[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C08F 4/60* (2006.01)

# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480000033.0

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1303110C

[22] 申请日 2004.2.5

[21] 申请号 200480000033.0

[30] 优先权

[32] 2003.2.5 [33] KR [31] 10-2003-0007170

[32] 2004.2.4 [33] KR [31] 10-2004-0007310

[86] 国际申请 PCT/KR2004/000213 2004.2.5

[87] 国际公布 WO2004/069880 英 2004.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.18

[73] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 洪武镐 禹富坤 孙英硕

[56] 参考文献

WO0075198A1 2000.12.14

US6096677A 2000.8.1

CN1230553A 1999.10.6

CN1287128A 2001.3.14

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 南 霆

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系及使用该催化剂体系制备苯乙烯聚合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系及使用该催化剂体系制备苯乙烯聚合物的方法，更具体地涉及一种能够通过防止凝胶化而防止聚合物在反应器上的凝聚、提供高的转化率、简化聚合物制备以及能够控制产物大小的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，及使用该催化体剂系制备苯乙烯聚合物的方法。

1、一种包含承载于间规苯乙烯聚合物上的金属茂催化剂和助催化剂的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，

其中所述的载体催化剂由包括以下物质的混合物聚合制得，所述混合物包括 i)金属茂催化剂，ii) 相对于 1 摩尔包含在金属茂催化剂中的金属，100～2000 摩尔的苯乙烯单体，和 iii) 相对于 1 摩尔包含在金属茂催化剂中的金属，1～2000 摩尔的助催化剂，和

所述的金属茂催化剂是一种或多种包含选自由钛、锆、铪、钒、铌和钽组成的组的过渡金属的化合物。

2、权利要求 1 的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，其特征在于所述的苯乙烯单体是一种或多种具有由下面化学式 1 表示的结构的化合物，该化合物选自包含烷基苯乙烯、卤化苯乙烯、卤代的烷基苯乙烯、烷氧基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基苯基萘、乙烯基苯基芘、乙烯基苯基蒽、三烷基甲硅烷基乙烯基联苯、烷基甲硅烷基苯乙烯、烷基酯苯乙烯、羧甲基苯乙烯、乙烯基苯磺酸酯、乙烯基苄基二烷氧基磷化物、二乙烯基苯、三乙烯基苯和芳基苯乙烯的组:

化学式 1

$PhCH=CH_2$

其中 Ph 是由至少一个氢原子、卤素原子、碳原子、氧原子、磷原子、硫原子或锡原子取代的苯基基团。

3、权利要求 1 的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，其特征在于所述的助催化剂是一种或多种选自由烷基铝氧烷、烷基铝化合物和硼酸盐化合物组成的组的化合物。

4、权利要求 3 的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，其特征在于所述的烷基铝氧烷是甲基铝氧烷或改良的甲基铝氧烷。

5、权利要求 3 的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，其特征在于所述的烷基铝化合物是一种或多种选自包含三甲基铝、三乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、三异丁基铝、三（n-丁基）铝、三（n-丙基）铝和三异丙基铝的组的化合物。

6、权利要求 3 的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，其特征在于所述的硼酸盐化合物是一种或多种选自包含硼烷、三苯基碳鎓四（五氟苯基）硼酸盐、o-氰基-N-甲基吡啶姆四（五氟苯基）硼酸盐、三（五氟苯基）硼、1,1-二甲基二茂鎓四（五氟苯基）硼酸盐和苄基二甲基二茂鎓四（五氟苯基）硼酸盐的组的化合物。

7、权利要求 1 的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，其特征在于所述的载体催化剂被分散于一种或多种选自包含戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、五氟化苯和甲苯的组的惰性有机溶剂。

8、权利要求 1 的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，其特征在于所述的载体催化剂以 0.00001 ~ 0.0005 Ti mol/L 的浓度范围被分散于惰性有机溶剂中。

