

[0144] 以下描述根据本发明的烯烃聚合物的生产方法。

[0145] 根据本发明的烯烃聚合物的生产方法包括在根据本发明的烯烃聚合催化剂的存在下使烯烃聚合。

[0146] 使用根据本发明的烯烃聚合物的生产方法而聚合的烯烃可以是选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、和乙烯基环己烷等中的一种或多种烯烃。其中，乙烯、丙烯和1-丁烯是优选的，并且丙烯是更优选的。

[0147] 丙烯可以与另一种烯烃共聚。优选使丙烯和另一种α-烯烃进行嵌段共聚。

[0148] 通过嵌段共聚获得的嵌段共聚物是包括两种以上其中单体组成依次变化的链段的聚合物。

[0149] 通过嵌段共聚获得的嵌段共聚物具有其中在一个分子链内连接两个以上的主要聚合物结构(例如，单体种类、共聚单体种类、共聚单体组成、共聚单体含量、共聚单体排列和立构规整性)不同的聚合物链(链段)的结构。

[0150] 与丙烯共聚的烯烃优选为具有2至20个碳原子的α-烯烃(不包括具有3个碳原子的

丙烯)。烯烃的具体实例包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、和乙烯基环己烷等。这些烯烃可以单独使用或组合使用。其中,乙烯和1-丁烯是优选的。

[0151] 当实施根据本发明的烯烃聚合物的生产方法时,烯烃可以在存在或不存在有机溶剂的情况下聚合,并且可以以气态或液态使用。

[0152] 例如,在反应器(例如高压釜)中在根据本发明的烯烃聚合催化剂的存在下在加热和加压混合物的同时使烯烃聚合。

[0153] 当实施根据本发明的烯烃聚合物的生产方法时,通常将聚合温度设定为200℃以下。从改善活性和立构规整性的观点,优选将聚合温度设定为60至100℃,并且更优选为70至90℃。当实施根据本发明的烯烃聚合物的生产方法时,优选将聚合压力设定为10MPa以下,并且更优选为5MPa以下。

[0154] 可以使用连续聚合方法或间歇聚合方法。聚合反应可以在单一步骤中进行,或者可以在两步以上的步骤中进行。

[0155] 当实施根据本发明的烯烃聚合物的生产方法时,可以通过在使烯烃聚合(下文中可以适当地称为"主聚合")之前使根据本发明的烯烃聚合催化剂的一些或全部组分与烯烃接触来进行预聚合。通过进行预聚合,可以改善催化活性,并且容易地改善所得聚合物的立构规整性、和颗粒性质等。

[0156] 由此,本发明提供可以生产显示高MFR、高立构规整性和优异的刚性的烯烃聚合物同时实现高收率的新方法。

[0157] 聚合物立构规整性

[0158] 使用通过根据本发明的生产方法获得的烯烃聚合用固体催化剂组分生产的聚α-烯烃优选具有1.5重量%以下、更优选1.0重量%以下、并且特别优选0.8重量%以下的二甲苯可溶物含量(XS)(α-烯烃单体链的立构规整性)。

[0159] [实施例]

[0160] 以下通过实施例进一步描述本发明。注意,以下实施例仅用于说明目的,并且本发明不限于以下实施例。

[0161] 实施例1

[0162] 1.固体催化剂组分的合成

[0163] (1)第一步骤

[0164] 将配备有搅拌器的500ml圆底烧瓶(其中内部气氛由氮气充分地置换)装填40ml四氯化钛和60ml甲苯(SP=8.9)以制备混合溶液。将使用20g(175mmol)的球形二乙氧基镁、80ml的甲苯和1.8ml(7.8mmol)的邻苯二甲酸二正丙酯制备的悬浮液添加至混合溶液,并且加热至110℃。在加热混合物的同时,将3.6ml(15.5mmol)邻苯二甲酸二正丙酯滴加至混合物。在搅拌下使混合物在110℃下反应2小时后,将反应混合物静置,并且除去上清液,以得到反应产物浆液。在将187ml甲苯(SP=8.9)添加至反应产物浆液后,将混合物搅拌并且使其静置,并且除去上清液。进行该操作四次以洗涤反应产物,从而获得包含固体组分(I)的反应产物浆液。

[0165] (2)第二步骤

[0166] 将170ml甲苯(SP=8.9)和30ml四氯化钛添加至包含固体组分(I)的反应产物浆液。将该混合物加热至110℃,并且在搅拌下反应2小时。反应结束后,除去上清液。将180ml

甲苯(SP＝8.9)和20ml四氯化钛添加至以上反应产物，并且将混合物加热至80℃，之后添加0.5ml(2.2mmol)邻苯二甲酸二正丙酯，加热至110℃，并且在搅拌下反应2小时。使所得反应混合物静置，并且除去上清液以获得反应产物浆液。反应结束后，将187ml甲苯添加至反应产物浆液，将混合物搅拌并且使其静置，并且除去上清液。

[0167] 进行该操作两次以获得包含固体组分(II)的反应产物浆液。

[0168] (3)第三步骤

[0169] 将187ml甲苯添加至包含固体组分(II)的反应产物浆液，以将反应混合物中四氯化钛的浓度调整为1.3重量％，并且将混合物加热至80℃。在添加0.5ml(2.5mmol)邻苯二甲酸二乙酯后，将混合物加热至100℃，并且在搅拌下反应1小时。使所得反应混合物静置，并且除去上清液，以获得包含固体组分(III)的反应产物浆液。

[0170] (4)第四步骤

[0171] 在将150ml邻二氯苯(SP＝10.0)添加至包含固体组分(III)的反应产物浆液后，将混合物在90℃下搅拌1小时，并且使其静置，并且除去上清液。进行该操作两次以获得反应产物浆液。

[0172] 在将150ml正庚烷(SP＝7.4)添加至反应产物后，将混合物搅拌，并且使其静置，并且除去上清液。进行该操作七次以洗涤反应产物，从而获得约20g的烯烃聚合用固体催化剂组分(A1)。

[0173] 固体催化剂组分(A1)具有19.9重量％的镁原子含量，1.2重量％的钛原子含量和16.8重量％的总邻苯二甲酸二酯含量。

[0174] 如下所述测量固体中的钛含量和内给电子体化合物的含量。

[0175] 固体中的钛含量

[0176] 根据JIS G1319测量固体中的钛含量。

[0177] 固体中电子供体化合物的含量

[0178] 使用气相色谱仪(“GC-14B”，由Shimadzu Corporation制造)在以下条件下测量固体中的电子供体化合物的含量。由使用利用已知浓度下的测量结果预先绘制的校准曲线的气相色谱测量结果计算各组分的摩尔数。

[0179] 测量条件

[0180] 柱：填充柱(2.6(直径)×2.1m，有机硅(Silicone)SE-30 10％，Chromosorb WAW DMCS 80/100，由GL Sciences Ltd.制造)

[0181] 检测器：火焰离子化检测器(FID)

[0182] 载气：氦气，流量：40ml/min

[0183] 测量温度：汽化室：280℃，柱：225℃，检测器：280℃

[0184] 2.聚合催化剂的生产，和聚合

[0185] 将配备有搅拌器的高压釜(内部容积：2.0升)(其中内部气氛由氮气完全置换)装填1.32mmol的三乙基铝、0.13mmol的二乙基氨基三乙氧基硅烷(DEATES)和固体催化剂组分(A1)(以钛原子计为0.0013mmol)，以生产烯烃聚合催化剂。

[0186] 将高压釜装填5.0升氢气和1.4升液化丙烯。在1.1MPa的压力下于20℃下进行预聚合5分钟后，在3.5MPa的压力下于70℃下进行聚合反应1小时，以得到丙烯聚合物(聚丙烯)。

[0187] 如下所述测量聚合反应期间每克固体催化剂组分的聚合活性、聚合物中对二甲苯

可溶物含量(XS)、聚合物的熔体流动速率(MFR)和聚合物的挠曲模量(FM)。结果列于表1中。

[0188] 每克固体催化剂组分的聚合活性

[0189] 使用下式来计算每克固体催化剂组分的聚合活性。

[0190] 聚合活性(g-pp/g-催化剂)＝聚合物的重量(g)/固体催化剂组分的重量(g)

[0191] 聚合物的熔体流动速率(MFR)

[0192] 根据ASTM D1238(JIS K 7210)测量聚合物的熔体流动速率(MFR)(熔体流动指数)。

[0193] 聚合物中的二甲苯可溶物含量(XS)

[0194] 将配备有搅拌器的烧瓶装填4.0g聚合物(聚丙烯)和200ml对二甲苯。将外部温度升高至等于或高于二甲苯的沸点(约150℃),并且在将烧瓶中容纳的对二甲苯维持在低于沸点的温度(137至138℃)的同时,将聚合物经2小时溶解。将溶液经1小时冷却至23℃,并且通过过滤分离不溶性组分和可溶性组分。收集包含可溶性组分的溶液,并且通过在减压下加热(干燥)来使对二甲苯蒸发。计算残余物的重量,并且计算相对于聚合物(丙烯)的相对比例(重量%),以确定二甲苯可溶物含量(XS)。