9、一种制备苯乙烯聚合物的方法，包括在权利要求 1 的载体催化剂存在下聚合苯乙烯单体的步骤。

10、根据权利要求 9 的用于制备苯乙烯聚合物的方法，其特征在于所述的载体催化剂被分散于一种或多种选自包含戊烷、己烷、环己

烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、五氟化苯和甲苯的组的惰性有机溶剂。

11、根据权利要求 9 的用于制备苯乙烯聚合物的方法，其特征在于所述的载体催化剂以 0.00001 ~ 0.0005 Ti mol/L 的浓度范围被分散于惰性有机溶剂中。

12、根据权利要求 9 的用于制备苯乙烯聚合物的方法，其特征在于所述的苯乙烯单体以惰性有机溶剂体积的 0.1 ~ 50 倍的体积被加入。

13、根据权利要求 9 的用于制备苯乙烯聚合物的方法，其特征在于所述的聚合在 0 ~ 120℃的温度范围内进行。

14、根据权利要求 9 的用于制备苯乙烯聚合物的方法，其特征在于所述的聚合在 100 ~ 1000 rpm 的搅拌速度下进行。

# 一种用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系及使用该催化剂体系制备苯乙烯聚合物的方法

## 技术领域

本发明涉及一种用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系及使用该催化剂体系制备苯乙烯聚合物的方法，尤其是涉及一种能够通过防止凝胶化而防止聚合物在反应器上凝聚、提供高转化率简化聚合物的制备以及能够控制产物尺寸的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，及使用该催化剂体系制备苯乙烯聚合物的方法。

## 背景技术

加拿大专利 No.2,026,552 公开了一种使用金属茂催化剂制备具有间规立体结构的苯乙烯聚合物的方法。

通常，以苯乙烯单体制备具有间规立构的聚合物的方法可分为使用惰性有机溶剂的浆液法（slurry method）和直接聚合单体的本体法（bulk method）。

在浆液法中，因为在本体法中间规苯乙烯聚合物的聚合过程中发生的凝胶化可以被防止，所以可以使用装配有常规搅拌器的液相聚合反应器。即，无需特别设计的装置。此外，因为产物是以液态形式获得所以可以连续生产。然而，因为惰性有机溶剂应该至少为反应物的80％，因此就必须进行溶剂分离和纯化的过程。此外，因为催化活性显著降低，这种方法限制于催化剂的研制，试验和其他小规模的生产而不适于大规模的制备。

因为本体法不需要额外的溶剂分离和纯化处理且提供了良好的催化活性，所以该单体直接聚合的本体法被主要应用。然而，此方法会由于凝胶化而导致聚合物在反应器壁上凝结的问题。因此，需要使用为聚合间规苯乙烯单体而特别设计的反应器，这样就增加了生产成本并使生产率降低。

为了解决凝胶化问题而设计了许多反应器。例如，美国专利No.5,254,647 公开了一种用于制备间规苯乙烯聚合物的表面刮除的反应器（wiped surface reactor）。该反应器使用两对防止凝结的常规螺杆以低转化范围混合单体，其中颗粒生长开始迅速。然后，该单体被转移入粉末床型反应器从而以高产率制备间规苯乙烯聚合物。结果，尽管粉末床型反应器的混合效率低，但仍可以得到相对均一的聚合物。然而，螺杆反应器的容量和可操作性有限，并且由于聚合是以低转化率进行的，所以为了获得高转化率就必须使用粉末床型反应器，而这就增加了生产成本。

美国专利 No.6,242,542 公开了通过按串连或平行地连接返混反应器而制备间规苯乙烯聚合物的方法和设备。并且美国专利No.5,484,862公开了一种改进的液相粉末床型反应器。根据此专利，因为水平搅拌器在液相单体中分散用作引发剂的聚合物粉末，所以间规苯乙烯聚合物可以被连续地制得。

然而，所有的常规技术都集中于防止凝胶化或破坏凝结的颗粒，而不能根本上解决聚合中的凝结和粘连问题。

由此，就极需要探索能够通过从根本上防止凝胶化问题来防止聚合物凝结以及能够通过保持聚合催化活性来提供高转化率的制备苯乙烯的方法。

## 发明内容

本发明的一个目的是提供一种制备苯乙烯聚合物的催化剂体系，该催化剂体系能够通过从根本上防止凝胶化问题来防止在反应器内部聚合物凝结、通过保持聚合催化活性来提供高转化率、简化制备过程和聚合物生产以及能够控制聚合物颗粒尺寸。

本发明的另一个目的是提供能够通过从根本上防止凝胶化问题来防止在反应器内部聚合物凝结和通过保持聚合催化活性来提供高转化率的制备苯乙烯聚合物的方法。

为了达到这些目的，本发明提供了包含承载于间规苯乙烯聚合物上的金属茂催化剂和助催化剂的制备苯乙烯聚合物的催化剂体系。

本发明还提供了包含在所述载体催化剂存在下聚合苯乙烯单体的步骤的制备苯乙烯聚合物的方法。

## 附图说明

图 1 为根据本发明的一个实施例的苯乙烯聚合物制备装置的示意图。

图 2 为根据本发明的一个实施例的连续制备苯乙烯聚合物的装置的示意图。

## 具体实施方式

下面，本发明将被更加详细的描述。

本发明人致力于能够通过从根本上防止凝胶化问题来防止在反应器内部聚合物凝结和通过保持聚合催化活性来提供高转化率的制备苯乙烯聚合物的方法。在这种情况下，发明人发现因为常规本体聚合法中的凝胶化可以从根本上得到防止，所以在金属茂催化剂和助催化剂承载于间规苯乙烯聚合物上的载体催化剂存在下，通过聚合苯乙烯单体而制备的苯乙烯聚合物不会引起反应器内部的聚合物凝结。并且发明人还发现因为可以避免浆液聚合法中催化活性的快速降低，所以在本发明中聚合苯乙烯单体的转化率可以保持比浆液聚合法中的转化率高很多。

本发明的特征为包含承载于间规苯乙烯聚合物上的金属茂催化剂和助催化剂的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系。

所述载体催化剂是通过在相对于 1 摩尔包含在金属茂催化剂中的金属的 100～2000 摩尔苯乙烯单体、1 摩尔的金属茂催化剂（基于金属含量）和 1～2000 摩尔的助催化剂（基于金属含量）存在下通过聚合制备的。

本发明中使用的苯乙烯单体为包含由下面化学式 1 表示的结构的原料:

化学式 1

$PhCH=CH_2$

其中 Ph 是由至少一个氢原子、卤素原子、碳原子、氧原子、磷原子、硫原子或锡原子取代的苯基基团。

所述苯乙烯单体可以为二乙烯基苯，三乙烯基苯，或芳基苯乙烯例如烷基苯乙烯、卤化苯乙烯、卤代的烷基苯乙烯、烷氧基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基苯基萘、乙烯基苯基芘、乙烯基苯基蒽、三烷基甲硅烷基乙烯基联苯、烷基甲硅烷基苯乙烯、烷基酯苯乙烯、羧甲基苯乙烯、乙烯基苯磺酸酯、乙烯基苄基二烷氧基磷化物、p-二乙烯基苯和 m-二乙烯基苯。具体地说，可以使用烷基苯乙烯例如苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烷基苯乙烯、丁基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-叔丁基苯乙烯和二甲基苯乙烯；卤化苯乙烯例如氟苯乙烯、氯苯乙烯和溴苯乙烯；卤代的苯乙烯例如氯甲基苯乙烯和溴乙基苯乙烯；烷氧基苯乙烯例如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯和丁氧基苯乙烯；乙烯基联苯例如 4－乙烯基联苯和 3－乙烯基联苯；乙烯基苯基萘例如 1-(4-乙烯基联苯基)萘、2-(4-乙烯基联苯基)萘、1-(3-乙烯基联苯基)萘和 1-(2-乙烯基联苯基)萘；乙烯基苯基芘例如 1-(4-乙烯基苯基) 芘和 2-(4-乙烯基苯基) 芘；乙烯基苯基蒽例如 1-(4-乙烯基苯基) 蒽和 2-(4-乙烯基苯基) 蒽；三烷基甲硅烷基联苯例如 4-乙烯基-4-三甲基甲硅烷基联苯；或烷基甲硅烷基苯乙烯例如 o-三甲基甲硅烷基苯乙烯、m-三乙烷基甲硅烷基苯乙烯和 p-三乙烷基甲硅烷基苯乙烯。