[0195] 聚合物的挠曲模量(FM)

[0196] 根据JIS K 7171将聚合物注射成形以制备性质测量样品。将样品在维持在23℃的温度控制室中调节144小时以上,并且使用假设在其表面上未观察到液体/粉末渗出物样品来测量挠曲模量(FM)(MPa)。

[0197] 实施例2

[0198] 除了将150ml邻二氯苯(SP＝10.0)添加至反应产物浆液,在100℃下搅拌混合物2小时,使所得反应混合物静置,并且除去上清液的操作进行一次,来代替进行将150ml邻二氯苯添加至反应产物浆液,在90℃下搅拌混合物1小时,使所得反应混合物静置,并且除去上清液的操作两次(参见“1.固体催化剂组分的合成”中的“(4)第四步骤”)以外,以与实施例1相同的方式合成固体催化剂组分、生产聚合催化剂、并且进行聚合。结果列于表1中。

[0199] 实施例3

[0200] 除了使用0.5ml(2.0mmol)的二异丁基丙二酸二甲酯代替0.5ml(2.2mmol)的邻苯二甲酸二正丙酯(参见“1.固体催化剂组分的合成”中的“(2)第二步骤”)以外,以与实施例1相同的方式合成固体催化剂组分、生产聚合催化剂、并且进行聚合。结果列于表1中。

[0201] 比较例1

[0202] 除了省略第四步骤(参见“1.固体催化剂组分的合成”)以外,以与实施例1相同的方式合成固体催化剂组分、生产聚合催化剂、并且进行聚合。结果列于表1中。

[0203] 比较例2

[0204] 除了使用150ml的甲苯(SP＝8.9)代替150ml的ODCB(SP＝10.0)(参见“1.固体催化剂组分的合成”中的“(4)第四步骤”)以外,以与实施例1相同的方式合成固体催化剂组分、生产聚合催化剂、并且进行聚合。结果列于表1中。

[0205] 比较例3

[0206] 除了使用150ml的1,2-二氯丙烷(SP＝9.0)代替150ml的ODCB(参见“1.固体催化剂组分的合成”中的“(4)第四步骤”)以外,以与实施例1相同的方式合成固体催化剂组分、生产聚合催化剂、并且进行聚合。结果列于表1中。

[0207] [表1]

[0208]

	Ti（重量%）	总内部供体（重量%）	收率 (g-PP/g-催化剂)	XS（重量%）	MFR (g/10min)	FM (MPa)
实施例 1	1.2	17.1	45,800	0.9	190	1,860
实施例 2	1.6	16.4	45,000	0.8	200	1,830
实施例 3	1.4	16.3	43,300	0.9	190	1,810
比较例1	2.3	16.2	46,200	1.1	230	1,760
比较例2	1.5	16.7	34,600	1.3	170	1,780
比较例3	1.7	16.0	49,900	1.3	160	1,760

[0209] 由于使通过根据本发明的生产方法生产的烯烃聚合用固体催化剂组分与镁化合物、卤化四价钛化合物和一种或多种第一内给电子体化合物接触以发生反应，并且在反应过程结束之后依次用具有8.0至9.0的SP的第一惰性有机洗涤溶剂、包含烃化合物且具有大于9.0的SP的第二惰性有机洗涤溶剂和具有小于8.0的SP的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤，固体催化剂组分显示对载体的低粘附性和与内部供体的低相互作用，并且有效地除去具有低立体专一性的Ti种类。因此，固体催化剂组分可以生产显示1,800MPa以上的高刚性同时维持高立构规整性的烯烃聚合物(即，可以生产显示高立构规整性和高刚性两者的烯烃聚合物)。

[0210] 由于通过比较例1至3的生产方法生产的烯烃聚合用固体催化剂组分没有用包含烃化合物且具有大于9.0的SP的第二惰性有机洗涤溶剂洗涤，或者没有依次用具有8.0至9.0的SP的第一惰性有机洗涤溶剂、包含烃化合物且具有大于9.0的SP的第二惰性有机洗涤溶剂和具有小于8.0的SP的第三惰性有机洗涤溶剂洗涤，具有低立体专一性的Ti种类会残留在固体催化剂组分中，或者立构规整性和刚性之间的平衡劣化(即，不可能生产显示高立构规整性和高刚性两者的烯烃聚合物)。