优选地，金属茂催化剂为相对于所述苯乙烯单体以 0.01～10 mol%，更优选以 0.1～5 mol%被包含。如果金属茂催化剂的含量小于 0.1 mol%，则载体内的催化剂含量会变得太低而不能提供足够的催化活性。另一方面，如果其含量超过了 5 mol%，则载体含量相比于催化剂的含量变得太低，以至于承载效果大大降低。

任何在常规间规苯乙烯聚合物的制备中使用的金属茂催化剂均可用作本发明中使用的金属茂催化剂。一般而言，过渡金属的金属[钛

（Ti）、锆（Zr）、铪（Hf）、钒（V）、铌（Nb）、钽（Ta）]化合物对于金属茂催化剂是优选的。更优选的为钛化合物。

对于所述助催化剂，可以使用烷基铝氧烷，烷基铝化合物或硼酸盐化合物。具体地说，可以使用稳定性通过加入烷基铝化合物而得到改进的烷基铝氧烷例如甲基铝氧烷（MAO）和改良的甲基铝氧烷（MMAO）；烷基铝化合物例如三甲基铝、三乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、三异丁基铝、三（n-丁基）铝、三（n-丙基）铝和三异丙基铝（TIBAL）；硼酸盐化合物例如硼烷，三苯基碳鎓四（五氟苯基）硼酸盐，o-氰基-N-甲基吡啶姆四（五氟苯基）硼酸盐，三（五氟苯基）硼，1,1-二甲基二茂鎓四（五氟苯基）硼酸盐(1,1-dimethylferrocenium tetra(pentafluorophenyl)borate)和苄基二甲基二茂鎓四（五氟苯基）硼酸盐。尤其是，三异丁基铝优选为烷基铝化合物。

优选地，所述助催化剂为 1 摩尔包含在金属茂催化剂中的金属的 1～2000 倍，更优选为 100～2000 倍。如果助催化剂的含量小于 1 摩尔，则很难活化金属茂催化剂。否则，如果其超过 2000 摩尔，过量的助催化剂留在载体催化剂溶液中，以至于很难控制聚合速度且聚合物的平均分子量降低。

总之，本发明的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂包含载于间规苯乙烯聚合物上的金属茂催化剂和助催化剂。优选地，所述的载体催化剂在惰性有机溶剂中制备并以 0.00001～0.0005 Ti mol/L 的浓度范围被分散。

所述惰性有机溶剂可以是戊烷，己烷，环己烷，庚烷，辛烷，壬烷，癸烷，苯，五氟化苯或甲苯。优选地，反应在 0～120℃，更优选

为 10～50℃的温度范围内进行。优选地，反应时间为 10～500 分钟，更优选地为 30～200 分钟。

如果搅拌可以均匀进行则反应器可以是任何形状。特别地，优选装配有通过传热流体来控制反应温度的外部夹套的搅拌反应器。

本发明还提供了包含在所述用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系存在下聚合苯乙烯单体的步骤的用于制备苯乙烯聚合物的方法。

所述苯乙烯聚合物可以通过加入包含承载于间规苯乙烯聚合物上的金属茂催化剂和助催化剂的用于制备苯乙烯聚合物的催化剂体系并在特定时间内进行反应或通过连续加入原料而制得。

优选地，所述载体催化剂为分散于惰性有机溶剂中的催化剂。另外，优选地，所述苯乙烯单体的体积为在制备载体催化剂中使用的惰性有机溶的剂体积的 0.1～50 倍，更优选的为 0.5～5 倍。如果所述苯乙烯单体的体积小于 0.1 倍，则聚合活性快速降低。另一方面，如果其体积超过 50 倍，凝胶化将不可避免。

优选地，所述助催化剂为 1 摩尔承载于载体催化剂上的金属茂的 10～1000 倍。作为在载体催化剂的制备中使用的助催化剂，如果该助催化剂含量小于 10 倍，则金属茂载体催化剂不能被活化。另外，如果该助催化剂的含量超过 1000 倍，则很难控制聚合速率并且难以增加聚合物的平均分子量。

优选地，所述苯乙烯聚合物的聚合是在 0～120℃，更优选在 50～90℃的温度范围内进行。并且，优选地，聚合中搅拌速率被控制在 100～1000 rpm。

优选地，产物苯乙烯聚合物的平均颗粒尺寸为 0.05～1 mm 以及重量平均分子量为 10,000～2,000,000，更优选为 100,000～1,000,000。

所述苯乙烯聚合物具有 10～100％，优选为 20～70％的转化率。优选地，通过 $C^{13}$ NMR 分析，所述苯乙烯聚合物的间同规正度至少为 75％，更优选至少为 90％。

现在，根据图 1 和图 2，对本发明的载体催化剂和苯乙烯聚合物的制备进行描述。图 1 为根据本发明的一个实施例的苯乙烯聚合物制备装置的示意图，以及图 2 为根据本发明的一个实施例的连续制备苯乙烯聚合物的装置的示意图。

如图 1 所示，纯化的惰性有机溶剂 5 被加入到通过传热流体 1 在特定温度下被加入搅拌反应器装置中。然后，称重的纯苯乙烯单体 2 和助催化剂 3 混合并加入到反应器中。搅拌后，稀释于惰性有机溶剂中的金属茂催化剂 4 被加入。然后，在搅拌下制得了金属茂催化剂承载于间规苯乙烯聚合物上的载体催化剂。下一步，控制传热流体的温度以设定反应器内部的温度。然后，加入纯化的苯乙烯单体 2 和助催化剂，并且在搅拌下反应进行特定的时间。加入甲醇终止反应，且反应混合物经过滤和干燥得到苯乙烯聚合物。

图 2 为根据本发明的一个实施例的连续制备苯乙烯聚合物的装置的示意图，其中两个搅拌反应器顺序相联。图 1 中制备的载体催化剂被转移入第二个反应器 b 中以连续制备间规苯乙烯聚合物。更具体的，反应器 a 中制备的载体催化剂溶液 10 通过泵 11 被转移入反应器 b 中。同时，与苯乙烯单体 8 混合的甲基铝氧烷 7 以预定流速流入反应器 b 中。控制反应时间使当聚合在反应器 b 中完成时,反应产物 9 可以被连

续的收集。因为在惰性有机溶剂 1、苯乙烯单体 2、助催化剂 3 和金属茂催化剂 4 以预定的流速流入反应器 a 中的同时，反应器 a 中制备的载体催化剂溶液流入反应器 b 中，所以具有高转化率的液相苯乙烯聚合物可以被连续制得。

下面，本发明将通过实施例被加以更详细的描述。然而，随后的实施例仅用于对本发明的理解，而本发明并不被以下实施例限制。

实施例 1

1L 反应器的内部保持在 75℃并通过抽真空清洁一天。反应器内部用高纯氩气净化三次。然后，反应器被设定于 25℃。250 ml 的纯化 n-庚烷被加入到反应器中，随后 0.5 ml 的纯化苯乙烯单体和 2.6 ml 的甲基铝氧烷（MAO，Albemarle; 4.68 wt% AL）溶液被加入反应器。搅拌 10 分钟后，加入 4.0 ml 的用甲苯稀释的五甲基环戊二烯基三甲氧基合钛($Cp^*Ti(OME)_3$)溶液（0.005M）。搅拌反应约 1 小时后，当反应混合物变得浑浊时，将反应温度升高到 70℃保持 10 分钟。当反应器内部温度变为均一的 70℃后，加入 250 ml 的纯化苯乙烯单体，然后加入 3.9 ml 的甲基铝氧烷（MAO，Albemarle; 4.68 wt% AL）溶液。反应以 600 rpm 搅拌下进行 2 小时。加入少量的甲醇以终止反应。液相聚合产物通过反应器底部的阀门收集起来。产物用过量的含有少量盐酸的甲醇洗涤并在真空箱中于 80℃干燥从而得到 73.7 g 的苯乙烯聚合物。

实施例 2

除了以 1000 rpm 搅拌外，以与实施例 1 同样的方法制得了苯乙烯聚合物。

实施例 3

除了使用三异丁基铝（1M）甲苯溶液和甲基铝氧烷（MAO，Albemarle; 4.68 wt% AL）的50:50（基于铝摩尔比）的溶液代替甲基铝氧烷（MAO，Albemarle; 4.68 wt% AL）溶液作为助催化剂以外，以与实施例1同样的方法制得了65.2 g的苯乙烯聚合物。

实施例4

如图2所示5 L和20 L 搅拌反应器顺序相联。反应器内部保持在75℃且通过抽真空清洁一天。反应器内部用高纯氩气净化三次。然后，5 L反应器被设为25℃且20 L反应器被设为70℃。

3600 ml的纯化n-庚烷加入到5 L反应器中，随后10.3 ml的纯化苯乙烯单体、55.0 ml的甲基铝氧烷（MAO，Albemarle; 4.68 wt% AL）溶液和 56.0 ml 的用甲苯稀释的五甲基环戊二烯基三甲氧基合钛($Cp^*Ti(OME)_3$)溶液（0.0075M）被连续加入反应器。搅拌反应持续约1小时后，反应溶液用泵转移入20 L反应器中。

加入3600 ml的纯化n-庚烷10分钟后，再加入82.5 ml的甲基铝氧烷。反应以600 rpm搅拌进行。一小时后，在上述相同条件下在5 L的反应器中，3600 ml的载体催化剂溶液经1小时被制备。一小时后（在20 L的反应器中反应后2小时），在5 L反应器中制备的载体催化剂溶液、纯化的苯乙烯单体和甲基铝氧烷溶液分别以30 ml/min、30ml/min和0.70 ml/min的流速流入20 L反应器中，同时聚合产物被收集起来且20 L反应器的液面保持恒定。然后，纯化的n-庚烷、纯化的苯乙烯单体、甲基铝氧烷溶液和用甲苯稀释的五甲基环戊二烯基三甲氧基合钛溶液（0.0075M）分别以30 ml/min、0.10ml/min、0.45ml/min和0.45 ml/min的流速流入5 L的反应器中，从而连续制备载体催化剂和苯乙烯聚合

物。正常连续操作的总时间为 10 个小时。获得的苯乙烯聚合物称重为 4.78 kg。

对比例

1L 反应器的内部保持在 70℃且通过抽真空清洁一天。反应器内部用高纯氩气净化三次。然后，反应器被设定于 25℃。250 ml 的纯化 n-庚烷被加入到反应器中，随后 250 ml 的纯化苯乙烯单体和 6.5 ml 的甲基铝氧烷（MAO，Albemarle；4.68 wt% AL）溶液被加入反应器中。搅拌 10 分钟后，加入 4.0 ml 的用甲苯稀释的五甲基环戊二烯基三甲氧基合钛($Cp^*Ti(OME)_3$)溶液（0.005M）。在 600 rpm 搅拌反应 3 小时后，加入少量的甲醇以终止反应。收集聚合产物，并用过量的含有少量盐酸的甲醇洗涤，蒸馏以及在真空箱中于 80℃干燥从而得到 43.7 g 的苯乙烯聚合物。

试验例 1

测量了实施例 1～4 和对比例制备的苯乙烯聚合物的平均直径、转化率、平均分子量和间同规正度。其结果列于下表 1 中。

表 1

| 项目 | 实施例 | | | | 对比例 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 平均直径（mm） | 0.5 | 0.1 | 1 | 0.5 | 0.1～2 |
| 转化率（%） | 32.5 | 33.1 | 28.8 | 29.4 | 19.3 |
| 平均分子质量 | 587,000 | 534,000 | 551,000 | 511,000 | 488,000 |
| 间同规正度 | 99%或更高 | 99%或更高 | 99%或更高 | 99%或更高 | 99%或更高 |
| 产率 | 99%或更高 | 99%或更高 | 99%或更高 | 99%或更高 | 75% |

在实施例 1～4 中，粘在反应器和搅拌器的壁上的反应产物小于总量的 1%。另一方面，在对比例中大约 25%的产物因为凝胶化而粘在反应器和搅拌器的壁上。换句话说，在实施例 1～4 的产率为 99%或更高时，对比例的产率仅约为 75%。也就是说，本发明的催化剂体系通过根本地防止凝胶化而防止了聚合物颗粒在反应器壁上的凝结。

此外，本发明的催化剂体系通过保持聚合催化的活性使提供高的转化率、简化了反应和聚合物的制备。另外，本发明的催化剂体系通过控制最终产物的颗粒尺寸降低了静电爆发的危险以及降低了由粉末转移造成的产生灰尘的问题。

尽管本发明已经根据具体实施例加以详细的描述，但对专业技术人员而言的修正均不背离附加权利要求范围内的本发明的实质和范围。

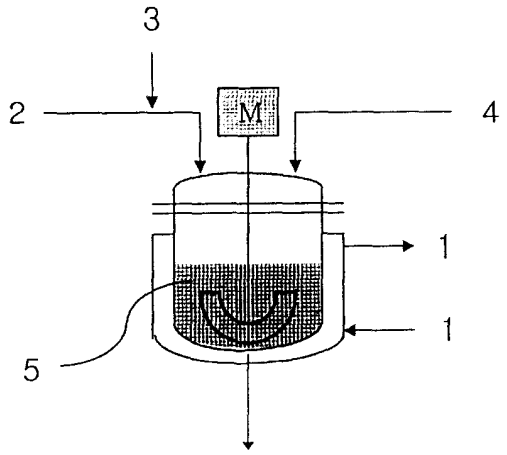


图 1

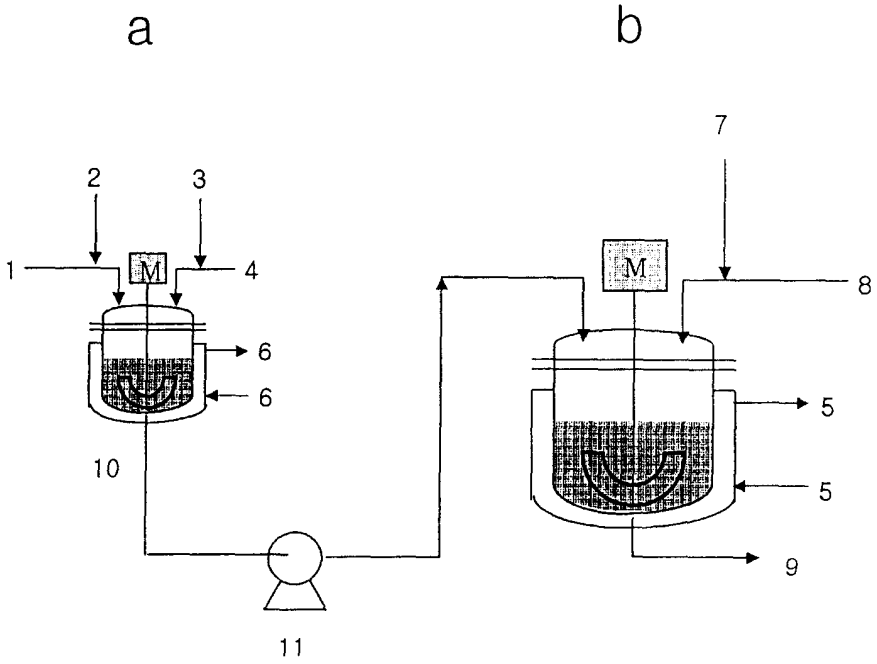


图 2